151749

ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

DOKTORA TEZİ

Ali Tuncay ÖZYILMAZ

# ELEKTROKİMYASAL OLARAK OLUŞTURULACAK POLİANİLİN (PANI) KAPLAMANIN DEMİRLİ MALZEMELERİN KOROZYON DAVRANIŞLARI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

KİMYA ANABİLİM DALI

ADANA, 2004

151749

**ÇUKUROVA ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

# ELEKTROKİMYASAL OLARAK OLUŞTURULACAK POLİANİLİN (PANI) KAPLAMANIN DEMİRLİ MALZEMELERİN KOROZYON DAVRANIŞLARI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

**Ali Tuncay ÖZYILMAZ**

**DOKTORA TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

Bu tez 04./06./2024 Tarihinde Aşağıdaki Jüri Üyeleri Tarafından Oybirliği/~~Oyçokluğu~~ İle Kabul Edilmiştir.

| | | |
|---|---|---|
| İmza..... | İmza..... | İmza..... |
| Prof.Dr. Birgül YAZICI | Prof. Dr. Mehmet ERBİL | Prof.Dr. Nureddin ÇOLAK |
| DANIŞMAN | ÜYE | ÜYE |
| İmza..... | İmza..... | |
| Prof.Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN | Doç. Dr. İlyas DEHRİ | |
| ÜYE | ÜYE | |

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

**Kod No:** 821

T.C. ÇUKUROVA UNİVERSİTESİ FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ MÜDÜRLÜĞÜ 1923

**Prof. Dr. Fikri AKDENİZ**
**Enstitü Müdürü**
**İmza ve Mühür**

**Bu Çalışma Ç.Ü. Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi Tarafından Desteklenmiştir.**

**Proje No: FBE 2002 D 152**

• **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

**ELEKTROKİMYASAL OLARAK OLUŞTURULACAK POLİANİLİN (PANI) KAPLAMANIN DEMİRLİ MALZEMELERİN KOROZYON DAVRANIŞLARI ÜZERİNE ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**Ali Tuncay ÖZYILMAZ**
Çukurova Üniversitesi
Fen Bilimleri Enstitüsü
KİMYA ANABİLİM DALI

Danışman : Prof.Dr. Birgül YAZICI
Yıl : 2004 Sayfa : 178
Jüri : Prof.Dr. Birgül YAZICI
Prof. Dr. Mehmet ERBİL
Prof.Dr. Nureddin ÇOLAK
Prof.Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN
Doç. Dr. İlyas DEHRİ

Bu çalışmada, paslanmaz ve yumuşak çelik elektrotların yüzeyleri okzalik asit çözeltisi içinde potansiyodinamik, potansiyostatik ve galvanostatik teknikler kullanılarak polianilin (PANI) ile kaplanmışlardır. Bu tekniklerden potansiyodinamik teknikle elde edilen filmlerin daha kaliteli olduğu bulunmuştur. Bu nedenle yumuşak çelik elektrot yüzeyi kıyaslamak amacıyla potansiyodinamik yöntemle ayrıca p-toluen sülfonik asit çözeltisi kullanılarak kaplanmıştır. Homojen ve yapışkan bir film elde etmek için, elektrot yüzeyi anilinin oksidasyonundan önce pasifleştirilmiştir. Elektrotların pasifliği, yüzeylerinde oluşan $FeC_2O_4$ kompleksi ile daha iyi olduğu belirlenmiştir. PANI ile kaplanmış elektrotların hidroklorik ve sülfürik asit ortamlarında lineer polarizasyon direnci ve AC impedans eğrileri kullanılarak korozyon davranışları incelenmiştir. Yumuşak çelik elektrot yüzeylerinde sentezlenen polianilin kaplamaların korozyon dirençlerinin, paslanmaz çelik elektrotlara göre oldukça düşük olduğu bulunmuştur. Bu nedenle paslanmaz çelik elektrotların korozyona karşı dayanımı, PANI'nin katalitik etkisi ile oluşan oksit tabakasının kalitesi ile ilişkilidir.

**Anahtar Kelimeler:** Polianilin, Okzalik asit, Potansiyodinamik, Paslanmaz ve yumuşak çelik

## ABSTRACT

## PhD THESIS

# ELECTROCHEMİCAL SYNTHESİS AND CORROSİON PERFORMANCE OF POLYANILINE (PANI) COATING ON IRON SUBSTRATES

**ALİ TUNCAY ÖZYILMAZ**

DEPARTMENT OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF NATURAL AND APPLIED SCIENCES

UNIVERSITY OF ÇUKUROVA

Supervisor: Prof.Dr. Birgül YAZICI
Year: 2004 Pages: 178
Jury : Prof.Dr. Birgül YAZICI
: Prof. Dr. Mehmet ERBİL
: Prof.Dr. Nureddin ÇOLAK
: Prof.Dr. Sermin ÖRNEKTEKİN
: Assosc.Prof. Dr. İlyas DEHRİ

In this study, Polyaniline (PANI) films were deposited by using potentiodynamic, potentiostatic and galvanostatic techniques on stainless and mild steel samples from aqueous solutions of oxalic acid. The PANI films obtained using potentiodynamic tecnique were found to be more quality than other techniques. Therefore, the mild steel was coated using potentiodynamic tecnique in p-toluenesulfonic acid solution as an electrolyte medium for the purpose of comparison. To obtain homogenous and strongly adherent films, the electrode surface should be first passivated before oxidation of aniline. The passivation of steels was provided by the formation of a $FeC_2O_4$ complex on the surface of the electrodes. The corrosion performances of steel samples coated with PANI were investigated in hydrochloric and sulphuric acid solutions. Nyquist curves showed that the polarization resistance of PANI coated mild steels were relatively lower with respect to stainless steels. The protection mechanism of stainless steel depended on the quality of the oxide film, which should be obtained by PANI acting with catalytic effect.

**Keywords:** Polyaniline, Oxalic acid, Potentiodynamic, Stainless and mild steel

**TEŞEKKÜR**

Doktora çalışmam süresince beni yönlendiren, görüş ve bilgisinden büyük ölçüde yararlandığım değerli Danışmanım Prof. Dr. Birgül YAZICI'ya; her türlü desteği, yardımı ve anlayışı gösteren sayın Hocam Mehmet ERBİL'e sonsuz teşekkürlerimi sunarım. Laboratuar çalışmalarında cihaz ve önerileriyle katkılarını esirgemeyen sayın Hocam İlyas Dehri'ye teşekkür ederim.

Çalışmalarım süresince sabır, ilgi ve desteğini esirgemeyen eşim Gül'e, oğlum Polat'a ve kardeşim Ayhan'a teşekkür ederim.

Bana bu çalışma imkanını sağlayan Mustafa Kemal Üniversitesine (MKÜ), sevgili Hocam Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK'a, MKÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Dekanlığına ve Kimya Bölümüne teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca doktora çalışmasına beraber başladığım Tunç TÜKEN'e ve Ç.Ü Kimya Bölümü Biyokimya grubuna ve Deniz YILDIRIM'a bana yardımlarından dolayı minnettarlığımı belirtmek isterim.

Ve bu çalışmada kullanılan malzemelerin temin edilmesinde yardımcı olan Aybek VURMAY ve ailesine sonsuz şükranlarımı sunarım.

**İÇİNDEKİLER** **SAYFA**


**ÖZ** ..... I

**ABSTRACT** ..... II

**TEŞEKKÜR** ..... III

**İÇİNDEKİLER** ..... IV

**ÇİZELGELER DİZİNİ** ..... VIII

**ŞEKİLLER DİZİNİ** ..... XII

**SİMGELER VE KISALTMALAR** ..... XVI

**1. GİRİŞ** ..... 1

1.1. Genel Bilgiler..... ..... 1

1.1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi..... 1

1.1.2. Demirin Sülfatlı Çözeltilerde Korozyonu..... 5

1.1.3. Demirin Klorürlü Çözeltilerde Korozyonu..... 7

1.1.4. Korozyonu Önleme Teknikleri ..... 9

1.1.4.1. Malzeme Seçimi..... 9

1.1.4.2. Ortamın Değiştirilmesi..... 9

1.1.4.3. İnhibitörler..... 10

1.1.4.4. Dizayn..... 10

1.1.4.5. Kaplama..... 10

1.1.4.5.(1). Metalik Kaplamalar..... 10

1.1.4.5.(2). İnorganik Kaplamalar..... 10

1.1.4.5.(3). Kimyasal Dönüşüm ile Kaplama..... 11

1.1.4.5.(4). Organik Kaplamalar..... 11

1.1.4.5.(5). Anodik Koruma..... 11

1.1.4.5.(6). Katodik Koruma..... 11

1.2. Polimer Kimyası..... 12

1.2.1. Tarihsel Gelişim..... 12

1.2.2. İletken Polimerler..... 15

1.2.3. Elektronik İletken Polimerler..... 16

1.2.3.1. Sentezi ve Yapısı..... 16
1.2.3.2. Kinetik ve Termodinamik Gözlemler..... 20
1.2.3.2 (1) Yükleme Prosesi..... 20
1.2.3.2 (2) Karakter Tanımı..... 22
1.2.3.3.Polimer Film Elektrotlarda Gerçekleştirilen Reaksiyonlar..... 22
1.2.3.4. İletken Polimerlerin Uygulamaları..... 24
1.2.3.4.(1). İletken Polimerlerin Materyal Olarak Kullanılmaları..... 24
1.2.3.4.(2). İnce Tabaka Oluşturma ve İletken Materyallerin Mikro yapılandırılması ..... 25
1.2.3.4.(3). Enerji Teknolojisi..... 26
1.2.3.4.(4). Elektroluminisans ve Elektrokromik Cihazlar..... 26
1.2.3.4.(5). Membran ve İyon Değişimi Olarak Kullanımı..... 27
1.2.3.4.(6). Korozyonu Önlemeye Yönelik..... 27
1.2.3.4.(7). Sensorlar..... 28
1.2.3.4.(8). Yapay Kaslar..... 28
1.2.4. Polianilin..... 28
1.2.4.1. Polianilinin Tarihçesi..... 28
1.2.4.2. Polianilinin Yapısı ve Adlandırılması..... 31
1.2.4.3. Polianilinin Sentezi..... 32
1.2.4.3.(1). Kimyasal Sentezi..... 32
1.2.4.3.(2). Elektrokimyasal Sentezi..... 34
1.2.4.4. Polianilinin Oluşum Mekanizması..... 35
1.2.4.5 Polianilinin Kullanım Alanları ..... 37
1.2.4.5.(1). Şarj Olabilen Pillerde..... 37
1.2.4.5.(2). Elektrokromik Cihazlarda..... 37
1.2.4.5.(3). Fotokimyasal Hücrelerde ..... 38
1.2.4.5.(4). Elektronik Cihazlarda..... 38
1.2.4.5.(5). Katalizör..... 39
1.2.4.5.(6). İndikatör..... 39
1.2.4.5.(7). İyon Değişim Kromatograsinde..... 40
**2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR** ..... 42

**3. MATERYAL VE METOD** ..... 50
3.1. Materyal ..... 50
3.2. Metod ..... 51
3.2.1.Elektrotların Hazırlanması ..... 51
3.2.2.Elektrokimyasal Sentez ..... 51
3.2.3.Korozyon Testleri ..... 52
**4. BULGULAR VE TARTIŞMA** ..... 53
4.1. Siklik Voltametri Bulguları ..... 53
4.1.1. Elektrotların Siklik Voltamogramları ..... 53
4.1.1.1. Platin ..... 53
4.1.1.2. Paslanmaz Çelikler ..... 54
4.1.1.3. Yumuşak Çelikler ..... 58
4.1.2. Anilinin Okzalik Asitte Elektropolimerizasyonu ..... 63
4.1.2.1. Paslanmaz Çelikler ..... 63
4.1.2.2. Yumuşak Çelikler ..... 70
4.1.3. Anilinin p-toluen sülfonik asitte Elektropolimerizasyonu ..... 74
4.1.3.1. Düşük Karbonlu Yumuşak Çelik ..... 74
4.1.4. Kaplamasız Elektrotların Korozyon Testleri ..... 77
4.1.4.1. Anodik Polarizasyon Eğrileri ..... 77
4.1.4.2. Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemiyle Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi ..... 81
4.1.5. Kaplamalı Elektrotların Korozyon Testleri ..... 94
4.1.5.1. Anodik Polarizasyon Eğrileri ..... 94
4.1.5.2. Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemiyle Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi ..... 100
4.2. Potansiyostatik Bulgular ..... 126
4.2.1. Anilinin Elektropolimerizasyonu ..... 126
4.2.2. Korozyon Testleri ..... 130
4.2.2.1. Sabit Potansiyelde Kaplanan Elektrotların Anodik Polarizasyon Eğrileri ..... 130

4.2.2.2. Sabit Potansiyelde Kaplanan Elektrotların Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemiyle Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi ..... 134
4.3. Galvanostatik Bulgular ..... 148
4.3.1. Sabit Akım Yoğunluğunda Anilinin Elektropolimerizasyonu ..... 148
4.3.2. Korozyon Testleri ..... 152
4.3.2.1. Sabit Akım Yoğunluğunda Kaplanan Elektrotların Anodik Polarizasyon Eğrileri ..... 152
4.3.2.2. Sabit Akım Yoğunluğunda Kaplanan Elektrotların Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemiyle Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi ..... 156
**5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER** ..... 169
**KAYNAKLAR** ..... 172
**ÖZGEÇMİŞ** ..... 178

**ÇİZELGELER DİZİNİ** **SAYFA**


Çizelge 1.1. Ortama göre malzemenin kullanımı..... 9

Çizelge 1.2. Polimerlerin kronolojik gelişimi..... 13

Çizelge 1.3. Oksidasyon basamağı ile polimer özelliklerinin değişimi..... 25

Çizelge 3.1. Çalışma elektrotu olarak kullanılan çelik örneklerinin elementel bileşimleri ve simgeleri ..... 50

Çizelge 4.1. Fe1 ve Fe2 çeliklerinin okzalik asit ortamındaki pik potansiyeli ($E_p$), pik akımı ($I_p$) ve geçen yük miktarları (Q)..... 57

Çizelge 4.2. Fe3 ve Fe4 çeliklerinin okzalik asit ortamındaki pik potansiyeli ($E_p$), pik akımı ($I_p$) ve geçen yük miktarları (Q)..... 59

Çizelge 4.3. Fe1 ve Fe2 çeliklerinin okzalik asit ve anilin ortamındaki pik potansiyeli ($E_p$), pik akımı ($I_p$) ve geçen yük miktarları (Q)..... 63

Çizelge 4.4. Fe1 ve Fe2 için film gelişimi sırasında birinci ve son pik potansiyelleri ($E_{1cv}$, $E_{son}$) ve minumum ile maksimum pik alanına karşılık gelen yük miktarları ($Q_{ilk}$, $Q_{max}$)..... 69

Çizelge 4.5. Fe3 ve Fe4 çeliklerinin okzalik asit ve anilin ortamındaki pik potansiyeli ($E_p$), pik akımı ($I_p$) ve geçen yük miktarları (Q)..... 70

Çizelge 4.6. Fe4'ün okzalik asit ve p-toluen sülfonik asit ortamlarındaki pik potansiyeli ($E_p$), pik akımı ($I_p$) ve geçen yük miktarları (Q)..... 75

Çizelge 4.7. Kaplamasız paslanmaz çelik elektrotların $E_{kor}$, $E_{pp}$, $I_{pp}$ değerleri.... 77

Çizelge 4.8. Kaplamasız yumuşak çelik elektrotların ölçülen korozyon potansiyelleri ($E_{kor}$/V) ve $E_{kor}$+0,20V ve $E_{kor}$+0,30V'daki akım değerleri (A)..... 80

Çizelge 4.9. Fe1 ve Fe2 elektrotları için Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri..... 89

Çizelge 4.10. Fe3 ve Fe4 elektrotları için Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_{ct}$, $R_d$ ve $R_p$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri... 90

Çizelge 4.11. Çıplak ve PANI kaplı elektrotların 0,05M $H_2SO_4$ ve 0,1M HCl çözeltilerinde ölçülen korozyon potansiyelleri ($E_{kor}$) ve 0,50V ve 0,75V'daki akım değerleri..... 94

Çizelge 4.12. PANI kaplı yumuşak çelik elektrotların ölçülen korozyon potansiyelleri ($E_{kor}$) ve $E_{kor}$+0,20V ve $E_{kor}$+0,30V'daki akım değerleri..... 96

Çizelge 4.13. SV ile PANI kaplanan Fe1 elektrotunun 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve σ) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri..... 100

Çizelge 4.14. SV ile PANI kaplanan Fe1 elektrotunun 0,1M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve σ) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri..... 105

Çizelge 4.15. SV ile PANI kaplanan Fe2 elektrotunun 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve σ) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri..... 109

Çizelge 4.16. SV ile PANI kaplanan Fe2 elektrotunun 0,1M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve σ) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri..... 110

Çizelge 4.17. SV ile PANI kaplanan Fe3 elektrotunun 0,05M $H_2SO_4$ ve 0,1M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve σ) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri..... 116

Çizelge 4.18. SV ile PANI kaplanan Fe4 elektrotunun 0,05M $H_2SO_4$ ve 0,1M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve σ) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri..... 120

Çizelge 4.19. p-toluen sulfonik asitte kaplanmış PANI-Fe4 elektrodunun 0,1 M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_{ct}$, $R_f$, $R_p$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri..... 124

Çizelge 4.20. Potansiyostatik teknikle PANI kaplı paslanmaz çelik elektrotlar için ölçülen korozyon potansiyelleri ($E_{kor}$) ve 0,5V ve 0,75V'daki akım değerleri..... 130

Çizelge 4.21. Potansiyostatik teknikle PANI kaplı yumuşak çelik elektrotlar için ölçülen korozyon potansiyelleri ($E_{kor}$) ve $E_{kor}$+200mV ve $E_{kor}$+300mV'daki akım değerleri ..... 131

Çizelge 4.22. Potansiyostatik teknikle PANI kaplı Fe1 elektrotunun 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri..... 134

Çizelge 4.23. Potansiyostatik teknikle PANI kaplı Fe1 elektrotunun 0,1M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri..... 135

Çizelge 4.24. Potansiyostatik teknikle PANI kaplı Fe2 elektrotunun 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri..... 138

Çizelge 4.25. Potansiyostatik teknikle PANI kaplı Fe2 elektrotunun 0,1M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri..... 139

Çizelge 4.26. Potansiyostatik teknikle PANI kaplı Fe3 elektrotunun 0,1M HCl ve 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_{ct}$, $R_f$, $R_p$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri... 142

Çizelge 4.27. Potansiyostatik teknikle PANI kaplı Fe4 elektrotunun 0,1M HCl ve 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_{ct}$, $R_f$, $R_p$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri... 143

Çizelge 4.28. Galvanostatik teknikle PANI kaplı paslanmaz çelik elektrotlar için ölçülen korozyon potansiyelleri ($E_{kor}$) ve 0,5V ve 0,75V'daki akım değerler ..... 152

Çizelge 4.29. Galvanostatik teknikle PANI kaplı paslanmaz çelik elektrotlar için ölçülen korozyon potansiyelleri ($E_{kor}$) ve $E_{kor}$+200mV ve $E_{kor}$+300mV'daki akım değerleri ..... 153

Çizelge 4.30. Galvanostatik teknikle PANI kaplı Fe1 elektrotunun 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri..... 157

Çizelge 4.31. Galvanostatik teknikle PANI kaplı Fe1 elektrotunun 0,1M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri..... 157

Çizelge 4.32. Galvanostatik teknikle PANI kaplı Fe2 elektrotunun 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri..... 158

Çizelge 4.33. Galvanostatik teknikle PANI kaplı Fe2 elektrotunun 0,1M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri..... 158

Çizelge 4.34. Galvanostatik teknikle PANI kaplı Fe3 elektrotunun 0,1M HCl ve 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_{ct}$, $R_f$, $R_p$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri... 163

Çizelge 4.35. Galvanostatik teknikle PANI kaplı Fe4 elektrotunun 0,1M HCl ve 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_{ct}$, $R_f$, $R_p$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri... 164

**ŞEKİLLER DİZİNİ** **SAYFA**


Şekil 1.1. Demir anodik akım-potansiyel eğrisi üzerinde çeşitli potansiyel bölgelerinin şematik olarak gösterilişi..... 5

Şekil 1.2. Bazı metallerin ve iletken polimerlerin iletkenliklerinin sıra ile gösterimi..... 21

Şekil 1.3. Leucoemeraldin ve onun dört yükseltgen hali (protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilin)..... 30

Şekil 1.4. Polianilinin kimyasal yapıları ..... 32

Şekil 1.5. Anilinin radikal katyonunun oluşumu ve anilinin radikal katyonunun rezonans yapıları..... 33

Şekil 1.6. İletken polianilinin oluşum mekanizması ..... 36

Şekil 4.1. Pt elektrot için 0,3M okzalik asit (a) ve 0,3 M okzalik asit+ 0,1M anilin (b) çözeltisinde elde edilen siklik voltammogramlar..... 54

Şekil 4.2. Fe1 (a) ve Fe2 (b) elektrotları için 0,3 M okzalik asit çözeltisinde elde edilen siklik voltammogramlar..... 56

Şekil 4.3. Fe3 (a) ve Fe4 (b) elektrotları için 0,3 M okzalik asit çözeltisinde elde edilen siklik voltammogramlar..... 62

Şekil 4.4. Fe1(a) ve Fe2 (b) elektrotları için 0,3 M okzalik asit+ 0,1M anilin çözeltisinde elde edilen siklik voltamogramlar..... 64

Şekil 4.5. Fe1 (a) ve Fe2 (b) elektrotları için 0,3 M okzalik asit+ 0,1M anilin çözeltisinde film gelişimi sırasında elde edilen siklik voltamogramlar. 67

Şekil 4.6. Fe3(a) ve Fe4(b) elektrotları için 0,3 M okzalik asit+ 0,1M anilin çözeltisinde elde edilen siklik voltamogramlar..... 71

Şekil 4.7. Fe3 (a) ve Fe4 (b) elektrotları için 0,3 M okzalik asit+ 0,1M anilin çözeltisinde film gelişimi sırasında elde edilen siklik voltammogramlar..... 73

Şekil 4.8. Pt elektrotu için 1M p-toluen sulfonik asit + 0,1M anilin çözeltisinde elde edilen siklik voltammogram..... 74

Şekil 4.9. Fe4 elektrotunun 1M p-toluen sulfonik asit + 0,1M anilin çözeltisinde elde edilen a) birinci ve b) film gelişimi için siklik voltammogramlar. 76
Şekil 4.10. Kaplamasız Fe1, Fe2 (a) ve Fe3, Fe4 (b) elektrotları için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 2 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri..... 78
Şekil 4.11. Kaplamasız Fe1, Fe2 (a) ve Fe3, Fe4 (b) elektrotları için 0,1M HCl çözeltisinde 2 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri... 79
Şekil 4.12. a) Metal/çözelti arayüzeyindeki potansiyel dağılımı b) ve c) Arayüzeyin elektronik eşdeğer devreleri (iki farklı yaklaşım)..... 82
Şekil 4.13. 4.18 nolu bağıntıya göre çizilen şematik kompleks diyagramı..... 83
Şekil 4.14. Kaplamasız Fe1 (a), Fe2 (b), Fe3 (c), Fe4 (d) elektrotları için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri..... 92
Şekil 4.15. Fe1 (a), Fe2 (b), Fe3 (c), Fe4 (d) elektrotları için 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri..... 93
Şekil 4.16. PANI ile kaplı Fe1, Fe2 (a) ve Fe3, Fe4 (b) elektrotları için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 2 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri..... 98
Şekil 4.17. PANI ile kaplı Fe1, Fe2 (a) ve Fe3, Fe4 (b) elektrotları için 0,1 M HCl çözeltisinde 2 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri..... 99
Şekil 4.18. PANI ile kaplı Fe1 için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).. 103
Şekil 4.19. PANI ile kaplı Fe1 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d)..... 107
Şekil 4.20. PANI kaplı Fe2 için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d)..... 112
Şekil 4.21. PANI kaplı Fe2 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d)..... 113
Şekil 4.22. PANI kaplı Fe3 için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d)..... 118

Şekil 4.23. PANI kaplı Fe3 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d)..... 119
Şekil 4.24. PANI kaplı Fe4 için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d)..... 122
Şekil 4.25. PANI kaplı Fe4 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d)..... 123
Şekil 4.26. p-toluen sulfonik asit ortamında kaplanmış Fe4 elektrotunun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c)..... 125
Şekil 4.27. Fe1 ve PANI-Fe1(a) ve Fe2 ve PANI-Fe2 (b) için potansiyostatik sentez sırasında akım yoğunluğunun zamanla değişimi..... 127
Şekil 4.28. Fe3 ve PANI-Fe3 (a) ve Fe4 ve PANI-Fe4 (b) için potansiyostatik sentez sırasında akım yoğunluğunun zamanla değişimi..... 129
Şekil 4.29. PANI kaplı Fe1, Fe2 (a) ve Fe3, Fe4 (b) elektrotları için 0,1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 2 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri..... 132
Şekil 4.30. PANI kaplı Fe1, Fe2 (a) ve Fe3, Fe4 (b) elektrotları için 0,1 M HCl çözeltisinde 2 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri... 133
Şekil 4.31. PANI kaplı Fe1 için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d)..... 136
Şekil 4.32. PANI kaplı Fe1 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d)..... 137
Şekil 4.33. PANI kaplı Fe2 için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d)..... 140
Şekil 4.34. PANI kaplı Fe2 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d)..... 141
Şekil 4.35. PANI kaplı Fe3 için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c)..... 144
Şekil 4.36. PANI kaplı Fe3 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c)..... 145

Şekil 4.37. PANI kaplı Fe4 için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d)..... 146
Şekil 4.38. PANI kaplı Fe4 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c)..... 147
Şekil 4.39. Fe1 (a) ve Fe2 (b) için galvanostatik sentez sırasında potansiyelin zamanla değişimi..... 150
Şekil 4.40. Fe3 (a) ve Fe4 (b) için galvanostatik sentez sırasında potansiyelin zamanla değişimi..... 151
Şekil 4.41. PANI kaplı Fe1, Fe2 (a) ve Fe3, Fe4 (b) elektrotları için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 2 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri..... 154
Şekil 4.42. PANI kaplı Fe1, Fe2 (a) ve Fe3, Fe4 (b) elektrotları için 0,1 M HCl çözeltisinde 2 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri..... 155
Şekil 4.43. PANI kaplı Fe1 için 0,05 $H_2SO_4$ M çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d)..... 159
Şekil 4.44. PANI kaplı Fe1 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d)..... 160
Şekil 4.45. PANI kaplı Fe2 için 0,05 M $H_2SO_4$çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d)..... 161
Şekil 4.46. PANI kaplı Fe2 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d)..... 162
Şekil 4.47. PANI kaplı Fe3 için 0,05 M $H_2SO_4$çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b)..... 165
Şekil 4.48. PANI kaplı Fe3 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c)..... 166
Şekil 4.49. PANI kaplı Fe4 için 0,05 M $H_2SO_4$çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b)..... 167
Şekil 4.50. PANI kaplı Fe4 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c)..... 168

## SİMGELER VE KISALTMALAR

PANI:Polianilin

EM :Emeraldin

LE :Lecuoemeraldin

PE :Pernigranilin

PPy :Polipirol

PT :Politiyofen

$R_s$ : Çözelti direnci

$R_p$ : Polarizasyon direnci

$R_p^*$ : Lineer polarizasyon direnci

$R_{ct}$ :Yük transfer direnci

$R_d$ : Difüz tabaka direnci

$R_{pf}$ :Polimer film direnci

$R_o$ : Oksit tabaka direnci

$C_{dl}$ : Çift tabaka kapasitansı

$C_f$ : Differansiyel kapasitör

$Z'$ : Gerçek impedans

$Z''$ : Kompleks impedans

$\alpha$ : Kompleks impedansı düzeltme faktörü

$\omega$ : Alternatif akım frekansını

$\sigma$ : Warburg katsayısı

f : Frekans

$E_{cor}$ : Denge potansiyeli

EIS : Elektrokimyasal impedans spektroskopisi

o-tol : o-toluidin

m-tol : m-toluidin

o-Anis : o-anisidin

o-CIAn : o-kloroanilin

SEM : Scanning electron mikroskop

RAIR : Reflection Infrared Spectroscopy

XRD : X-Ray Diffraction

XPS : X-Işın Fotoelektron Spektroskopi

GPC : Gel permeation kromatografisi

MALDI: Matrix-assisted UV-laser desorption ionization

ESR : Elektron Spin rezonans

ICP : Doğal iletken polymer

EKP : Elektrokimyasal polimerizasyon

$E_p$ : Pik potansiyeli (V)

$I_p$ : Pik akımı (A)

Q : Geçen yük miktarları (C)

PTFA : p-toluen sulfonik asit

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Genel Bilgiler

### 1.1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi

Metallerin çevreleriyle kimyasal veya elektrokimyasal tepkimeye girerek bozunmasına korozyon adı verilmektedir (Uhling, 1985). Metallerin çarpma, sürtünme, gerilme gibi fiziki nedenlerle bozunmalarına ise erozyon denilmektedir. Geniş anlamda korozyon katı maddelerin çeşitli etkiler altında dıştan içe doğru ilerleyen bir aşınma olayıdır. Bir metalin korozyonu denilince onun elementel halden, ya çözünmüş ya da yüzey tabakası halinde, bileşik haline geçmek üzere oluşan tepkimelerin tümü anlaşılmaktadır.

Korozyon olayı endüstrinin her dalında kendini gösterir. Atmosfer şartlarına açık bulunan tanklar, depolar, direkler, korkuluklar, taşıtlar, yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, iskele ayakları, gemiler, fabrikalarda kimyasal madde doldurulan kaplar, borular, depolar ve bir çok makine parçası korozyon olayı ile karşı karşıyadır. Bütün bu yapılar korozyon sebebiyle beklenenden daha kısa sürede işletme dışı kalmakta ve büyük ekonomik kayıplar meydana gelmektedir. Korozyon kayıplarının maliyetinin hesabı çok zordur. Bu zorluk korozyon sebebiyle meydana gelen malzeme ve işçilik kaybı yanında, gözle görülmeyen bazı ikincil kayıpların olmasından kaynaklanır. Korozyonun doğrudan sebep olduğu malzeme ve işçilik kaybına, korozyon sebebiyle ortaya çıkan diğer kayıpların da dahil edilmesi gerekir. Korozyonun sebep olduğu dolaylı kayıpları beş maddede toplayabiliriz:

**Tesisin servis dışı kalması**

Korozyon sonucu meydana gelen arızanın tamiri için geçen süre içinde tesis devre dışı kalarak üretim duracaktır. Örneğin bir doğal gaz borusunun veya ana su borusunun korozyon sebebiyle bir kaç gün devre dışı kalması ile meydana gelen kayıplar hesap edilemeyecek kadar büyüktür. Ayrıca söz konusu tesiste işletmedeki

duraklamadan kaynaklanan prestij kaybı da korozyonun sebep olduğu kayıp olarak hesaba katılmalıdır.

**Ürün kaybı**

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

**Ürün kirlenmesi**

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

**Boya ve kaplamalar**

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

**Korozyon için alınan aşırı önlemler**

Çoğu zaman korozyon hızının ne büyüklükte olacağı başlangıçta tam olarak bilinemediği için, tasarım sırasında gerektiğinden daha kalın malzemeler veya çok pahalı malzemelerin kullanılması yoluna gidilmektedir.

Metalik korozyona elektrokimyasal bir olay olarak bakılabilir. Ekonomik bakımdan önemli olan demir gibi metaller gerilim sırasındaki yerlerine göre aktif olduklarından, bu metallerin bir tuz ya da oksit oluşturmak üzere iyon haline geçişleri enerji vererek cereyan ettiğinden elverişli koşullarda anodik olarak çözeltiye geçerler. Metalik korozyon, başlıca yerel pil oluşması ile açıklanır. Bir elektrot içerisinde bulunan iki ayrı metal bir iletken aracılığıyla birbirleriyle birleştirilirse kısa devre yapılmış bir galvanik pil meydana gelir ve daha aktif olan metal çözeltiye geçer.

Çeşitli metaller için hidrojen çıkışı altında metallerin korozyonu, oksitleyici olmayan asitlerle reaksiyona sokularak çıkan hidrojen miktarı zamana karşı ölçülerek belirlenmiştir. Çok saf metaller, üzerlerindeki aşırı hidrojen gerilimi nedeniyle çok yavaş korozyona uğrarlar. Fakat hidrojen aşırı gerilimi daha küçük olan bir soy metal bulunursa, bu soy metal yerel pilin katodunu oluşturur ve metalin safsızlığı arttıkça korozyon hızı da artar. Bu tip korozyon olaylarında korozyon hızının başlangıçta küçük olduğu ve zamanla birkaç kat arttığı gözlenmiştir. Bu da metalin çözünmesi ile gittikçe artan miktarda serbest hale geçen safsızlığın (daha soy metalin) yerel pilde katot olarak etki etmesinden ileri gelmektedir. Yerel bir pilde daha soy metalin hidrojen aşırı gerilimi ne kadar küçük ise korozyon hızı da o nispette büyük olmaktadır. Tersine soy metal cıva ise, cıva üzerinde hidrojen aşırı gerilimi çok büyük olduğundan metalin çözünmesi hemen durmaktadır. Yerel akım, dolayısıyla korozyon pildeki sıvının iletkenliği arttırılarak da arttırılabilir. Yani çözeltiye bir tuz eklenmesi korozyonu kolaylaştırır. Hidrojenin yük değişim potansiyeli çözeltide bulunan hidrojen iyonlarının aktifliğine de bağlı olduğundan, hidrojen iyonlarının aktifliği azaldıkça hidrojenin yük değiştirme potansiyeli daha negatif olmaktadır, bunun sonucu olarak da belirli bir pH dan sonra korozyon yavaşlamaktadır.

Korozyonun nasıl oluştuğunu ve korozyonu azaltmanın yollarını aramak için bilim adamları, korozyonu söz konusu olan metalin kullanıldığı yerdeki koşulları laboratuarda meydana getirerek, hangi koşullarda metalin korozyona uğradığını ve hangi faktörlerin korozyonu etkilediğini bulmaya çalışırlar.

Bu araştırmalar aracılığıyla bulunan elektrokimyasal temeller modern korozyon kontrol yöntemlerine uygulanır. Korozyonun asıl sebebi, metallerin, metal

halinde kararlı olmayışlarıdır. Bu yüzden daha kararlı hale geçmek istemelerinden dolayı serbest enerjilerinin düşmesinin etkisi ile metaller, korozyon olayları aracılığıyla, kendi doğal hallerine dönüşme eğilimi gösterirler: Örneğin, demir yağmur sularının etkisi ile pas haline dönüşür. Eğer pası analiz edecek olursak onun demirin değişik değerlikli oksitleri olduğunu görürüz. Paslanma ile demir yeniden asıl kendi doğal haline dönüşmüştür.

Bilindiği üzere bir elektrolit, içinde iyon bulunduran sıvıdır. İyonlar artı ya da eksi yüklü atom ya da atom gruplarıdır. Denge halinde artı ve eksi yükler birbirine eşittir. Örneğin saf su içinde eşit sayıda hidrojen iyonları ve hidroksil iyonları bulunur. Elektrik akımı çözelti içinde iyonların göçleri ile taşınır. Asit, alkali ve tuz çözeltileri çok daha fazla iyon bulundururlar ve bu nedenle iyi iletkendirler. Korozyon için gerekli elektrolit, tuz çözeltisi, asit çözeltisi ve bazen yoğunlaşan nem bile olabilir. Bir tek yağmur damlası içinde yaklaşık üç milyon eşit sayıda hidrojen ve hidroksil iyonu bulundurur.

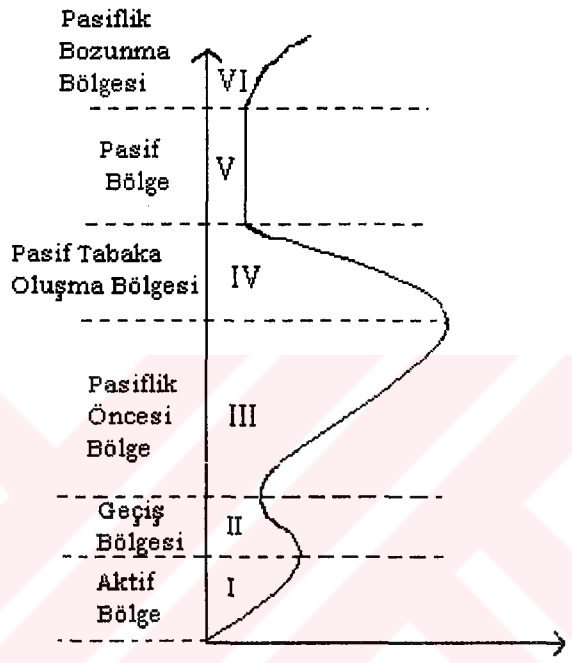
Böylece korozyon ortamı, yağmur suyundan en kuvvetli asit ve baz çözeltisine kadar herhangi bir nemlilikte olabilir. Ortamın doğasını göz önüne almaksızın korozyonun asıl mekanizması, aslında elektriksel bir kuru pilde olduğu gibi elektrokimyasal bir olaydır. O halde bir elektrolit ile bunun içinde anot ve katot dediğimiz iki elektrot bulunmalıdır. Bu elektrotlar iki ayrı metal ya da aynı metal üzerinde birbirinden farklı bölgeler olabilir. Her iki halde de iki elektrot ya da iki bölge arasında bir potansiyel farkı olmalıdır ki elektrik bunlar arasından akabilsin.

Anot, iyonları meydana getirmek üzere çözünürse metal üzerinde kalan fazla elektronlar anodu çözeltiye karşı eksi yapmaktadır. Elektronlar bağlayıcı tel üzerinden katoda giderler ve orada artı yüklü iyonları indirgemektedir. Bu nedenle korozyon anot ve katotta birlikte oluşan olaylarla ilerler. Eğer bir yerde korozyon oluyorsa orada metalik bir bağlantı vardır veya bu metaller bir elektrolit çözelti içinde değme halindedirler.

Anotta elektron kaybolması bir yükseltgenme olayı ve katotta elektron alınması ile bir indirgenme (redüksiyon) olayı yürür. Buna göre eğer metal katot yapılırsa, metal iyonlarının meydana gelmesi durur ve böylece korozyon önlenebilir.

### 1.1.2. Demirin Sülfatlı Çözeltilerdeki Korozyonu

Saf demirin zayıf asidik ortamda (4<pH<6) sülfatlı çözelti içindeki anodik çözünme eğrisi şematik olarak Şekil 1.1'de gösterilmiştir (Erbil-Lorenz, 1978).




**Şekil 1.1.** Demir anodik akım-potansiyel eğrisi üzerinde çeşitli potansiyel bölgelerinin şematik olarak gösterilişi

Şekil 1.1'de görüldüğü gibi yüzey aktif maddeler içermeyen çözeltiler içinde demirin akım-potansiyel eğrisi altı bölgeden oluşmaktadır. Bunları şöyle sıralayabiliriz.

1. Aktif Çözünme Bölgesi: Korozyon potansiyelinden başlayıp 1. akım maksimumuna kadar sürmektedir. Bu bölgede oluşan tepkimeler;

$$Fe + H_2O \leftrightarrow Fe(H_2O)_{ads} \quad (a)$$

$$Fe(H_2O)_{ads} \leftrightarrow Fe(OH^-)_{ads} + H^+ \quad (b)$$

$$Fe(OH^-)_{ads} \leftrightarrow Fe(OH)_{ads} + e^- \quad (c)$$

$$Fe + H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_{ads} + H^+ + e^- \quad (I)$$

Bu aşamadan sonra tepkime katalizlenmemiş bir mekanizma üzerinden yürürse;

$$Fe(OH)_{ads} \rightarrow Fe(OH)^{+} + e \qquad (2)$$

(1) tepkimesinden sonra olay katalizlenmiş mekanizma üzerinden yürürse ;

$$Fe + (FeOH)_{ads} \leftrightarrow Fe(FeOH) \qquad (3)$$

$$Fe(FeOH) + OH \rightarrow FeOH^{+} + (FeOH)_{ads} + 2e \qquad (4)$$

(2) ve (4) tepkimeleri yavaşlatır ve hızı bunlar belirler. $FeOH^{+}$ iyonu oluştuktan sonra asitli bir ortamda aşağıdaki tepkimeye göre $Fe^{+2}$ iyonları oluşur ve demir çözeltiye geçer.

$$FeOH^{+} + H^{+} \leftrightarrow Fe^{+2}_{aq} + H_2O \qquad (5)$$

2. Geçiş Bölgesi: I. akım maksimumundan akımın tekrar artmaya başlamasına kadar olan bölgedir. Bu bölgede oluşan tepkimeler;

$$(FeOH)_{ads} + H_2O \leftrightarrow |Fe(OH)_2|_{ads} + H^{+} + e \qquad (6)$$

$$|Fe(OH)_2|_{ads} + A^{-} \rightarrow FeOH^{+} + A^{-} + OH^{-} \qquad (7)$$

(6) ve (7) tepkimelerine göre oluşan $FeOH^{+}$ yine asitli ortamda $Fe^{+2}$ iyonlarına dönüşebilir. (7) tepkimesi yavaş olup hız belirleyen basamaktır. Bu tepkimede yer alan $A^{-}$ elektrolit içinde mevcut bir anyonu temsil etmektedir ve tüm potansiyel boyunca mekanizmayı değiştirmeksizin adsorplanmaktadır.

3. Pasiflik Öncesi Bölge: Geçiş bölgesi bitiminden metalin pasifleşmeye başladığı II. akım maksimumuna kadar olan bölgedir. Tepkimeleri:

$$Fe_k + |Fe(OH)_2|_{ads} + A^{-} \rightarrow FeOH^{+} + (FeOH)_{ads} + A^{-} + e \qquad (8)$$

$$Fe_k + |Fe(OH)_2|_{ads} + H_2O \rightarrow Fe_k|Fe(OH)_3|_{oks.fazı} + H^{+} + e \qquad (9)$$

Geçiş bölgesinde yüzeyde adsorplanan $Fe(OH)_2$ pasiflik öncesi bölgede yavaş bir hızla $FeOH^{+}$'ya dönüşürken daha hızlı bir tepkime ile $Fe(OH)_3$ halinde metale bitişik bir oksit fazı oluşturmaktadır. Oksit fazını oluşturan $Fe_k|Fe(OH)_3|$'ünde Langmuir adsorpsiyon koşullarında adsorplandığı ve yüzeyi kapatma kesrinin $\theta Fe_k|Fe(OH)_3| \rightarrow 1$ dolayında olduğu varsayılmaktadır. Metal yüzeyinde $Fe(OH)_3$'ün

oksit fazını oluşturması yüzeyin pasifleşmeye başladığını gösterir. $\theta Fe_k|Fe(OH)_3|$ 1'e yaklaştıkça akım küçülmeye başlar.

4. Pasif Tabaka Oluşma Bölgesi: II. akım maksimumundan metalin tamamen pasifleşmesine kadar olan bölgedir. (9) tepkimesiyle oluşan oksit fazı yüzeyi kapatıcı bir yapı kazanır. Düzgün bir örgü oluşturmamış oksitler bozularak yeniden bir örgü oluşturmaya çalışır. Oksitlerin böyle bozulup yeniden oluşması sırasında akım büyüklüğünde değişmeler gözlenir. Aynı bir potansiyelde akım salınımları olabilir.

5. Pasif Bölge: Akımın en düşük düzeyde olduğu ve metal yüzeyinin tamamen oksitle kaplı bulunduğu bölgedir. Bu bölgede oluşan tepkimeler :

$$Fe_k|Fe(OH)_3|_{oks.fazı} \rightarrow Fe_2O_3 + 3H^+ + 3e^- \quad (10)$$

$$Fe_2O_3 + |Fe(OH)_2|_{ads} \rightarrow Fe_3O_4 + H_2O \quad (11)$$

dir. Kaplanma kesri 1'e eşit olan metal yüzeyinde oksit fazındaki $Fe(OH)_3$ (10) ve (11) tepkimeleriyle suyunu vererek, pasif bölgede bilinen $\gamma Fe_2O_3$ ve $Fe_3O_4$ oluşmaktadır.

6. Pasiflik Bozulma Bölgesi: Yüzeydeki oksit tabakasının bozulmaya başladığı ve oksijen çıkışının gözlendiği bölgedir. Yüzeydeki pasif tabaka bozulmaya başlar ve oksijen çıkışı gözlenir. Pasif tabakanın bozulmaya başladığı potansiyelde, oksit katmanının tüm yüzeyde birden parçalanması düşünülemez. Bozulmalar belirli noktalardan başlayacaktır. Bozulmaların başladığı noktalarda çukur oluşması gözlenir. Bu nedenle, bozulmaların başladığı potansiyele çukur oluşma potansiyeli de denmektedir.

### 1.1.3. Demirin Klorürlü Çözeltilerdeki Korozyonu

Metal yüzeyinde seçimli olarak adsorplanabilen iyonlar olduğunda tepkime kinetiği çoğunlukla değişmektedir. Özellikle $Cl^-$ ve $F^-$ gibi halojen iyonları metal yüzeyindeki koruyucu oksit tabakasını parçalayarak çözünmeyi hızlandırmaktadır. $Cl^-$ iyonları çoğu metal/ortam koşullarında korozyonu artırıcıdır. Asitli ortamlarda ve yüksek $Cl^-$ derişimlerinde ($C_{Cl^-}$= 5M) demirin çözünmesinin aşağıda verilen iki ayrı mekanizmaya göre olabileceği ileri sürülmektedir.

1. Ara ürünlerin Langmuir koşullarında adsorplandığı ve adsorpsiyon enerjisine gerek olmadığı varsayımına dayanan çözünme mekanizması:

$$Fe + H_2O \Leftrightarrow Fe(H_2O)_{ads} \quad (12)$$

$$Fe(H_2O)_{ads} + Cl^- \Leftrightarrow FeCl^-_{ads} + H_2O \quad (13)$$

$$FeCl^-_{ads} + H^+ \Leftrightarrow FeCl^- .H^+ \quad (14)$$

$$FeCl^- .H^+ + H^+ \rightarrow FeCl^+ + 2H^+ + 2e \quad (15)$$

$$FeCl^+ + H_2O \Leftrightarrow Fe^{+2}_{aq.} + Cl^- \quad (16)$$

(14) denkleminde oluşan $FeCl^- .H^+$ ara ürünün Langmuir izotermine göre adsorplandığı kabul edilmektedir.

2. Ara ürünlerin Temkin koşullarında adsorplandığı, yani adsorpsiyon enerjisine gereksinim olduğu varsayımına dayanan çözünme mekanizması:

$$Fe + H_2O \Leftrightarrow Fe(H_2O)_{ads} \quad (12)$$

$$Fe(H_2O)_{ads} + Cl^- \Leftrightarrow FeCl_{ads} + H_2O + e^- \quad (17)$$

$$FeCl_{ads} + H^+ \Leftrightarrow Fe(ClH^+)_{ads} \quad (18)$$

$$Fe(ClH^+)_{ads} \Leftrightarrow FeCl^+ + H^+ + e^- \quad (19)$$

$$FeCl^+ + H_2O \Leftrightarrow Fe^{+2}_{aq.} + Cl^- \quad (16)$$

Burada (17) denkleminde oluşan $FeCl_{ads}$ ara ürünün Temkin izotermine uyarak adsorplandığı kabul edilmektedir.

3. $Cl^-$ derişiminin yeterince yüksek olmadığı ortamlarda demirin çözünme mekanizması biraz daha farklı olarak aşağıdaki gibi olacağı öngörülmektedir.

$$Fe + H_2O \Leftrightarrow Fe(OH^-)_{ads} + H^+ \quad (a)$$

$$Fe + Cl^- \Leftrightarrow Fe(Cl^-)_{ads} \quad (20)$$

$$Fe(OH^-)_{ads} + Fe(Cl^-)_{ads} \rightarrow Fe + FeOH^+ + Cl^- + 2e \quad (21)$$

$$FeOH^+ + H^+ \Leftrightarrow Fe^{+2}_{aq.} + H_2O \quad (5)$$

Görüldüğü gibi Şekil 1.1'in bölgelerini açıklarken, pasif bölgede oluştuğu kabul edilen $Fe_2O_3$, $Fe_3O_4$ gibi ürünlere klorürlü ortamlarda rastlanmamaktadır. Klorürlü ortamlarda demirin pasifleşmesi çok zordur. Özellikle yüksek klorür derişimlerinde pasifleşme olanaksız olduğu için mekanizma verilirken daha çok aktif çözünme bölgesi dikkate alınmaktadır.

### 1.1.4. Korozyonu Önleme Teknikleri

#### 1.1.4.1. Malzeme Seçimi

Korozyonu önlemenin en genel yolu kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir. Çizelge 1.1'de hangi korozif ortamlarda hangi malzemelerin kullanılabileceği özetlenmiştir.

**Çizelge 1.1.** Ortama göre malzemenin kullanımı

| **Metal** | **Korozif Ortam** |
|---|---|
| Paslanmaz Çelik | Nitrik Asit |
| Nikel ve nikel alaşımları | Kostik |
| Monel | Tuz asidi |
| Hastelloylar | Sıcak tuz asidi |
| Kurşun | Sulu sülfürik asit |
| Alüminyum | Hava |
| Kalay | Damıtık su |
| Titan | Sıcak kuvvetli oksitleyici çözeltiler |
| Tantal | En dayanımlı |
| Çelik | Derişik sülfürik asit |

#### 1.1.4.2. Ortamın Değiştirilmesi

Ortamın değiştirilmesi kapsamında;
Sıcaklığın değiştirilmesi
Akış hızının azaltılması
Oksijenin yada yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması
Derişimin değiştirilmesi sayılabilir.

### 1.1.4.3. İnhibitörler

Bir inhibitör bir ortama az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini etkin olarak denetleyen, azaltan yada önleyen kimyasal bir maddedir.

### 1.1.4.4. Tasarım

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

### 1.1.4.5. Kaplama

#### 1.1.4.5.(1). Metalik Kaplamalar

- Elektrolizle kaplama
- Kaplanacak metalden daha soy bir metal ile kaplama (Nikel, krom ve akımsız krom kaplama gibi)
- Katodik koruma sağlayan koruyucu kaplama (Çinko kaplama, çinko bakımından zengin boyalar, alüminyum kaplama)
- Bazı metal kaplama yöntemleri (Püskürtme, giydirme, buhar çöktürülmesi ve difüzyon)

#### 1.1.4.5.(2). İnorganik Kaplamalar

- ❖ Emaye

### 1.1.4.5.(3). Kimyasal Dönüşüm İle Kaplama

- ❖ Anodik işlem
- ❖ Fosfatlaştırma
- ❖ Kromatlaştırma

### 1.1.4.5.(4). Organik Kaplamalar

Bu tip kaplama metal ve dolayı arasında oldukça ince bir koruyucudur. Boya, vernik, lak ve benzer kaplamalar kuşkusuz büyük yapılardaki birçok metalleri korozyona karşı savaşta diğer yöntemlerden daha iyi korur.

### 1.1.4.5.(5). Anodik Koruma

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

### 1.1.4.5.(6). Katodik Koruma

Katodik koruma iki yöntem ile uygulanır.

a) Dıştan akım uygulayarak

b) Galvanik anot (tepkir yada kurban anot) kullanarak

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

Galvanik anot olarak kullanılması ise, bir elektrolit çözeltisi içinde birbirlerine benzemeyen iki metal elektriksel olarak bağlanırsa, elektropozitif

potansiyeli daha büyük olan metal (soy) katot olur ve korozyondan korunur ve daha elektronegatif (aktif) metal anot olur. İki metal arasından geçen elektrik akımı anodun çözünmesini hızlandırır, böylece kurban edilir.

## 1.2. Polimer Kimyası

### 1.2.1. 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 ve ürünlerin mekanik, fiziksel özelliklerin yetersiz olması sayılabilir. Bu ve diğer dezavantajları 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 birçok önemli polimer sentez edilmiştir. II. Dünya Savaşı, polimer teknolojisinde inanılmayacak kadar hızlı bir gelişmeye neden olmuştur. Savaş sonrası yıllarda yeni polimerlerin sentezi daha da hızlanarak devam etmiştir.

1952'de K. Ziegler, bazı alüminyum alkil bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçta polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir.

Son yıllarda, özellikle yüksek ısıl ve mekanik dayanıklılığa sahip poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilimidler, vb. gibi önemli polimerik maddeler geliştirilmiştir.

Polimerlerin gelişim tarihçesindeki önemli sentezler kronolojik olarak Çizelge 1.2.'de sunulmuştur.

**Çizelge 1.2.** Polimerlerin kronolojik gelişimi

| **Yıl** | **Materyal ve Çalışmacı** |
|---|---|
| 1880'den önce | Pamuk, keten, yün ve ipek lifleri; deri ve selülozik kağıt; doğal kauçuk |
| 1839 | Kauçuğun vulkanizasyonu *(C. Goodyear)* |
| 1846 | Selülozun nitrolanması Selüloid *(Schönbein)* |
| 1851 | Ebonit (sert kauçuk) *(N. Goodyear)* |
| 1868 | Selüloid *(Hyatt)* |
| 1889 | Selülozik liflerin rejenerasyonu *(Chardonnet)* |
| 1890 | Suni ipek lifler *(Despaisses)* |
| 1892 | Viskoz suni ipek lifler *(Cross, Bevan, Beadle)* |
| 1907 | Fenol-Formaldehit reçineleri (bakalit) *(Baekland)* |
| 1907 | Selüloz asetat lifleri (bez cilası) *(Doerfinger)* |
| 1908 | Selüloz asetat fotoğraf filmi |

| | |
|---|---|
| 1912 | Selofan |
| 1924 | Selüloz asetat lifleri |
| 1926 | Alkid poliester *(Kienle)* |
| 1927 | Poli(vinil klorür) (PVC) duvar kağıdı |
| 1927 | Selüloz asetat tabakaları ve çubukları |
| 1929 | Polisulfid sentetik elastomerler *(Patrick)* |
| 1929 | Üre- formaldehid reçineleri |
| 1931 | Neopren |
| 1931 | Poli(metilmetakrilat) (PMMA) plastikleri |
| 1935 | Etilselüloz |
| 1936 | Poli (vinil asetat) |
| 1936 | Poli(vinil bütinal), kırılmaz bardak |
| 1937 | Polistiren |
| 1937 | Buna- S ve Buna- N kopolimer elastomerleri |
| 1938 | Naylon –66 lifleri *(Carothers)* |
| 1939 | Melamin- formaldehid reçineleri |
| 1940 | İzobütilen –İzopren elastomeri *(Sparks ve Thomas)* |
| 1941 | Düşük yoğunluklu polietilen (LDPE) |
| 1942 | Doymamış poliesterler *(Ellis veRust)* |
| 1943 | Fluorokarbon reçineleri (Teflon) *(Plunkett)* |
| 1943 | Silikon |
| 1943 | Poliüretan *(Baeyer)* |
| 1947 | Epoksi reçineleri |
| 1948 | Akrilonitril – Bütadien – Stiren Kopolimer (ABS) |
| 1950 | Poliester lifleri *(Whinfield ve Dickson)* |
| 1950 | Poliakrilonitril (PAN) lifleri |
| 1956 | Polioksimetilen (asetaller) |
| 1957 | Yüksek yoğunluklu (lineer) polietilen (HDPE) |
| 1957 | Polipropilen |
| 1957 | Polikarbonat |

| | |
|---|---|
| 1959 | Cis-polibütadien ve cis-poliizopren elastomerleri |
| 1960 | Etilen- propilen kopolimer elastomerleri |
| 1962 | Poliimid reçineleri |
| 1964 | Poli (fenilen oksit) |
| 1965 | Polisülfon |
| 1965 | Stiren – bütadien blok kopolimeri |
| 1970 | Poli (etilen tereftalat) (PET) |
| 1971 | Polifenilen sülfid |

### 1.2.2. İletken Polimerler

Genel olarak polimerler izolasyon maddeleri olarak düşünülür ve elektriksel iletkenlik pek istenmezdi. Az miktardaki elektriksel iletkenliğe sahip polimerlerdeki bu durum, matrikste zayıfça bağlı olan protonlarla açıklanmaktadır. Son 10 yıl içinde ise polimerik sistemlerin iyonik iletkenlik özelliklerinden yararlanmaya yönelik çalışmalar çoğalmıştır. İyonik iletkenliğe sahip polimerlerin termodinamik ve kinetik özellikleri üzerine yapılan araştırmalar, polimer elektrolitlerin ve polielektrotların, yakıt pilleri, sensorlar gibi elektrokimyasal sistemlerde ve katı fazlar elektrokimyasal cihazların gelişimine yol açmıştır.

1970'li yıllarda, şaşırtıcı bir gelişme olarak, kısmen oksitlenmiş (okside olmuş), yüksek elektriksel iletkenliğe sahip olan yeni bir polimer türü keşfedildi. 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. Elektrokimyasal olarak aktif ve elektronik iletkenliğe sahip polimerik sistemlerin hazırlanması, karakterizasyonu ve uygulama araştırmaları halen elektrokimyada en çok çalışılan konulardandır. Bu yoğun ilgi için en az iki temel nedenden söz edilebilir. Birincisi, bu sistemlerin davranışları üzerine odaklanan bilim adamlarının ; iletken polimerik materyallerin redoks reaksiyonları sırasında meydana gelen yük taşınmasının ve yük transfer mekanizmasını anlamaya

yönelik merakları idi. İkincisi ise, enerji depolama, elektrokataliz, organik elektrokimya, biyoelektrokimya, fotoelektrokimya, elektroanaliz, sensorlar, elektrokromik displaylar, mikro sistem teknolojileri, elektronik cihazlar, mikrodalga görüntüleme teknikleri ve korozyon önlenmesi gibi alanlarda çok geniş bir uygulama potansiyelinin fark edilmiş olmasıdır. İlginç ve beklenmedik özelliklere sahip olan bu yeni ve değişik materyaller polimer ve sentez kimyacılarını, metalürjistleri, organik kimyacıları, analitik kimyacıları, hatta teorik ve denel fizikçiler de dahil tüm bilim dünyasının ilgisini çekmeyi başarmıştır. Sonraki yıllarda polimer matriksin içerisinde yük taşınmasının temel esasları anlaşılmıştır. 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.

### 1.2.3. Elektronik İletken Polimerler

#### 1.2.3.1. Sentezi ve Yapısı

Polimerler kimyasal ya da elektrokimyasal tekniklerden birisi ile hazırlanabilirler. Redoks polimerlerinin büyük çoğunluğu kimyasal yolla sentezlenirler. Polimer film elektrotlar hazırlanırken, elektrokimyasal aktif gruplar polimer yapı zincirinin içinde oluşturulabilirler ya da zincire dışarıdan bağlanırlar, ya da polimerizasyon işlemi yapılırken polimer fazına yerleştirilebilir ya da kaplama işlemi yapıldıktan sonra polimer ağı içerisine yerleştirilebilir. Bu uygulamalardan sonuncusu iyon-değişim polimerler için tipik bir uygulamadır. Bir çok farklı sentez yaklaşımı mevcuttur. Aslında sentetik polimer kimyasının tüm olanakları amaca yönelik değiştirilip kullanılabilmektedir. Uygulamacıların en çok ilgisini çeken ucuz, basit aromatik benzoid ya da nonbenzoid (anilin ve o-fenildiamin gibi aminler) ve heterosiklik bileşiklerin (pirol, tiyofen, indol, azinler) elektrokimyasal polimerizasyonu olmuştur. Reaksiyon genellikle yükseltgenme polimerizasyonlarıdır. Pirolün $Fe(ClO_4)_3$ ile kimyasal olarak yükseltgenmesi ile

iletken polipirolün eldesinde olduğu gibi kimyasal yükseltgenmeden de yararlanılabilir. Ancak polimerik ürünün; polimer film elektrot, ince tabaka bir sensor, mikroteknolojiye yönelik bir kullanımı amaçlıyorsa elektrokimyasal sentez tercih edilir. Çünkü yükseltgenme için uygulanan potansiyelin kontrol edilebilir olması, sentezin her aşamasının kontrol edilmesine olanak sağlar ve kaliteli bir film elde etmenin ön koşuludur. Ayrıca elektrokimyasal sentezde, yükseltgenme anot olarak seçilen bölgede gerçekleştiğinden üründe aynı bölgede birikir ve böylelikle ürünün istenilen noktada oluşması sağlanabilmektedir.

Çok fazla miktarda polimerin üretilmesi amaçlanıyorsa kimyasal sentezin kullanılması avantaj getirebilir. Kimyasal sentezle elde edilen polimerler okside durumda, yüksek iletkenliğe sahiptir ve sentezin gerçekleştirdiği çözeltiden bazı iyonları da içerir. Polimerin oksidasyon basamağı elektrokimyasal olarak kolayca değiştirilebilir. Öte yandan polimerle etkileşen çözeltinin bileşiminin değişmesi ( ya da temas halindeki gazın bileşimi) iletkenliğin değişmesine yol açabilir. Örnek olarak çözeltinin pH'sının yükselmesi yada gaz fazında $NH_3$ gibi bir elektron verici molekül bulunması polianinilin (PANI) ya da polipirol (PPy) filmlerinin iletkenliğinin değişmesine yol açar. Diğer bazı kimyasal reaksiyonlarla yapının ve iletkenliğinin değişmesi sağlanabilir.

Elektropolimerizasyonun kinetiği ve mekanizması özellikle polianilin ve polipirol için birçok araştırmacı tarafından çalışılmıştır. Görülmüştür ki, film oluşumunun kimyasal mekanizması ve kinetiği iletken bir yüzeyde gerçekleşmektedir. Çalışılan bileşiklerin çok çeşitli olması nedeniyle genel bir şema verilememektedir. Bununla birlikte, hemen hepsi için ilk basamağın bir katyon radikalinin oluşumu olduğu kanıtlanmıştır. Oldukça reaktif olan bu radikallerin davranışları da, denel koşullara, sıcaklık, potansiyel değişim hızı, akım yoğunluğu, elektrodun cinsine ve yüzeyin yapısına bağlı değişir. Radikal oluşumundan sonra istenilen dimerizasyon reaksiyon basamağının gerçekleşmesi ve ardından radikal iyonlarının birleşmesi ya da katyon radikali ile nötral bir monomerin birleşmesi üzerinden zincir oluşmasıdır. 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. Potansiyel

tarama (siklik voltametri) genellikle sabit potansiyel uygulamaktan daha etkindir. Eğer monomer net bir yüke sahipse (protonlanmış anilin molekülü gibi) potansiyel tarama tercih edilir. Polianilin (PANI) asidik ve nötür koşullarda üretilebilirken, p-aminofenol, azobenzen, 4-aminodifenilamin gibi diğer bileşikler yüksek pH'larda polimerleştirilebilirler. Elektrot çevresinde katyon radikali konsantrasyonunun her an yüksek olması sağlanmalıdır. Radikal katyon ve dimerler elektrot yüzeyinden difüzyon yoluyla uzaklaşabilirler. Genellikle şiddetli karıştırma yapmak, polimer üretim verimini düşürür. Radikal katyonlar elektrot ile ya da çözücü molekülleri gibi nükleofilik moleküllerle yan reaksiyonlar vererek verimliliğin düşmesine yol açabilirler.

Genellikle monomerin oksidasyonu tersinmez bir proses olup polimerin tersinir redoks reaksiyonlarının gerçekleştiği potansiyellerden çok daha pozitif potansiyellerde meydana gelir. Öte yandan 1-hidroksi-fenazin, metilen mavisi, nötral kırmızı gibi azinler söz konusu olduğunda monomerin tersinir redoks reaksiyonları daha negatif potansiyellerde meydana gelir ve bu redoks aktivitesi polimer yapısının içinde iken muhafaza edilir. Diğer bir deyişle, daha yüksek potansiyellerde gerçekleşen polimerizasyon monomerin redoks davranışını etkilemez. Örnek olarak metilen mavisinin, biyolojik moleküllerin (hemoglobin) oksidasyonuna karşı katalitik aktivitesi polimer halinde dahi korunur.

Elektrokimyasal olarak polimer filminin gelişiminin kinetiğinin anlaşılması en önemli konu olma özelliğindedir. Yukarıda sayılan faktörlerin tamamı bu olay içinde etkilidir, ancak elektrot materyal ve elektrot yüzeyinin özellikleri daha etkili olmaktadır. Örneğin platin üzerinde anilinin oksidasyonu otokatalitik bir prosestir. Spesifik etkileşmeler, çekirdekleşmenin ve film gelişiminin hangi doğrultularda, hangi boyutlarda (fiziksel gelişiminin) gerçekleşeceğini belirler. Polimerizasyonun genellikle iki yada daha çok aşamadan meydana geldiği bilinmektedir. PANI için ilk olarak potansiyelden bağımsız çekirdeklenme ve iki boyutlu PANI odacıklarının gelişmesi ile elektrot yüzeyinde yaklaşık 200 nm kalınlığında sıkı bir katman oluştuğu ortaya çıkarılmıştır. İleri aşamada ise polimerin açık yapısına neden olan sürekli bir dallanma ile zincir tek boyutlu bir gelişim meydana gelir. Metal yüzeyinden polimer/çözeltisi ara yüzeyine doğru gidildikçe polimer katmanın

yoğunluğu azalır, diğer deyişle film kalınlığı arttıkça yoğunluğu düşer. Çünkü dallanmış yapı ile üçüncü boyut gelişirken (kalınlık artarken ) gözenekler meydana gelir. Oluşan filmin morfolojisi (sıkılığı, şişmesi, kabarması) çözeltinin bileşimi ile çözeltide bulunan iyonların türü ve çözücü moleküllerinin plastikleştirici etkisi ile doğrudan ilintilidir. 1 mol anilin polimerizasyonu için yaklaşık 2 mol elektron harcanması gereklidir ve film oluşum hızı anilin konsantrasyonuna göre 1. derecedendir (Inzelt, 2000). Elektropolimerizasyonun otokatalitik özelliği bulunduğundan 2-10 çevrim sonrasında döngünün üst pozitif potansiyel sınırını aşağı çekmek suretiyle yükseltgenmiş PANI (pernigranilin form)'in hidrolizi sonucunda polimerin bozunması önlenebilir. Bozunma prosesi benzer şekilde tüm polimerler için düşünülebilir, ancak elektrokimyasal olarak kontrol edilebilir ve önlenebilir. Eğer koşullar dikkatlice optimize edilmezse genellikle, iletken ve elektrokimyasal aktifliğe sahip bir kısım ve aktif olmayan ve iletken olmayan bir kısım içeren karma bir materyal elde edilir. Genellikle galvanostatik olarak sentezlendiği bilinen PPy' nin sentezi sırasında akım yoğunluğunun çok önemli bir parametre olduğu bilinmekle beraber, düşük akım yoğunluklarında iki boyutlu mikroskobik yapılar meydana gelir. Polimerin yapısı iletkenliğine etki eder, iki boyutlu yapının iletkenliği daha yüksek olup sıcaklık değişimden 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 bir tünelleme engel gibi davranan kısa tek boyutlu zincir kısımları ile birbirlerine bağlantılıdır.

Elinizde polimer kaplı bir elektrot sistemi varsa elektrotun yüzeyi çevresinde aşağı yukarı düzgün bir katı yapısı sergilenir, ancak genellikle polimer tabakası amorf bir materyal olarak düşünülür. Öte yandan kristalik yapıda polimerlere ilişkin ender birkaç yayın mevcuttur. Örnek olarak poli(p-fenilen) filmi benzenin konsantre sülfürik asit içerisindeki emülsiyonundan elektrooksidasyonu ile elde edildiğinde oldukça yüksek kristalik yapıya sahip polimer filmi elde edilir.

Politiyofen ve poliditiyofen filmlerinin polimerizasyonu içinde denel koşulları önemlidir. Oksidasyon için yüksek potansiyellerin gerekli olması bir çok metal substratın kullanımına izin vermez. Dallanmış tiyofen ve tiyofen oligomerlerin

elektrokimyasal oksidasyonu daha düşük potansiyellerde gerçekleştirilebilir ve iletken polimerler elde edilebilmektedir. Bu yüzden tiyofenin ya türevleri kullanılır ya da metalin üzeri ince bir polipirol film ile kaplandıktan sonra politiyofen ile kaplanır (örneğin; Ti, Au). Diğer ilginç polimerler, örneğin, poli(tihonaftalin-indol), poliazulen, poli(o-fenildiamin), poli(5-karboksi-indol) kopolimerleri ya da kompozitleri şeklinde sentezlenebilir. Bir iğne şeklinden bir çembere kadar değişik elektrot konfigurasyonları kullanılarak çok özel yapılarda polimer filmler elde etmek mümkündür.

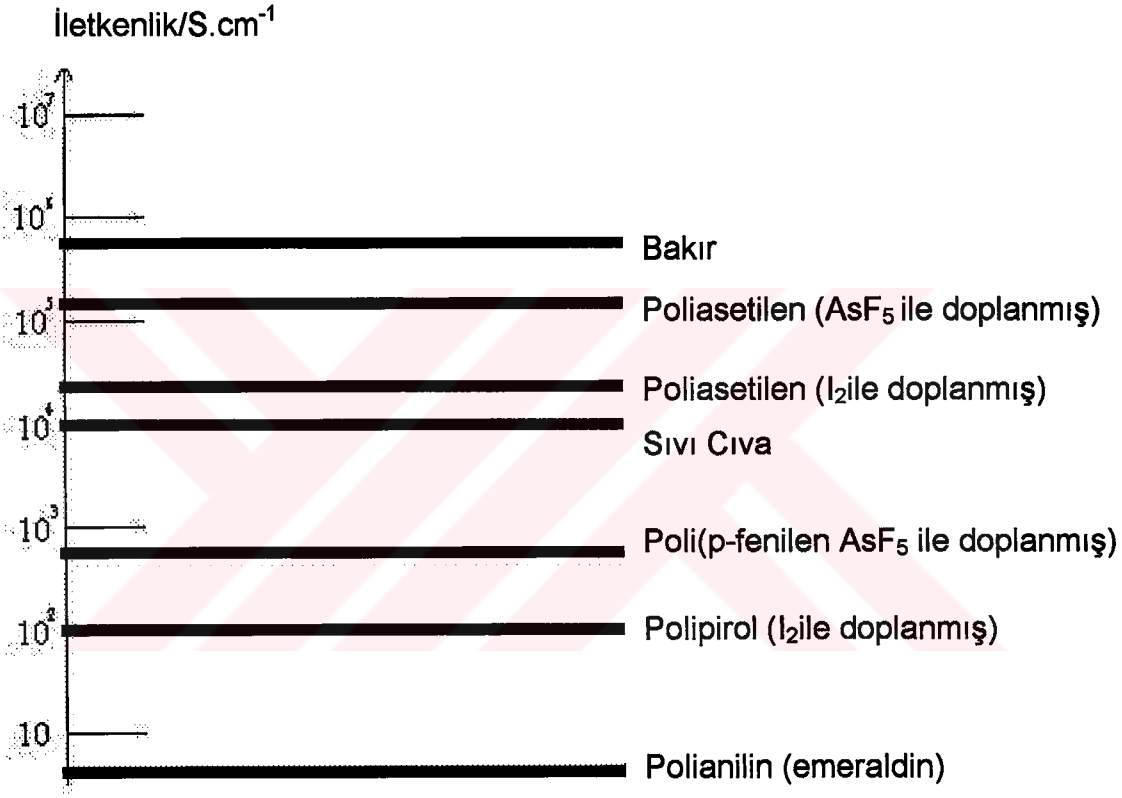
### 1.2.3.2. Kinetik Davranış ve Termodinamik Gözlemler

Elektron ileten polimerler elektrokimyasal (ya da kimyasal) yükseltgenme ve indirgenme ile kolaylıkla yalıtkan hali ile iletken hali arasındaki formlardan birisine getirilebilir. Polimer ile etkileşim halinde bulunan sıvı ortamın bileşimi, örneğin; $H^+$ iyon aktivitesinin değişmesi yada $NH_3$, $NO_x$ (x:1,2 gibi tamsayılar) konsantrasyonu gaz fazındaki değişimi benzer etkiyi yaparak polimerin iletkenliğini değiştirebilir. Bu özellik elektron ileten materyaller arasında bir tek polimerlere mahsustur. Polimerlerin oksidasyon basamağı değiştirildiğinde yalnızca iletkenliği değil aynı zamanda renk gibi başka özellikleri de değişir. Rengin yükseltgenme basamağına bağlı değişmesi bir çok pratik uygulamada yararlanılabilecek bir özelliktir. Bu değişimin hangi durumda ( redoks prosesinin mekanizması, doğasının açıklanması) gerçekleştiği hemen her durumda en önemli konudur.

#### 1.2.3.2.(1) Yükleme Prosesi

Konjuge polimerler pozitif ya da negatif olarak yüklenebilmelerine rağmen yapılan çalışmalar daha çok p-doping durumunun gerçekleştiğini göstermiştir. Yükleme (şarj) işlemi uygun bir elektrolit ortamında elektrokimyasal ya da kimyasal yolla gerçekleştirilebilir. Bir takım kimyasal işlemlerle elektron fazlası bulunan katkıların polimer matrikse dahil edilmesi ile n-doping olayı gerçekleştirilmiş olur ve sonuçta polimer negatif yüklenmiş olur.

Bir izolatör ya da yarı iletken olarak adlandırılabilecek kadar düşük iletkenliğe sahip olan bir polimerin iletkenliği 10-12 katına kadar arttırılabilmektedir **(Inzelt,2000)**. Bazı durumlarda bir yalıtkan polimerin iletkenliğini 1-$10^3$ $S.cm^{-1}$ aralığına kadar arttırılması mümkün olmaktadır. Bu aralıkta bir iletkenlik değeri metallerle kıyaslanabilecek değerdedir. Aşağıdaki şemada bazı metallerle farklı işlemler uygulanmış polimerlerin iletkenlikleri kıyaslanmıştır.




**Şekil 1.2.** Bazı metallerin ve iletken polimerlerin iletkenliklerinin sıra ile gösterimi.

Polimer matriksin yüklenmesi sırasında başlangıçta katılan yüklerin hareketliliği oldukça düşük olduğundan iletkenliğin artışı yavaş seyreder. Matriksin yükü arttıkça hareketlilik artar ve iletkenlik daha hızla artmaya başlar. Bu durum genellikle kompleks elektron-elektron etkileşimleri ile açıklanmaya çalışılırken, polimerin yükü yeterince fazla iken, sıcaklık ile iletkenlik arasındaki beklenenin aksine metallerdeki gibi değildir. Kuantum kimyasal beklentilerle uyumlu olarak elektron spin resonans (ESR) ölçümleri de polimer film içerisinde eşleşmemiş

spinlerin bulunduğunu göstermiştir. Öte yandan bu spinlerin konsantrasyonu iletkenliğin başlamasından hemen önce bir maksimum değere ulaşır ve ardından düşer, yok olur.

### 1.2.3.2.(2) Karakter Tanımı

Yük transfer hızının ve yükleme-boşalma (şarj-deşaj) prosesinin elektrokimyasal aktif polimer filmlerinde belirlenmesi amacıyla kullanılan teknikler arasında EIS (elektrokimyasal Impedans Spektroskopisi) en güvenilir ve uygulaması kolay olan teknik olarak bilinir. Öte yandan siklik voltametri ve EQCM(elektrochemical quartz crystal microbalance) teknikleri de kullanılmaktadır.

### 1.2.3.3. Polimer Film Elektrotlarda Gerçekleştirilen Reaksiyonlar

İlk önceleri polimer filmle kaplı elektrotlarda, eğer polimer yalıtkan halinde ise, polimer/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların bu polimerler tarafından inhibe edilecekleri düşünülürdü ve bu tip kinetik veriler polimerlerin iletkenliği hakkında bir ipucu olduğu düşünülürdü. Bu görüşle uyumlu olarak, polimerin yalıtkanlık potansiyel aralığında bir redoks potansiyeline sahip olan maddelerin oksidasyonu genellikle film iletkenliğinin başladığı aralığa koyarken indirgenme reaksiyonu durdurulur. Örnek olarak $Fe^{+2}$/ $Fe^{+3}$ reaksiyonu birkaç polimerde, ne negatif (yalıtkan film) ne de aşırı pozitif (aşırı yükseltgenme) potansiyellerde gerçekleşmezken birinde ötekine geçiş aralığında gerçekleşir. Polar olmayan ve de küçük gaz molekülleri ($H_2$, $O_2$) için yalıtkan bir polimer filmin elektrot yüzeyinde birikmesi daha büyük bir aşırı gerilime neden olur. Reaksiyon kinetiği metal substratın doğası ile doğrudan ilişkili olduğundan, bu aşırı gerilim reaksiyonunun metal/polimer ara yüzeyinde ya da polimerin gözenekli yapısı sebebiyle doğrudan çıplak yüzeyde mi gerçekleştiği konusunda bir ipucu olarak alınabilir.

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 bromum prolidonpropiyofen (PPP) üzerinde indirgenmeleri. Öte yandan, bazı diğer reaksiyonların hızları ise film iletken formda dahi olsa azalmaktadır. Örneğin, politiofen üzerinde ferrosinin oksidasyonu gibi.

Yukarıda sözü edilen polimer iletkenliği ve reaksiyon kinetiği üzerine etkisi arasındaki basit ilişki her zaman geçerli değildir. Politiofen üzerinde $I_2$ indirgenmesi bu polimerin yalıtkan olduğu potansiyel aralığında meydana gelir.Yine oksijenin ve naftokinon-sülfonatın PANI üzerinde indirgenmesi PANI'nin iletken olduğu potansiyel aralığında başlar, ancak daha negatif potansiyelde devam eder. Bu gözlemler, polimer matrikste bu reaktifler tarafından pozitif yüklü elektronik yapıların meydana geldiği görüşüne yol açmıştır.

Bu kinetik verilerin irdelenmesinde çoğunlukla tepkimelerin film/çözelti ara yüzeyinde gerçekleştiği varsayılır. Kalitatif bir yaklaşımla yüksek elektriksel iletkenliğe sahip filmler metal bir elektrot gibi düşünülürler ve böyle bir elektrot için ölçülen potansiyel, diğer deyişle potansiyel değişimin tamamı film/çözelti ara yüzeyinde olduğuna atfedilir. Bu görüşe karşı bir görüş olarak, bir polimer filmin yüklenmesi prosesin termodinamik analizinde hem polimerin metal ile yaptığı elektron alışverişi (metal/polimer ara yüzeyi) hem de çözelti ile yaptığı iyon alışverişi (polimer /çözelti ara yüzeyi) dikkate alınır, her iki yüzeyde polarize edilebilir özelliktedir. Bu durumda tepkime sabitleri için türetilen bağıntıların daha karmaşık bir formda olması beklenir ve yüksek yükleme düzeylerinde modifiye edilmiş bir Tafel eşitliğinden yararlanılması öngörülürken daha düşük potansiyellerde ise inorganik yarı iletkenlere benzer bir yapı şeklinde ele alınmaları öngörülmektedir.

Mevcut deneysel çalışmalar ve bilgiler bu hipotezlerin birisinin doğruluğuna kesinlik getirmiş değildir ve yükleme prosesi için tatminkar bir açıklama hala mevcut değildir. Bazı durumlarda reaktiflerin film/çözelti ara yüzeyinden 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 (makro gözenekli yapılar) ya da dışında mı gerçekleştiğinin ayırt edilmesi zorunludur.

Bu alanda gözde olan diğer bir konu da geçiş metalleri ile modifiye edilen iletken polimerlerdir. Böylelikle katalitik merkezler meydana getirilmiş olur, bu merkezler polimer matrikse birkaç teknikle dahil edilebilirler;

- ❖ Elektrosentezden önce çözeltiye bir tuzu halinde eklenebilir.
- ❖ Film içerisinde ya da üzerinde kimyasal ya da elektrokimyasal olarak, sentezden sonra oluşturulabilirler.
- ❖ Sentezden önce monomere kimyasal olarak bağlanabilirler.
- ❖ Doğrudan konjuge zincire katılabilirler.

İletken polimerlerde bulunan katalitik merkezler sayısız reaksiyonu, hidrojenin yükseltgenmesi, çeşitli organik moleküllerin yükseltgenmesi, oksijen ve karbondioksitin indirgenmesi, organik maddelerin elektrohidrojenasyonu gibi sayısız tepkimeyi katalizleyebilir. Böyle fonksiyel polimer filmlerin diğer bir uygulaması da kimyasal sensörler olarak kullanılmalarıdır.

### 1.2.3.4. İletken Polimerlerin Uygulamaları

#### 1.2.3.4.(1). İletken Polimerlerin Materyal Olarak Kullanılmaları

İlk bakışta, doğal iletken polimerler (ICPs) özünde iletken polimerlerin en ilginç özelliği metaller kadar iyi iletkenliğe sahip olmaları ve beraberlerinde korozyon diye bir sorun getirmemeleridir. Bu özellik kuru hali için önemlidir. İkinci özellik ise ICPs sıvı fazdan hatta kompleks topograflardan bile sentezlenebilmesidir.

**Çizelge 1.3.** Oksidasyon Basamağı ile Polimer Özelliklerinin Değişimi

| Oksidasyon basamağı | İndirgenmiş hal | Yükseltgenmiş hal |
|---|---|---|
| Stokiyometri | Anyon içermez (katyon içerebilir) | Anyon içerir (katyon içermez) |
| İçerdiği çözücü miktarı | Düşük | |
| Hacim | Oksidasyon ile artar | |
| Renk | Şeffaf ya da parlak | Koyu |
| Elektronik iletkenlik | Yarı iletken | Metalik |
| İyonik iletkenlik | Düşük | Yüksek |
| Molekül difüzyonu | Polimerin yapısına bağlı değişir | |
| Yüzey gerilimi | Hidrofobik | Hidrofilik |

Tersinir küçük bir etki ile, örneğin yapıya bir iyonun dahil edilmesi gibi, ICPs (iletken polimer) özelliklerinde önemli değişikliklere yol açabilmektedir. Katılan iyonun boyutları değiştirilerek, hazırlama tekniği değiştirilerek redoks özellikleri değiştirilebilir.

### 1.2.3.4.(2). İnce Tabaka Oluşturma ve İletken Materyallerin Mikro yapılandırılmaları

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

### 1.2.3.4.(3). Enerji Teknolojisi

İletken polimerlerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hali arasındaki oksidasyon basamaklarına kolaylıkla getirilebilmesi ve bu işlemin tersinir olması şarj edilebilir bataryalarla ilgili spekülasyonların artmasına neden olmuştur. İletken polimerlerin kullanıldığı ilk prototipler Li/polypyrrole ya da Li/polyaniline (Varta-BASF) şeklinde idi. Asıl gelişme ise lityum bataryalar için yeni bir katot materyali arayışı üzerine odaklanmıştır. Sübstütiye politiofenler ve poly(1,2-di(2-thienyl) ethylene) bu konuda iyi sonuçlar vermişlerdir.Yine bu alanda uygulamalarda hala aşılamamış olan sorunlar tekrar doldurulabilirlik sayısının inorganik sistemlere göre daha düşük olması ve deşarj hızının yüksek olması.

Bir diğer uygulama alanı ise yüksek deşarj hızlarına olanak sağlayan, mükemmel iyonik iletkenliklerinden yararlanılmasıdır. Süper kapasitörlerde elektrot materyali olarak kullanılmaları buna güzel bir örnektir. Süper kapasitörde aranan özellikler yüksek şarj/deşarj hızı ve yüksek kapasitans değerine sahip olmasıdır.

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 fotovoltaik hücrelerde oldukça iyi sayılabilecek bir verimle çalıştıklar bilinmektedir.

### 1.2.3.4.(4). Elektroluminisans ve Elektrokromik Cihazlar

Günümüzde elektrokromik cihazlar büyük oranda dışarıdan yapılan bir etkiye cevap verme süresi yeteri kadar hızlı (100ms) ve şarj/deşarj çevrimi $10^5$ kez ve daha üzeri olanlar ICPs'lerle yapılmaktadır. Smart windowlar ITO/PEDT-PSS/ITO sandviç yapısının camlar arasına doldurulması ile geliştirilmiştir. Organik luminisans cihazlar (LED's) muhtemelen yakın gelecekte sıvı kristal displaylerin ve katodik tüplerin yerini alacaktır. Özellikle dev ekran teknolojilerinde ince bir ITO elektrot camın üzerinde ya da şeffaf bir polimerik yapı üzerinde anot görevi görürken Al, Ca, Mg gibi metaller katot olarak kullanılırlar. Elektrik alanı uygulandığında polimer

üzerinde $e^-/h^+$ (elektron/holes) meydana gelir ve bu oluşumlar foton emisyonuna neden olur.

### 1.2.3.4.(5). Membran ve İyon Değişimi Olarak Kullanımı

İletken polimerler gözenekli yapıda olduklarından membran olarak düşünülebilirler ve gaz veya sıvıların ayrılmasında kullanılabilirler. Kimyasal olarak hazırlanan PANI filmleri gazlar için membran görevi görürler. Genellikle daha büyük gaz molekülleri daha az geçerler. Öte yandan su ve organikler için geçirgenliğin oksidasyon basamağı ile değiştiği bilinmektedir.

### 1.2.3.4.(6). Korozyonu Önlemeye Yönelik

İletken polimerler korozyonu önlemeye yönelik koruyucu tabakalar olarak metalik yüzeyleri kaplamada kullanılabilirler. PANI, PPy, PT ve bunların türevleri bu amaçla kullanılırlar. En çok kullanılan malzeme olduğundan yumuşak çelik üzerine kaplamalar en çok çalışılmış olsa da, diş hekimliği materyalleri için de denemeler tartışılmıştır. İletken uygulaması doğrudan aktif materyalin yüzeyde elektro sentezi şeklinde ya da bu polimerlerin çözeltilerinden çözücüyü uçurmak suretiyle yapılmaktadır. Korozyonun önlenmesinin mekanizması ve etkinliği henüz yeterince açık değildir. Demirin yüzeyinde anodik bir koruma sağladığı düşünülmektedir. Gerçekleşen redoks prosesleri sırasında daha kalın demir oksit tabakaları oluştuğu ve çözünmeye ve indirgenmeye karşı karalı hale geldiği düşünülmektedir. Aynı zamanda bir bariyer etkisi ile aktif yüzey alanını küçülterek bir inhibisyon sağladığı da düşünülmektedir.

### 1.2.3.4.(7). Sensorlar

İletken polimerler sensor teknolojilerinde seçiciliği arttırmak için elektrot modifikasyonu, girişimleri azaltmak ve sensor molekülleri için destek matriks olarak kullanılmaktadırlar. İletken polimerlerin kullanıldıkları sensorlar bir çok farklı madde için mevcuttur. $SO_2$ ve $NO_2$ , glikoz , üre, hemoglobin , Xanthin.

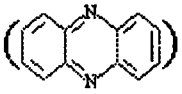
### 1.2.3.4.(8). Yapay Kaslar

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

## 1.2.4. Polianilin

### 1.2.4.1. Polianilinin tarihçesi

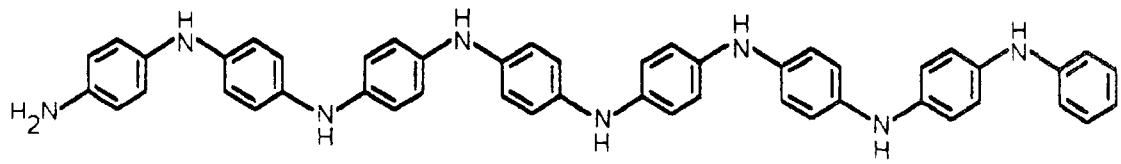
**Syed ve Dinesan (1991)**'ın bildirdiğine göre, polianilin (PANI), ilk olarak 1835 yılında anilinin yükseltgenmesiyle elde edilmiş ve bu şekilde elde edilen her ürün için *"anilin siyahı"* terimi kullanılmıştır. Bir kaç yıl sonra **Fritzche (1840)**, aromatik aminin kimyasal olarak yükseltgenmesiyle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

Fenazin  tipi bir yapı önermiştir.

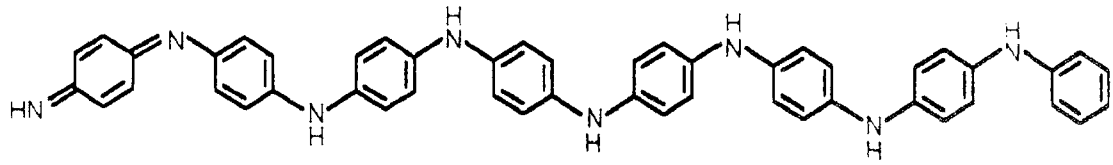
**Porter ve ark. (1991)**'nın bildirdiğine göre, PANI'nin yapısı için aşağıdaki genelleme yapılmıştır.

$$\left\{\left[-\left(C_6H_4\right)-NH-\left(C_6H_4\right)-NH\right]_{1-y}\left[-\left(C_6H_4\right)-N=\left(C_6H_4\right)=N-\right]_y\right\}_n \qquad (1\text{-}9)$$

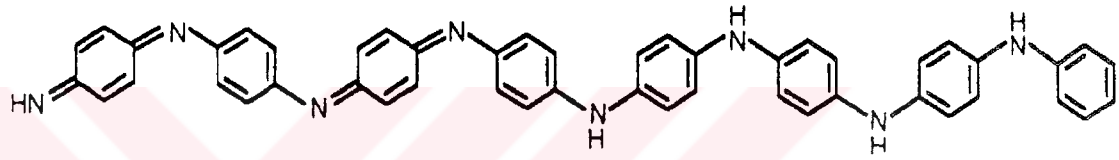
Yukarıdaki genel formülde $y=0$ için ***leucomeraldin***, $y=0.25$ için ***protoemeraldin***, $y=0.5$ için ***emeraldin***, $y=0.75$ için ***nigranilin*** ve $y=1$ için ***pernigranilin*** yapıları oluşmaktadır. n ise polimerleşme derecesini göstermektedir. **Syed ve Dinesan (1991)**'ın bildirdiğine göre, **Green ve ark. (1913)** anilinin kimyasal yükseltgenmesiyle elde edilen ürün için para- (*p*-) konumundaki kinon-imin modelinin doğrusal oktamerik yapısını önermişlerdir. Oktamerin temel yapısı, dört farklı yükseltgenme hali gösteren, leucoemeraldin yapısıdır. Ara yükseltgen haller, protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir (*Şekil 1.3*). 1935 yılında, **Yausui** bir karbon elektrot üzerinde, anilinin anodik yükseltgenmesiyle ilgili bir tepkime düzeneği önermiştir **(Syed ve Dinesan, 1991)**.



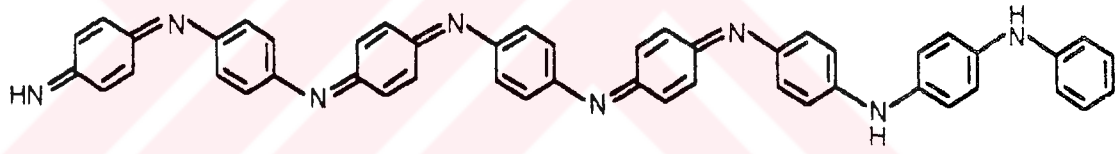
Leucoemeraldin



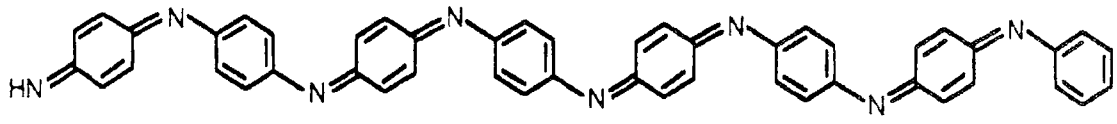
Protoemeraldin



Emeraldin



Nigranilin



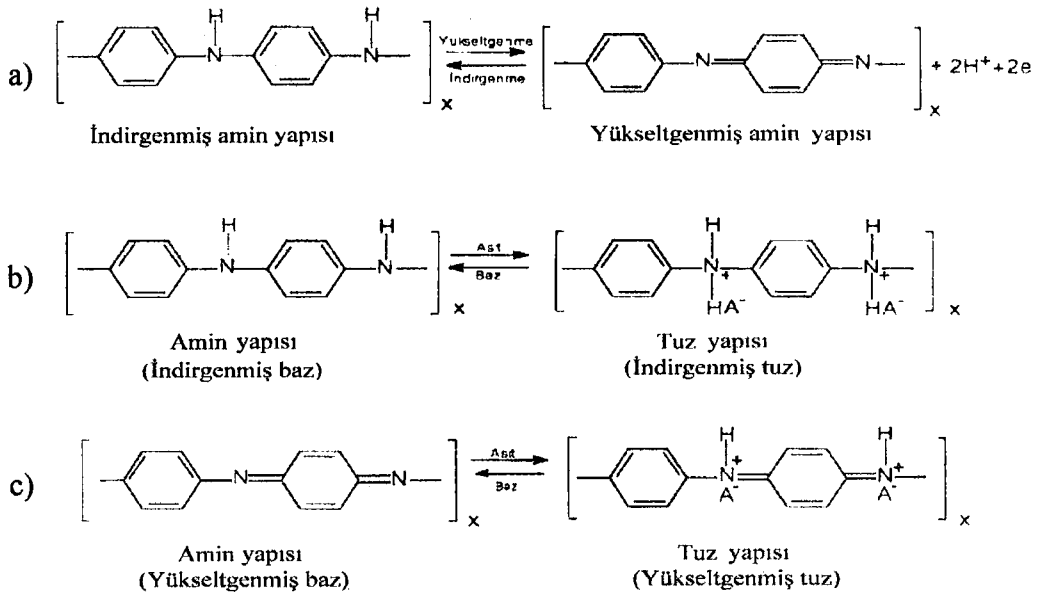
Pernigranilin

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

### 1.2.4.2. Polianilinin Yapısı ve Adlandırılması

PANI'nin bulunmasından sonraki yıllarda yapılan araştırmalar, "polianilin siyahı" olarak yapılan adlandırmanın yetersiz olduğunu ortaya koymuştur. Bu nedenle, o zamandan bu yana olan çalışmalarda, eski görüşlere dayanan adlandırmalar değiştirilmiş, polianilin için yeni bir yapı formüllendirilmiştir. *Bölüm 1.2.4.1*'de de ifade edildiği gibi, **Syed ve Dinesan (1991)**'ın bildirdiğine göre, **Green ve Woodhead (1910)**, PANI için çeşitli adlar vermişler, polimerin yapısını yeterince bilmediklerinden, PANI'nin oktamerlerden oluştuğuna inanmışlardı.

PANI, deneysel koşullara bağlı olarak istenilen molekül ağırlığında elde edilebilir. Polianilin başlıca iki temel birim içerir: Birincisi, tekrarlanan birimi iki benzenoid halka içeren tamamen ***indirgenmiş yapı*** (*Şekil 1.4b*) ve ikincisi, tekrarlanan birimi bir benzenoid halka ve bir kinonoid halka içeren tamamen ***yükseltgenmiş yapı***dır (Şekil 1.4c). *Şekil 1.4a*'da gösterildiği gibi tamamen indirgenmiş yapının, tamamen yükseltgenmiş yapıya dönüşmesi için proton ve elektron kaybı gerekir. Her iki yapıda da, tekrarlanan birimdeki azot atomlarının ikisinden biri ya da ikisi, polimer çözeltisinin pH'sına bağlı olarak protonlanabilir. **Huang ve ark. (1986)** baz yapısını ***amin***, protonlanmış yapıyı ise ***tuz*** olarak adlandırmışlardır (*Şekil 1.4 b* ve *1.4 c*).




**Şekil 1.4.** Polianilinin kimyasal yapıları **(Green ve ark., 1913)**

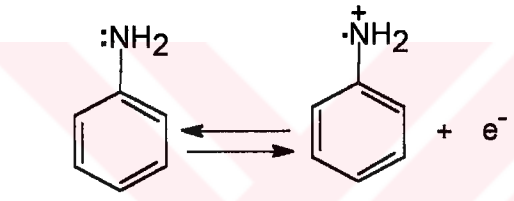
PANI'nin adlandırılmasında, eski adlandırmalar temel olarak alınmış, sadece önceki adlandırmanın önüne "poli" öneki getirilmiştir. Örneğin eski "emeraldin" terimi yerine şimdi "poliemeraldin" terimi kullanılmaktadır. Bununla beraber *Şekil 1.3*'de gösterilen ve birbirine dönüşebilen ***oktamerik yapı*** (en küçük tekrarlanan birim sayısı sekiz olan yapı), **Green ve ark. (1910)**'nın önerdiği yapıyla tamamen uyum içindedir **(Syed ve Dinesan,1991)**.

### 1.2.4.3. Polianilinin Sentezi

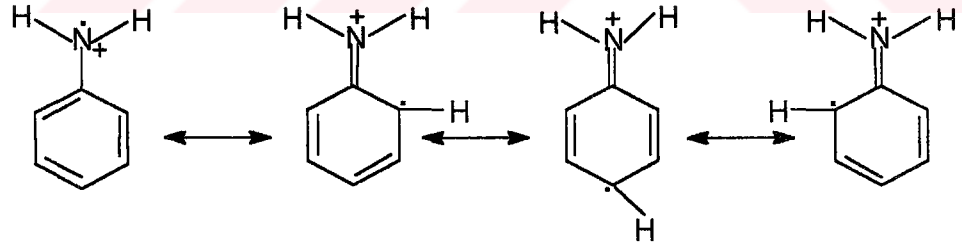
#### 1.2.4.3.(1) Kimyasal Sentez

Polianilin, başta amonyum persülfat $[(NH_4)_2S_2O_8)]$ olmak üzere potasyum dikromat $(K_2Cr_2O_7)$, seryum sülfat $[Ce(SO_4)_2]$, sodyum vanadat $(NaVO_3)$, potasyum ferrisiyanür $\{K_3[Fe(CN)_6]\}$, potasyum iyodat $(KIO_3)$ ve hidrojen peroksit $(H_2O_2)$ gibi yükseltgenlerin seyreltik asidik çözeltisi [bu asit çözeltisi hidroklorik asit (HCl), sülfürik asit $(H_2SO_4)$, nitrik asit $(HNO_3)$, perklorik asit $(HClO_4)$, gibi] ile anilinin seyreltik asidik çözeltisinin tepkimeye sokulmasıyla hazırlanır. Bu yöntemle anilin

monomeri, konjüge çift bağ içeren polianiline kondensasyon yoluyla dönüşür. **Syed ve Dinesan (1988)**, bu yöntemin dezavantajının, ortamın yüksek iyonik şiddeti ile yükseltgen maddenin aşırısının deney sonuçlarını olumsuz yönde etkilemesidir. **(Syed ve Dinesan, 1991)**. Sübstitüye anilinlerin sterik ve zayıf indüktif etkilerinden dolayı, o- ve m- sübstitüye anilinler, p- pozisyonundan kolaylıkla polimerleştirilebilirler. Şekil 1.5'te her ne kadar p- ve o- pozisyonunda radikal görünmesine rağmen, p-pozisyonunun daha kararlı olması nedeniyle, genellikle p-pozisyonundan polimerleşme olur. Yükseltgenme yoluyla polianilin elde edilirken; çözelti aşama aşama renklenir ve siyah bir çökelek elde edilir. Çözeltinin renklenmesi belki de çözünür oligomerlerden dolayıdır. Renklenmenin şiddeti, yükseltgenin derişimi ve ortamın yapısına bağlıdır.




Anilin radikal katyonunun oluşumu




Anilin radikal katyonunun rezonans yapıları

**Şekil 1.5.** Anilinin radikal katyonunun oluşumu ve anilinin radikal katyonunun rezonans yapıları **(Mohilner ve ark. 1962)**.

### 1.2.4.3.(2) Elektrokimyasal Sentezi

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

Anilinin EKP'unda genellikle kullanılan elektrokimyasal yöntemler :

1) Sabit akım

2) Sabit voltaj

3) Voltaj taramalı devir oranlı veya daldırma yöntemleridir.

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

Anilinin anodik yükseltgenmesi, genellikle inert bir elektrot üzerinde gerçekleşir. En çok kullanılan anot platin ya da iletken camdır. Bunun yanında; Fe , Cu ve Au **(Paul ve ark. 1985)** gibi çeşitli metaller de kullanılmaktadır. Grafit, camsı karbon, paslanmaz çelik ve n- tipi silikon kullanılmıştır **(Noufi ve ark. 1982)**. Al gibi

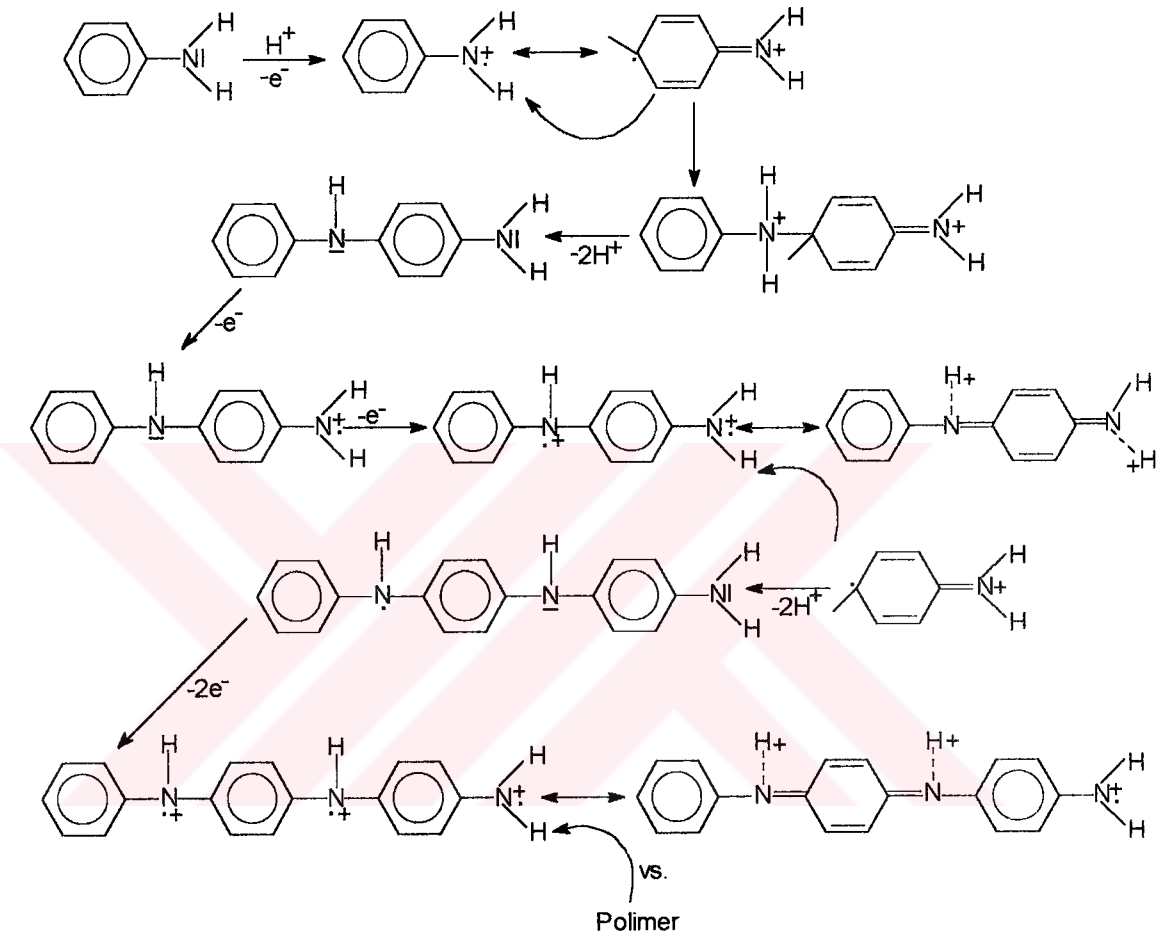
metaller, anilin monomerinden çok daha kolay yükseltgendikleri için açıkçası bunların kullanılması tercih edilmez. Yakın geçmişe kadar, polianilinin $CH_3CN$ gibi aprotik olan bir çözücüden çöktürülebileceği ve elektroaktif polianilinin yalnız sulu asidik çözeltilerden elde edilebileceğine inanılırdı. Bununla beraber, elektroaktif polianilinin, lityum perklorat ($LiClO_4$) elektroliti ve bir organik asit olan trifloroasetik asiti ($CF_3COOH$) içeren ve aprotik çözgen olan propilen karbonat çözeltisinden de sentezlenebileceği gösterildi **(Osaka ve Naoi, 1988)**.

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

### 1.2.4.4. Polianilinin Oluşum Mekanizması

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

mekanizmalardaki ortak nokta, anilinin yükseltgenmesinin ilk adım olduğu, yani radikal katyon oluşumudur. Bu radikal Şekil 1.6'da görüldüğü gibi, üç farklı rezonans formu verir.




**Şekil 1.6.** İletken polianilinin oluşum mekanizması **(Genies ve ark. 1985)**.

**Syed ve Dinesan (1991)**'ın bildirdiğine göre **Bretienbach ve Heckner (1971)**, tarafından asidik ve bazik ortamda anilinin anodik yükseltgenmesi için iki mekanizma rapor edilmiştir. **Syed ve Dinesan (1991)**'ın bildirdiğine göre **Mohilner ve ark. (1962)**, asidik ortamda önerilen mekanizmanın, başlangıçtaki yük transfer adımı için kinetik parametrelerin ölçülmesine ve anot üzerinde oluşan çökeleğin infrared çalışmalarındaki özelliklerin direkt olarak karşılaştırılmasına dayandığını açıklamışlardır. Elde ettikleri deneysel bulgular ışığında, anilinin elektrokimyasal

yükseltgenmesinde p-aminodifenilaminin bir ara ürün olarak oluşmasını önermişlerdir. Onlar, p-aminodifenilaminin elektrokimyasal yükseltgenmesinin anilinden daha kolay olduğunu göstermişlerdir. Asetonitril-piridin gibi bazik bir ortamda anilinin polimerizasyon mekanizması, daha önce asidik ortamda önerilen mekanizmaya oldukça benzemektedir. Genelde polianilinin oluşumu için ve uzlaşmaya varılan mekanizma Şekil 1.6'da verilmektedir.

### 1.2.4.5. Polianilinin Kullanım Alanları

#### 1.2.4.5.(1). Şarj Olabilen Pillerde

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

#### 1.2.4.5.(2). Elektrokromik Cihazlarda

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

**Kobayashi ve ark. (1984),** ilk kez polianilin filmlerinin elektrokromik reaksiyon mekanizmalarını ve bunların sıvı elektrolitlerle birlikte pratik olarak elektrokromik display cihazlara uygulanmasını rapor etmişlerdir. Doygun kalomel elektroda karşı –0,2 V ile +0,6 V potansiyel bölgesinde 1 M HCl içerisindeki polianilin filmlerinin rengi, indirgendiğinde açık sarıdan yükseltgendiğinde yeşile

kadar tersinir olarak değişebilir. İlginç bir çalışmada, elektrokromik yükseltgenmiş polianilin filmi saf suyla temas ettiğinde, indirgenmiş hale göre daha hidrofilik olmakta olduğu bildirilmektedir. Üstelik, filmin iletkenliği direkt olarak hidrofilikliğe bağlıdır; yüzeyin hidrofilikliği ne kadar büyükse iletkenlik de o kadar artar **(Habib, 1988)**.

### 1.2.4.5.(3). Fotoelektrokimyasal Hücrelerde

**Syed ve Dinesan (1991)**'ın bildirdiğine göre **Candra ve Pandey (1982)**, güneş enerjisinin, kimyasal ya da elektrik enerjisine fotoelektrokimyasal hücreler aracılığı ile dönüştürülmesinin son yıllarda oldukça ilgi uyandırdığını açıklamışlardır. Bunun nedeni, üretiminin basit ve maliyetinin düşük olmasıdır. Bununla birlikte, ışığa karşı dar bir duyarlılık bölgesine (band gap) sahip olan yarı iletkenler sınırlı bir kullanım alanına sahiptir. Şimdiye kadar polianilin filmlerinin fotoelektrokimyasal hücrelerde iki ayrı uygulaması incelenmiştir **(Noufi ve ark. 1982)**. Birincisi; anorganik yarı iletkenlerin fotokorozyonuna karşı korunmasında ikincisi ise; polianilin filmlerinin birleşme noktalarında ışığa cevap vermesinde **(Kaneko ve Nakamura, 1985)**. Birinci halde, polianilin ile kaplanmış yarıiletken elektrot (Si, Cd, Ga, As, GaP), çıplak elektroda göre daha kararlı fotoakım sergilemektedir. İkinci halde ise, polianilinle kaplanmış bir platin elektroda ancak 500 W'lık görünür bir ışık (beyaz ışık) uygulandığında fotoakım meydana gelmektedir **(Kaneko ve Nakamura, 1985)**.

### 1.2.4.5.(4). Elektronik Cihazlarda

Sentez esnasında potansiyeldeki farklılıklar polianilinin elektronik iletkenliğinde büyük bir değişikliğin olmasına, polianiline dayalı elektronik cihazların gelişmesi için bir temel oluşturmuştur. Pratikte, polianilin ile kaplanmış bir mikroelektrot, diod ve transistördeki gibi davranışlar göstermektedir **(Paul ve ark. 1985)**. Bu transistöre benzeyen polimere dayalı cihaz, polimerin indirgenmesi ya da yükseltgenmesi ile oluşan bir kimyasal ya da elektriksel bir sinyal ile açılıp

kapanabilir. Örneğin; $Fe(CN)_6^{3-}$ ve $Ru(NH_3)_6^{3+}$ gibi redoks maddeleri, polianiline dayalı bir transistörün açılıp kapatılmasında kullanılabilir **(Paul ve ark. 1985)**.

### 1.2.4.5.(5). Katalizör

Polianilin ve modifiye edilmiş polianilin, üstün katalitik aktivite göstermektedir. Formik asitin yükseltgenmesinde, platinlenmiş platin elektrot yüzeyinin polianilin ile kaplanarak elektrot olarak kullanıldığında **(Gholamian ve ark. 1987)**, ikincisinin düşük potansiyelde formik asidi daha hızlı yükseltgediği bulunmuştur. Bu davranış, modifiye polianilinin bir yakıt hücre elektrotu olarak değerlendirilmesi için temel oluşturmaktadır **(Gholamian ve ark. 1987)**. Modifiye polianilin filmleri ile oksijen ve protonların elektrolitik indirgenmesi literatürde rapor edilmiştir **(Bidan ve ark. 1988)**. İlginç bir çalışmada ise, polianilin filmi üzerine elektrokimyasal yolla platin çöktürülebileceği gösterilmiştir **(Kost ve ark. 1988)**. Bu film, metanolun yükseltgenmesinde ve hidrojen elde edilmesinde katalitik aktivite göstermiştir. Kısaca, polinilinin katalitik ve elektrokatalitik aktivitesi, polianilinin yeni teknolojik uygulamalarında ve daha ileriki araştırmalarda büyük önem taşımaktadır.

### 1.2.4.5.(6). İndikatör

Değişik pH aralıklarında ister elektrotlar üzerindeki ister polianilin çözeltilerindeki polianilin filmlerinin renk değiştirmesi **(Jiang ve Dong, 1989a; Jiang ve Dong, 1989b)**, polianilinin bir indikatör olarak kullanılmasına neden olmuştur. Yakın geçmişte; **Jiang ve Dong, 1989b)**, seryum (IV) çözeltisi ile Demir (II)'nin titrasyonunda redoks renk indikatörü olarak bir polianilin-platin elektrodu geliştirmişlerdir. 0.05-0.5 M NaOH'in $H_2SO_4$, HCl, $HClO_4$ veya $HNO_3$ ile titrasyonunda çözünür polianilinin indikatör olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir **(Syed ve Dinesan, 1990)**. Redoks indikatörü olarak polianilinin kullanımı da araştırılmaktadır.

### 1.2.4.5.(7). İyon Değişim Kromatografisinde

Polipirol ve politiyofen gibi diğer iletken polimerlerden farklı olan polianilinin biricik özelliği, polimerdeki anyonları bir asit çözeltisi ile dengelenmeye zorlamasıdır. Bu özellik, polimerin anyonik iyon değiştirici olarak kullanılmasına neden olmaktadır. **Syed ve Dinesan (1990)**, halojen iyonları karışımının polianilin üzerinde ayrılabildiğini göstermişlerdir.

Polimerler ve polimer esaslı malzemeler günlük hayatımıza ve hemen her türden teknolojiye girmiş ve kullanım alanı her geçen gün biraz daha genişlemektedir. Öte yandan potansiyel kullanım alanları içerisinde enerji üretimi ve korozyonun önlenmesi en başta gelen ikisi olup bu iki alanda sayısız çalışma mevcuttur. Korozyonun önlenmesine yönelik geçmişte kullanılan ve günümüzde halen kullanılmakta olan tekniklerin hemen hepsi ile pratikte, maliyet, yetersiz koruma, farklı sistemlere uygulanabilirliğin mümkün olmaması ya da çevre üzerine olumsuz etkilerin söz konusu olması gibi, bir çok sorunla karşılaşılmaktadır. Bu sebepler daha ekonomik ve uygulaması kolay daha uzun süreli koruma sağlayabilecek teknikler üzerinde çalışmayı zorunlu hale getirmektedir. Teknikte en çok kullanılan demir ve demir esaslı malzemelerin yüzeyinde uygun bir polimer filmi oluşturulduğunda bu malzemelerin korozyon dayanımlarının önemli ölçüde arttığı bilinmekle beraber oluşturulan polimer filmlerinin etki mekanizması halen tam olarak bilinmemektedir. Bu nedenle de mekanizmayı aydınlatmaya yönelik çalışmalar oldukça revaçtadır. Korozyonu önleme amaçlı çalışmalarda en çok kullanılan polimerler bilinen en eski polimerlerden birisi olan polianilin, polipirol ve politiyofendir. Bunlardan polipirol diğerlerine kıyasla bazı avantajlara sahiptir; pirolün demirin korozyonuna karşı inhibitör davranışı göstermesi, oluşan polipirolün iletkenliğinin yüksek olması sebebiyle yüzeyinde koruyuculuğu arttırıcı bir başka tabakanın elektrokimyasal olarak kaplanmasını mümkün kılması, daha kolay sentezlenebilir ve daha dayanıklı olması gibi. Polimerlerin sentezi sırasında yapılan en küçük bir değişikliğin polimerin iletkenliği, kararlılığı, iyonik iletkenliği, adhesive özelliği gibi önemli özelliklerinde göz ardı edilemeyecek değişimlere neden olduğu

bilinmektedir. Bu nedenle de sayısız parametrenin dikkate alınması ve incelenmesi gereklidir. Metalik bir malzeme yüzeyinde film polimer filmi oluşturulması söz konusu olduğunda substrat metalin elektrokimyasal özellikleri ve metal yüzeyine uygulanan ön işlemler doğrudan filmin koruyuculuğu üzerinde etkili olmaktadır.

Bu çalışma ile demirin bileşimi ile yüzeyde oluşturulan polianilin filminin koruyucu özelliği arasındaki ilişki aydınlatılmaya çalışılacaktır. Aynı zamanda bu bileşim değişikliği ile etkinliğin arasındaki ilişkinin irdelenmesiyle yüzeyde oluşturulan filmin demir ile nasıl bir etkileşme yaptığının belirlenmesine yardımcı olacağı düşünülmektedir. Yüzeyi polianilin ile kaplı demirin korozyon davranışlarının, bileşimindeki değişim ve kaplamanın özellikleri ile birlikte ele alınarak korumayı sağlayan mekanizmanın belirlenmesine çalışılacaktır. Polimer kaplanarak korunması tasarlanan malzemelerin uygulamalarda karşılaşabilecekleri korozif koşullarda test edilmeleri gerektiğinden, polianilin ile kaplanan farklı bileşimdeki demirler, klorürlü ve de sülfatlı sulu ortamlarda değişik pH'larda test edileceklerdir. Çünkü çalışan hemen her sistem için su ihtiyacı doğadan karşılanır ve bilindiği gibi deniz suyu önemli oranda klorür içerirken, tatlı su kaynakları dediğimiz göl ve nehirler önemli miktarda sülfat iyonu içerirler.

## 2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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

**N. M. Martyak (2003),** Anilin ve okzalik asit çözeltisinde alınan potansiyel tarama ölçümlerinden PANI film kaplanmadan önce elektrot yüzeyinin $FeC_2O_4$ tabakası şeklinde pasifleştiğini X-Ray fotoelektron spektroskopisi ile tespit etmiştir. Elektrot anilin ve okzalik asit çözeltisinde 0,00V'tan -0,50V gibi bir potansiyelde taranması durumunda çok düşük bir anodik akım yoğunluğu geçeceğinden dolayı okzalat tabakasının oluşması uzun süre gerekeceğini, -0,6V'tan daha negatif değerlere gidildiğinde ise çelik yüzeyinin tamamen pasifleşmeyeceğini belirtmiştir. X-Ray fotoelektron spektroskopisi ölçümlerinden elektrot yüzeyindeki pasif tabakanın $Fe^{+2}$ ve $Fe^{+3}$ okzalat tabakalarının karışımından oluştuğunu bulmuştur.

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

**S. Ivanov ve ark. (2003),** PANI kaplamalar amonyum persülfat [$(NH_4)_2S_2O_8$ ] varlığında anilinin oksidasyonu ile kimyasal ve 0,1M anilin + 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisinde potansiyostatik teknik ile elektrokimyasal olarak platin yüzeyine sentezlemişlerdir. Bu iki yolla elde edilen polimer filmin potansiyodinamik (siklik

tarama tekniği) davranışları, elektrokimyasal kararlılıkları ve yüzey morfolojilerini karşılaştırmışlar ve ayrıca bakırın elektrokristalizasyonunu da incelemişlerdir. Kimyasal ve elektrokimyasal olarak kaplanmış PANI filmlerin farklı yüzey morfolojisine sahip olduklarını bulmuşlardır. Ancak polimer filmlerin aynı redoks davranışı ve kararlılığı sergilediklerini tespit etmişlerdir. Farklı PANI morfolojilerinin metal yüzeyindeki kristal yapısını etkilediğini gözlemlemişlerdir.

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

**N. M. Martyak ve ark. (2002),** Çelik yüzeyinde anilinin polimerizasyonuna okzalik asidin etkilerini siklik voltametri tekniği ile incelemişlerdir. Kullanılan potansiyel tarama aralığında anilinin polimerizasyonundan daha önceki negatif potansiyellerde çelik yüzeyinin pasifleşmesi için Fe(II)-Fe(III) okzalat tabakalarının oluşması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu pasif tabakanın tarama hızına bağlı olduğunu ve bunun da sadece < 25 mV/s tarama hızında gerçekleşeceğini belirlemişlerdir. Bu yüzden çelik yüzeyinin tamamen pasifleşmemesi durumunda polianilin kaplamanın iyi olmayacağını belirtmişlerdir.

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

elektrolit çözeltisindeki anyonun büyüklüğü ve doğası ile alakalı olduğunu belirtmişlerdir.

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

**K. Rajendra ve ark. (2002),** $Fe^{+2}/Fe^{+3}$, hidrokinon/kinon ve ferrosiyanür/ferrisiyanür gibi pozitif potansiyellerde gerçekleşen redoks reaksiyonları nikel gibi platin olmayan bir metal yüzeyinde çalışılamadığından dolayı, polianilinin siklik voltametri ve amperometri teknikleri ile kaplanmış nikel yüzeyinde gerçekleştirmişlerdir. PANI kaplı nikel yüzeyinde meydana gelen $Fe^{+2}/Fe^{+3}$ redoks reaksiyonunun pik akım yoğunluğu, konsantrasyon ve tarama hızının platin için elde edilenden daha büyük ve pik potansiyelinin PANI kaplı Ni elektrot için en küçük olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca Nikel yüzeyinde sentezlenmiş PANI film kalınlığının artması ile pik potansiyelinin arttığını gözlemlemişlerdir.

**D. Sazou (2001),** Anilin, o-toluidin (o-Tol), m-toluidin (m-Tol), o-anisidin (o-Anis) ve o-kloroanilinin (o-ClAn) elektrokimyasal polimerizasyonu pasifleştirilmiş yumuşak çelik yüzeyine sentezlemişlerdir. İnce polimer filmleri, okzalik asit çözeltisinde demir disk elektrot yüzeyine siklik voltametri, potansiyostatik ve galvanostatik teknikleri kullanarak sentezlemişlerdir. Bu tekniklerden siklik voltametri tekniğinin polimer film gelişimi ve elektroaktifliği açısından en uygun olduğunu tespit etmişlerdir. Kaplanan polimer filmlerin yüzey morfolojilerini incelemişler ve anilin ile anilinin türevlerini karşılaştırmışlardır. Ayrıca sülfürik asit çözeltisinde bu polimer film kaplı elektrotların korozyon dayanımını incelemişler ve korozyon dayanımının çok az kararlı ve en az iletkenliğe sahip olan o-ClAn için en düşük olduğunu bulmuşlardır.

**Ramakrish Rajagopalan ve ark., (2001),** Okzalik asit ve anilin ve pirol içeren sulu çözeltiden potansiyostatik yöntemle düşük karbonlu çelik üzerinde polianilin ve polipirol karma polimerini oluşturmuşlardır. SEM (scanning electron microscopy), RAIR (Reflection Infrared Spectroscopy), XRD (X-Ray Diffraction) ve FTIR kullanılarak yapılan yüzey incelemeleri, elektrot yüzeyinde karma polimer oluşumundan önce $FeC_2O_4$ tabakasının meydana geldiğini, film oluşum potansiyellerine gelindiğinde bu tabakanın bozunmaya başladığı ve aynı anda polimerleşme reaksiyonunun başladığını göstermişlerdir. Akım-zaman değişimlerinin kantitatif olarak incelenmesinden elektrot yüzeyinde film gelişiminin üç boyutlu olarak gerçekleştiğini saptanmıştır.

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

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

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

**Abdolreza Mirmohsenive ark., (2000),** Polianilin demir yüzeyine 1-metil-2 prilidon çözeltisinde kimyasal olarak elde edilmiştir. Polianilin kaplanmış demir

örnekleri değişik ortamlarda korozyon potansiyeli ve korozyon akımını içeren bir dizi elektrokimyasal ölçümler almışlardır. Polianilinin korozyon dayanımı polivinil klorür (PVC) ile karşılaştırılmış ve polianilinin emeraldin baz formunun en iyi koruma özelliğine sahip olduğunu bulmuşlardır.

**J.L. Camalet ve ark., (2000),** Anilini nötral ortamda platin üzerine elektrokimyasal olarak elde etmişlerdir. Nötral ortamda elde edilen polianilin filmlerin asidik ortamda elde edilen filmlerle benzer özelliklere sahip olduğu kanısına varmışlardır. PANI filmleri siklik voltametri veya galvanostatik yöntemlerle elde etmişlerdir. Filmlerin moleküler yapısının dönüşüm potansiyeline bağlı olduğunu ve 0,80 voltta filmlerin bir yapıya sahip olmadığını, 1,0 voltta ise kısa PANI zincir polimerizasyonunu Matrix-assisted UV-laser desorption ionization (MALDI-MS) tekniği ile tespit etmişlerdir. Galvanostatik metotla ise, filmlerin moleküler yapısının uygulanan akım yoğunluğuna bağlı olduğunu ve bu durumun asidik ve nötral ortamların her ikisi içinde aynı olduğunu deney sonuçlarında görmüşlerdir. Ayrıca asidik ve nötral ortamlar yumuşak çelik içinde yapılmış ve nötral ortamda metalin elektroliz esnasında asidik ortama göre daha az çözündüğü ve her iki filmin antikorozif özelliklerinin benzer olduğunu görmüşlerdir.

**N. N. Dinh ve ark. (1999),** Demiri korozyondan korumak için elektrostatik olarak asidik ortamda polianilinle kaplamışlardır. Elektrolit çözeltilerin pasif tabakaya etkilerini görmek için okzalik asit ve fosforik asitte çalışmışlardır.

**T. D. Nguyen ve ark. (1999),** PANI'i nötral $LiClO_4$ çözeltisinde platin yüzeyine elektrokimyasal kaplamışlardır. Kaplama esnasında akım yoğunluğunun etkisini çalışmışlardır. Polianilin kaplamanın nötral ortamda elde edilen özelliklerle asidik ortamlarda elde edilen özelliklerin benzer olduğunu bulmuşlardır. Buna dayanarak PANI filmin bu nötral ortamda da elde edileceğini göstermişlerdir.

**T. Schauer ve ark. (1998),** Polianilin ile demirin korozyondan korunumunu araştırmışlar ve korumanın orijinal demir oksitlerin dönüşümü, kısmi katodik ve anodik korozyon proseslerini ayırması ve iletken olmayan polianilinin bariyer etkisi gibi üç fazda meydana geldiğini görmüşlerdir. Demir zımparalandıktan sonra, (1:1:1) aseton, etilasetat ve ksilen ile ultrasonik banyoda temizledikten sonra polianilinle kaplamışlardır. Farklı nitelikli epoksitler kullanılarak bariyer etkisini

gözlemlemişlerdir. İmpedans ve potansiyel ölçümleri ile bariyer özellikleri ve kaplamanın metale su ve iyon geçirgenliği çalışılmıştır. Bu çalışmalar sonucu epoksi nitelikli kaplamalarda çözücü bazlı olan kaplamanın en iyi bariyer etkisine sahip olduğunu saptamışlardır. Kaplanan elektrotların impedans verilerinden polarizasyon dirençlerini gözlemlemişlerdir. Buna göre EP ve EP1'in en yüksek dirence sahip olduğunu ve Rp değerlerinin EP2'den dört kez daha büyük olduğunu bulmuşlardır. EP altındaki PANI-P renginin yeşil, EP1'in renginin mavi olduğu ve Rp değerinin renk değişimini etkilemediğini gözlemişlerdir. Ama EP2'li elektrodun 0,5M NaCl içine daldırılması ve 5 saat bekletilmesi sonucu rengin yeşilden maviye dönüştüğünü saptamışlardır. Ayrıca yüzey iletkenlik ölçümlerinde ise yeşil için $7*10^{-7}$, mavi için $4*10^{-15}$ S/cm olduğunu bulmuşlardır.

**J.L. Camalet ve ark. (1998),** Yumuşak çelik yüzeyini p-toluensülfonik asit ortamında PANI ile kaplamışlardır. Bu ortamda yüzeyin polarizasyonu, demir oksit tabakasının oluşması ile yüzeyin pasivasyonunu sağlamışlardır. Elektropolimerizasyon ile anilin %80 verimle yeşil PANI olarak elde edilmiştir. Spektrokimyasal teknikler (IR, XPS ve UV) ve kütle tanımlama teknikleri (SEC ve MALDI) ile PANI'nin aynı özelliklere sahip olduğu sonucuna vardılar. PANI filmi, tosylic asit ortamında yumuşak çelik elektrot yüzeyine elektrokimyasal olarak sentezlediler. Kaplamanın yüzeyin pasivasyonundan sonra elde edildiğini tespit etmişlerdir. Kimyasal analizler sonucu metal yüzeyinde oluşan pasif tabakanın okzalik asit ortamında oluşan çökelti yerine, sülfürik asit ortamında olduğu gibi, tosylic asitte de demir oksit olduğunu ortaya çıkarmışlardır. Yükseltgenebilir metal yüzeyine kaplanan PANI, platin yüzeyine kaplanan PANI ile benzer yapı ve molekül ağırlığa sahip olduğunu IR; XPS, UV ve SEC teknikleri ile gözlemlemişlerdir.

**J.L. Camalet ve ark. (1998),** PANI filmleri okzalik asit ortamında yumuşak çelik ve demir yüzeyine anilinin yükseltgenmesi ile elde etmişlerdir. Kontrol edilebilir kalınlıkta filmleri potansiyodinamik ve galvanostatik yöntemler ile elde etmişlerdir. Bu filmler platin yüzeyine kaplanan filmler ile benzer yapıya sahip olduğunu IR, X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) gel permeation chromatography (GPC) ve matrix-assisted UV-laser desorption ionization (MALDI) teknikleri ile bulmuşlardır. Ayrıca demir yüzeyine kaplanan PANI filmlerin asidik

ortamda (0,4M NaCl+ 0,1M HCl) korozyona karşı dayanımının polipirolle kaplanan örneklere göre daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir. Diğer yandan çinko veya çinko-nikel alaşımlarının yüzeyinin PANI ile kaplanmasının başarısızlıkla sonuçlanmasını izole tabakaların oluşumunun elektropolimerizasyonu önlediğini görmüşlerdir.

**G. T. Andrade ve ark. (1998),** PANI filmler -0,25/0,69V potansiyel aralığında 0,1M anilin/0,5M ($H_2SO_4$ veya $HClO_4$) veya 0,1M anilin/0,5M asit/0,2M alkali katyonları içeren çözeltilerde platin yüzeyine potansiyodinamik tekniğini kullanarak elde etmişlerdir. Polimer filmleri, birinci taramanın farklı tarama hızında alınması ile geliştirmişlerdir. Elde edilen polimer filmlerin morfolojisine, elektrolit çözeltideki alkali katyonların etkisini ve birinci taramanın filmlerin elektriksel özelliklerine etkisini SEM ve EIS ile araştırmışlardır.

**Dimitra Sazou ve ark. (1997),** Demir disk elektrot yüzeyine anilinin elektropolimerizasyonu galvanostatik, potansiyostatik ve potansiyodinamik yöntemlerle organik ve inorganik asit ortamlarında gerçekleştirmişlerdir. En düzgün pürüzsüz PANI kaplama –0,6/1,5V potansiyel aralığında potansiyodinamik teknik ile okzalik asit ortamında elde edilmiştir. Kaplamalar elektrokimyasal, mikroskop ve spektroskopik yöntemler ile karakterize etmişlerdir. PANI kaplamalarının pasif metal oksit filmleri üzerine olduğunu gözlemlemişlerdir. Ama polimer ve metal arasında elektron transferinin olduğunu tespit etmişlerdir.

**P. Li ve ark. (1997),** PANI ile kaplanmış yumuşak çelik elektrotların tuz ve asidik çözeltide korozyon dayanımını elektrokimyasal empedans spektrokopisi (EIS) yöntemi ile araştırmışlar. EIS davranışının, PANI metal yüzeyini pasifleştirdiğini ve çözünmüş oksijen ile tekrar yükseltgenmesi gibi bir redoks reaksiyonu önermişlerdir. Polimer filmlerin repasivasyonunun da sağlandığı böyle bir prosesin veriminin asidik çözeltide daha yüksek olduğunu ileri sürmüşlerdir. Ayrıca korozyon ürünleri için diffüzyon direncini arttırmak için PANI filmin üzerinde bir tabakanın olması ile sağlanabileceğini belirtmişlerdir.

**J. R. Santos ve ark. (1997),** PANI'i yumuşak çelik ve paslanmaz çelik elektrot yüzeylerine kimyasal olarak sentezlemişlerdir. Korozyon dayanımını hava ile doyurulmuş % 3'lük NaCI çözeltisi içinde akım potansiyel eğrileri alınarak elde edilmiştir. Elektrot yüzeylerinde elde edilen PANI filmlerin emeraldin yükseltgenmiş

formda olduğunda çıplak metale göre, korozyon potansiyelinin 270 mV anodik tarafa kaydığını bulmuşlardır. Çeliğin korozyonunun, ancak PANI filmin iletken formda olması ile önlenebileceğini belirtmişlerdir.

**A. Talo ve ark. (1997),** Yumuşak çeliği polianilin ve sonra epoksi ile kaplamışlar ve kaplı elektrotların 0,6 M NaCI ve 0,1 M HCI çözeltilerinde korozyon dayanımını incelemişler ve korozyon potansiyelinin yaklaşık 500 mV anodik yöne kaydığını tespit etmişlerdir.

**J.L. Camalet ve ark. (1996),** Yumuşak çelik yüzeyine okzalik asit ortamında dayanımlı PANI filmin elektrokimyasal olarak kaplanmasını araştırmışlardır. Anilinin elektropolimerizasyonu, Fe(II) okzalat tabakasının çökelmesi ile pasifleşen elektrot yüzeyine kuvvetli yapışkan filmin olacağını belirtmişlerdir. 0,4M NaCI+0,1M HCI asidik çözeltisine daldırılan PANI kaplı elektrot korozyona karşı çok iyi bir dayanım sağladığını ve polipirolden daha etkili olduğunu belirtmişlerdir.

**H. Tang ve ark. (1995),** PANI'nin aşırıoksidasyonunu ve elektrokimyasal oluşumunun sülfürik asit, hidroklorik asit ve perklorik asit çözeltilerindeki farklı anyonların etkilerini araştırmışlar ve PANI polimer filmlerin gelişim hızlarının $H_2SO_4$>HCI>$HClO_4$ şeklinde değiştiğini bulmuşlardır.

**W. W. Focke ve ark. (1987),** Elektrokimyasal olarak sentezledikleri PANI film direncinin filmin redoks haline, çözeltinin pH'sına ve az derecede de ortamdaki anyonun türüne bağlı olduğunu bulmuşlardır. Ayrıca siklik voltametri tekniği kullanarak sentez esnasında tarama hızının pH ile değişimini incelemişler ve tarama hızı ile oksidasyon ve redüksiyon piklerini farklı olduğunu tespit etmişlerdir.

# 3. MATERYAL VE METOD

## 3.1. Materyal

**Potansiyostat-galvanostat:** Potansiyostatik ve galvanostatik yolla polianilin sentezleri EG&G Scanning Poentiostat Model 362 marka potansiyostat-galvanostat ile yapılmıştır.

**Elektokimyasal Analiz Cihazı:** Siklik voltametri tekniği ile polianilin sentezi, anodik polarizasyon eğrileri ve AC impedans ölçümleri CHI 604 Electrochemical Analyzer (Seri No. 6A721A) ile gerçekleştirilmiştir.

**Çalışma elektrotları:** Farklı elementel bileşime sahip yumuşak çelik ve paslanmaz çelik elektrotlar kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan çeliklerin bileşimleri Çizelge 3.1'de verilmiştir.

**Çizelge 3.1.** Çalışma elektrotu olarak kullanılan çelik örneklerinin elementel bileşimleri ve simgeleri.

| Simgeler | Kimyasal Bileşimleri (% w/w) | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | C | Mn | Si | S | P | Ni | Cr | Mo | $N_2$ | Co | Cu |
| Fe 1 | 0,025 | 1,880 | 0,530 | 0,010 | 0,039 | 10,400 | 16,590 | 2,100 | 0,040 | - | - |
| Fe 2 | 0,038 | 1,310 | 0,360 | 0,010 | 0,036 | 8,160 | 18,100 | 0,320 | 0,047 | 0,050 | 0,250 |
| Fe 3 | 0,270 | 0,609 | 0,086 | 0,013 | 0,010 | - | - | - | - | - | - |
| Fe 4 | 0,098 | 0,350 | 0,170 | 0,031 | 0,017 | - | - | - | - | - | - |

**Karşı elektrot:** 1 $cm^2$ yüzey alanına sahip platin levha elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

**Referans elektrot:** Potansiyelin kontrolü amacıyla bir Ag/AgCl (doygun,KCl) referans elektrot kullanılmıştır.

**Çeşitli elektrolit çözeltiler:** Polianilin, 0,3M okzalik asit +0,1M anilin ve 1M para-toluen sulfonik asit + 0,1M anilin çözeltilerinde elektrot yüzeyinde

sentezlenmiş olup, sentezlenen kaplamaların korozyon performansı 0,1M HCl ve 0,05M $H_2SO_4$ çözeltilerinde test edilmiştir.

## 3.2. Metod

### 3.2.1. Elektrotların Hazırlanması:

Silindirik çelik elektrotlar yalnızca taban alanlarından biri açıkta kalacak şekilde kalın bir polyester bloğu ile kaplanarak yüzey alanı 0,69$cm^2$ olan elektrotlar elde edilmiştir. Sentezden hemen önce çalışma elektrotlarının yüzeyleri mekanik bir parlatıcıda değişik tanecik boyutlu (600-1200) zımpara kağıtları kullanılarak parlatılmıştır. Daha sonra bu elektrotlar sırasıyla 1:1 oranında aseton/etanol karışımı ve saf su ile temizlenerek kurutulmuş ve kullanılmıştır.

### 3.2.2. Elektrokimyasal Sentez

Polianilin filminin değişik kimyasal bileşime sahip elektrotlar üzerindeki sentezi oda koşullarında elektrokimyasal yöntemlerle gerçekleştirilmiştir. Bu yöntemler tek hücreli üç elektrot sistemidir. Karşı elektrot olarak bir platin levha elektrot (yüzey alanı: 1$cm^2$), referans olarak da Ag/AgCl (doygun,KCl) elektrot kullanılmıştır. Bu amaçla 0,1M anilin içeren 0,3M okzalik asit çözeltisi kullanılmış, ayrıca farklı bir elektrolit olarak p-toluen sulfonik asit içerisinde de sentez gerçekleştirilerek bu farklılığı kaplamaların performansına nasıl etkidiği belirlenmeye çalışılmıştır. Polianilin ile kaplanan yumuşak çelik elektrotlar 24 saat süre ile 40°C sıcaklıkta bir etüvde kurutulduktan sonra 0,05M $H_2SO_4$ ve 0,1MHCl çözeltilerine daldırılarak çeliğe sağladıkları korozyon dayanımları belirlenmiştir.

### 3.2.3. Korozyon testleri

**AC Impedans ölçümleri:** Polianilin kaplı elektrotların korozif ortama maruz bırakıldıkları andan itibaren çeşitli daldırma süreleri (2, 8, 24, 48 saat) sonrasında AC impedans ölçümleri gerçekleştirilmiş ve bu ölçüm sonuçları Nyquist ve Bode diyagramları şeklinde verilmiştir. Ölçümler $10^5$ ile $10^{-3}$ Hz aralığında 8mV genlik kullanılarak, ölçülen açık devre potansiyelinde (denge potansiyeli) gerçekleştirilmiştir.

**Anodik polarizasyon eğrileri:** Polianilin kaplı elektrotlar korozif ortama bırakıldıkları andan itibaren 2 saat sonra ölçülen denge potansiyelinden ($E_{kor}$) başlayarak anodik yönde 4mV/s tarama hızı ile $E_{kor}$-($E_{kor}$+800mV) potansiyel aralığı taranmıştır.

**Polarizasyon direnci ölçümü:** Polianilin kaplı elektrotlar test çözeltilerine daldırıldıktan 2 saat sonra ölçülen denge potansiyelinden itibaren ±7 mV potansiyel aralığı 1mV/s tarama hızı ile taranarak elde edilen akım-potansiyel eğrisinin eğiminden polarizasyon direnci değerleri hesaplanmıştır.

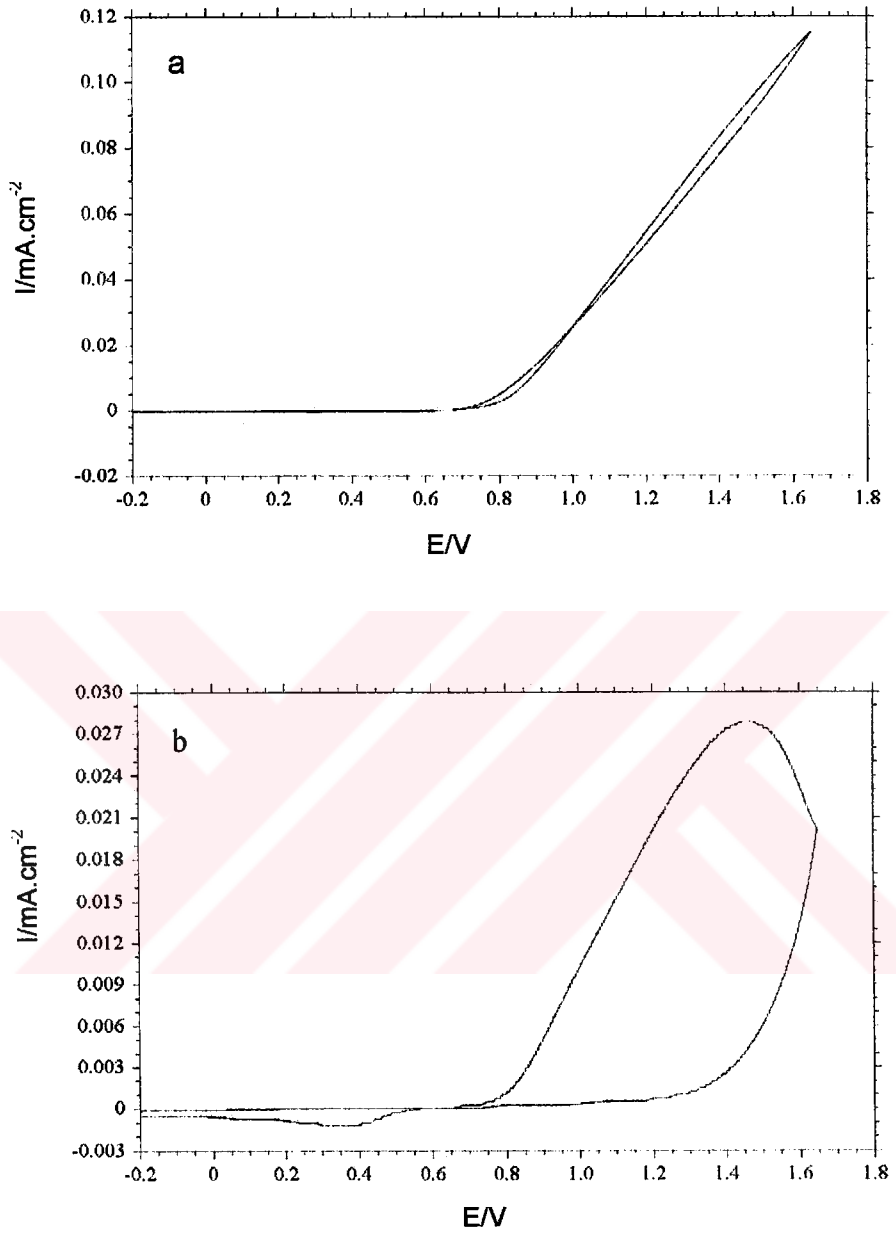
# 4. BULGULAR VE TARTIŞMA

## 4.1. Siklik Voltametri (SV) Bulguları

### 4.1.1. Elektrotların Siklik Voltamogramları

#### 4.1.1.1. Platin

0,3M Okzalik asit çözeltisi içerisinde, platin elektrot yüzeyinde ve ortama 0,1M anilin ilave edildikten sonra elde edilen siklik voltamogram eğrileri Şekil 4.1'de verilmektedir. Şekil 4.1a'da görüldüğü gibi -0,20/1,65V potansiyel aralığında platin için alınan siklik voltamogram eğrisinde oldukça geniş bir potansiyel aralığında geçen akımın çok düşük hatta sıfıra yakın bir değerde olduğu belirlenmiştir. 0,80V potansiyelden sonra akım yoğunluğunun artması ise oksijen çıkışının olduğunu göstermektedir. Şekil 4.1b'de görülen anilinli ortamda ise, yine geniş bir aralıkta akımın sıfıra yakın olduğu, daha sonraki anodik tarama esnasında görülen 0,70V potansiyelden itibaren akım yoğunluğunun hızla artmaya başladığı, pikin çok daha yayvan olduğu ve sistemden geçen akım yoğunluğunun anilinsiz ortama göre yaklaşık 4 kat azaldığı saptanmıştır. Bu potansiyelde görülen pik oksijen çıkışının yanında anilinin oksidasyonunu da göstermektedir. Anilinlinin bulunması durumunda çıplak metale göre akım yoğunluğunun bu kadar düşmesini elektrolit çözeltisindeki anilin monomerlerinin polimerleşip platin yüzeyini kapatması ile oksijen çıkışını engelleyici bir bariyer etkisinde bulunmasına bağlayabiliriz. Anilinli ortamda katodik tarama esnasında görülen 0,35V potansiyeldeki yayvan pik ise platin yüzeyinde oluşan polimer filmin redoks dönüşümünü gösteriyor olup, anilinsiz ortamda rastlanmamıştır. Bu potansiyeldeki redoks dönüşümü, polianilinin yükseltgenmiş formu olan emeraldin (EM) formundan indirgenmiş formu olan leucoemeraldin formuna dönüşümü olarak ileri sürülmektedir. (Sazou,1997).




**Şekil 4.1**. Pt elektrot için 0,3M okzalik asit (a) ve 0,3 M okzalik asit+ 0,1M anilin (b) çözeltisinde elde edilen siklik voltammogramlar. (Tarama hızı:50mV/s)

### 4.1.1.2. Paslanmaz Çelikler

0,3M okzalik asit çözeltisi içinde potansiyodinamik (tarama hızı=50mV/s) ölçümler sonucu elde edilen elementel içerikleri belli paslanmaz çelik (316L ve 304) elektrotların siklik voltamogramları Şekil 4.2'de verilmiştir.

-0,70/1,65V potansiyel aralığında alınan siklik voltamogramlarına bakıldığında, her iki elektrotta da yaklaşık -0,20V dolaylarında görülen pik oksidasyon/pasivasyon piki olup, elektrotların yüzeylerinin pasifleşmesi hakkında bilgi vermektedir. Şekil 4.2'de görüldüğü gibi -0,20V potansiyelde akım yoğunluğunun artması, demirin çözünmesini (oksidasyon) gösterirken, akım yoğunluğunun düşmesi ise elektrotların çözünen bölgelerinde oluşan $Fe^{+2}$ iyonlarının okzalat iyonları ile birleşerek çözünürlüğü düşük ($K_{çç}$= 2,1x$10^{-7}$ ) Fe(II) okzalat tabakasının oluşturduğu ve bunun sonucu elektrotların yüzeylerinin pasifleştiği (pasivasyon) görülmektedir. Elektrotların yüzeylerinde yürüyen yükseltgenme ve okzalat çökelmesi tepkimeleri aşağıdaki gibidir:

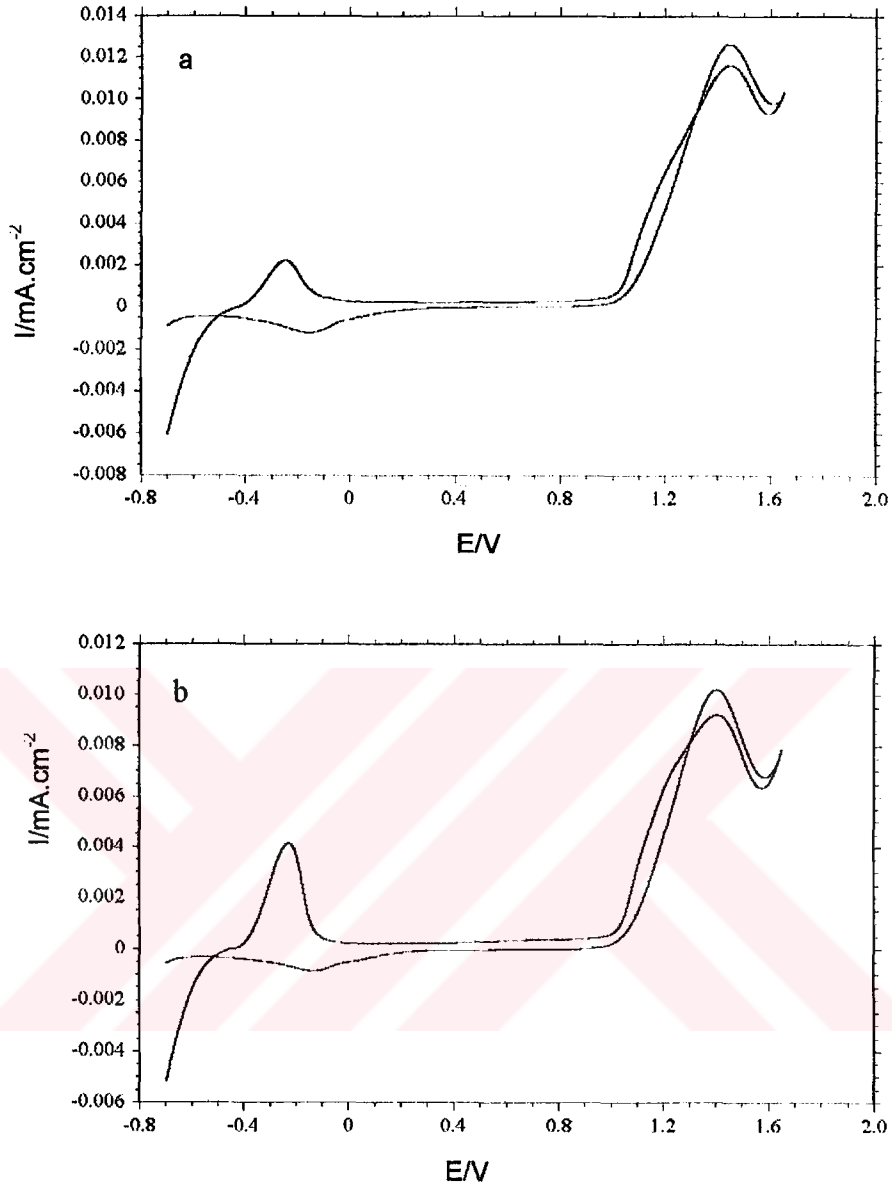
$$Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e \qquad (4.1)$$

$$Fe^{+2} + C_2O_4^{-2} \rightarrow FeC_2O_{4(kat)} \qquad (4.2)$$

Bu tepkimelerin tek pik üzerinde oksidasyon/pasivasyon pikine karşılık geldiği düşünülerek tepkime düzenlenirse aşağıdaki toplam tepkime meydana gelir.

$$Fe + C_2O_4^{-2} \rightarrow FeC_2O_{4(kat)} + 2e^- \qquad (4.3)$$

Daha pozitif potansiyellerde (0,00-1,00V aralığında) Fe1 ve Fe2 için akım yoğunluğunun çok az arttığı gözlenmiştir.




**Şekil 4.2**. Fe1 (a) ve Fe2 (b) elektrotları için 0,3 M okzalik asit çözeltisinde elde edilen siklik voltammogramlar. (Tarama hızı:50mV/s)

Daha pozitif anodik pozitiflerde (1,00V'dan sonra) akım yoğunluğunun hızla arttığı gözlenmiştir. Her iki elektrotta da gözlenen 1,45V dolaylarındaki pik için düşünülen tepkimeler aşağıda olup, bunların herhangi biri veya hepsi de gerçekleşiyor olabilir.

$$Cr_2O_3 + 5H_2O \rightarrow 2HCrO_4^- + 8H^+ + 6e^- \quad E = 0{,}928 + 0{,}0197\log[HCrO_4^-]$$

$$Cr_2O_3 + 4H_2O \rightarrow Cr_2O_7^{-2} + 8H^+ + 6e^- \quad E = 0{,}906 + 0{,}0098\log[Cr_2O_7^{-2}]$$

$$Cr_2O_3 + 5H_2O \rightarrow CrO_4^{-2} + 10H^+ + 6e^- \quad E = 0{,}926 + 0{,}0197\log[CrO_4^{-2}]$$

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

Paslanmaz çelik elektrotlar için oksidasyon/pasivasyon, $Cr_2O_3$ tabakalarının bozunma ve oluşma piklerine karşılık gelen pik potansiyelleri ($E_p$), pik akım yoğunlukları ($İ_p$) ve bu piklerin alanını karşılayan yük miktarı değerleri Çizelge 4.1'de verilmiş olup, oksidasyon/pasivasyon piklerindeki Fe1 ve Fe2 için geçen yük miktarları sırasıyla $3{,}2x10^{-3}$C ve $7{,}5x10^{-3}$C olduğu belirlenmiştir. Bu yük miktarlarından da anlaşılacağı üzere Fe1 elektrot yüzeyinin daha iyi bir krom oksit tabakası ve olasılıkla Ni-oksit ile birlikte yüzeyi kapladığı sonucu çıkartılmıştır.

Çizelge 4.1'de görüldüğü gibi krom içeriği fazla olan Fe2 yüzeyinde daha kararlı bir $Cr_2O_3$ tabakasının oluştuğu geçen yük miktarlarından anlaşılmış olup, yük miktarları sırasıyla Fe1 ve Fe2 için $5{,}9x10^{-2}$C ve $4{,}4x10^{-2}$ C'dur. Geri dönüşüm esnasında krom oksitlerin tekrar oluşmasına karşılık gelen piklerin altında kalan alanı gösteren yük miktarları bu tespiti doğrulamakla birlikte, Fe2 yüzeyinde daha kararlı bir krom oksit tabakası olmasından dolayı gözlenen yük miktarı Fe1'e göre daha düşüktür.

**Çizelge 4.1**. Fe1 ve Fe2 çeliklerinin okzalik asit ortamındaki pik potansiyeli ($E_p$), pik akımı ($I_p$) ve geçen yük miktarları (Q).

| Elektrotlar | Oksidasyon/Pasivasyon | | | $Cr_2O_3$ bozunması | | | $Cr_2O_3$ oluşumu | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E_p$/V | $I_p$/ A | Q/C | $E_p$/V | $I_p$/ A | Q/C | $E_p$/V | $I_p$/ A | Q/C |
| Fe1 | -0,247 | $2{,}5x10^{-3}$ | $4{,}9x10^{-3}$ | 1,450 | $1{,}1x10^{-2}$ | $5{,}9x10^{-2}$ | 1,448 | $1{,}3x10^{-2}$ | $4{,}4x10^{-2}$ |
| Fe2 | -0,226 | $4{,}1x10^{-3}$ | $7{,}5x10^{-3}$ | 1,409 | $8{,}9x10^{-3}$ | $4{,}4x10^{-2}$ | 1,406 | $1{,}0x10^{-2}$ | $3{,}9x10^{-2}$ |

Her iki paslanmaz çelik elektrot için ileri yöndeki taramada son olarak yaklaşık 1,50V dolaylarında gözlenen akım artışı ise oksijen çıkışını göstermektedir. Ortamın asidik koşullarda olduğu düşünüldüğünde aşağıdaki tepkime gerçekleşiyor olmalıdır:

$$2H_2O \rightarrow O_{2(g)} + 4H^+ + 4e^- \qquad (4.4)$$

Platin yüzeyinde gerçekleşen bu tepkime için aşırı gerilim yaklaşık 0,47V olarak verilmektedir (Yazıcı, 1995). Bu aşırı gerilim de dikkate alınarak hesaplanan $O_2$ çıkış potansiyeli deney koşullarında E=1,70V olarak hesaplanmıştır. Şekil 4.2'de görülen oksijen çıkış potansiyelinin 1,50V gibi daha düşük bir potansiyelde gözlenmesi paslanmaz çelik elektrot yüzeylerinde oluşan krom ve nikel oksit tabakalarının 4.4 tepkimesinin oluşumunda daha düşük bir aşırı gerilim göstermesinden kaynaklanıyor, olmalıdır.

Geri tarama esnasında -0,15V dolaylarında görülen pik ise, 4.5 nolu tepkime uyarınca elektrot yüzeyinde oluşmuş olan öncelikle nikel oksitlerin bozunması olarak düşünülmüştür (Pourbaix).

$$NiO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Ni + H_2O \qquad \text{E= 0,187 V} \qquad (4.5)$$

Ayrıca elementel içerik olarak nikel metalinin fazla olduğu Fe1 elektrotunun yük miktarının Fe2'ye oranla daha yüksek olduğu da görülmektedir.

#### 4.1.1.3. Yumuşak Çelikler

0,3M okzalik asit çözeltisi içinde potansiyodinamik (tarama hızı:50 mV/s) ölçümler sonucu elementel içerikleri belli yumuşak çelik [düşük karbonlu (Fe4) ve yüksek karbonlu (Fe3) ] elektrotların siklik voltamogramları Şekil 4.3'de verilmiştir. -0,70/1,65V potansiyel aralığında alınan siklik voltamogramlarında Fe3 ve Fe4 için oksidasyon/pasivasyon pik potansiyellerinin sırasıyla -0,153V ve -0,040V dolaylarında olup, bu değerlerin paslanmaz çelik elektrotlara göre daha pozitif olduğu gözlenmiştir. Yumuşak çelik elektrotlarda elde edilen bu piklerin her ikisinin akım yoğunluklarının, paslanmaz çeliklere oranla çok yüksek değerlerde olduğu belirlenmiştir. Bu da yumuşak çelik elektrotların yüzeyinde, paslanmaz çelik elektrotlar gibi kararlı bir krom-nikel oksit tabakasının olmamasından dolayı, sözü edilen potansiyellerde 4.1 denkleminde gösterilen demirin çözünmesinin çok fazla olduğu ve dolayısıyla elektrot yüzeyinde çok daha fazla miktarlarda denklem 4.2'deki gibi Fe(II) okzalatın çöktüğü görülmektedir.

Yumuşak çelik elektrotların yüzeylerinin bahsedilen potansiyelde tamamen pasifleşmesi için, denklem 4.1'den, 1cm$^2$ yüzey için 1,7x10$^{-6}$ mol demir iyonunun

çözünmesi sonucu $Q_p = 2Fn_M$ (F=Faraday sabiti, $n_M$ = Çözünen demirin mol sayısı) eşitliğinden yük miktarı hesaplandığında teorik olarak 328mC olmaktadır. Çözünmüş $Fe^{+2}$ iyonlarının hepsinin okzalat iyonlarıyla birleştiği düşünülerek 1μm kalınlığında Fe(II) okzalatın elektrot yüzeyine çöktüğü ileri sürülmektedir (Camalet, 1998).

Çizelge 4.2'de verilen Fe3 için 56 mC ve Fe4 için 58 mC deneysel değerlerin teorik olarak hesaplanan yük miktarları ile karşılaştırıldığında çok düşük olduğu görülmektedir. Bu da bize elektrotların yüzeylerinin tamamen pasifleşmediğinin bir göstergesidir.

**Çizelge 4.2**. Fe3 ve Fe4 çeliklerinin okzalik asit ortamındaki pik potansiyeli ($E_p$), pik akımı ($I_p$) ve geçen yük miktarları (Q)

| | Oksidasyon-pasivasyon | | | Repasivasyon | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Elektrotlar | $E_p$ | $I_p$/ A | Q/C | $E_p$ | $I_p$/ A | Q/C |
| Fe3 | -0,153 | $1,7x10^{-2}$ | $5,6x10^{-2}$ | 0,229 | $5,7x10^{-2}$ | $9,5x10^{-3}$ |
| Fe4 | -0,040 | $1,6x10^{-2}$ | $5,8x10^{-2}$ | 0,345 | $5,5x10^{-2}$ | $5,4x10^{-3}$ |

Daha anodik potansiyellerde, yaklaşık 0,50V dolaylarında akım yoğunluğunun arttığı gözlenmektedir. Bu potansiyelde gözlenen akım artışı elektrot yüzeyinde oluşmuş Fe(II) okzalatın bir kısmının Fe(III) okzalata dönüştüğü, yani bir anlamda elektrotun pasifliğinin bozunduğu anlamını taşımaktadır. Fe(II)'nin Fe(III)'e dönüşümü ile ilgili Nernst bağıntısı aşağıdaki gibidir:

$$E = E^o + 0,0591 \log \frac{a_{[Fe^{+3}]}}{a_{[Fe^{+2}]}} \qquad (4.6)$$

$[Fe^{+3}]$yerine metalin sınır çözünme değeri olan $10^{-6}$ M ve $[Fe^{+2}]$ yerine de Fe(II) okzalatın çözünürlük çarpımındaki 4.8 nolu eşitlik düşünülerek, 4.6 nolu eşitlik düzenlenirse 4.9 nolu eşitlik elde edilir.

$$FeC_2O_4 \rightarrow Fe^{+2} + C_2O_4^{-2} \qquad (4.7)$$

$$K_{çç} = \left[Fe^{+2}\right]\left[C_2O_4^{-2}\right] \text{ 'den } \quad \left[Fe^{+2}\right] = K_{çç} / \left[C_2O_4^{-2}\right] \qquad (4.8)$$

$$E = 0{,}771 + 0{,}0591 \log \frac{10^{-6}}{K_{çç} / \left[C_2O_4^{-2}\right]} \qquad (4.9)$$

Bu denklemden teorik olarak potansiyelin hesaplanması durumunda elde edilen değerin 0,56V (0,56V AgCl,Ag) olduğu bulunmuştur. Bu değerin Şekil 4.3'de görülen deneysel verilerle uyumlu olduğu görülmektedir.

Oluşan $Fe^{+3}$ iyonları aşağıdaki tepkime ile elektrot yüzeyinin tekrar pasifleşmesini sağlar.

$$2Fe^{+3} + 3H_2O \Leftrightarrow Fe_2O_3 + 6H^+ \qquad (4.10)$$

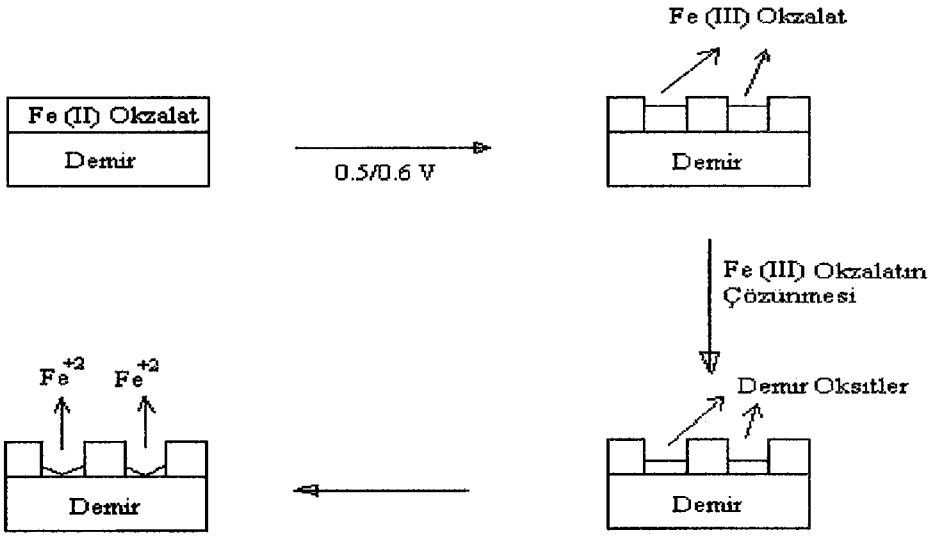
Bu tepkimeye Nernst eşitliği uygulandığında,

$$\log a_{Fe^{+3}} = -0{,}722 - 3pH \qquad (4.11)$$

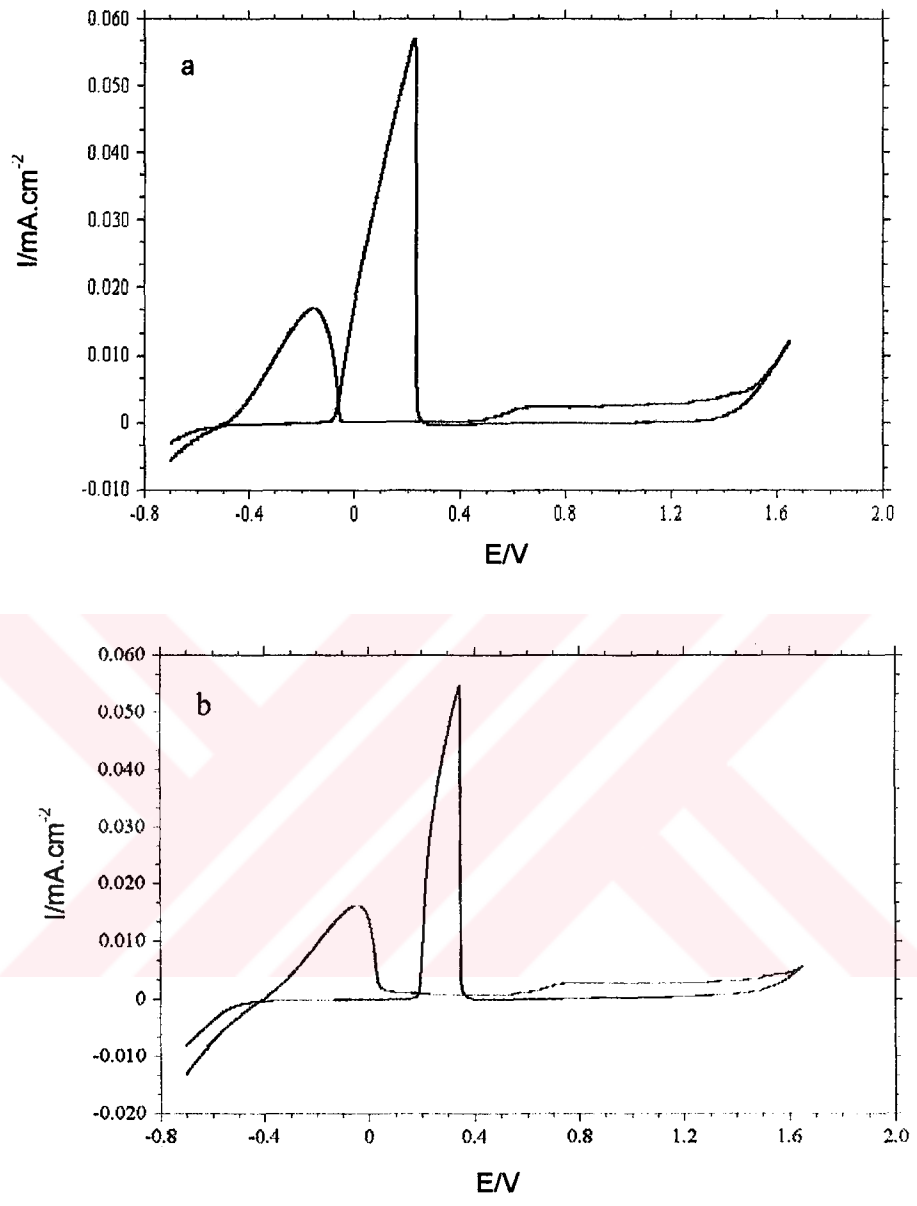
4.11 denklemi elde edilir. Görüldüğü gibi bu denklem potansiyelden bağımsız olup sadece ortamın pH'sına bağlıdır.

Oksidasyon/pasivasyon sırasında elektrot yüzeyinde oluşmuş olan Fe(II) okzalatın bir kısmının yukarıda sözü edildiği gibi Fe(III) okzalata ve dolayısıyla $Fe_2O_3$'e dönüştüğünden söz edilebilir. Potansiyeldeki geri taraması aşamasında potansiyelin yaklaşık 0,2V olduğu bölgede, çözeltideki Fe(III) iyonlarının Fe(II)'ye indirgenmesi ile tekrar akım artışı peşinden Fe(II) okzalat oluşumu ile yeniden pasifleşmektedir.

Geri tarama esnasında görülen 0,2V dolaylarındaki pik platin ve paslanmaz çeliklerde gözlenmemiş olup, sadece yumuşak çelik elektrotlara özgü bir piktir. Yumuşak çelik elektrotlar için gözlenen bu pikleri şematik olarak gösterdiğimizde aşağıdaki görünüm ortaya çıkar.




Geri tarama yönünde gözlenen pik, oluşan $Fe_2O_3$, Fe(II) okzalat tabakasında meydana gelmiş gözenekleri doldurarak elektrot yüzeyinin daha iyi pasifleşmesini sağlar. Ayrıca elektrot yüzeyinin F(II) okzalat tabakası ile tamamen pasifleşmesi için gerekli yük miktarının teorik olarak hesaplamalar sonucu elde edilmiş olan değere (328 mC) göre olduğu, deneysel elde edilen yük miktarının (yaklaşık 56 mC ve 58 mC) az olması (Çizelge 4.2) elektrot yüzeyinin tamamen pasifleşmediği için geri tarama sırasında bir pik gözlenmektedir.




**Şekil 4.3**. Fe3 (a) ve Fe4 (b) elektrotları için 0,3 M okzalik asit çözeltisinde elde edilen siklik voltammogramlar. (Tarama hızı:50mV/s)

### 4.1.2. Anilinin Okzalik Asitte Elektropolimerizasyonu

#### 4.1.2.1. Paslanmaz Çelikler

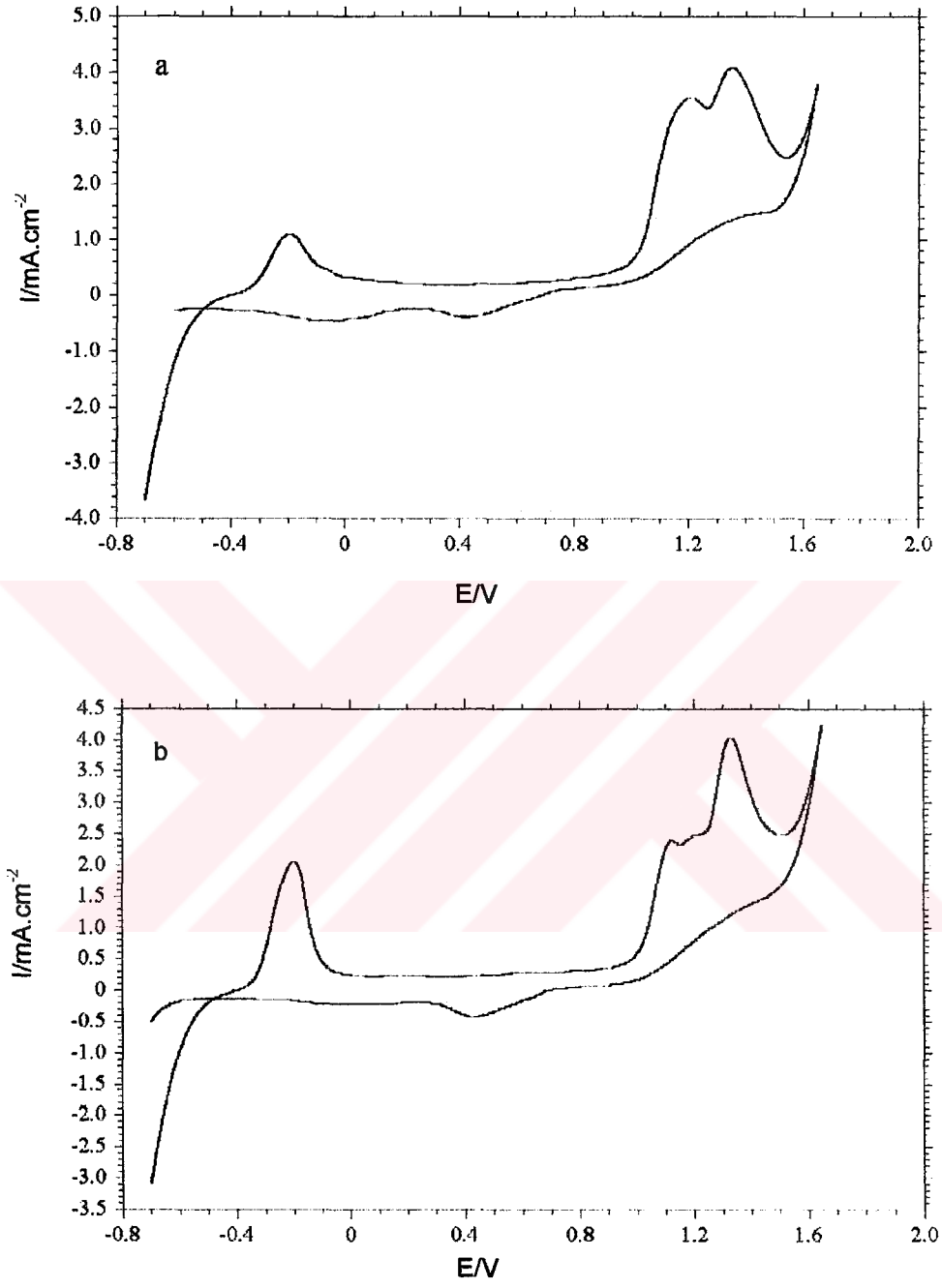
0,3M okzalik asit + 0,1M anilin çözeltisi içinde potansiyodinamik (tarama hızı=50 mV/s) ölçümler sonucu elementel içerikleri belli paslanmaz çelik (316L ve 304 ) elektrotların elektropolimerizasyon sırasındaki birinci siklik voltamogramları Şekil 4.4'de verilmiştir.

-0,70/1,65V potansiyel aralığında anilinin elektropolimerizasyonu için siklik voltamogramları alındığında her iki elektrotta benzer davranışlar görülmektedir. Ancak Çizelge.4.3'de de görüldüğü gibi akım yoğunluğu ve gözlenen pik alanlarına karşılık gelen yük miktarlarında farklılıklar olduğu tespit edilmiştir. Bu durum elementel içerikleri farklı olan bu elektrotların davranışlarındaki değişimleri göstermektedir.

**Çizelge 4.3.** Fe1 ve Fe2 çeliklerinin okzalik asit ve anilin ortamındaki pik potansiyeli ($E_p$), pik akımı ($I_p$) ve geçen yük miktarları (Q).

| Elektrotlar | Oksidasyon/Pasivasyon | | | Anilinin oksidasyonu | | | $Cr_2O_3$ bozunması | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E_p$/V | $I_p$/ A | Q/C | $E_p$/V | $I_p$/ A | Q/C | $E_p$/V | $I_p$/ A | Q/C |
| Fe1 | -0,195 | 1,1X10-3 | 1,9X10-3 | 1,205 | 3,2X10-3 | 8,2X10-3 | 1,354 | 3,7X10-3 | 1,8X10-2 |
| Fe2 | -0,199 | 2,0X10-3 | 3,3X10-3 | 1,121 | 2,1X10-3 | 3,0X10-3 | 1,332 | 3,7X10-3 | 1,3X10-2 |

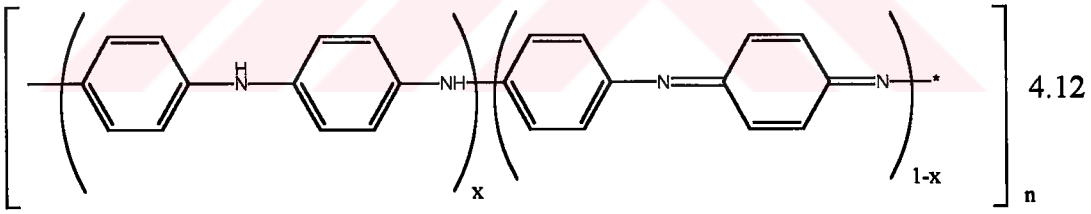
Çizelge 4.3'e bakıldığında, anilinli ortamda oksidasyon/ pasivasyon pik potansiyelleri ($E_p$) çıplak metallere göre daha pozitif tarafa kaydığı görülmektedir. Ama elektrotları kendi aralarında kıyaslandığında $E_p$ değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülür. Aynı zamanda sözü edilen pikin yük miktarlarının çıplak elektrotlara göre daha düşük olduğu bulunmuştur. Bütün bu değerlere baktığımızda, özellikle azot grubu içeren bileşiklerin inhibitör özelliği olduğundan (Sazou, 1997), elektropolimerizasyonda kullanılacak olan anilinin de azot içerdiği düşünülürse, metalin çözünmesine karşı inhibitör gibi davrandığı anlaşılır.




**Şekil 4.4.** Fe1(a) ve Fe2 (b) elektrotları için 0,3 M okzalik asit+ 0,1M anilin çözeltisinde elde edilen siklik voltamogramlar. (Tarama hızı:50mV/s)

Daha sonraki taramalarda yaklaşık 0,00-0,90V potansiyel aralığında her iki elektrodun akım yoğunluklarının çok az arttığı görüldüğünden, bu potansiyel aralığında elektrotların anodik olarak çözünmediğini ortaya koymaktadır.

Daha soy potansiyellerde çıplak metallerin aksine, anodik tarama sırasında bir pik yerine iki pik gözlenmiştir. Ayrıca çıplak metallerde geri tarama sırasında $Cr_2O_3$ tabakasının tekrar oluşum pikine rastlanmamıştır (Şekil 4.4 ile Şekil 4.2'nin kıyaslanması). Anodik tarama sırasında gözlenen birinci pik Fe1 için 1,20V ve Fe2 için 1,10V dolaylarında olup, araştırmacılar tarafından bu pik anilinin radikal oluşumu ve oksidasyonuna karşılık gelen polianilinin (PANI) emeraldin formunun (EM) oluşum piki olarak değerlendirilmektedir (Martyak-2002). Fe1 ve Fe2 için bu pikin yük miktarları sırasıyla $8,2x10^{-3}C$ ve $3,0x10^{-3}C$'dur. Polianilinin (PANI) gelişimi anyonların doğasına, tarama hızına, potansiyel aralığına (özellikle üst sınır potansiyeline) ve çözeltinin pH'sına bağlı olarak değişmekle birlikte, PANI filmi potansiyel aralığı ve tarama hızından en fazla etkilenerek farklı yapılarda elde edilebilmektedir. Genel olarak elde edilen PANI filmin şeması aşağıdaki şekilde verilir (Sazou, 1997):




4.12

Şemadaki x'in aldığı değerlere göre elektrot yüzeyindeki PANI filminin hangi yapıda olduğu söylenebilir. n polimerleşme derecesini gösterdiğine göre şemaya bakıldığında,

x=1 ise, indirgenmiş form olan leucoemeraldin (LE)

x=0 ise, tamamen yükseltgenmiş formu olan pernigranilin (PE)

0<x<1 ise, kısmen yükseltgenmiş formu olan emeraldin (EM)'dir.

Sözü edilen polianilinin farklı formlarının açık formülleri Şekil 1.3'de gösterilmiştir. Bu formlardan EM yapısı asidik ortamda emeraldin tuzunu oluşturarak iletken bir yapıya büründüğü bulunmuştur (Şekil 1.4). Anilin monomerlerinin siklik voltametri

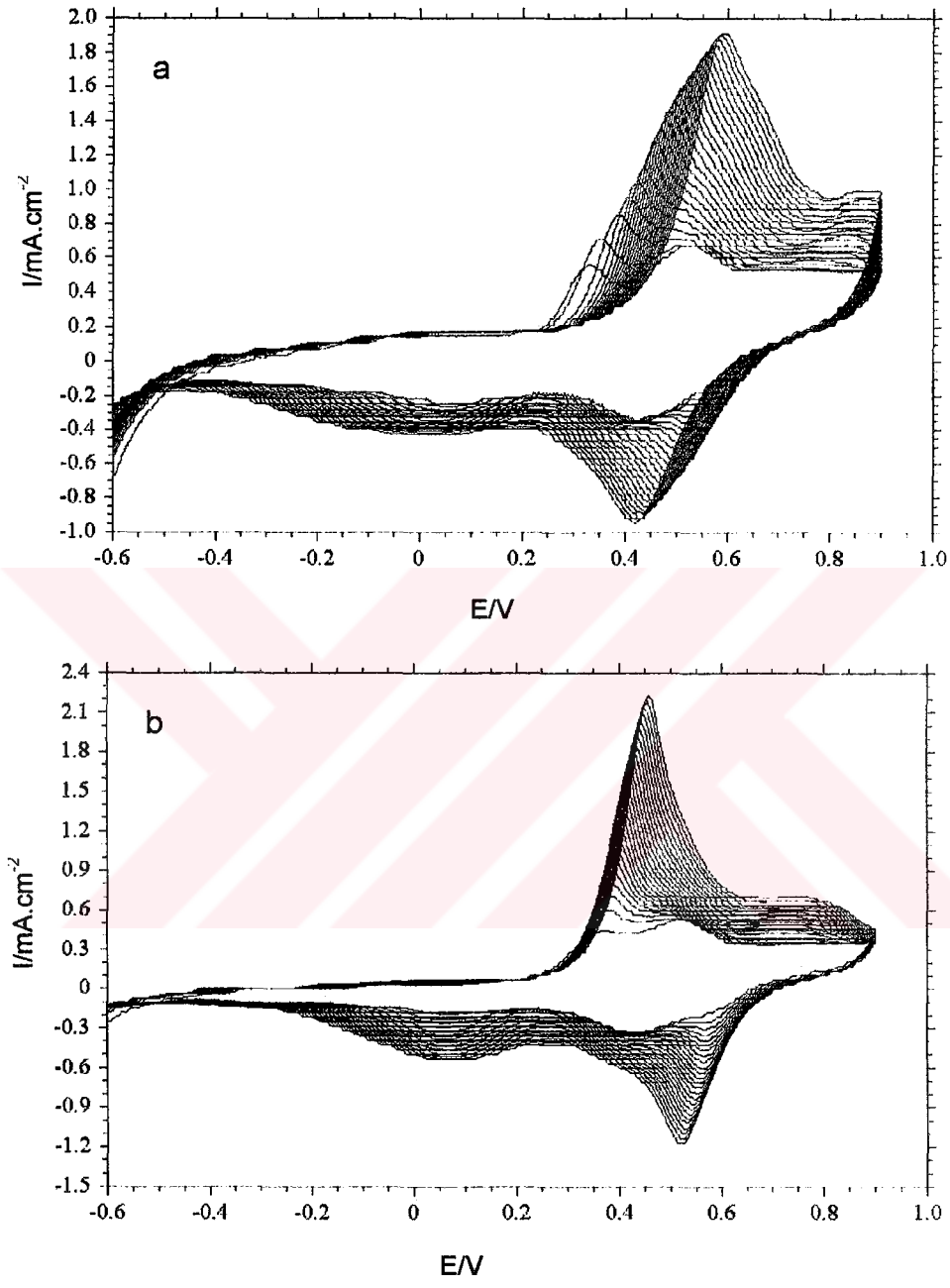
tekniği ile elektropolimerizasyonu sırasında elektrokimyasal davranışı tamamen tanımlanamamakla beraber, daha çok oluşacak yapının birinci taramanın potansiyel aralığı, tarama hızı ve potansiyel aralığı ile ilgilidir.

$Cr_2O_3$ bozunmasını karşılayan yaklaşık 1,30V dolaylarındaki pik çıplak metale göre +0,10mV daha negatif tarafa kaymakta ve geçen yük miktarlarında her iki elektrot için yaklaşık iki kat azalma belirlenmiştir. Bu durum daha önce bahsedildiği üzere çözeltideki anilinin inhibitör özelliğinden ve daha önemlisi polimerizasyonun daha önceki potansiyellerde başlamasından dolayı, elektrot yüzeyinin PANI ile kaplanması sonucu yüzeydeki $Cr_2O_3$ tabakasının bozunmasını engellenmesindendir.

Geri tarama sırasında her iki elektrotta da 0,40V dolaylarında görülen pik, 4.12 nolu tepkime uyarınca LE formunun, EM formuna dönüşümü olarak değerlendirilmektedir (Sazou, 1997).

Geri taramada -0,05V dolaylarındaki pik ise elektrot yüzeylerinde oluşmuş olan nikel oksitlerin 4.5 nolu tepkime uyarınca bozunması olarak düşünülebilir. Hatırlanacağı gibi bu değer çıplak metallerde yaklaşık -0,15V dolaylarında olup anilinli ortamda pozitif tarafa +0,10mV kaydığı görülmüştür (Şekil 4.4 ile Şekil 4.2'nin kıyaslanması). Bu durum elektrot yüzeyinin ince bir PANI filmi ile kaplandığını göstermektedir. Zaten her iki elektrot için çıplak metal ile PANI kaplı elektrotların (Fe1/PANI ve Fe2/PANI) yük miktarları karşılaştırıldığında, PANI kaplı elektrotların yük miktarlarının yaklaşık 3 kat azaldığı görülür. Ayrıca elementel içerik olarak nikel yüzdesi yüksek olan Fe1/PANI elektrotunun yük miktarının Fe2/ PANI'ye göre yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 3.1).

-0,60/0,90V potansiyel aralığında, birinci siklikten sonra elektrotlar çıkartılmadan sadece potansiyel aralığı değiştirilerek, 50mV/s tarama hızı ile film gelişimi için 50 döngü alınmış ve elde edilen siklik voltamogramlar Şekil 4.5'de verilmiştir.

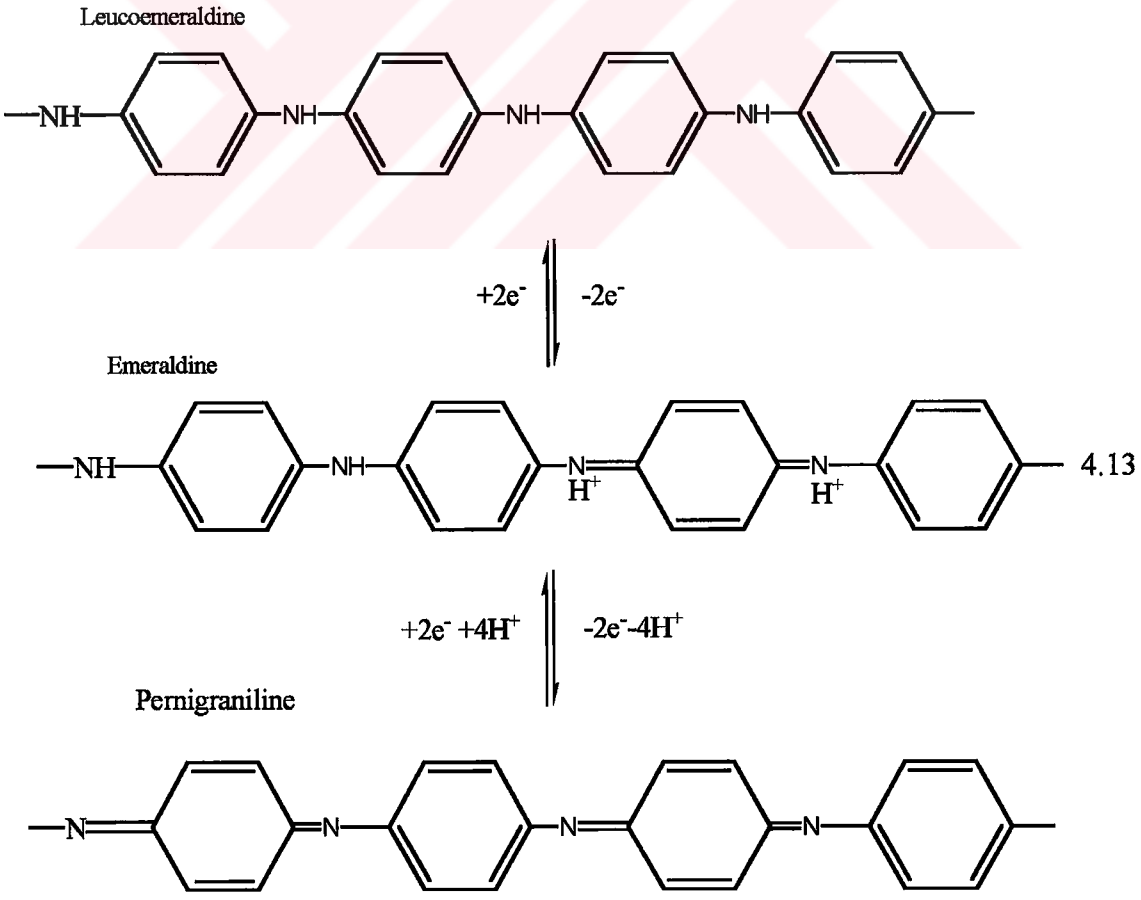



**Şekil 4.5**. Fe1 (a) ve Fe2 (b) elektrotları için 0,3 M okzalik asit+ 0,1M anilin çözeltisinde film gelişimi sırasında elde edilen siklik voltamogramlar

Elektrot yüzeyinde oluşan polianilin film -0,60V'dan daha negatif potansiyellerde daha gözenekli bir yapıya sahip olduğundan çalışmalar daha pozitif potansiyellerde gerçekleştirilmiştir. Ayrıca çok daha pozitif potansiyellere gidildiğinde ise 4.4 nolu

denklem uyarınca oksijen çıkışı başlamaktadır. Bilindiği üzere oksijen çıkışı hem filmin gözenekli bir yapıya sahip olmasına, hem de metal/polimer arayüzeyine adsorplandığı zaman bir süre sonra polimer filmin kabararak elektrot yüzeyinden kalkmasına neden olacaktır. .

Şekil 4.5'de görüldüğü gibi, her iki elektrotta da anodik tarama sırasında bir pik ve akım yoğunluğunun arttığı geniş bir bölge, tersi tarama sırasında ise yine iki pik gözlenmiştir. Sözü edilen bu piklerden anodik tarama sırasında gözlenen birinci pik LE'nin EM formuna dönüşümü, 0,75V dolaylarında pik olarak tanımlanamayacak kadar geniş bir bölgeyi işgal eden akım yoğunluğunun artması ise EM formunun PE formuna yükseltgenmesi, geri tarama esnasında görülen keskin pik ise EM'nin LE'ye dönüşümü olarak tanımlanmaktadır (Sazou,1997). Polianilinin bu redoks dönüşümlerini aşağıdaki tepkimelerle gösterebiliriz:




4.13

**Çizelge 4.4.** Fe1 ve Fe2 için film gelişimi sırasında birinci ve son pik potansiyelleri ($E_{1cv}$ , $E_{son}$) ve minumum ile maksimum pik alanına karşılık gelen yük miktarları ($Q_{ilk}$, $Q_{max}$).

| PANI | EM/LE dönüşümü | | | LE/EM dönüşümü | | | EM/PE dönüşümü | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E_{1cv}$/V | $E_{son}$/V | $Q_{max}$/C | $E_{1cv}$/V | $E_{son}$/V | $Q_{max}$/C | $Q_{ilk}$/C | $Q_{max}$/C |
| Fe1 | 0,332 | 0,593 | $3,3x10^{-3}$ | 0,427 | 0,418 | $6,2x10^{-4}$ | $2,8x10^{-4}$ | $1,4x10^{-4}$ |
| Fe2 | 0,368 | 0,458 | $2,8x10^{-3}$ | 0,433 | 0,523 | $6,8x10^{-4}$ | $3,6x10^{-4}$ | $1,1x10^{-4}$ |

Şekil 4.5'e bakıldığında, EM/LE dönüşümünde tarama sayısının artması ile pik potansiyelinin pozitif değerlere kaydığı her iki elektrotta da görülmektedir. Anodik tarama sırasında görülen pik ile geri taramada görülen pik her iki elektrotta da görülmekte olup, bu pikler birbirleriyle simetriktirler. Simetrik olan bu pikler bir redoks tepkimesi gibi düşünülerek, piklerin alanlarını karşılayan yük miktarlarından PANI filminin iletkenliği veya yalıtkanlığı hakkında kabaca fikir edinmek olanaklıdır. Çünkü elektrot yüzeyinde oluşmuş olan bu PANI'nin EM formunun asidik ortamda Şekil 1.4'de de görüldüğü gibi iletkenliğinin arttığı, indirgenmiş form olan LE yapısının da yalıtkan olduğu birçok araştırmacı tarafından vurgulanmıştır (Sazou, 1997 and Camalet, 1998). Sözü edilen piklerin alanını karşılayan maksimum yük miktarlarına bakıldığında EM/LE'nin LE/EM'ye oranı Fe1 ve Fe2 için sırasıyla 5,3 ve 4,1'dir. Buradan elektrot yüzeyinde oluşmuş PANI filminin daha çok indirgenmiş form olan LE yapısında olduğu kabaca söylenebilir. Ayrıca, yaklaşık 0,75V dolaylarında EM/PE dönüşümü olduğundan, elektropolimerizasyon sırasında oluşmuş olan EM'nin bir kısmı da 4.13 nolu tepkimeler uyarınca tamamen yükseltgenmiş form olan PE'ye dönüşecektir. Anodik tarama sırasında görülen EM/PE dönüşümü ile ilgili yük miktarlarının her iki elektrotta da tarama sayısı arttıkça azaldığı Çizelge 4.4'de görülmektedir.

Anodik tarama sırasında 0,50V dolaylarında Fe1 ve Fe2 elektrotları için ilk beş taramada görülüp, daha sonra kaybolan kambur şeklindeki pik polimerizasyon sırasında p-benzokinon, p-aminofenol gibi bazı dimerlerin redoks dönüşümünden kaynaklanmaktadır (Camalet, 1998).

### 4.1.2.2. Yumuşak Çelikler

0,3 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisi içinde potansiyodinamik (tarama hızı= 50mV/s) ölçümler sonucu elementel içerikleri belli yumuşak çelik [düşük karbon (Fe4), yüksek karbon (Fe3)] elektrotlar üzerinde anilinin elektropolimerizasyonu sırasında alınan birinci siklik voltamogramlar Şekil 4.6'da verilmiştir.

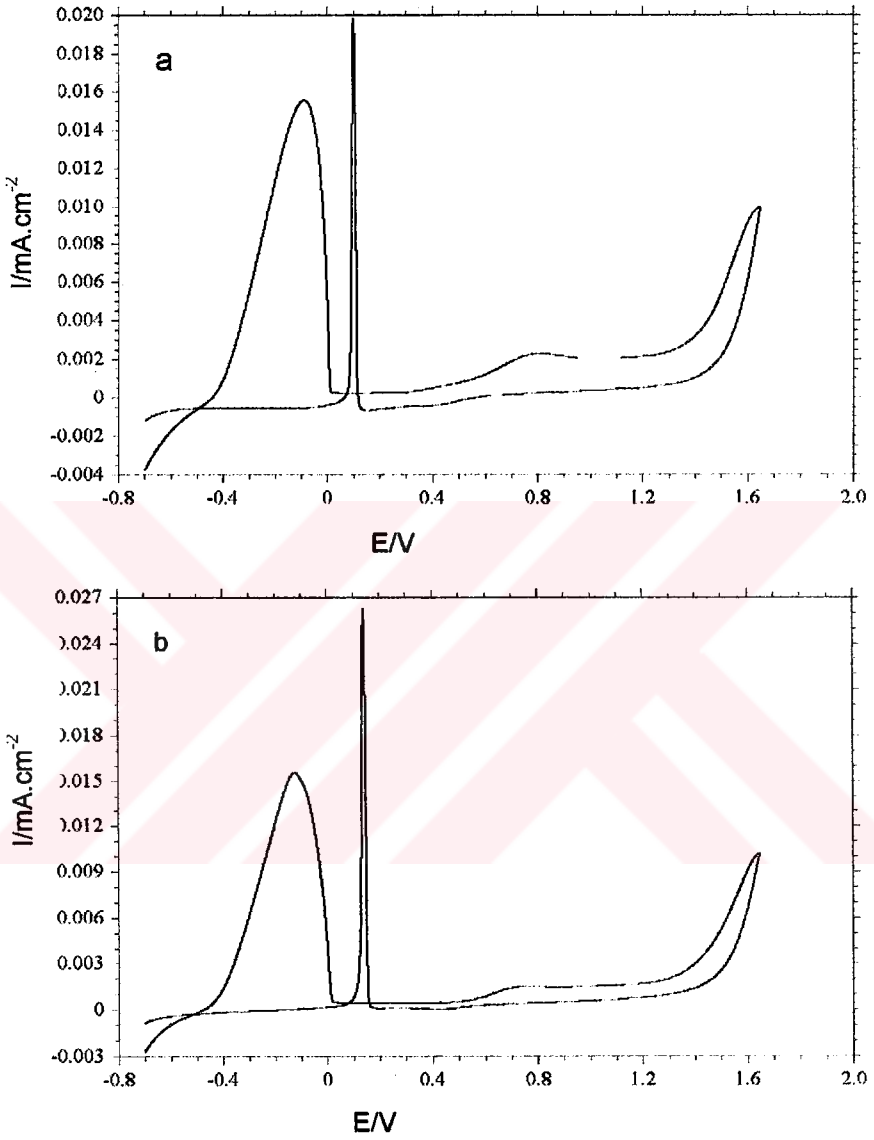
-0,6/1,65V potansiyel aralığında siklik voltametri tekniği kullanılarak yumuşak çelik elektrotların yüzeyine anilinin elektropolimerizasyonunda her iki elektrot için benzer eğriler elde edilmiştir. Çıplak metallerde olduğu gibi -0,10V dolaylarında yine oksidasyon/pasivasyon pikine rastlanmış olup, anilinli ortamdaki pik alanını gösteren yük miktarları Çizelge 4.5'de de görüldüğü gibi pek değişmemiştir.

**Çizelge 4.5.** Fe3 ve Fe4 çeliklerinin okzalik asit ve anilin ortamındaki pik potansiyeli ($E_p$), pik akımı ($I_p$) ve geçen yük miktarları (Q).

| | Oksidasyon-pasivasyon | | | Repasivasyon | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Elektrotlar | $E_p$ | $I_p$/ A | Q/C | $E_p$ | $I_p$/ A | Q/C |
| Fe3 | -0,090 | $1,55x10^{-2}$ | $5,35x10^{-2}$ | 0,099 | $2,03x10^{-2}$ | $4,01x10^{-3}$ |
| Fe4 | -0,123 | $1,52x10^{-2}$ | $4,51x10^{-2}$ | 0,140 | $3,63x10^{-2}$ | $5,03x10^{-3}$ |

Daha yüksek potansiyellerde (~0,50V) akım yoğunluğunun artması elektrotların yüzeyinde oluşmuş olan Fe(II) okzalatın çözünüp, denklem (4) uyarınca sudaki çözünürlüğü yüksek Fe(III) okzalata dönüştüğünü göstermektedir. Yalnız bu dönüşüm sırasında anilinli ortamda akım yoğunluğunun her iki elektrotta da azaldığı gözlenmiştir (Şekil 4.6'nın 4.3 ile kıyaslanması). Oksidasyon/pasivasyon sırasında elektrodun tamamen pasifleşmesi için 4.1.1.3'de bahsedilen teorik olarak hesaplanmış yük miktarının 328 mC olduğu hatırlanırsa, Çizelge 4.5'deki yük miktarlarının çok düşük olduğu görülür. Dolayısıyla elektrot yüzeyinin bu verilerine göre, tamamen pasifleşmesinden söz etmek mümkün değildir. Bu yüzden tamamen pasifleşmeyen elektrotların yüzeylerinde oluşacak olan PANI filminin gözenekli ve

bu gözenek boyutunun büyük olacağına işarettir. Yaklaşık 1,40V üzerindeki potansiyellerde görülen akım yoğunluğu artışı ise oksijen çıkışını göstermektedir.

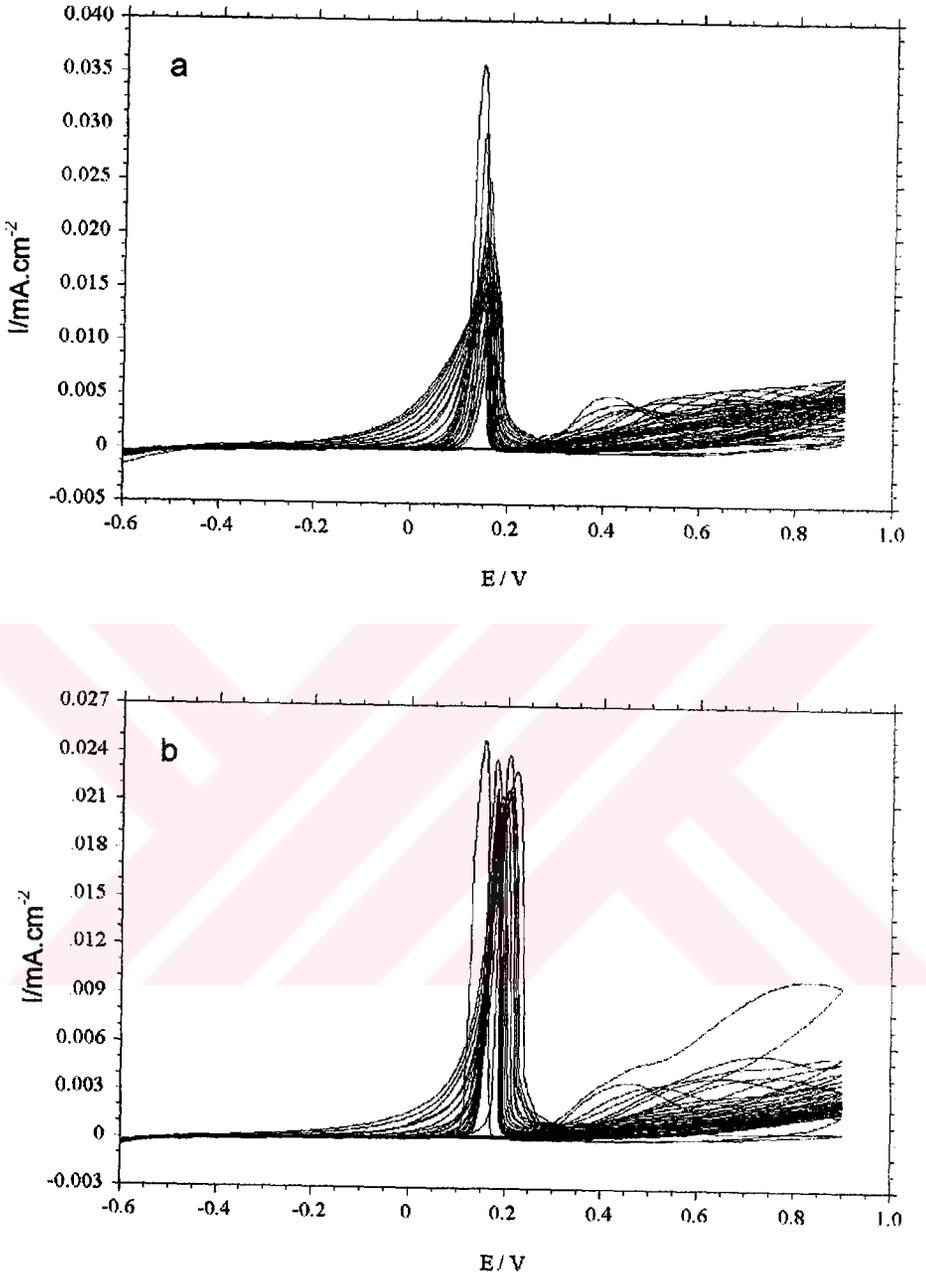



**Şekil 4.6**. Fe3(a) ve Fe4(b) elektrotları için 0,3 M okzalik asit+ 0,1M anilin çözeltisinde elde edilen siklik voltamogramlar

Geri tarama sırasında gözlenen yumuşak çeliklere özgü repasivasyon pikinin şiddeti, çıplak metallere göre her iki elektrotta da yaklaşık yarı yarıya düşmüştür. Bu durum yüzeyi polianilinle kaplanan elektrotların sadece gözeneklerde $Fe_2O_3$ dönüşümlerine rastlamaktadır. Yumuşak çelik elektrotların yüzeylerindeki tabakanın, $Fe_2O_3$'e göre

daha az kararlı olan Fe(II) okzalat ile kaplı olduğu düşünülürse, elektrot yüzeyinin kararlı bir pasif tabakaya kavuşturulması için repasivasyon olayının gelişimi beklenmelidir.

Yumuşak çelik elektrotlarda film gelişimi için -0,60/0,90V potansiyel aralığında 50mV/s tarama hızı ile alınan siklik voltamogramlar Şekil 4.7'de verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında her iki elektrot için 0,40V dolaylarında polianilinin EM formunun oluştuğu ve tarama sayısının artması ile bu emeraldin yapısının pernigraniline dönüştüğü gözlenmektedir. Ayrıca paslanmaz çelik elektrot CV'lerinde geri taramada 0,40V dolaylarındaki leucoemeraldinin, emeraldin yapısına dönüşümünü gösteren pik gözlenmemiştir. Yumuşak çelik elektrotların bu davranışı yüzeylerinde sadece polianilinin iletken formunun oluştuğunu göstermektedir. Geri tarama sırasında ise her taramada görülen repasivasyon piki 0,20V dolaylarında görülmüş olup, elektrot yüzeyindeki Fe(II) okzalat ve Fe(III) iyonlarının $Fe_2O_3$'e dönüşümünü göstermektedir. Literatürlere göre bu pik 0,00V'tan daha negatif potansiyellerde gözlenmesi durumunda, Fe(II) okzalat yapısının tekrar oluşacağı görüşleri mevcuttur (Martyak, 2002 ve 2003). Geri tarama sırasında tarama sayısının artması ile pik şiddetinin azalmasına rağmen bu pik kaybolmamıştır. Bu durum da elektrot yüzeyinin tamamen pasifleşmediğini ve elektrotların yüzeylerinde Fe(II) okzalat tabakasının bulunduğunu göstermektedir. Bu film gelişimi sırasında repasivasyon pikinin gözlenip gözlenmemesi hakkında farklı görüşler bulunmaktadır. Bazı görüşlere göre, repasivasyon pikinin gözlenmesi ile gözenekli bir yapıya sahip olan polianilinin gözeneklerinin tabanından metalin $Fe_2O_3$'e dönüşmesi ile daha kararlı bir yapıya büründüğü savunulmaktadır (Camalet, 1998 ve Sazou, 1997). Diğer bir görüş ise, elektrot yüzeyine polianilinin yapışmasını engellediği düşüncesini ileri sürmektedirler. Ancak bu çalışmada, iyi pasifleşmemiş elektrotlar üzerinde oluşturulan polimerin bir bariyer etkisinden uzak olduğu saptanmıştır.

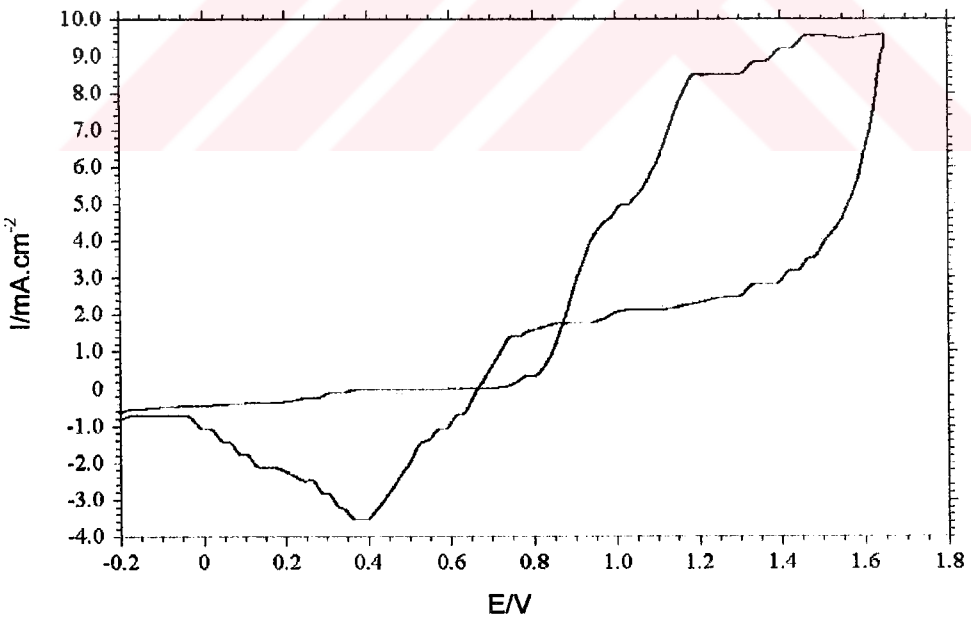



**Şekil 4.7.** Fe3 (a) ve Fe4 (b) elektrotları için 0,3 M okzalik asit+ 0,1M anilin çözeltisinde film gelişimi sırasında elde edilen siklik voltammogramlar (tarama hızı=50mV/s)

### 4.1.3. Anilinin p-toluen sülfonik Asitte Elektropolimerizasyonu

#### 4.1.3.1. Düşük Karbonlu Yumuşak Çelik

Yapılan bu çalışmada elektropolimerizasyon sırasında elektrolit çözeltisi olarak okzalik asit yerine p-toluen sulfonik asit (PTFA) kullanılmıştır. Bunun için, yumuşak çelik elektrotlardan düşük karbon çeliği olan Fe4 elektrodu kullanılmış, okzalik asit ortamında en iyi polimerleşmenin sağlandığı siklik voltamogram tekniği uygulanmıştır. 1M p-toluen sulfonik asit + 0,1M anilin çözeltisinde ve 0,3M okzalik asit +0,1M anilin çözeltisinde platin yüzeyinde elde edilen siklik voltamogramlar karşılaştırıldığında (Şekil 4.8 ile Şekil 4.1b), benzer davranışlara rastlanmış olup, PTFA ortamında yük miktarlarının arttığı görülmüştür. Okzalik asit ortamında olduğu gibi geri tarama sırasında yaklaşık 0,40V dolaylarında polianilin redoks dönüşümünü göstermektedir.




**Şekil 4.8**. Pt elektrotu için 1M p-toluen sulfonik asit + 0,1M anilin çözeltisinde elde edilen siklik voltammogram (tarama hızı=50mV/s)

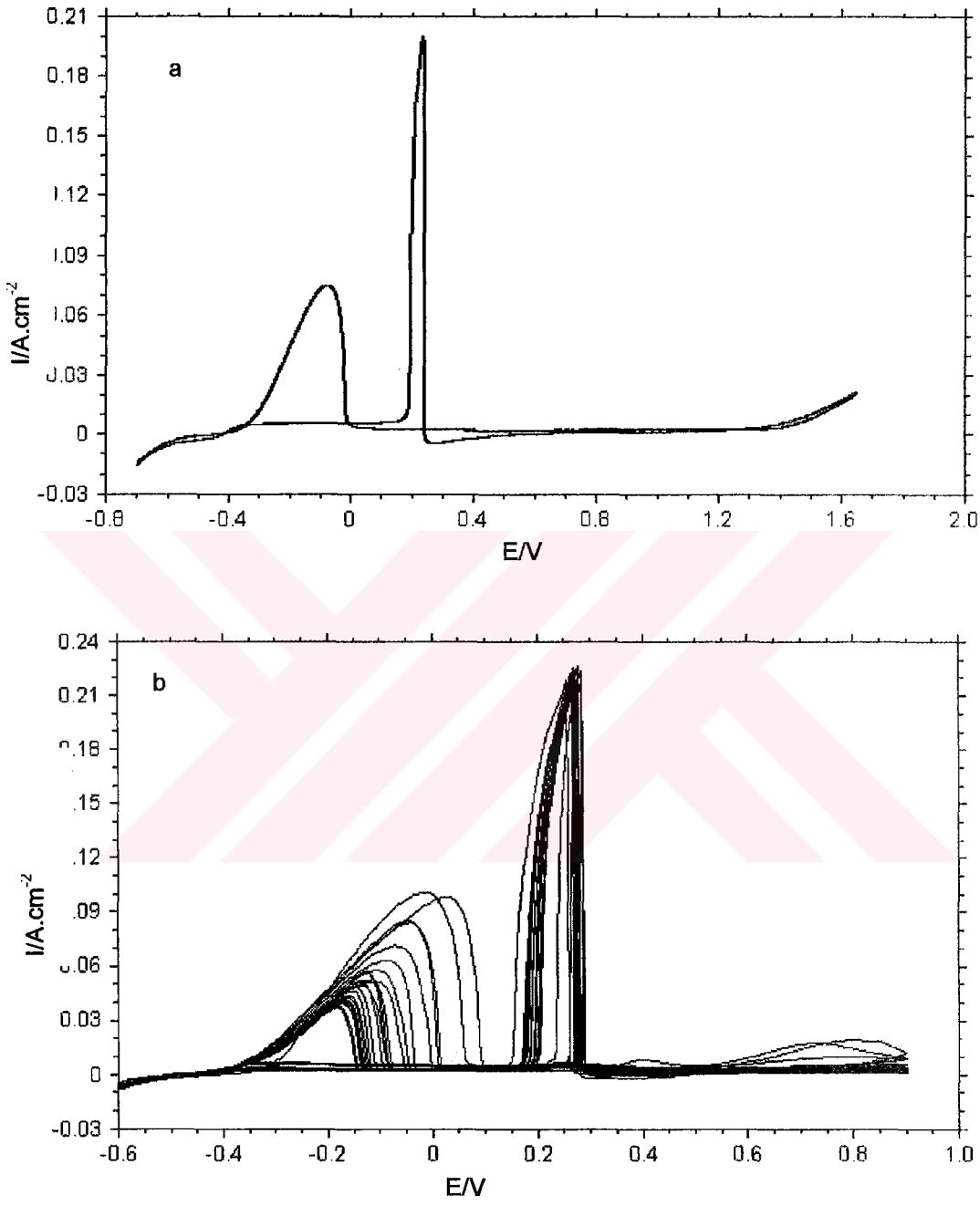
1M PTFA+0,1M anilin çözeltisi içinde potansiyodinamik (tarama hızı=50mV/s) ölçüm sonucu yumuşak çelik elektrotlardan düşük karbon çeliğinin birinci (Şekil 9a)

ve film gelişimi (Şekil 9b) için siklik voltamogramları verilmiştir. Çizelge 4.6'dan PTSA'nın pik potansiyelinin, okzalik asite göre yaklaşık 50mV negatife kaydığı, bu potansiyele karşılık gelen pik akımının ve pikin altında kalan alana karşılık gelen yük miktarının 2 kat arttığı gözlenmiştir. Dolayısıyla metalin çözünmesi oldukça artmıştır. Metalin pasifleşmesi için gerekli yük miktarının 328mC olduğu hatırlanırsa, elektrot yüzeyinin pasifleşmediği açıkça görülmektedir. Geri tarama sırasında gözlenen repasivasyon pikine karşılık gelen yük miktarının, okzalik asit ortamına göre yaklaşık 2,5 kat azaldığından elektrot yüzeyinin PTSA ortamında yeterince pasifleşmediği görülür.

**Çizelge 4.6.** Fe4'ün okzalik asit ve p-toluen sülfonik asit ortamlarındaki pik potansiyeli ($E_p$), pik akımı ($I_p$) ve geçen yük miktarları (Q).

| | Oksidasyon-pasivasyon | | | Repasivasyon | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Ortam | $E_p$/V | $I_p$/ A | Q/C | $E_p$ | $I_p$/ A | Q/C |
| Okzalik Asit | -0,123 | $1,52x10^{-2}$ | $4,51x10^{-2}$ | 0,140 | $3,63x10^{-2}$ | $0,50x10^{-2}$ |
| PTFA | -0,073 | $3,76x10^{-2}$ | $10,9x10^{-2}$ | 0,232 | $9,49x10^{-2}$ | $0,19x10^{-2}$ |

Fe4 elektrodu yüzeyinin polianilinle kaplanması için daha fazla ilerleyen taramalara Şekil 4.9b'de görüldüğü gibi oksidasyon/pasivasyon pik şiddetinin giderek azalması elektrot yüzeyinin yeterince pasifleşmediğini göstermektedir. Buna ek olarak anilin oksidasyonunun da yavaş olması, elektrot yüzeyinin tamamen kapanmadığını desteklemektedir. Polimerizasyonu en çok etkileyen parametrelerden birisi olan metal yüzeyinin pasifleşmemesi, oluşacak polimerin de çok gözenekli olacağına işaret etmektedir.




**Şekil 4.9**. Fe4 elektrotunun 1M p-toluen sulfonik asit + 0,1M anilin çözeltisinde elde edilen a) birinci ve b) film gelişimi için siklik voltammogramlar (tarama hızı=50mV/s).

### 4.1.4. Kaplamasız Elektrotların Korozyon Testleri

#### 4.1.4.1. Anodik Polarizasyon Eğrileri

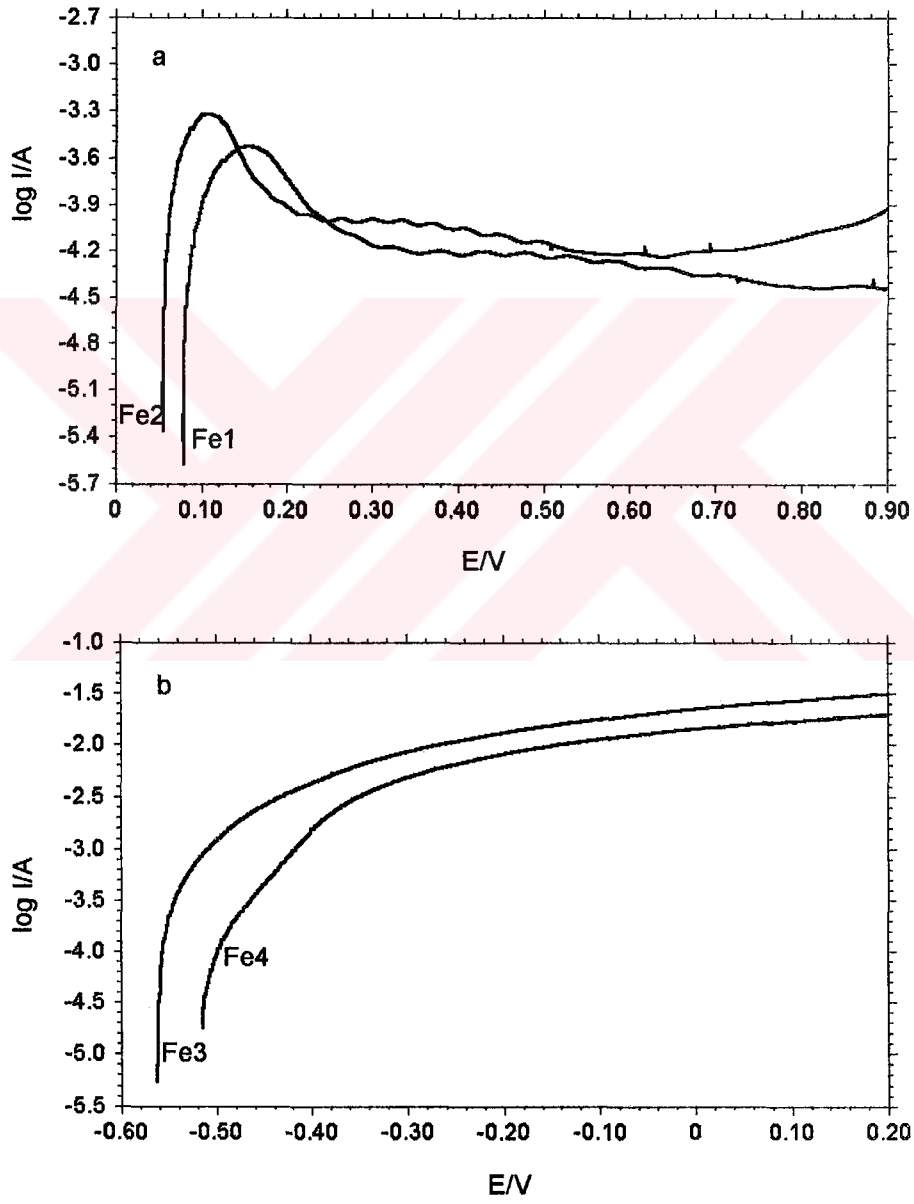
0,05M $H_2SO_4$ ve 0,1M HCl çözeltilerinde elde edilen paslanmaz ve yumuşak çelik elektrotların anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.10 ve 4.11'de verilmiştir.
Fe1 ve Fe2 elektrotların 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisi içindeki anodik polarizasyon davranışlarına bakıldığında yaklaşık 0,25V potansiyelden sonra Fe1 elektrodunun, 0,20V'dan itibaren Fe2'nin pasifliğe ulaştığı gözlenirken, bu pasifliğin yaklaşık 0,70V'dan sonra Fe2 için bozunmaya başladığı görülmüştür. Çizelge 4.7'den her iki elektrotun korozyon potansiyeline bakıldığında Fe1'in Fe2'ye göre daha pozitif bir değere sahip olduğu görülmektedir. Fe1 elektrot yüzeyinin daha iyi pasifleştiği, $E_{kor}$ değerlerinin yanında, Şekil 4.10'deki 0,25V potansiyelden sonra elektrot yüzeyinin tamamen pasifleştiğini gösteren anodik polarizasyon eğrilerinden ve 4.1.1.2'de de bahsedildiği üzere, oksidasyon/pasivasyon piki için hesaplanan yük miktarlarından, Fe1'in Fe2'ye göre daha dayanıklı olduğu söylenebilir.

**Çizelge 4.7.** Kaplamasız paslanmaz çelik elektrotların $E_{kor}$, $E_{pp}$, $I_{pp}$ değerleri.

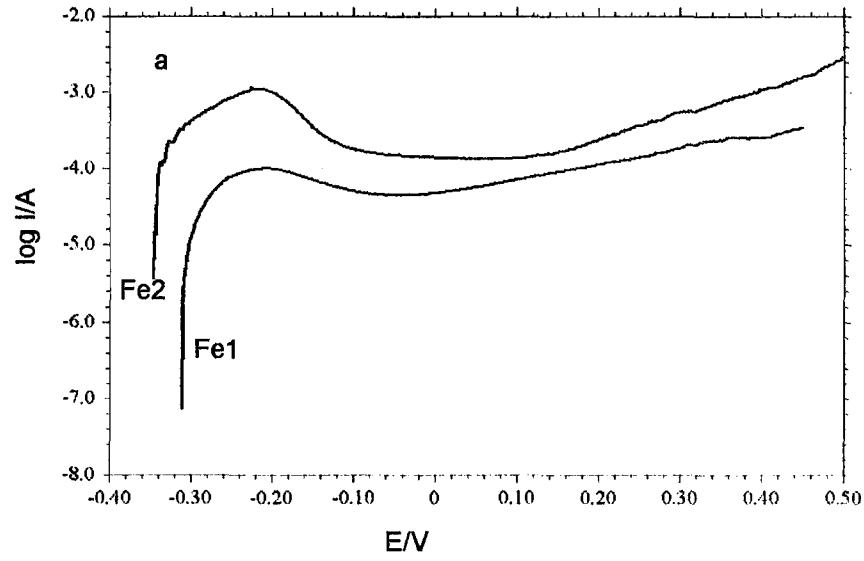
| | 0,05M $H_2SO_4$ | | | 0,1M HCl | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Elektrotlar | $E_{kor}$/V | $E_{pp}$/V | $I_{pp}$/mA | $E_{kor}$/V | $E_{pp}$/V | $I_{pp}$/mA |
| Fe1 | +0,080 | +0,150 | 0,251 | -0,312 | -0,218 | 1,133 |
| Fe2 | +0,050 | +0,110 | 0,446 | -0,348 | -0,207 | 0,102 |

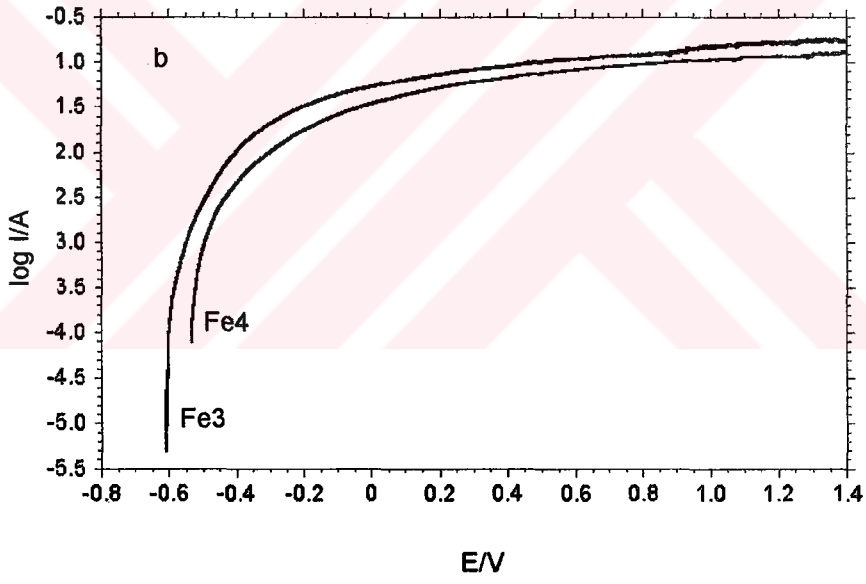
Aynı elektrotların 0,1M HCI çözeltisi içindeki davranışı Çizelge 4.7'de görüldüğü gibi, Fe1'in $E_{kor}$ değeri Fe2'ye göre yaklaşık +35mV pozitife kaymaktadır. Bu durum, elektrotların 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki davranışlarıyla uyumlu olup, yalnız 0,1M HCI çözeltisinde elektrotların $E_{kor}$ değerlerinin sülfürik asitli ortama göre yaklaşık 400mV negatife kaydığını göstermektedir. Bu da iyon yarıçapı sülfat iyonlarına göre küçük olan klorür iyonlarının metal yüzeyine daha rahat difüzlendiği ve metallerin anodik çözünmeye daha fazla uğradığı, okunan pasifleşme potansiyeline ($E_{pp}$) karşılık gelen akım değerlerinden de ($I_{pp}$) görülmektedir. 0,1M

HCl çözeltisi içinde elde edilen paslanmaz çelik elektrotların Şekil 4.11a'daki eğrileri incelendiğinde, elektrotların pasifleşme potansiyel aralıklarının çok dar olduğu ve Fe1'in yaklaşık 0,11V'tan, Fe2'nin ise -0,02V'dan sonra pasifliklerinin bozunduğu görülmüştür. Bu da yukarıda bahsedildiği üzere klorürün klasik davranışını bize göstermektedir.




**Şekil 4.10**. Kaplamasız Fe1, Fe2 (a) ve Fe3, Fe4 (b) elektrotları için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 2 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri (Tarama hızı:4 mV/s).




**Şekil 4.11**. Kaplamasız Fe1, Fe2 (a) ve Fe3, Fe4 (b) elektrotları için 0,1M HCl çözeltisinde 2 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri (Tarama hızı:4 mV/s).

Her iki çözeltideki elektrotların yüzey davranışlarına bakıldığında, Fe1'in Fe2'ye göre daha kararlı bir oksit tabakasına sahip olduğu ortaya çıkmaktadır. Bunu da elementel içerikleri farklı olan bu elektrotlardan Fe2'nin krom miktarının yüksek olmasına karşın, Fe1'nin nikel, mangan ve molibden miktarlarının yüksek olmasına bağlamak olanaklıdır. Bunların dışında önemli olan diğer bir etken ise, metallere

daha az dayanım kazandıran karbon yüzdesinin Fe2'de yaklaşık 1,5 kat daha fazla olmasıdır.

Yumuşak çelik elektrotların 0,05M $H_2SO_4$ ve 0,1M HCI çözeltilerinde 2 saat bekleme sonucu alınan anodik polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 4.10b ve 4.11b'de verilmiştir. Yüksek karbon çeliği (Fe3) ve düşük karbon çeliği (Fe4) olan elektrotların 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki davranışları incelendiğinde, her iki elektrotta da tam bir pasifleşme gözlenmemektedir. Ayrıca korozyon potansiyelinden pozitif yöne doğru uzandıkça geçen akımın arttığı (Çizelge 4.8) ve dolayısıyla metallerin çözünme hızının arttığı gözlenmiştir. Elektrotlar kendi içinde değerlendirildiğinde, Fe4'ün $E_{kor}$ değerinin Fe3'e göre yaklaşık +50mV daha pozitif olduğu Şekil 4.10b'de görülmektedir. Yumuşak çelik elektrotların yüzeylerinin oksidasyon/pasivasyon pikinden sonra dahi pasifleşmediği belirlenmiştir (Bölüm 4.1.1.3).

**Çizelge 4.8**. Kaplamasız yumuşak çelik elektrotların ölçülen korozyon potansiyelleri ($E_{kor}$/V) ve $E_{kor}$+0,20V ve $E_{kor}$+0,30V'daki akım değerleri (A).

| Elektrotlar | 0,05M $H_2SO_4$ | | | 0,1M HCl | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E_{kor}$/V | +200mV | +300mV | $E_{kor}$/V | +200mV | +300mV |
| Fe3 | -0,560 | $5,2x10^{-3}$ | $1,1x10^{-2}$ | -0,610 | $4,1x10^{-2}$ | $6,2x10^{-2}$ |
| Fe4 | -0,510 | $4,2x10^{-3}$ | $7,8x10^{-3}$ | -0,520 | $2,2x10^{-2}$ | $4,1x10^{-2}$ |

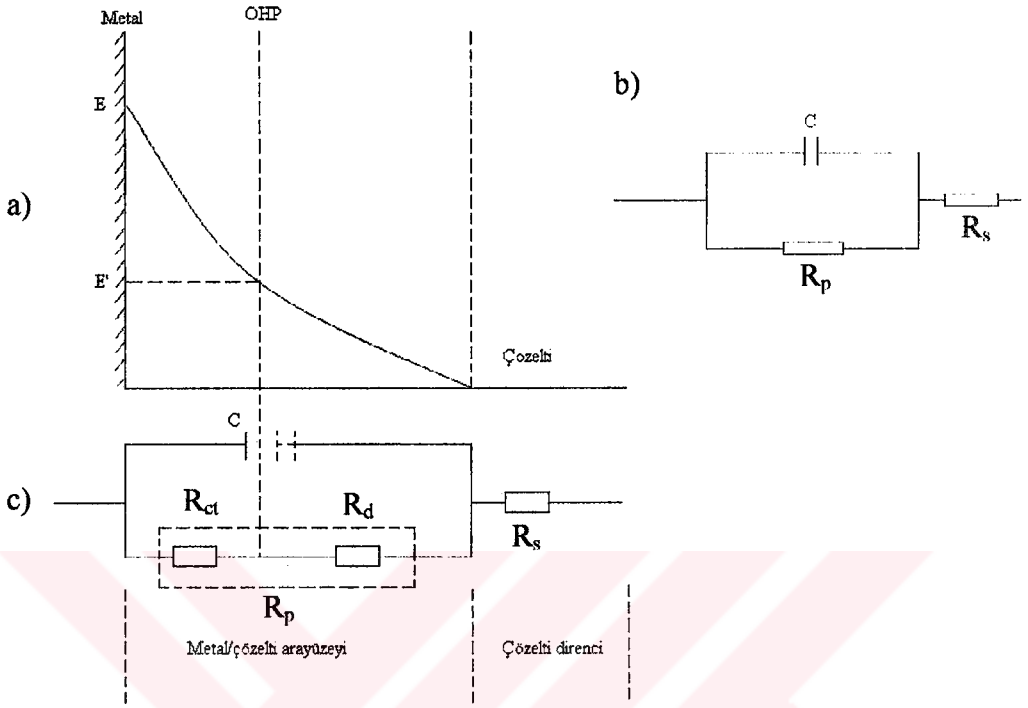
Yumuşak çelik elektrotların 0,1 M HCI çözeltisindeki davranışları incelendiğinde, her iki elektrotta da tam bir pasifleşmenin yine gözlenmediği ve ayrıca sülfatlı ortama göre aynı potansiyellerde, örneğin korozyon potansiyelinden 0,20V daha pozitif bir potansiyelde akım değerleri yaklaşık Fe3'için 8 kat, Fe4 için ise 5 kat arttığı gözlenmiştir. Bu durum klorür etkisini açık bir şekilde gösterirken, düşük karbon içeriğine sahip Fe4'ün daha kararlı olduğunu göstermektedir. Ayrıca Fe4'ün daha kararlı olduğu, 0,1 MHCI çözeltisindeki belirlenen $E_{kor}$ (Fe3 için -0,610 V; Fe4 için -0,520 V) değerlerinden de anlaşılmaktadır.

### 4.1.4.2. Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemiyle Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi

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

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

Basit bir korozyon sisteminde metal/çözelti arayüzeyinde oluşan elektrokimyasal çift tabaka ve onun eşdeğer devreleri Şekil 4.12'de görülmektedir.




**Şekil 4.12**. a) Metal/çözelti arayüzeyindeki potansiyel dağılımı b) ve c) Arayüzeyin elektronik eşdeğer devreleri (iki farklı yaklaşım)

Metal/çözelti arayüzeyinde oluşan çift tabakanın C kapasiteli bir kondansatöre eşdeğer olduğu düşünülerek Şekil 4.12b'de görülen eşdeğer devreye göre toplam impedans (Z) aşağıdaki bağıntıya göre hesaplanır:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + j\omega C R_p} \qquad (4.14)$$

bu bağıntıda Rs, çözelti direncini, ω alternatif akım frekansını (ω=2πf) ve j=$\sqrt{-1}$ i göstermektedir.

Yukarıdaki bağıntı düzenlenirse;

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + (\omega C R_p)^2} - j\frac{\omega C R_p^2}{1 + (\omega C R_p)^2} \qquad (4.15)$$

bağıntısı elde edilir. 4.15 nolu denklemin sağ tarafındaki ilk iki terim gerçek impedansı (Z'), son terim ise kompleks impedansı (Z'') göstermektedir. Gerçek impedans ve kompleks impedanslar ayrı ayrı aşağıdaki gibi yazılabilir:

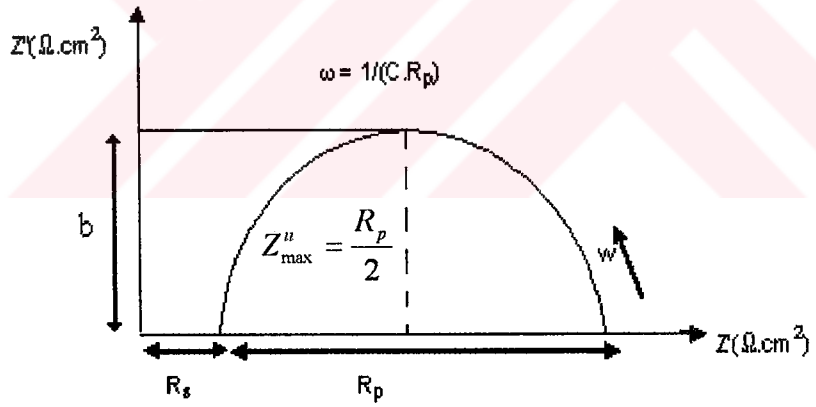
$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1+(\omega C R_p)^2} \qquad (4.16)$$

$$Z'' = -\frac{\omega C R_p^2}{1+(\omega C R_p)^2} \qquad (4.17)$$

4.16 ve 4.17 bağıntıları kullanılarak ω yok edilirse aşağıdaki yarım daire denklemi elde edilir.

$$\left[Z' - \left(R_s + \frac{R_p}{2}\right)\right]^2 + (Z'')^2 = \left(\frac{R_p}{2}\right)^2 \qquad (4.18)$$

4.18 bağıntısının ifade ettiği yarım daire Şekil 4.13'de gösterilmiştir.




**Şekil 4.13**. 4.18 nolu bağıntıya göre çizilen şematik kompleks diyagram

Kuramsal olarak elde edilen 4.18 nolu bağıntıya göre yarım daire olması gereken deney sonuçları gerçekte sağlanamamaktadır. Polarizasyon direnci yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde metal/çözelti arayüzeyinde elde edilen direncin, yük transfer direncine karşılık geldiği bilinir. AC impedans yöntemiyle ise Şekil 4.13'de görüldüğü gibi elde edilen polarizasyon direncinin sadece yük transfer direncini ifade etmesi olanaksızdır. Şekil 4.12 c'de görüldüğü gibi eşdeğer devrede

$R_p$ direnci iki bileşenden oluşmaktadır. Bu bileşenlerden biri metal/çözelti arayüzeyindeki yük transfer direnci ($R_{ct}$), diğer bileşen ise çift tabaka içinde yük transferinin olmadığı bilinmesine karşın zeta potansiyeli etkisi ile iyon hareketlerine karşı bir direncin olacağı dikkate alındığında;

$$R_p = R_{ct} + R_d \qquad (4.19)$$

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

AC impedans yöntemiyle değişik ortamlarda elde edilen eğriler incelendiğinde yarım daireden sapmalar sonucu koniklerin elde edildiği görülmüştür. Sapma daha çok düşey eksen $(Z'')$ boyunca gösterilen kompleks impedans üzerinde yoğunlaşmaktadır. Kuramsal eğriden sapmaların keyfi düzeltme faktörleri ile düzeltilmesine ilişkin çalışmalar olmasına karşın korozyon hızını belirlemede kullanılabilecek gerçek yük transfer direncinin hesaplanmasını sağlamamaktadır (Erbil, 1987). Erbil tarafından yapılan çalışmalar sonucu teorik eğriden sapmalar şu şekilde açıklanmaktadır:

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

Bu açıklamalar ışığında Erbil, 4.18 nolu bağıntısı ile verilen kuramsal yarım daire denklemini deneysel verilere uyarlamak için çift tabakanın kondansatör eşdeğerini, buna bağlı olarak da AC impedans diyagramının bir faktörle düzeltilmesi gerektiğini belirtmiştir. Bunun için 4.18 bağıntısı aşağıdaki şekilde yazılırsa;

$$\frac{\left[Z^t-\left(R_s+R_p/2\right)\right]^2}{\left(R_p/2\right)^2}+\frac{\left(Z^u\right)^2}{\left(R_p/2\right)^2}=1 \qquad (4.20)$$

4.20 bağıntısından $\left(Z^u\right)$ kompleks impedansının maksimum değeri teorik olarak $R_p/2$ olmalıdır. Oysa deneysel olarak elde edilen bu değerin daha küçük olduğu ileri sürülmektedir. Buna göre,

$$\left(Z^u\right)_{\max}\langle\frac{R_p}{2} \qquad (4.21)$$

4.21nolu bağıntıyı, $\alpha\langle 1$ olmak üzere,

$$\left(Z^u\right)_{\max}=\alpha\frac{R_p}{2} \qquad (4.22)$$

şeklinde yazılabileceğini belirtmiştir. α kompleks impedansı düzeltme faktörüdür. 4.22 bağıntısı yardımıyla 4.20 bağıntısı tekrar düzenlenirse 4.23 eşitliği elde edilir.

$$\frac{\left[Z^t-\left(R_s+R_p/2\right)\right]^2}{\left(R_p/2\right)^2}+\frac{\left(Z^u\right)^2}{\left(\alpha\frac{R_p}{2}\right)^2}=1 \qquad (4.23)$$

4.23 eşitliği $a=R_p/2$, $b=\alpha\frac{R_p}{2}$ olan bir elips denklemidir. Buna göre elde edilen deneysel verilerin birer yarım elips şeklini gösterdiğini ileri sürmüştür. Deneysel eğriler (ERBİL, 1987) alternatif akım frekansının maksimum ve minimum olduğu bölgelere ekstrapole edilerek, konumlarına en uygun konik şekline tamamlanmışlardır. Elde edilen koniğin Şekil 4.13'de belirtilen yolla saptanan $R_p$ ve $\left(Z^u\right)_{\max}$ değerlerinden yola çıkılarak;

1. $r=\frac{R_p}{2}$ olan yarım daire olur.

2. $a=\frac{R_p}{2}$, $b=\left(Z^u\right)_{\max}$ olan bir yarım elips modeli ortaya çıkar.

Erbil'e göre,

1. Yarım daireden sapma, uygulanan alternatif akımın orta frekans bölgesindedir $\left(Z''_{max}\right)$. Bu bölgede maksimum sapma görülmesinin hiçbir açıklaması yoktur.
2. Yarım elipsten sapmanın maksimum olduğu bölge yüksek frekans bölgesidir. Yüksek frekanslarda çift tabakanın bozulduğu ve sadece çözelti direncinin ölçülebildiği yani bağıntı 4.18'de ω yerine 2πf yazılırsa $f\rightarrow\infty$ düşünüldüğünde çözelti direncine ulaşılır. Bu durumda sözü edilen Şekil 4.13'deki eşdeğer devrenin geçersiz olduğunu belirtmiştir.
3. Ayrıca düşük frekans bölgesinde difüz tabaka etkisinin daha çok artacağı ve ölçüm sırasında saçılmaların olacağını belirtmiştir.
4. Yarım elips modelinden genel sapmaların metal yüzeyinin pürüzlülüğü ve frekans saçılmalarıyla ilgili olacağını ifade etmiştir.

Yarım daireden değişik boyutlu yarım elipslerle doğru dönüşümü, elips odaklarının merkezden uzaklaşmaları ile beraber yürümektedir. Yani yarım elips biçimindeki karmaşık diyagramların odakları arasındaki uzaklık (2c), ölçülen Rp direnci içindeki difüz tabaka katkısını ($R_d$) temsil ediyor olmalıdır. Bir elipsin yatay ekseni (2a), ölçülen toplam $R_p$ direncini verdiğine göre, Erbil tarafından ileri sürülen yarım-elips modelinden yük transfer direnci ($R_{ct}$) aşağıdaki bağıntıdan hesaplanabilir:

$$R_{ct} = R_p - 2\left[\left(\frac{R_p}{2}\right)^2 - \left(Z''\right)^2_{max}\right]^{\frac{1}{2}} \qquad (4.24)$$

Böylece Erbil, AC impedans yöntemi ile hem yük transfer direnci ($R_{ct}$), hem de difüz tabakanın ölçülen toplam dirence katkısının ne olacağını göstermiştir. Ayrıca 4.24 nolu eşitlikten de yararlanarak korozyon hızının aşağıdaki şekilde hesaplanacağını belirtmiştir.

$$\dot{I}_{kor} = \frac{b_a b_c}{2{,}3(b_a + b_c)} \left\{ R_p - 2\left[ \left( \frac{R_p}{2} \right)^2 - \left( Z'' \right)^2_{max} \right]^{\frac{1}{2}} \right\}^{-1} \qquad (4.25)$$

Bu açıklamalar ışığında, 0,05M $H_2SO_4$ ve 0,1M HCl çözeltilerinde 2 saatlik daldırma süreleri sonunda 7mV genlik uygulanan $10^5$-$10^{-3}$ Hz frekans aralığında elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.14 ve 4.15'de verilmiştir.

Şekil 4.14 ve 15'de görüldüğü gibi paslanmaz çelik elektrotların 0,05 M $H_2SO_4$ ve 0,1 M HCI çözeltilerinde yüksek frekans bölgesinde bir yarım elipse benzer kapasitif lup, orta ve düşük frekans bölgesinde ise açılı bir doğru olan Warburg impedansı görülmektedir. Her iki elektrot için yüksek frekans bölgesinde görülen yarım elipse benzer lup, yük transfer direnci olup ($R_{ct}$), metalin anodik çözünmesine karşılık gelen bir dirençtir. Aslında elektrot yüzeyinde bir tabakanın olması durumunda Nyquist eğrilerinden bu tabakaya ait bir direnç ($R_f$) ve bu tabakanın gözeneklerini karşılayan metal/çözelti arayüzeyine karşılık gelen yük transfer direnci ($R_{ct}$) olmak üzere iki lup olması beklenir. Tek lup elde edilmesinin nedeni, elektrot yüzeylerindeki oksit tabakalarının gözenek sayısının fazla ve boyutunun büyük olması olabilir. Bu yüzden metal/çözelti arayüzeyinin oluşmasına neden olan gözenekli bu oksit tabakasının gözeneklerinden iyon veya moleküllerin difüzyonuna karşı oluşacak olan direnç ile elektrot yüzeyinde oksit filmlerinin direncinin toplamı bize Çizelge 4.9'da görülen $R_p$ değerlerini verir. Gözenekli bir oksit tabakasına sahip olan paslanmaz çelik elektrotların gözeneklerinden metal yüzeyine difüzlenen iyon ve moleküller metal yüzeyine ulaştıklarında indirgenerek katodik reaksiyonu meydana getireceklerdir. Tabi metal yüzeyinde gerçekleşen bu olayda anodik reaksiyonu oluşturacak olan metalin çözünmesi ile elektron denkliği sağlanacaktır. İletkenliği yüksek oksit tabakasına sahip olan paslanmaz çelik elektrotların gözeneklerinden iyon yarıçapı küçük olan $H^+$ gibi iyonların çift tabaka bölgesinden geçerek metal yüzeyine difüzlenmesi kolay olacaktır. Bu yüzden metal yüzeyine difüzlenen bu iyonlar hem anodik hem de katodik reaksiyon hızlarını belirleyici niteliktedir. Dolayısıyla metalin çözünmesini anodik tepkime oluşturduğuna göre korozyon hızının, elektrot yüzeyindeki oksit tabakalarından uzanarak metal yüzeyine ulaşacak iyonlar

tarafından belirleneceği açıktır. Metalin çözünmesi sonucu oluşacak olan korozyon ürünlerinin çözeltiye doğru difüzlenmesi beklenecektir. Ancak elektrot yüzeyinde kararlı nikel ve krom oksit tabakalarının olduğu düşünülürse bu korozyon ürünleri metal/çözelti arayüzeyi boyunca gözeneklerden çözeltiye doğru difüzleneceklerdir. Bu difüzyon sırasında korozyon ürünleri oksit tabakalarının gözeneklerini de tıkayacaklarından, metal yüzeyine doğru çözeltiden iyonların difüzlenmesine bir engel teşkil edecektir. Buna göre korozyon üzerinde etkin olacak iyonların difüzyonuna karşı oluşacak bu direnç, Şekil 4.14'daki Nyquist eğrilerindeki orta ve düşük frekans bölgesinde görülen doğru kısım difüz tabaka direnci ($R_d$) olup, Warburg impedansı (Z) olarak adlandırılır. Warburg impedansını belirleyici nitelikte olan Warburg katsayısı ($\sigma$) aşağıdaki bağıntı ile tanımlanır.

$$\sigma = b\omega^{1/2} \qquad (4.26)$$

4.26 nolu eşitlikte görülen b, doğrusal kısmın apsise $(Z')$ 45° açıya karşılık gelen hayali impedans direncini $(Z'')$ göstermektedir. Yine eşitlikte $\omega = 2\pi f$ olup, f sözü edilen $(Z'')$ değerindeki frekansı göstermektedir [$(\sigma = \Omega.cm^{-2}.s^{-1/2})$ ve $(\omega = rad.s^{-1})$ ] (Walter, 1986).

Warburg katsayısının değeri korozyon ürünlerinin difüzyonu hakkında bize bilgi verir ve bu değerin artması, metal/çözelti arayüzeyinde metal yüzeyine doğru iyon difüzyonunun daha zor olacağının bir göstergesidir.

Bu açıklamalar ışığında Şekil 4.14 ve 15'de görülen Nyquist eğrilerinden, 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisi içerisinde $R_p$ değerleri Fe1 ve Fe2 için sırasıyla 7000 ve 750 ohm olarak belirlenmiştir. Lineer polarizasyon dirençleri de benzer olup, buna göre Fe1'in korozyona karşı daha dirençli olduğu söylenebilir. Ayrıca iyon difüzyonuna karşı gözlenen direnci temsil eden $\sigma$ değerleri de bize yine Fe1 elektrot yüzeyinin daha örtücü bir oksit tabakası ile kaplandığına işaret etmektedir. Bütün bu bilgileri doğrulayan Çizelge 4.9'daki $E_{kor}$ değerleri, düşük karbon yüzdesine sahip Fe1'in nikel ve krom oksitlerle daha iyi pasifleştiğini göstermektedir.

**Çizelge 4.9**. Fe1 ve Fe2 elektrotları için Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri

| Ortamlar | Elektrot | $E_{kor}$/V | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ | $\sigma$ ($\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,05M $H_2SO_4$ | Fe1 | +0,160 | 7000 | 7400 | 1319 |
| | Fe2 | +0,045 | 750 | 820 | 579 |
| 0,1MHCl | Fe1 | -0,293 | 1860 | 2100 | - |
| | Fe2 | -0,343 | 2320 | 2510 | - |

Paslanmaz çelik elektrotların 0,1 M HCI çözeltisine daldırıldıktan 2 saat sonra davranışları incelendiğinde, Fe1'in korozyon potansiyelinin Fe2'den yaklaşık 50mV pozitif değerlere kaydığı gözlenmiştir. Buna karşı $R_p$ değerinin Fe2'de daha yüksek değerlerde olduğu Çizelge 4.9'da görülmektedir. Bu da elektrot yüzeyine ulaşan iyonların etkisi ile çözünen yüzeyin krom yüzdesi yüksek Fe2'de daha kararlı krom oksitler halinde kapanması ile açıklanabilir.

Bu bulgulara göre bu elektrotların, klorür iyonlarının, sülfat iyonlarına göre metal yüzeyine daha çabuk ve daha fazla ulaşmasından dolayı korozyonu hızlandırdığı söylenebilir. Klorürlü ortamda her iki elektrot için Warburg sabitlerinin gözlenmemesi ise buna bağlanmakla birlikte, küçük iyon yarıçapına sahip klorür iyonlarının metal yüzeyine kolayca difüzlendiğini, sülfat iyonlarının ise oksit tabakalarının gözeneklerinde birikerek bir bariyer gibi davranması ek bir direnç oluşturmaktadır.

Düşük karbon (Fe4) ve yüksek karbon (Fe3) yüzdesine sahip olan yumuşak çelik elektrotların Nyquist eğrileri Şekil 4.14 ve 15'de görülmektedir. Bu elektrotların eğrilerine bakıldığında, her iki çözelti için yüksek frekans ve düşük frekans bölgelerinde birer lup olmak üzere iki lup gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesindeki lup metalin çözünmesine karşı gelen yük transfer direncini ($R_{ct}$) belirtirken, düşük frekans bölgesindeki yarım elips ise difüz tabaka ile elektrot yüzeyinde tutunmuş maddelerin dirençlerini ($R_d$) göstermektedir. Yumuşak çelik elektrotların yüzeylerinde, paslanmaz çelik elektrotlardaki gibi kararlı bir oksit tabakasının olmadığı düşünülürse, anodik çözünme sonucu oluşacak olan korozyon

ürünlerinin çözeltiye doğru difüzyonu söz konusu olacaktır. Bu yüzden çözünen bu korozyon ürünleri Şekil 4.12a'da görülen OHP sınırında birikecektir. Böylece metal/çözelti arayüzeyinde, metal yüzeyinin elektronlarla çözelti yüzeyinin de korozyon ürünleri tarafından kapatılması sonucu, çift tabaka bölgesi her iki taraftan yalıtılmış olacağından bir kapasitör gibi davranacak ve yüksek frekans bölgesindeki $R_{ct}$ ile korozyon ürünlerinin ($R_k$) oluşturduğu bir yarım daire meydana gelecektir. Yumuşak çelik elektrotlar için öngörülen bu dirençlerin toplamı polarizasyon direncini ($R_p$) verecektir. $R_p=R_{ct}+R_k+R_d$

Oysa paslanmaz çelik elektrotların yüzeylerinde krom ve nikel oksit gibi kararlı bir tabaka bulunmasından dolayı, yumuşak çelik elektrotlardaki kadar fazla korozyon ürünleri oluşmayacağından yüksek frekans bölgesinde bir kapasitif yarım daire yerine, Erbil tarafından ileri sürülen yarım elips gözlenecektir. Dolayısıyla yüksek frekans bölgesindeki yük transfer direnci ile düşük frekans bölgesindeki difüz tabaka direncinin gözlendiği doğrusal kısmın toplamı polarizasyon direncini oluşturacaktır. $R_p= R_{ct}+R_d$

0,05M $H_2SO_4$ çözeltisinde her iki elektrot benzer davranışlar sergilemiş ve yüksek frekans bölgesinde metalin çözünmesi ile ilgili olan yük transfer direncine ($R_{ct}$) karşılık gelen birer lup görülmüş, elektrotların direnç değerlerinde küçük farklılıklar gözlenmiştir.

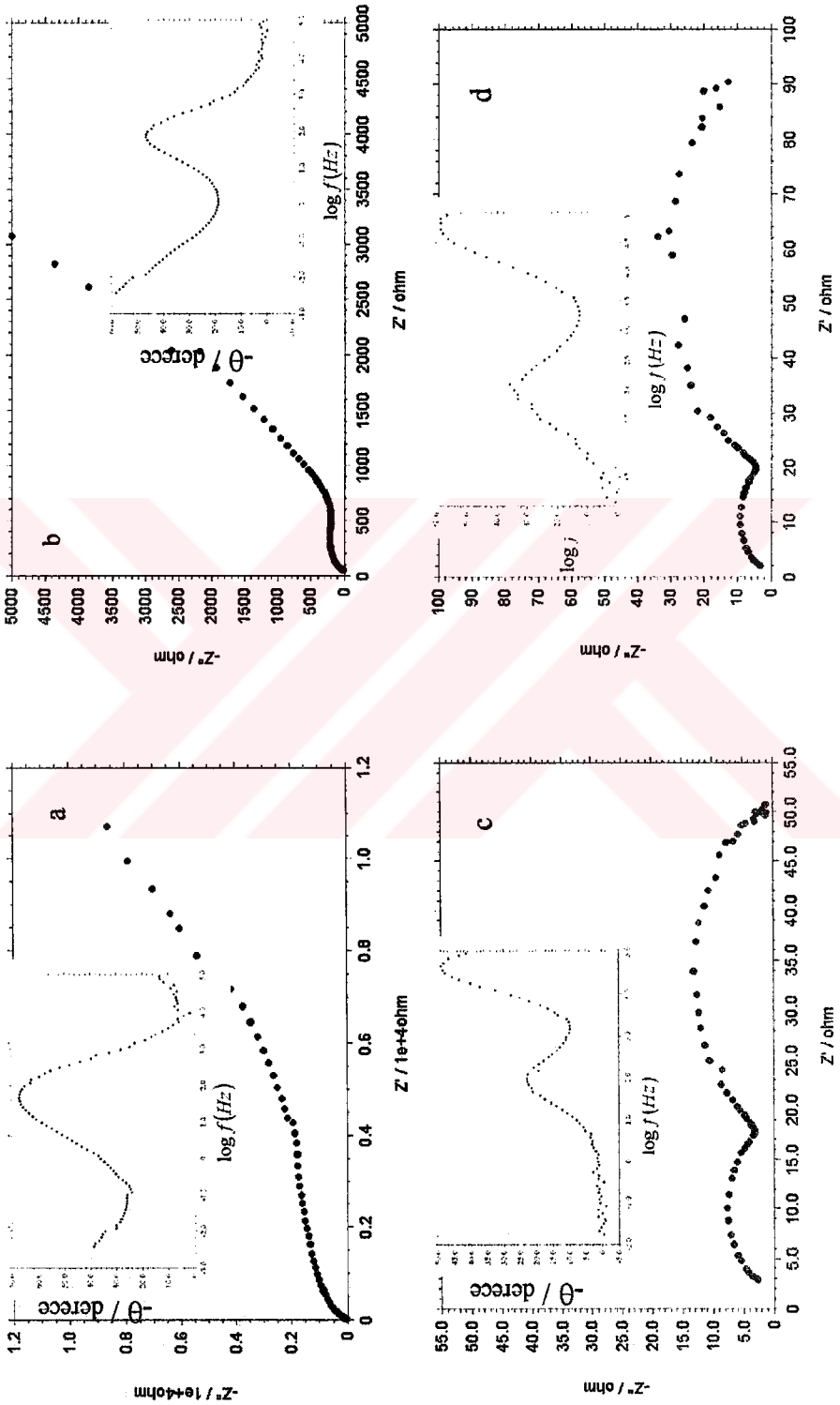
**Çizelge 4.10**. Fe3 ve Fe4 elektrotları için Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_{ct}$, $R_d$ ve $R_p$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri

| Ortamlar | Elektrot | $E_{kor}$/V | $R_{ct}/\Omega$ | $R_d/\Omega$ | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,05M $H_2SO_4$ | Fe3 | -0,560 | 10 | 35 | 45 | 54 |
| | Fe4 | -0,510 | 15 | 65 | 80 | 90 |
| 0,1MHCl | Fe3 | -0,610 | 15 | 30 | 45 | 52 |
| | Fe4 | -0,520 | 20 | 75 | 95 | 103 |

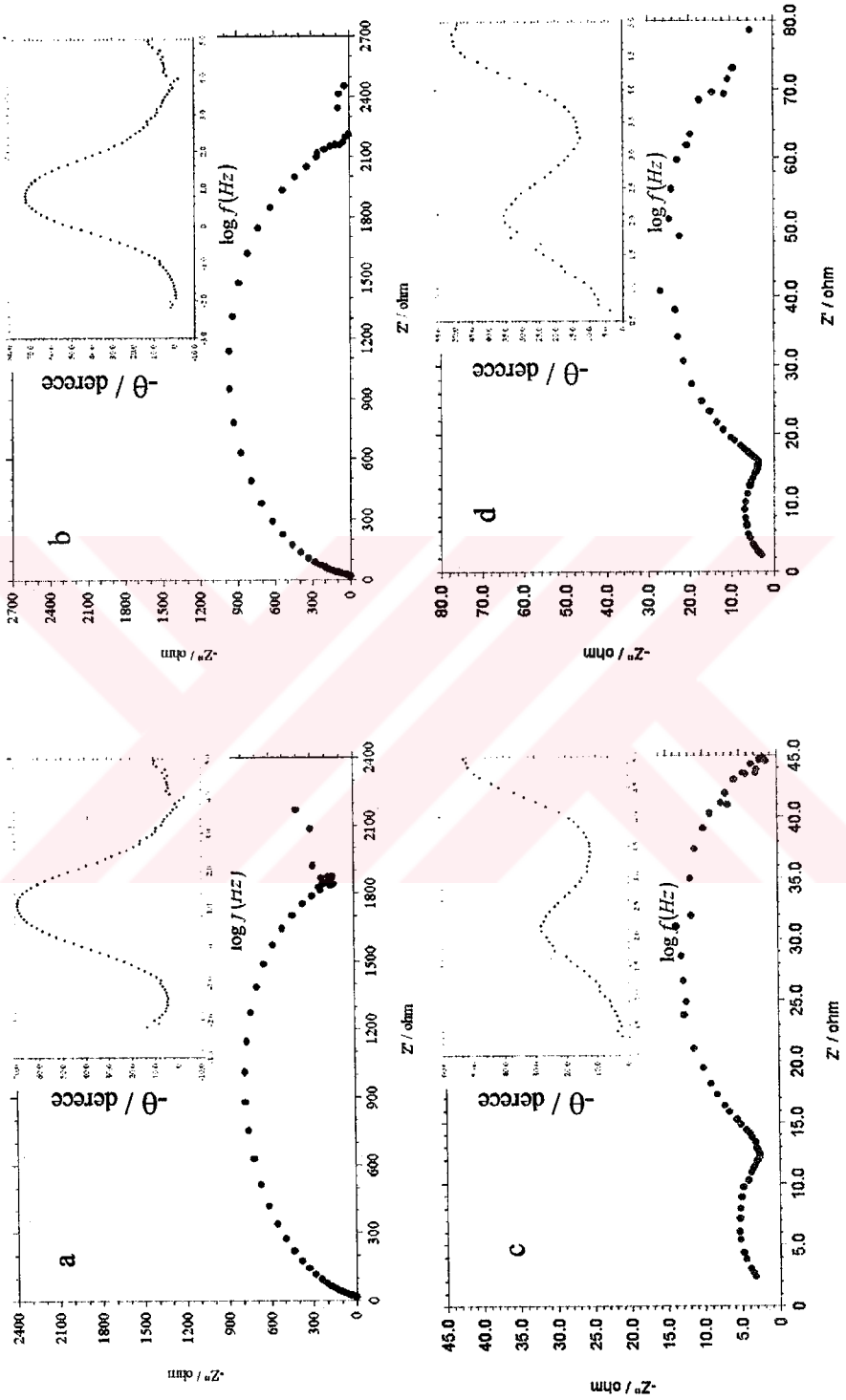
Yüksek frekans bölgesine karşılık gelen $R_{ct}$ değerleri Tablo 4.10'dan da görüldüğü gibi Fe3 için 10 Ω, Fe4 için ise 15 Ω'dur. Bu değerlerden Fe4'ün Fe3'e göre daha kararlı bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Her iki elektrotta da rastlanan orta ve düşük frekans bölgelerini içine alan elipse benzer ikinci lup, elektrot yüzeyinde

biriken korozyon ürünlerinden kaynaklanan direnç ($R_k$) ile Şekil 4.12c'de $R_d$ olarak tanımlanan difüz tabaka direncinin toplamını göstermektedir.

0,1 M HCl çözeltisinde yumuşak çelik elektrotların korozyon davranışlarında da benzer özelliklere rastlanmış olmakla birlikte yine Fe4'ün $R_p$ değerinin Fe3'den daha büyük bir dirence sahip olduğu görülmektedir. Bu değerlerle orantılı olarak polarizasyon dirençlerinin de aynı davranışları sergiledikleri bulunmuştur.




**Şekil 4.14**. Kaplamasız Fe1 (a), Fe2 (b), Fe3 (c), Fe4 (d) elektrotları için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri.




**Şekil 4. 15**. Kaplamasız Fe1 (a), Fe2 (b), Fe3 (c), Fe4 (d) elektrotları için 0,1 M HCl çözeltisinde elde edilen Nyquist eğrileri

### 4.1.5. Kaplamalı Elektrotların Korozyon Testleri

#### 4.1.5.1. Anodik Polarizasyon Eğrileri

PANI ile kaplanmış paslanmaz ve yumuşak çelik elektrotların 0,05 M $H_2SO_4$ ve 0,1 M HCl çözeltilerinde 2 saat bırakıldıktan sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.16 ve 17'de verilmiştir. Bu elektrotlardan paslanmaz çelik elektrotların 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisindeki $E_{kor}$ değerleri, çıplak metallere göre (Çizelge 4.11) çok daha anodik potansiyellere kaydığı görülmüş ve okunan korozyon potansiyellerinin Fe1 ve Fe2 için sırasıyla 0,367 ve 0,365V olduğu tespit edilmiştir. PANI ile kaplı elektrotların korozyon potansiyelleri, polimer film ve elektrot yüzeyinin bir karma potansiyeli olduğuna göre, elde edilen bu korozyon potansiyeli polianilin filmin elektrot yüzeyini kapattığı ve bir bariyer etkisinde olduğunu göstermektedir. Şekil 4.12'de çıplak metaller için görülen pasifleşme akım piklerinin PANI kaplı elektrotlarda görülmediği, sadece yaklaşık 0,50V ve 0,75V potansiyellerdeki, sırasıyla LE/EM ve EM/PE dönüşümü gibi polimer film yükseltgenmesinden dolayı, yapı değişikliliklerinden kaynaklanan bu potansiyellerde akım yoğunluğu artışı gözlenmiştir (Şekil 4.16a). Çizelge 4.11'de görüldüğü gibi bu potansiyellerdeki akım değerleri karşılaştırıldığında, PANI kaplı elektrotlardan elde edilen değerlerin daha büyük olması, elektrotların yüzeyindeki polimer filmin yapı değişikliğinden kaynaklanan bir akım artışları olduğunu göstermektedir.

**Çizelge 4.11**. Çıplak ve PANI kaplı elektrotların 0,05M $H_2SO_4$ ve 0,1M HCl çözeltilerinde ölçülen korozyon potansiyelleri ($E_{kor}$) ve 0,50V ve 0,75V'daki akım değerleri

| | 0,05M $H_2SO_4$ | | | 0,1M HCl | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Elektrotlar | $E_{kor}$/V | I/A (0,50V) | I/A (0,75V) | $E_{kor}$/V | I/A 0,50V) | I/A (0,75V) |
| Fe1 | 0,080 | $5,8x10^{-5}$ | $3,9x10^{-5}$ | -0,312 | $4,0x10^{-4}$ | - |
| Fe2 | 0,050 | $6,9x10^{-5}$ | $6,2x10^{-5}$ | -0,348 | $2,0x10^{-3}$ | - |
| Fe1/PANI | 0,367 | $9,1x10^{-5}$ | $7,6x10^{-5}$ | -0,058 | $5,6x10^{-3}$ | 0,017 |
| Fe2/PANI | 0,365 | $1,5x10^{-4}$ | $1,1x10^{-4}$ | -0,043 | $4,5x10^{-3}$ | 0,016 |

Fe1/PANI ve Fe2/PANI elektrotlarının sülfürik asitli ortamda alınan anodik polarizasyon eğrilerinden görüldüğü gibi 0,75V'tan sonra akım yoğunluğunun düştüğü gözlenmiştir. İyon yarıçapı büyük olan sülfat iyonlarının polimer gözeneklerini kapatması sonucu elektrot yüzeyine iyon difüzyonunun çok fazla olmayacağı düşünülürse metalin oksidasyonu oldukça yavaş olacaktır. Dolayısıyla krom ve nikel içeriği yüksek paslanmaz çelik elektrotların krom/nikel oksitler halinde pasifleşmesi ile akım yoğunluğu değerleri düşecektir.

PANI kaplı elektrotların 0,1M HCl çözeltisindeki davranışlarına bakıldığında, çok daha farklı bir durum ortaya çıkmıştır. Bu korozyon çözeltisinde anodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen ve Çizelge 4.11'de verilen belirli potansiyellerdeki akım değerlerine bakıldığında, polimer kaplı elektrotlarda akımın, çıplak metallere göre çok daha büyük olduğu görülmektedir. Bu da daha önce de bahsedildiği üzere iyon yarıçapı küçük olan klorür iyonlarının metal/çözelti arayüzeyine difüzlenerek metal yüzeyine ulaşması ve metalin çözünmesi ile ilişkilidir. Metal/polimer arayüzeyinde yük denkliğinin sağlanması için metalin çözünmesi sonucu ortaya çıkan elektronları kullanan elektrot yüzeyindeki polimer film indirgenecektir. Bu yüzden metal yüzeyine daha çok ulaşan klorür iyonunun etkisi ile anodik polarizasyon eğrilerinde elde edilen akım değerlerinin sülfatlı ortama göre çok daha büyük değerlere sahip olmasına neden olmuştur (Şekil 4.16a ve 17a'nın kıyaslanması). Elektrot yüzeyine çok fazla klorür iyonu difüze olduğundan her defasında metalin çözünmesini hızlandıracak ve sülfatlı ortamda anodik polarizasyon eğrilerinde gözlenen pasifleşme gözlenemeyecektir. Bu da, PANI ile kaplı her iki elektrodun yüzeylerindeki polimer filmin klorürlü ortamda metali korumak için iyon difüzyonuna karşı yeterli bir bariyer etkisinde olmadığını göstermektedir. Yani elektrotların yüzeylerinde oluşturulan PANI filmlerin gözenek sayısının fazlalığı ve boyutunun büyüklüğüne veya bu gözeneklerin klorür iyonuna göre daha büyük boyutta olduğunu göstermektedir.

Şekil 4.16 ve 17'da verilen PANI kaplı yumuşak çelik elektrotların 0,05M $H_2SO_4$ ve 0,1M HCl çözeltilerinde, 2 saat bekleme süresi sonucu korozyon davranışları anodik polarizasyon eğrilerinden incelendiğinde, her iki elektrotun benzer özellikler taşıdığı görülmektedir. Öncelikle 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki

PANI ile kaplı Fe3 ve Fe4 elektrotların anodik polarizasyon eğrilerine bakıldığında, her iki elektrotun $E_{kor}$ değerleri çıplak metaller için elde edilen değerlere yakın olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.11 ve 4.12'nin kıyaslanması).

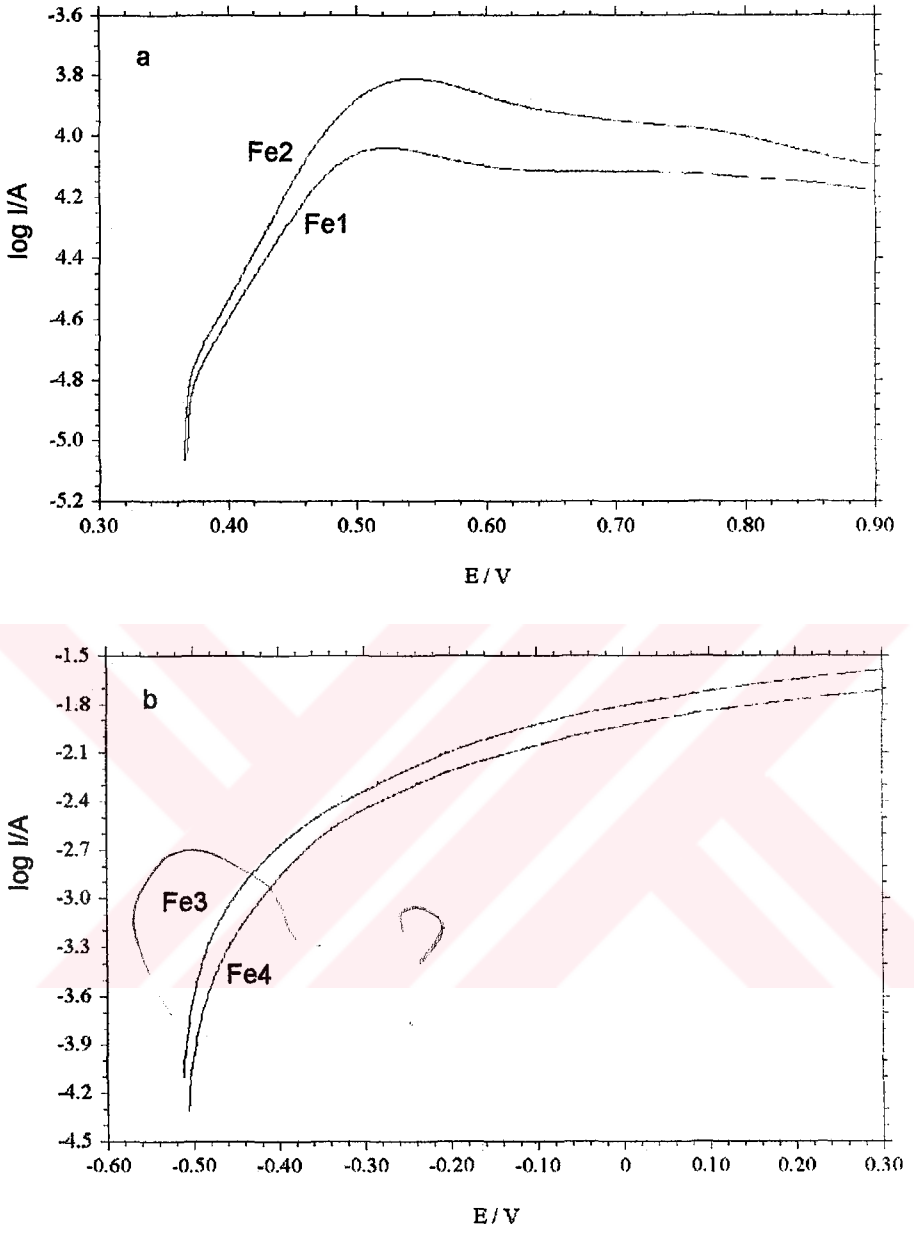
**Çizelge 4.12.** PANI kaplı yumuşak çelik elektrotların ölçülen korozyon potansiyelleri ($E_{kor}$) ve $E_{kor}$+0,20V ve $E_{kor}$+0,30V'daki akım değerleri.

| | 0,05M $H_2SO_4$ | | | 0,1M HCl | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Elektrotlar | $E_{kor}$/V | +0,20V | +0,30V | $E_{kor}$/V | +0,20V | +0,30V |
| Fe3/PANI | -0,512 | $4,2x10^{-3}$ | $7,6x10^{-3}$ | -0,517 | $5,1x10^{-3}$ | $8,9x10^{-3}$ |
| Fe4/PANI | -0,507 | $3,3x10^{-3}$ | $5,9x10^{-3}$ | -0,514 | $4,0x10^{-3}$ | $6,7x10^{-3}$ |

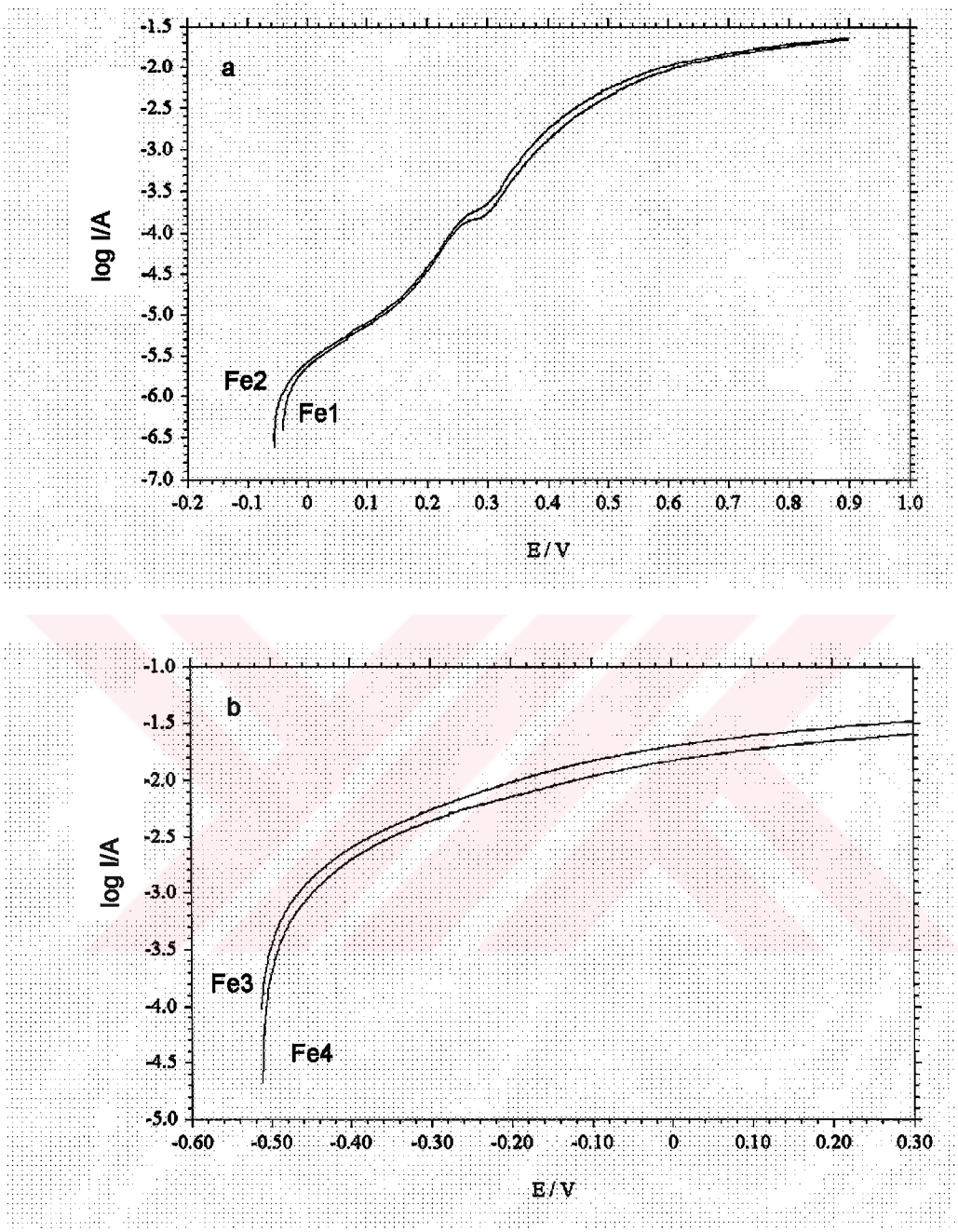
Ayrıca korozyon potansiyellerinden 0,20V ve 0,30V anodik potansiyellerde akım değerleri çıplak metallerinki ile karşılaştırıldığında, her iki potansiyelde akım değerlerinin düşük olduğu bulunmuştur. Daha önce bahsedildiği üzere bu durum paslanmaz çelik elektrottaki davranışlarla karşılaştırıldığında ters bir durum görülmektedir. Şekil 4.7'de gösterilmiş olan elektropolimerizasyon sırasında elektrot yüzeyinde polianilinin iletken formlarının elde edildiği hatırlanılırsa ve daha çok tamamen yükseltgenmiş PE yapısının sentezlendiği düşünülürse, polimerin daha da yükseltgenemeyeceği ve dolayısıyla polimer kaplı elektrotların akım yoğunluklarının çıplak metallere göre daha düşük olacağı anlaşılır. Ayrıca Şekil 4.16b ve 17b'de görüldüğü gibi, anodik polarizasyon eğrilerinden üst sınır potansiyellerinin 0,30V olduğu görülmektedir. Bu potansiyele kadar olan aralıkta polianiline ait olan bir oksidasyon potansiyeli bulunmamaktadır. 0,1M HCl çözeltisinde PANI kaplı elektrotların anodik polarizasyon eğrileri de 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki davranışlara eşdeğer özellikler taşıdığı görülmüştür (Şekil 4.16b ve 17b). Fe3/PANI ve Fe4/PANI elektrotların klorürlü ortamda da pasifleşmediği ve pozitif potansiyellere doğru akımın arttığı gözlenmiştir. Polimer ile kaplı bu elektrotların $E_{kor}$ değerleri çıplak metallerinki ile karşılaştırıldığında özellikle yüksek karbon çeliği olan Fe3/PANI'nin yaklaşık 0,10V pozitif tarafa kaydığı görülmüştür. Korozyon potansiyelinden 0,20V pozitif potansiyellerdeki akım değerlerine bakıldığında (Çizelge 4.12), Fe3:Fe3/PANI ve Fe4:Fe4/PANI oranları sırasıyla 8 ve

2,5 olduğu hesaplanmıştır. $E_{kor}$+0,30V'daki oranların ise yüksek karbon çeliği (Fe3) için ~16, düşük karbon çeliği (Fe4) için 6 olduğu bulunmuştur. Bu değerler bize klorürlü ortamda akım değerlerinin çok düştüğünü göstermektedir. Sülfatlı ortamdaki bu oranların sözü edilen potansiyellerde her iki elektrot için yaklaşık olarak 1,25 olduğu düşünülürse, iyon yarıçapı küçük olan klorür iyonlarının metal/çözelti arayüzeyine daha kolay difüzlendiğini göstermektedir. Böylece yumuşak çelikler için sülfatlı ortamda bahsedilen düşünce, klorürlü ortamda elde edilen verilerle uyumlu olup, klorürlü ortam bu düşünceyi daha iyi desteklemektedir.

Paslanmaz ve yumuşak çelik elektrotların anodik polarizasyon eğrilerinden elde edilen verilere Çizelge 4.11 ve 12'den bakıldığında, elementel içerikleri farklı olan bu elektrotların farklı davranışlarda bulunduğu rahatça görülmektedir. Paslanmaz çelik elektrotlar kendi içerisinde değerlendirildiğinde, Fe2'nin krom içeriği yüksek olmasına rağmen, Fe1'nin daha kararlı bir oksit tabakasına sahip olduğu belirlenmiştir. Fe1'in daha kararlı olması öncelikle metallerin dayanımını azaltan karbon yüzdesinin (C), Fe2'ye göre daha düşük olması ve ayrıca soy bir metal olan nikel yüzdesinin fazla olması Fe1'e bu kararlılığı kazandırıyor olmalıdır. Ayrıca Mn yüzdesinin Fe1'de daha düşük olması bu elektrota korozyona karşı olumlu katkı da bulunduğu düşünülebilir. Yumuşak çeliklerde aynı şekilde değerlendirildiğinde, yine özellikle karbon yüzdesinin düşük olmasından kaynaklanan kararlı bir yüzey tabakasına ulaşan Fe4'ün Fe3'e göre dayanımının daha yüksek olduğu elde edilen verilerden rahatça görülmektedir.




**Şekil 4.16**. PANI ile kaplı Fe1, Fe2 (a) ve Fe3, Fe4 (b) elektrotları için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 2 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 4 mV/s.




**Şekil 4.17**. PANI ile kaplı Fe1, Fe2 (a) ve Fe3, Fe4 (b) elektrotları için 0,1 M HCl çözeltisinde 2 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 4 mV/s.

### 4.1.5.2. Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemiyle Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi

PANI ile kaplanmış paslanmaz ve yumuşak çelik elektrotların 0,05 M $H_2SO_4$ ve 0,1 M HCl çözeltilerinde 2, 8, 24, 48 saat sonra $10^5$-$10^{-3}$ frekans aralığında 7mV genlik uygulanarak kullanılarak Nyquist diyagramları elde edilmiştir. Paslanmaz çelik elektrotlardan ticari ismi 316L olan Fe1/PANI'nin 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisine daldırıldıktan 2 saat sonra ölçülen $E_{kor}$ değerinin 0,397V ve çıplak metalin ise 0,08V'tur. 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisinde 2 saat sonucunda elde edilen Nyquist eğrisine bakıldığında çıplak metalle çok farklı bir davranış sergilediği görülmektedir (4.18 ile 4.14'ün kıyaslanması). Bölüm 4.1.4.2'de, çıplak metal için bahsedilen yüksek frekans bölgesindeki lupun, paslanmaz çelik yüzeyindeki nikel ve krom oksit tabakası ile metal yüzeyindeki yük transfer dirençleri toplamını gösterdiğini belirtmiştik. PANI ile kaplı Fe1 elektrot için yüksek frekans bölgesinde çok küçük bir dirence karşılık gelen yarım elips, gözenekler içindeki yük transfer direnci ($R_{ct}$), polimer film ve elektrot yüzeyindeki krom/nikel oksitlerin oluşturduğu dirençlerin ($R_f$) toplamıdır ($R_p$). Lineer polarizasyon tekniği ile elde edilen dirençlerde $R_p^*$ ile gösterilmiş olup, tüm değerler Çizelge 4.13'de verilmiştir.

**Çizelge 4.13**. SV ile PANI kaplanan Fe1 elektrotunun 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri

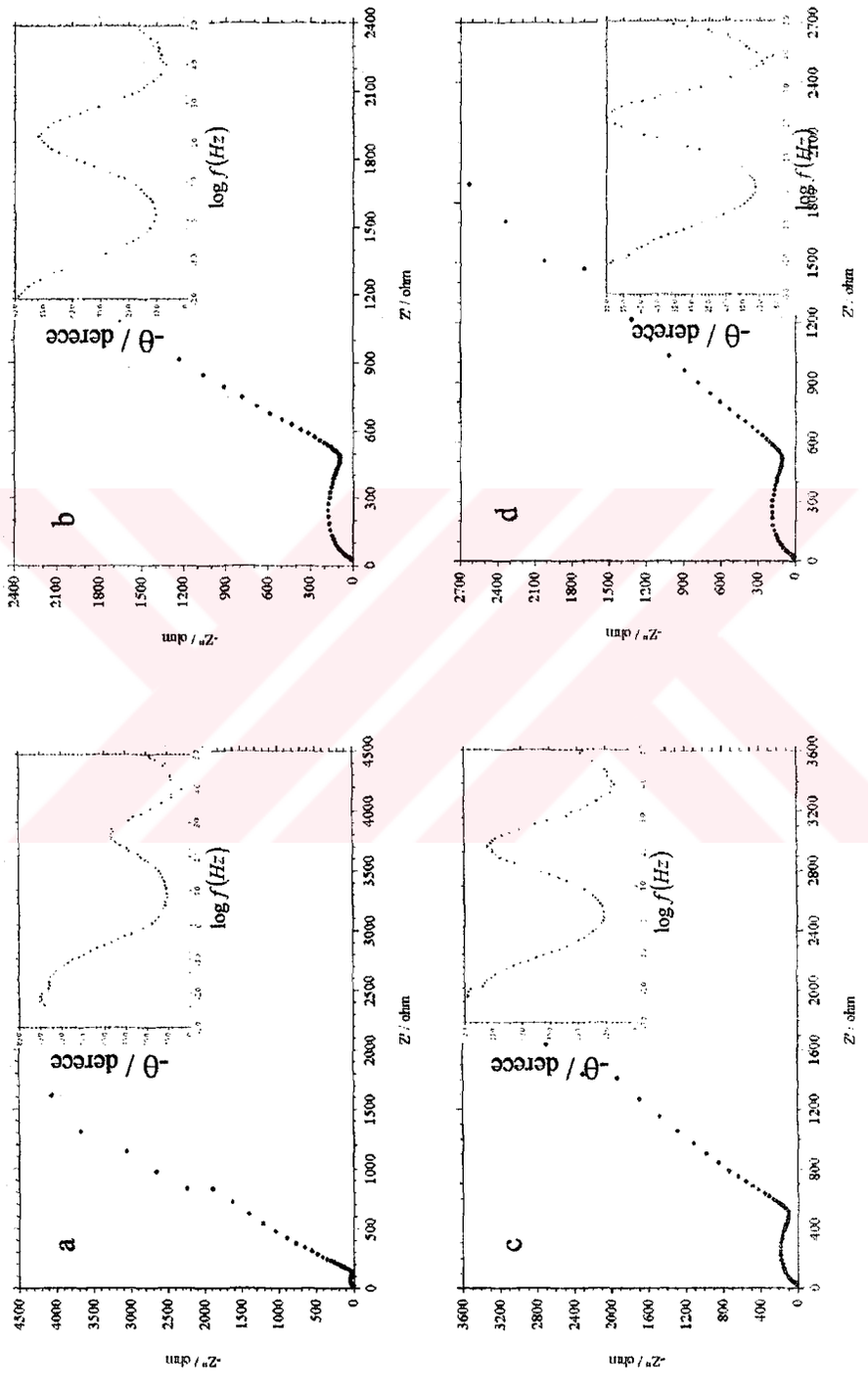
| Ortam | Zaman(saat) | $E_{kor}$/V | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ | $\sigma$ ($\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,05M $H_2SO_4$ | 2 | 0,397 | 116 | 127 | 228 |
| | 8 | 0,332 | 497 | 511 | 419 |
| | 24 | 0,341 | 518 | 530 | 409 |
| | 48 | 0,345 | 592 | 623 | 407 |

Çizelge 4.13'de görüldüğü gibi, $R_p$ dirençleri başlangıçta oldukça düşük görünmektedir. Ancak bu diyagramlarda Warburg impedansı gözlenmektedir. Bu impedansın, difüzyon denetimli sistemlerde oluştuğu dikkate alınırsa, polimer

filminin yüzeyde bir bariyer etkisi gösterdiği anlaşılır. Warburg impedansının bir ölçüsü olarak bilinen Warburg katsayısı 4.26 nolu bağıntıdan hesaplanmış ve 2 saat sonucunda 228 $\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2}$ olduğu bulunmuştur. Bu değerin çıplak metale göre düşük olması elektrot yüzeyinde daha çok polianilinin iletken yapısı olan EM formunun oluşmasında ve asidik ortamda Şekil 1.4c'de görülen tepkime uyarınca doplanıp tuz formuna dönüşmesi ile açıklanabilir. PANI ile kaplı elektrotların gözeneklerinde $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^{-}$ tepkimesi uyarınca oluşan elektronları alarak indirgen forma (LE) dönüşecek, böylece polimer filmin $R_f$'ye katkısı daha da artacaktır. Bunun yanında metalin çözünmesi ile elektrot yüzeyinde daha kararlı bir oksit tabakasının oluşması kaçınılmaz olacağından yüksek frekans bölgesindeki $R_p$ olarak tanımlanan lup direncinin artacağı görülür. Bu değer artışı, hem elektrot yüzeyinde kararlı oksit tabakasının oluşması hem de PANI filmin indirgen forma dönüşmesi ile mümkün olacaktır. Bütün bu bahsedilen olayların metal yüzeyine iyon difüzyonu sonucu meydana geldiği düşünülürse, polimer filmin gözenek yapısının ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmaktadır. Bu da elektropolimerizasyon sırasında sentez koşullarını ön plana çıkarmaktadır. Metal/polimer arayüzeyine adsorplanan oksijenin oksidasyon potansiyeline karşılık gelen potansiyel aralığı sentez için seçildiğinde oksijen çıkışı hem polimer filmin gözenekli bir yapıda oluşmasına neden olacak, hem de elektropolimerizasyon sırasında oksijenin indirgenmesi sonucu PANI filmin iletken formları olan EM ve PE formlarına dönüşüm gözlenecektir. Bu nedenle sentezin üst sınır potansiyel aralığı oksijenin çıkış potansiyelinden önce sınırlandırılmıştır.

Fe1/PANI'nin 8 saat sonunda 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki $E_{kor}$ değerinin 0,332V'a düştüğü ve dolayısıyla metal yüzeyine iyon difüzyonunun olduğu hesaplanan $R_p$ değerinden anlaşılmaktadır. Belirlenen bu $R_p$ değerleri, lineer polarizasyon direnci ($R_p^*$) ile uyumludur. Bu değerler 2. saate göre 8. saatte yaklaşık 4 kat arttığı saptanmıştır. $R_p$ değerindeki bu artış, PANI'nin indirgen formu olan LE'ye dönüşmesiyle elektrot yüzeyindeki filmin yalıtkan bir yapıya dönüşmesi ve metalin daha kararlı bir oksit tabakasıyla kaplanmasındandır. İyon difüzyon direncini belirleyen Warburg sabitinin, 2 saat sonunda elde edilen değere göre yaklaşık 2 kat artması ise, metalin çözünmesi ile oluşan korozyon ürünlerinin gözenekleri

tıkamasıyla ve iyon yarıçapı büyük sülfat iyonlarının da polimer film gözeneklerini doldurması ile açıklanabilir.




**Şekil 4.18**. PANI ile kaplı Fe1 için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).

Şekil 4.18 c ve d'de görülen 24 ve 48 saat sonunda Fe1/PANI elektrodun korozyon davranışı incelendiğinde, benzer eğri ve doğrusal değişen değerlerin bulunduğu görülür. Her iki zaman dilimindeki $E_{kor}$ değerleri daha pozitif değerlere kaymakta ve elektrot yüzeyindeki polimer kaplamanın iyon difüzyonuna karşı bir bariyer etkisi gösterdiği görülmektedir. Ancak yüksek frekans bölgesindeki luptan elde edilen $R_p$ değerlerine bakıldığında zamanla bir artış gözlenmiş ve dolayısıyla metal yüzeyine çok az difüzlenen iyonların etkisi ile metal yüzeyinde oluşan daha kararlı Fe(III) ve krom/nikel oksit tabakalarının oluşum hızına bağlı olarak PANI film indirgen yapısına dönüşmüştür. Metal/polimer arayüzeyinde gerçekleşen dönüşümler sonunda PANI film ve metal yüzeyinde oluşan daha kararlı oksit tabakalarının katkısı ile $R_p$ değerlerinin 24 ve 48 saat sonunda arttığı gözlenmiştir (Çizelge 4.13).

Fe1/PANI elektrodun 0,1M HCl çözeltisindeki davranışı incelendiğinde, sülfatlı ortama göre $E_{kor}$ değerlerinin oldukça negatif bölgeye kaydığı görülmüştür (Çizelge 4.12 ile 4.13'ün kıyaslanması). Bu durum ancak klorür varlığı ile açıklanabilir. Bu durumda klorürlü ortamda metalin anodik çözünmesi sülfatlı ortama göre çok daha hızlıdır. Yani metalin anodik çözünmesi sonucu açılan elektrot yüzeyi bileşiminde bulunan krom ve nikel oksitlerin oluşumu ile tekrar pasifleşecektir. Ancak elektrot yüzeyinin bu kararlı oksitlerle örtünmesi, sülfat iyonlarına göre çok agresif olan klorür iyonları ortamında oldukça daha zor olacaktır. Bu davranışı klorürlü ortama daldırılan polimer kaplı Fe1 elektrotunun 2 saat sonra okunan $E_{kor}$ değerinin 0,088V, çıplak metal için ise Çizelge 4.11'de verildiği gibi -0,312V olması da bunu doğrulmaktadır. Oysa bu değerler sülfatlı ortamda 2 saat bekleme sonucu Fe1/PANI için 0,397V, çıplak metal için bu değer 0,080V'tur. Sonuç olarak klorürlü ortamda Fe1/PANI elektrodunun $E_{kor}$ değerinin çıplak metale göre her ne kadar pozitif değerde olduğu gözlense de büyük gözenek yapısına sahip olan PANI'nin gözeneklerinden klorür iyonunun metal yüzeyine difüzyonu kolayca gerçekleşmektedir. Bu yüzden Fe1/PANI elektrodunun 0,1M HCl çözeltisindeki korozyon davranışları Nyquist diyagramlarından incelendiğinde, 2 saat sonucu elde edilen veriler çıplak metal için 3000Ω'u gösterirken, Fe1/PANI için ise 6400Ω olduğu saptanmıştır. Bu değerlerden polimer kaplı elektrodun gözeneklerinden difüzlenen iyonların etkisi ile metalin çözünmesi sonucu metal/polimer arayüzeyinde

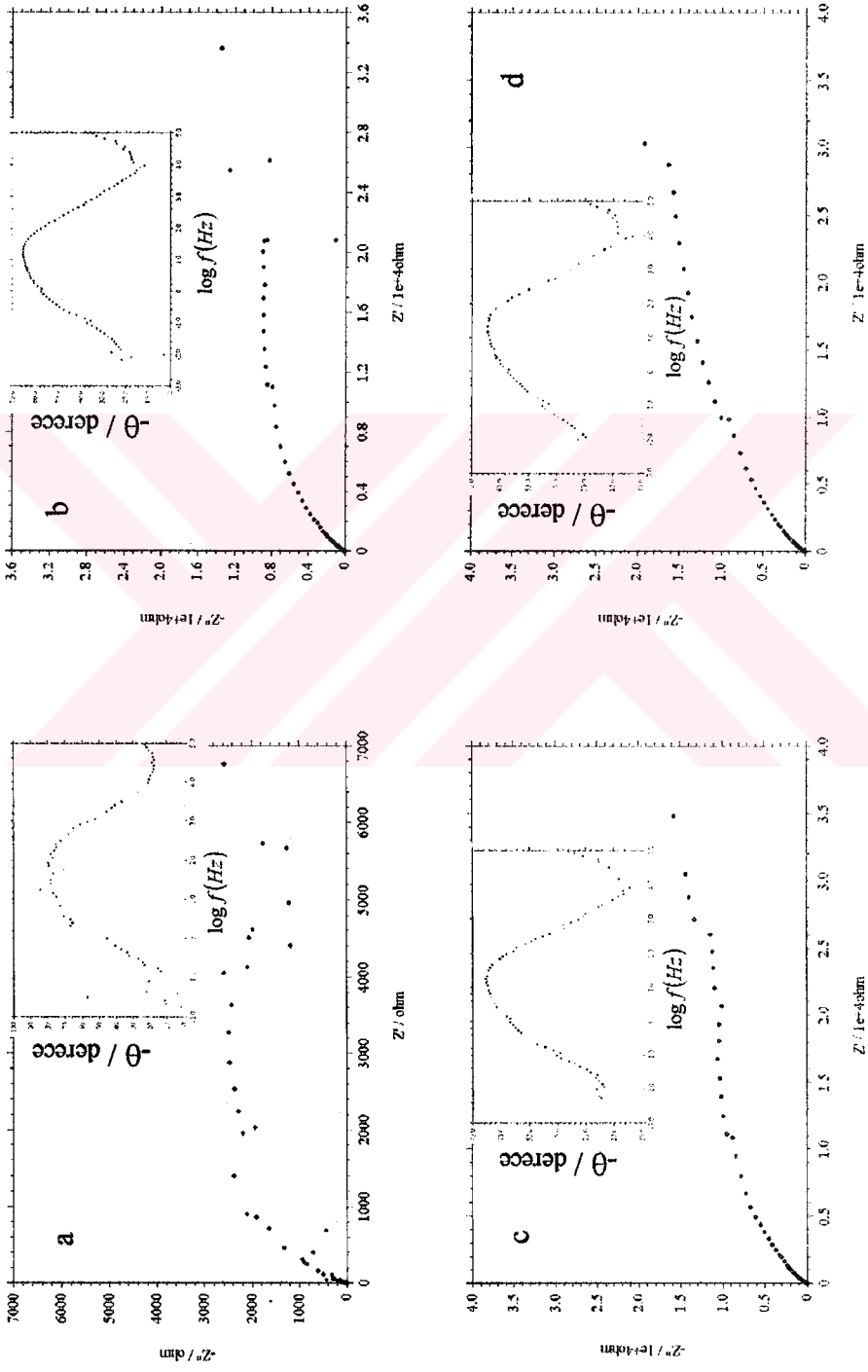
PANI film indirgen forma (LE) dönüşmüş ve dolayısıyla yalıtkan yapıya dönüşen polimer filmin direnci artmıştır. Ancak yüksek frekans bölgesindeki $R_p$ değerindeki bu artışın, sülfatlı ortamdaki gibi hem filmin redoks dönüşümünün etkisi, hem de elektrot yüzeyinin daha kararlı bir oksit tabakasına sahip olması beklenirken, klorürlü ortamda elektrot yüzeyinde sözü edilen oksit tabakası yerine daha çok polimer filmden kaynaklandığı düşünülmelidir. Zaten Warburg sabitinin gözlenmemesi de, PANI filmin gözenek yapısının fazlalığı ve/veya büyüklüğünü doğrularken, metal/çözelti arayüzeyinde çok fazla iyon difüzyonunun gerçekleştiğinin bir göstergesidir.

**Çizelge 4.14**. SV ile PANI kaplanan Fe1 elektrotunun 0,1M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri

| Ortam | Zaman(saat) | $E_{kor}$/V | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ | $\sigma$ ($\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1M HCl | 2 | 0,088 | 6400 | 6780 | - |
| | 8 | -0,038 | 58000 | 63500 | - |
| | 24 | -0,072 | 36000 | 42700 | - |
| | 48 | -0,034 | 56000 | 62300 | - |

8 saat sonunda 58kΩ okunan $R_p$ değerinin de çok artması ve polimer film yapısının yalıtkan forma dönüşümünün devam ettiğini göstermektedir. Zaten $E_{kor}$ değerinin bu sürede -0,038V olması da bunu doğrulamaktadır. 24 saat sonunda bulunan $R_p$ değeri ise 36 kΩ olup, 8 saate göre düştüğü gözlenmiştir. 24 saat sonra $R_p$'deki bu düşüş bu zaman süresinde okunan $E_{kor}$ değerinin elektrot yüzeyindeki nikel oksitlerin bozunma potansiyeline karşılık geldiği için, nikel oksitlerin bir kısmının bozunması ile açıklanabilir. Bu durum da, katalitik bir özelliğe sahip PANI filminin bir kısmının yükseltgen forma dönüştüğünü göstermektedir. Ayrıca $R_p$'deki bu azalmanın polimer gözeneklerini dolduran korozyon ürünleri tarafından iyon difüzyonunun engellenmesi ile açıklanır. 48 saat sonra ise Rp'nin tekrar artması, elektrot yüzeyindeki PANI filmin redoks davranışını tekrar göstermesi sonucu yüzeyin tekrar pasifleştiğini ve $E_{kor}$ değerinin yaklaşık 0,030V kadar pozitife kaymasına neden

olmaktadır. PANI film gözeneklerinin tekrar açılması ve büyümesi sonucu iyon difüzyonunun artması, yüksek frekans bölgesinde görülen yük transfer direnci ile polimer film dirençleri toplamına karşılık gelen $R_p$ değerinin artmasına neden olmuştur. Paslanmaz çelik gibi yüzeyinde kararlı krom ve nikel oksitlerin bulunduğu 316L elektrotunun korozyon dayanımını arttırmak için polianilin ile kaplanması sonucu, çift tabaka bölgesinden rahatça difüzlenen klorür iyonunun etkisiyle, polarizasyon dirençlerinin arttığı gözlenmiştir. Bu da metal yüzeyinde korozyonun devam ettiğini, hem okunan $E_{kor}$, hem de hesaplanan $R_p$ değerlerinden kolayca görülmektedir.




**Şekil 4.19**. PANI ile kaplı Fe1 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).

Bu çalışma içinde yer alan paslanmaz çelik elektrotlardan bir diğeri olan 304 elektrodunun (Fe2) 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisine daldırıldıktan 2 saat sonra ölçülen $E_{kor}$ değerinin +0,462 V olduğu, bu değerin çıplak metal için aynı süre sonucu 0,045 V olduğu düşünülürse PANI filmi, metali oldukça pozitif potansiyellere taşımıştır. PANI kaplı bu elektrodun yüksek frekans bölgesindeki direncine karşılık gelen $R_p$ değeri çıplak metaldeki dirence göre yaklaşık yarı yarıya düştüğü görülmektedir (Şekil 4.20). Elde edilen bu değerlere bakıldığında, polimer filmin iyon difüzyonunu engellediği görülmektedir. Aksi taktirde iyon difüzyonunun fazla olması durumunda, metal/polimer arayüzeyinde yük alışverişinden kaynaklanan PANI filmin form değişikliği olacak ve yalıtkan yapı elektrot yüzeyinde daha kararlı krom/nikel oksitlerle birlikte yarım elipsin değerinde daha büyük bir artış gözlenmesine neden olacaktır. Zaten sülfat gibi, iyon yarıçapı büyük bir iyonun 2 saat içinde çift tabaka bölgesinden, polimerin bulunduğu bir ortamda metal yüzeyine difüzyonu, çok kolay olmayacaktır. Böyle olunca PANI film gözeneklerinden $H^+$ iyonlarının difüzyonu daha kolay olacaktır. Ancak gözeneklerde biriken sülfat iyonlarının bu difüzyonu bir miktar engelleyeceği düşünülmektedir. Dolayısıyla yukarıda bahsedilen düşünceye paralel olarak, elektrot yüzeyine difüzlenen $H^+$ iyonlarının etkisi ile $R_p$ değerinde bir artış gözlenecektir. Warburg sabitinin değeri 276 $\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2}$ olduğu belirlenmiş olup, bu değer aynı süre içinde çıplak metalde 579 $\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2}$'dır. Elektrot yüzeyindeki PANI filmin iletkenliğinin yüksek olmasından dolayı değer düşmüştür. 8 saat sonucunda ölçülen korozyon potansiyeli 0,334 V olup, 2 saat sonraki ölçülen değere göre yaklaşık 0,12 V daha negatif olmuştur. Çizelge 4.15'de görüldüğü gibi, 8 saat sonunda hesaplanan $R_p$ değerinin 185Ω olduğu ve 2 saat sonunda ölçülen değere göre çok az arttığı görülmektedir. 8 saat sonra elde edilen $E_{kor}$ ve $R_p$ değerlerinden, gözeneklerden difüzlenen $H^+$ iyonlarının etkisi ile metal çok az çözünmüş, ancak metal/polimer arayüzeyinde polimer filmden çok $H^+$ iyonlarının indirgendiği hesaplanan $R_p$ değerlerinden belirlenmiştir. Benzer davranışlar 24 saat sonra da gözlenmiş olup yine korozyon potansiyeli küçülmekte ve $R_p$ değeri çok az artmaktadır. Yine aynı şekilde, bu süreler içinde orta ve düşük frekans bölgesindeki Warburg sabiti, korozyon ürünlerinin de etkisi ile artmıştır.

**Çizelge 4.15**. SV ile PANI kaplanan Fe2 elektrotunun 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri

| Ortam | Zaman(saat) | $E_{kor}$/V | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ | $\sigma$ ($\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,05M $H_2SO_4$ | 2 | 0,462 | 180 | 195 | 276 |
| | 8 | 0,334 | 185 | 203 | 295 |
| | 24 | 0,307 | 190 | 211 | 307 |
| | 48 | 0,329 | 193 | 217 | 310 |

48 saat sonra ise, 0,329 V olarak ölçülen korozyon potansiyelinin, 24 saate göre artması metal yüzeyine ulaşan iyonların etkisi ile, elektrot yüzeyinin kararlı oksit tabakalarıyla örtülmesine bağlanabilir. Daha önce sözü edilen, metalin oksidasyonu sırasında metal/polimer arayüzeyinde yük transferi sonucu PANI filmin yalıtkan forma dönüşümü ile yük transfer direnci ve polimer film dirençleri toplamına karşılık gelen $R_p$ değerinin, beklendiği gibi arttığı görülmüştür. Zaten bu direnç artışını lineer polarizasyon direnci de doğrulamaktadır. Ancak bu durumda hesaplanan Warburg sabiti değerinin metal yüzeyine iyon difüzyonu sonucu düşmesi beklenirken artmasının nedeni, indirgen yapıya dönüşen polimer filmin katkısı ve daha önce de bahsedildiği gibi film gözeneklerinde sülfat iyonlarının bir bariyer gibi davranması ile açıklanabilir. 48 saat sonra PANI kaplı Fe2 elektrodundan elde edilen verilere bakıldığında, kısmen de olsa metal yüzeyine iyon difüzlenmesine karşı 0,05M sülfürik asitli ortamda sistemi difüzyon denetimli olarak değerlendirmek olanaklıdır.

Fe2/PANI elektrodun 0,1M HCl çözeltisindeki davranışları incelendiğinde, sülfatlı ortama göre bütün ölçümlerde $E_{kor}$ değerlerinin çok daha negatif tarafa kaydığı görülmektedir (Çizelge 4.15 ve 4.16'nın kıyaslanması). Ayrıca bu ölçülen korozyon potansiyellerine paralel olarak, daha saldırgan olan klorür $R_{ct}$ ve $R_f$ dirençlerinin toplamını gösteren $R_p$ direncini artırmıştır. Klorürlü ve sülfatlı ortamlarda böyle farklı dirençlerin elde edilmesi ancak metal/çözelti arayüzeyinde, çift tabaka bölgesinden difüzlenen iyon miktarlarıyla ilişkilidir. 0,1M HCl çözeltisinde polimer kaplı elektrodun korozyon potansiyelinin, çıplak elektroda göre yaklaşık 0,262 V daha pozitif tarafa kayması metal yüzeydeki PANI filmin, elektrodu koruduğunun bir

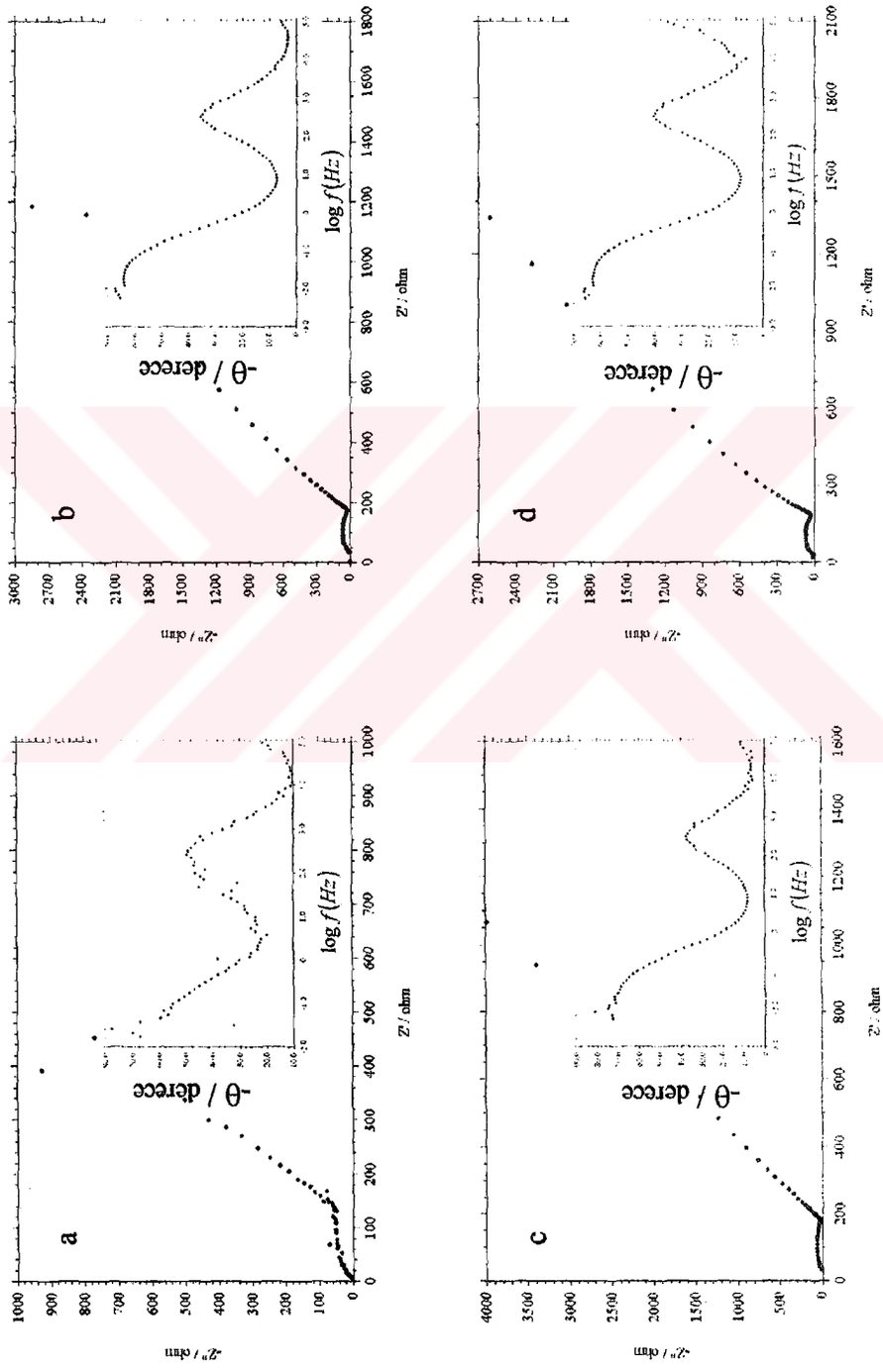
göstergesidir. Bilindiği gibi $E_{kor}$ değerleri metalin korunduğunu belirten tam bir belirleyici parametre olmasa da, metalin yüzeyinde bir tabaka bulunması durumunda, karma potansiyel okunduğuna göre, elektrot yüzeyi hakkında aydınlanmak açısından ölçülmesi gereken bir parametre olduğu ortaya çıkmaktadır. Klorürlü ortamda, Şekil 4.21'de görüldüğü gibi Nyquist diyagramlarından, 2 saat sonra elde edilen yüksek frekans bölgesindeki daha çok yarım elipse benzeyen eğri polarizasyon direncini göstermekle birlikte çıplak metale göre 15 kat arttığı belirlenmiştir (Şekil 4.15b ile 4.21'in kıyaslanması). Polarizasyon direncindeki bu artış, daha çok PANI filmin EM'den, LE yapısına dönüşümü ile açıklanabilir.

**Çizelge 4.16**. SV ile PANI kaplanan Fe2 elektrotunun 0,1M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri

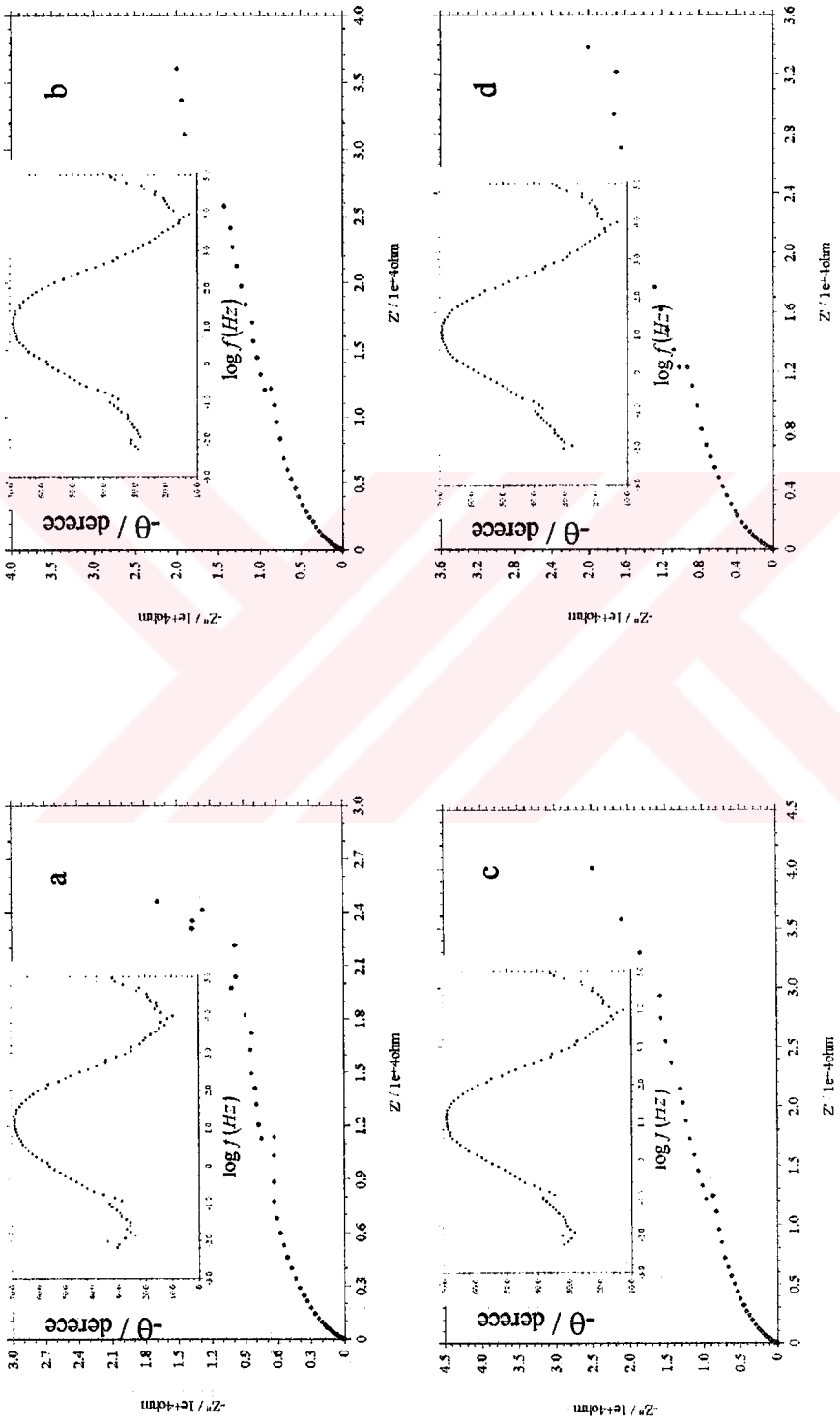
| Ortam | Zaman(saat) | $E_{kor}$/V | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ | $\sigma$ ($\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1M HCl | 2 | -0,028 | 34000 | 37400 | - |
| | 8 | -0,031 | 54000 | 59800 | - |
| | 24 | -0,064 | 60000 | 65500 | - |
| | 48 | -0,081 | 64000 | 72200 | - |

Çizelge 4.16'da görüldüğü gibi, bu çalışmada ele alınan sürelerin artırılması ile korozyon potansiyellerinin azaldığı görülmüştür. Ayrıca $E_{kor}$ değerlerindeki bu azalma özellikle klorür iyonun etkisi ile, elektrot yüzeyindeki nikel/krom oksit tabakasının bir miktar bozunmasına da bağlanabilir. Ancak, elde edilen $R_p$ değerlerinden metal yüzeyine iyon difüzyonu sonucu filmin indirgenmiş forma dönüşmesi ile, polimer film direncinin ($R_{pf}$) bu değere katkısı olmaktadır. PANI kaplı paslanmaz çelik elektrotların korozyon davranışları incelenirken elektrolit ortamının ne kadar önemli olduğu, verilerden anlaşılmaktadır. Özellikle küçük iyon yarıçapına sahip iyonların, metal/çözelti arayüzeyinden metal yüzeyine difüzyonunun etkisi ile polimerin redoks yapısının daha belirgin olarak ortaya çıktığı düşünülebilir. Ayrıca iyon difüzyonunun etkisi ile film gözeneklerinin boyutunun ve sayısının daha da artması sonucu, gözeneklerin geçirgenliğinin arttığı ve bu gözeneklerin su moleküllerini çok fazla adsorplaması ile polimer filmin kabarma tehlikesinin daha

fazla olduğu düşünülebilir. Klorürlü ortamda bırakılan her iki elektrot, elektrolit çözeltisinden çıkarıldıktan sonra yüzeylerinde çukur korozyonu gözlenmiştir. Oysa, sülfat gibi iyon yarıçapı büyük olan iyonların gözenekleri doldurması, metal/çözelti arayüzeyinde, elektrot yüzeyindeki oksit tabakası içinde iyon difüzyonunu engellenmesi sonucu, difüzyon denetimli bir sistem ortaya çıkmıştır. Dolayısıyla her ne kadar polarizasyon dirençleri küçük görünse de, hesaplanan Warburg sabitinden elektrotların yüzeyindeki polimer filmin bu ortamda daha etkili olduğunu göstermektedir. Sülfatlı ortamlardan 48 saat sonra çıkarılan elektrotların yüzeyinde herhangi bir korozyona rastlanmamıştır. Polimer kaplı paslanmaz çelik elektrotlar kendi içerisinde kıyaslandığında, her iki ortamda da Fe1'in daha kararlı olduğu ortaya çıkmıştır. Sözü edilen bu elektrodun kararlılığı, hem $R_p$ değerlerinden hem de Warburg sabitlerinden anlaşılmaktadır. Bu görüş, daha önce değinilen anodik polarizasyon ölçümleri ile de desteklenmektedir.




**Şekil 4.20**. PANI kaplı Fe2 için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).




**Şekil 4.21**. PANI kaplı Fe2 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).

Yumuşak çelik elektrotların 0,05M $H_2SO_4$ ve 0,1M HCl çözeltilerinde elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.22 - 25'de verilmiştir. Bu eğriler incelendiğinde, paslanmaz çelik elektrotlarda gözlenen eğrilerden oldukça farklı davranışlar görülmektedir. Paslanmaz çelik elektrotların yüzeylerinde kararlı bir oksit tabakası bulunurken, yumuşak çelik elektrotların yüzeyinde böyle bir oksit tabakası elektropolimerizasyon sırasında oluşturulmaya çalışılmıştır. Elektropolimerizasyon sırasında oksidasyon/pasivasyon pik alanına karşılık gelen yük miktarlarının, paslanmaz çelik elektrotlara göre çok büyük değerlere ulaşması elektrot yüzeyinde bir çökelme olduğunu göstermektedir (Çizelge 4.5). Dolayısıyla polimer oluşumunun elektrot yüzeyinin pasifliğiyle ilişkisi düşünülürse, yumuşak çelik elektrotların pasifliği için de 4.1.1.3'de söz edildiği gibi 328 mC yük gerektiğinden, elektropolimerizasyon sırasında bu yük miktarlarının yeterli olmadığı görülür. Bu da bize elektrot yüzeyinde oluşturulacak olan polimer filmin metalle etkileşiminin daha az olacağı ve PANI filmin gözenek boyutu ve sayısının fazla olmasına neden olacaktır. Bu nedenle elektrot yüzeyindeki PANI filmin katalitik etkisinden yararlanarak metal/polimer arayüzeyinde demirin Fe(II)'den Fe(III)'e dönüşmesi sonucu Fe(III) oksitlerin oluşması ile çözünürlüğü düşük ve daha kararlı bir oksit tabakası elde edilecektir. Bu açıklamalar ışığında yumuşak çelik elektrotlar için Nyquist eğrilerinde Warburg impedansı görülmediğinden, bu eğrilerin faklı şekilde değerlendirilmesi gerekmektedir. Yüksek frekans bölgesinde görülen lup metalin anodik çözünmesine karşılık oluşan yük transfer direnci ($R_{ct}$) ve bu bölgeyi temsil eden metal/polimer arayüzeyindeki çift tabakaya karşılık gelen kapasitansı ise $C_{dl}$, orta frekans bölgesinde görülen elektrot yüzeyindeki polimer film ($R_{pf}$) ile oksit tabakasından kaynaklanan dirençlere ($R_o$) karşılık yarım elips, toplam film direnci ($R_f$) olarak verilebilir ($R_f = R_{pf} + R_o$). Polimer/çözelti arayüzeyinde ve metal/çözelti arayüzeyinde oluşan korozyon ürünleri ile sülfat iyonlarının bariyer etkisi ile oluşan arayüzeydeki differansiyel kapasitör ($C_f$) (literatürlerde phase constant olarak bilinir), düşük frekans bölgesinde görülen bölüm ise polimer filmden oluşmuş direnç ($R_g$) görülmektedir. Sözü edilen bu dirençlerin hepsinin toplamı polarizasyon direncini oluşturmaktadır: $R_p = R_{ct} + R_f + R_g$

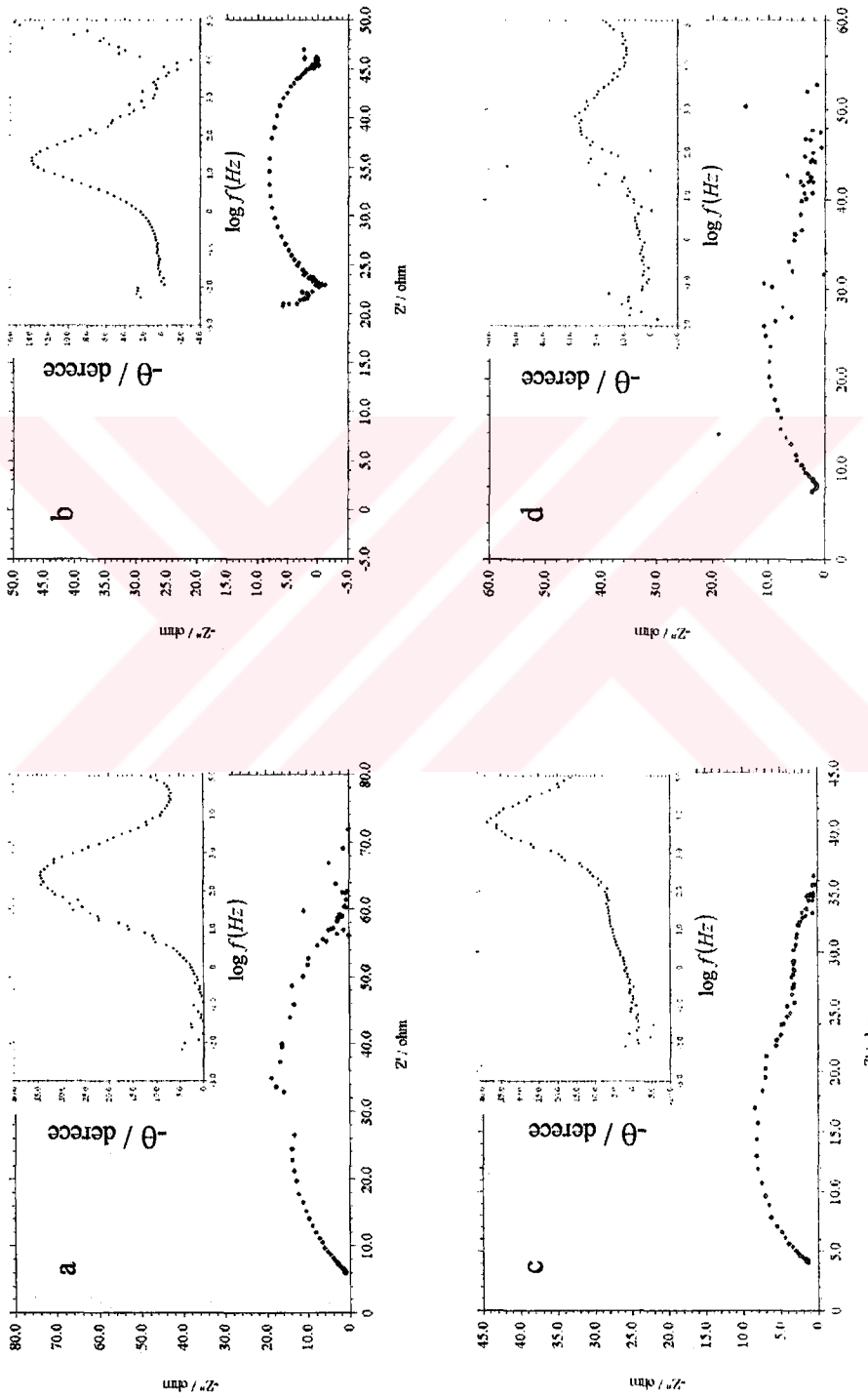
Fe3/PANI'nin 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki $E_{kor}$ değerinin çıplak metalinkine göre yaklaşık 0,20 V daha pozitif yöne kaydığı belirlenmiştir. Bu ölçülen korozyon potansiyeline elektrot yüzeyindeki polimer filmin katkısının çok fazla olduğu, Nyquist eğrilerine bakıldığında daha iyi anlaşılmaktadır. Çünkü okunan $E_{kor}$ değeri elektrot yüzeyindeki polimer film ile bu filmin gözeneklerinin tabanını karşılayan metal yüzeyindeki oksitler ve okzalatların oluşturduğu karma potansiyeldir. Şekil 4.22'de görüldüğü gibi, metal yüzeyiyle ilgili olan ve yüksek frekans bölgesinde görülen yük transfer direncinin düşük olduğu düşünülürse, $R_p$'ye katkının daha çok polimer filmden kaynaklanması olasıdır. Oysa, aynı çözeltide 2 saat sonucu çıplak metalde, $R_{ct}$ değeri 10 Ω'dur. Polimer filmin de ise 4 Ω'dur. Bu da polimer filmin elektrotu korumadığını göstermektedir. Düşük frekans bölgesinde görülen ancak lup olarak tanımlanamayacak eğri, metalin çözünmesi sonucu oluşan korozyon ürünleri ve okzalat iyonlarının metal/polimer arayüzeyinde çözeltiye doğru yönelmesi ve sülfat iyonlarının da metal/çözelti arayüzeyinde metal yüzeyine doğru yönelmesi sonucu polimer film gözeneklerinin tıkanması ile oluşmuştur. Ancak bu direncin polimer filme katkısı pek fazla değildir. Bu iyonların gözeneklerde birikmesi polimer filminin gerekenden daha önce su ile şişip kabarmasına neden olacaktır. 8 saat sonra alınan ölçüm sonuçları da bunu doğrulamaktadır. $H^+$ gibi iyonların gözeneklerden metal yüzeyine yönelmesi sonucu metalin çözünüp daha kararlı Fe(III) oksitlere dönüşmesi ile yüksek frekans bölgesindeki yük transfer direncinin arttığı görülmektedir (Çizelge 4.17). Ama daha önce sözü edilen PANI filmin yapı değişikliğinden kaynaklanan bir $R_f$ direnci oluşmamıştır. Bu durum, polimer filmin çok fazla su adsorplamasından dolayı deforme olmaya başladığının bir göstergesidir. Zaten PANI kaplı elektrotun bu davranışını 24 ve 48 saat sonra alınan ölçümler de desteklemektedir. Buna bağlı olarak PANI kaplı Fe3 elektrodunun $C_{dl}$ değeri, çıplak metale göre düşük çıkmıştır. Çift tabaka kapasitesinin böyle düşük çıkması, polimer filmin iyonların metal yüzeyine doğru difüzlenmesini engellediğini göstermekle birlikte, polimer film ve gözeneklerde biriken korozyon ürünlerinin oluşturduğu diferansiyel kapasitans ($C_f$) değerlerinin de zamanla artması çözünen metalden oluşan korozyon ürünlerinin çözeltiye doğru yönelmesi ve gözeneklerdeki iyon hareketliliğinin artması ile açıklanabilir.

**Çizelge 4.17.** SV ile PANI kaplanan Fe3 elektrotunun 0,05M $H_2SO_4$ ve 0,1M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve σ) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri

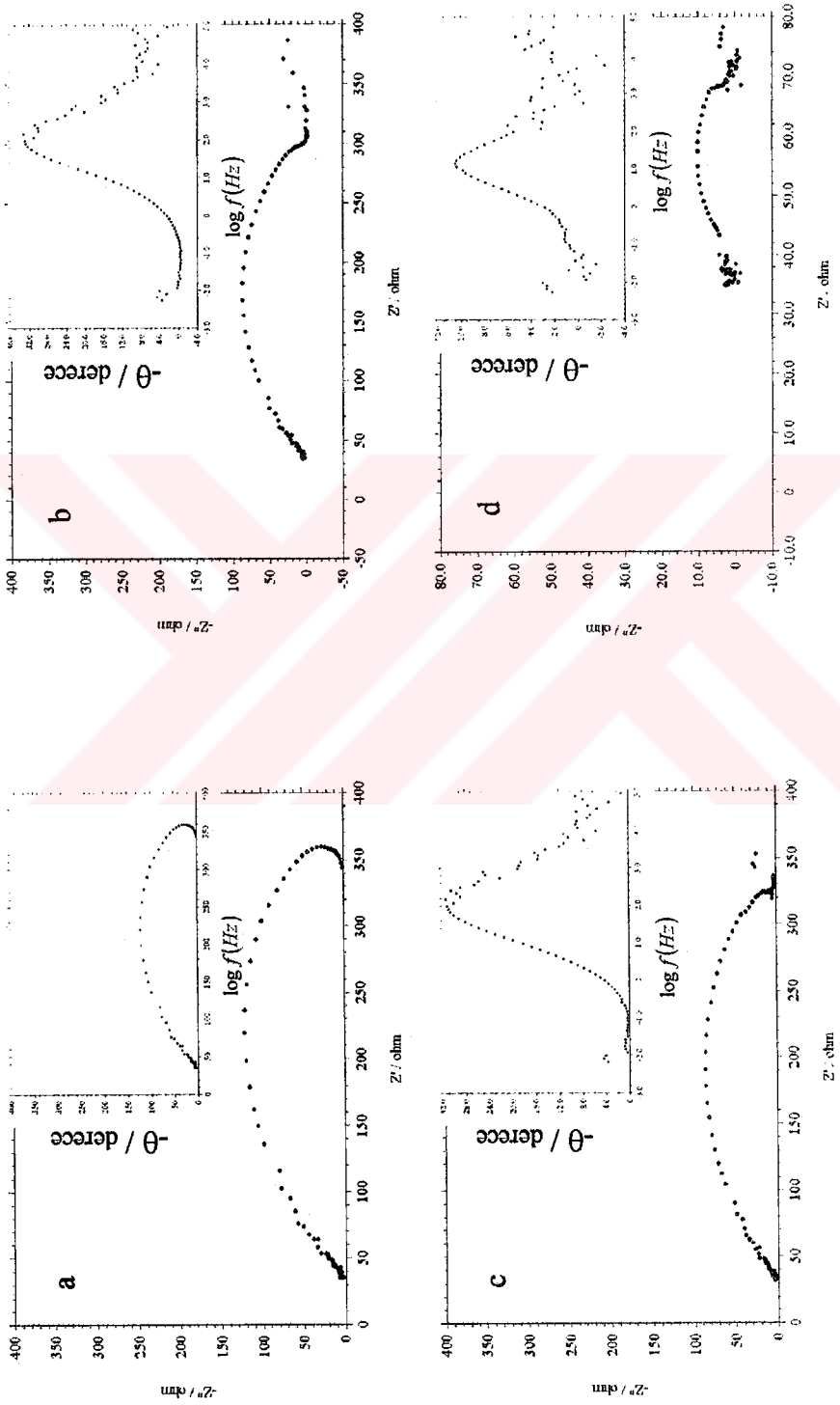
| Ortam | Zaman/saat | $E_{kor}$ /V | $R_{ct}/\Omega$ | $C_{dl}$/ μF | $R_f/\Omega$ | $C_f$ (μF) | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,05M $H_2SO_4$ | 2 (çıplak) | -0,560 | 10 | 1,06 | - | 98 | 45 | 54 |
| | 2 (kaplı) | -0,362 | 4 | 0,41 | 60 | 84 | 71 | 81 |
| | 8 " | -0,507 | 12 | 0,14 | 23 | 482 | 37 | 46 |
| | 24 " | -0,363 | - | - | 27 | 3,35 | 43 | 54 |
| | 48 " | -0,449 | 6 | 0,27 | 41 | 23 | 47 | 65 |
| 0,1M HCl | 2 (çıplak) | -0,610 | 15 | 0,41 | - | 92 | 45 | 52 |
| | 2 (kaplı) | -0,532 | - | - | - | 13 | 326 | 343 |
| | 8 " | -0,544 | - | - | - | 16 | 377 | 398 |
| | 24 " | -0,548 | - | - | - | 21 | 357 | 370 |
| | 48 " | -0,530 | - | - | - | 347 | 47 | 59 |

Polimer kaplı Fe3 elektrodunun 0,1 M HCl çözeltisindeki davranışı daha öncekilerden çok farklıdır (Şekil 4.23). Fe3/PANI elektrodunun $E_{kor}$ değeri, çıplak metale göre pozitiftir. $R_p$ değerlerinin belirlendiği yarım elipsten okunan direnç 326 Ω olurken, çıplak metal için bu değer 45Ω'dur. Bu sonuç bize metal yüzeyine ulaşan iyonların etkisi ile $Fe^{+2} \rightarrow Fe^{+3} + e^-$ dönüşümü sonucu, metal/polimer arayüzeyinde yük transferi ile polimer filmin indirgen forma (LE) dönüştüğünü ve 2 saat sonunda, elektrot yüzeyinde bir direnç artışı olduğunu göstermiştir. Ancak 8 ve 24 saat sonra alınan ölçümlerden $E_{kor}$ değerlerinin negatife kaydığı, yalnız bu potansiyellerin, elektropolimerizasyon sırasında ele alınan (4.9) eşitliğine göre elde edilen potansiyel değerleriyle ters işaretli olduğu belirlenmiştir. Ancak $R_p$'deki artış metal/polimer arayüzeyindeki yük transferinden kaynaklanan polimer filmin yalıtkan forma dönüşmesine bağlanabilir. Yüksek frekans bölgesindeki yarım elipsteki yük transfer direncine karşılık gelen lupun tamamen kaybolması elektrot yüzeyinde kararlı bir oksit tabakasının olmamasına, hatta daha önce oluşmuş olan tabakaların da bozunduğunu göstermektedir. Düşük frekans bölgesinde görülen eğri ise, metal/çözelti arayüzeyinde, film gözeneklerinde biriken korozyon ürünlerinden ileri gelen bir dirençtir. Çizelge 4.17'de görüldüğü gibi, 24 saat sonra $R_f$ değerinin arttığı, ancak düşük frekans bölgesindeki eğrinin direncinin azaldığı görülmüştür. Düşük frekans bölgesindeki bu direncin azalması, gözeneklerde biriken korozyon

ürünlerinin, film gözenek boyutunu büyütmesi ve gözenek sayısının artmasıyla açıklanabilir. $C_f$ değerlerinin artması da bunu desteklemektedir. Bu durum 48 saat sonra alınan ölçümlerle uyumlu olup, filmin artık deforme olduğu, hem $R_f$ değerinden, hem de düşük frekans bölgesindeki saçılmalardan açıkça görülmektedir. Fe3/PANI elektrodun her iki elektrolit çözeltisindeki davranışları karşılaştırıldığında, sülfatlı ortamda sülfat iyonlarının film gözeneklerinde birikmesi ve çok kısa sürede çok fazla su adsorplaması sonucu, polimer filmi şişmekte ve elektrot yüzeyinden ayrılmaktadır. Çok hareketli ve saldırgan olan klorür iyonlarının, metalin çözünmesine katkısının çok fazla olduğu, metal yüzeyinin pasifleşmediği gözlenmiştir. Dolayısıyla korozyon ürünlerinin gözenekleri doldurması sonucu filmin su ile şişip kabardığı gözle de saptanmıştır.




**Şekil 4.22**. PANI kaplı Fe3 için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).



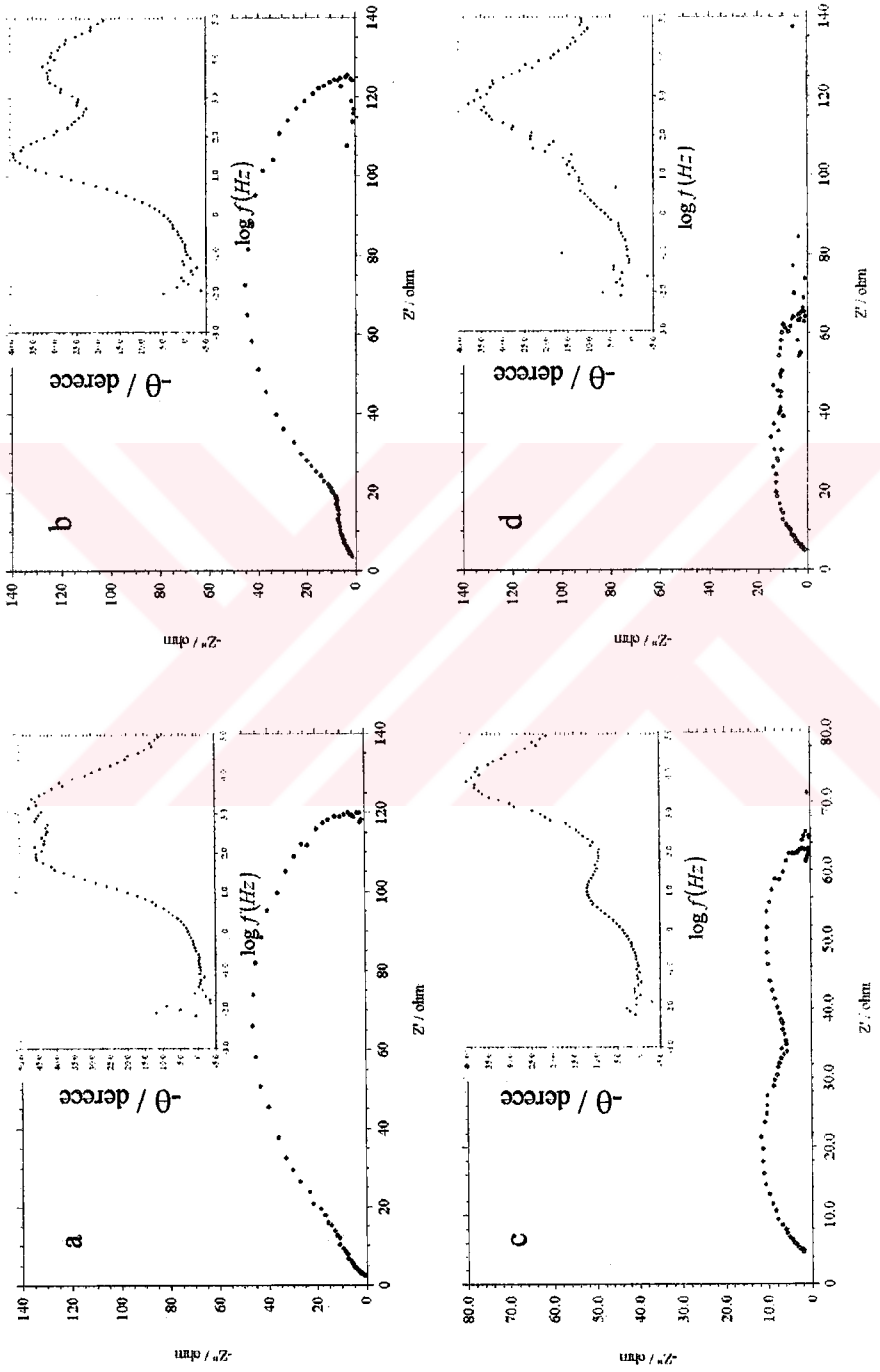

**Şekil 4.23**. PANI kaplı Fe3 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).

Polimer kaplı Fe4 elektrodun 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisinde 2 saat sonra ölçülen korozyon potansiyelinin -0,368 V olduğu, çıplak metalin aynı süredeki $E_{kor}$ değerinin -0,510 V olduğu düşünülürse polimer filmin bu süre içerisinde metalin dayanımını artırdığı oldukça açıktır. Bu süre sonunda elde edilen, aynı çözelti içerisindeki Nyquist eğrilerinden yüksek ve orta frekans bölgesine karşılık gelen lup birbirlerinden tamamen ayrılmamış olup metalin çözünmesi ile ilgili olan yük transfer direncinin yaklaşık 28 Ω, çıplak metalin ise 10 Ω olduğu bulunmuştur (Şekil 4.24). Orta frekans bölgesini karşılayan Fe4/PANI'deki yarım elips ise yaklaşık 100Ω, çıplak metal için bu değer 35 Ω'dur (Çizelge 4.18). Polimer kaplı elektrodun orta frekans bölgesindeki yarım-elips, elektrot yüzeyindeki polimer film ile yüzeyde oluşmuş olan oksit tabakalarının dirençlerinin toplamını verdiğine göre, daha kararlı Fe(III) oksit tabakasının oluşması ve polimer filmin de indirgenmesi direnci artırmıştır. Bu durum daha sonraki 8, 24 ve 48 saatlik sürelerde, yüksek frekans bölgesinde daha belirginleşen yük transfer direnci değerleriyle paralellik göstermiş olup, zamanla arttığı saptanmıştır (Çizelge 4.18). Orta frekans bölgesinde ise, polimer filmin şişerek kabardığı gözlenmiştir. Çizelge 4.18'de görüldüğü gibi, $R_f$ değerlerinin zamanla düşmesi de bunu doğrulamaktadır.

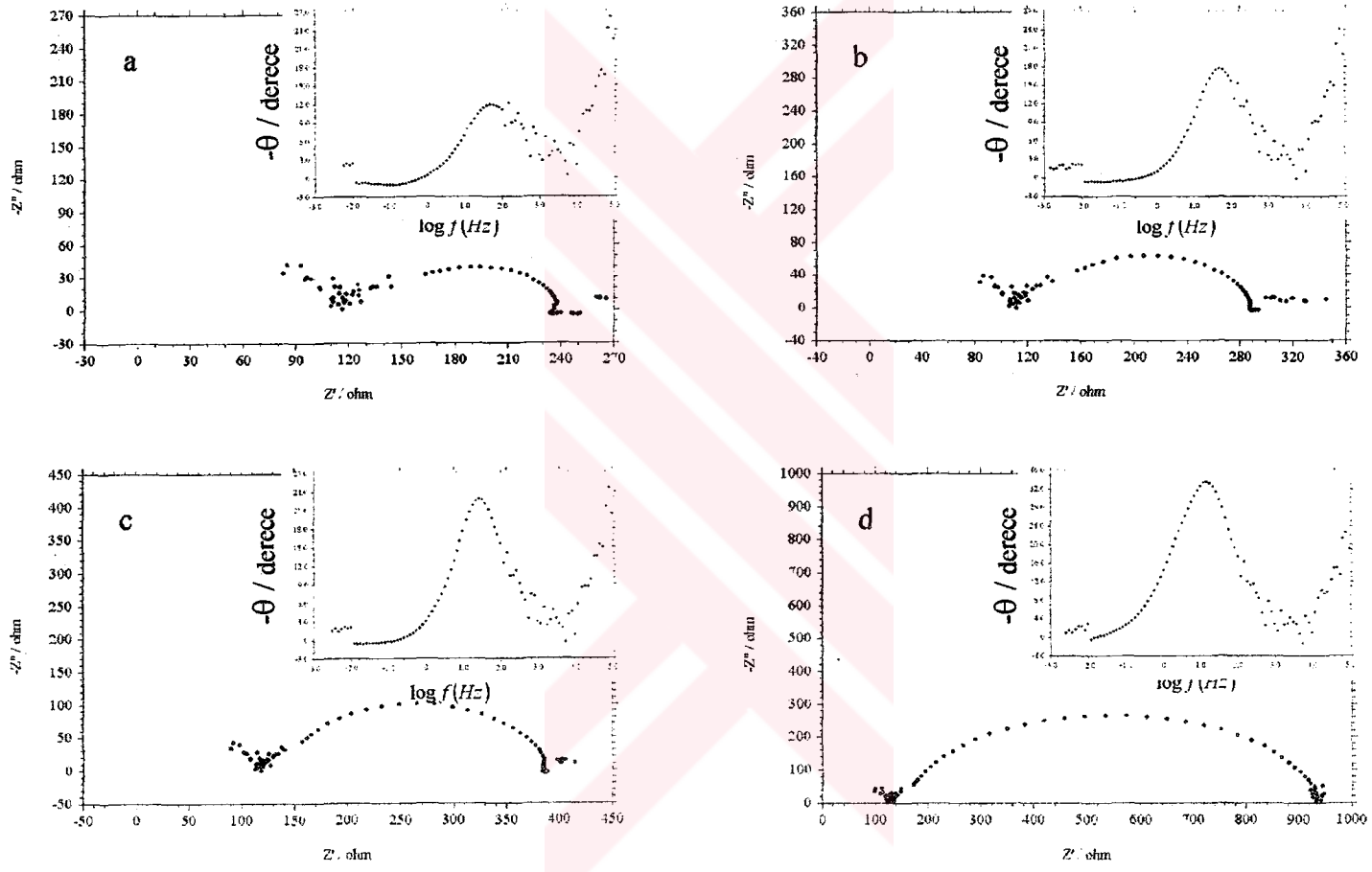
**Çizelge 4.18.** SV ile PANI kaplanan Fe4 elektrotunun 0,05M $H_2SO_4$ ve 0,1M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve σ) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri

| Ortam | Zaman/saat | $E_{kor}$ /V | $R_{ct}/\Omega$ | $C_{dl}$/ μF | $R_f/\Omega$ | $C_f$ (μF) | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0,05M $H_2SO_4$ | 2 (çıplak) | -0,510 | 15 | 0,70 | - | 65 | 80 | 90 |
| | 2 (kaplı) | -0,368 | 28 | 15 | 100 | 62 | 120 | 134 |
| | 8 " | -0,254 | 35 | 8,31 | 110 | 122 | 125 | 139 |
| | 24 " | -0,414 | 39 | 2,32 | 34 | 853 | 63 | 75 |
| | 48 " | -0,384 | 54 | 20,12 | 35 | 828 | 66 | 78 |
| 0,1M HCl | 2 (çıplak) | -0,520 | 20 | 0,44 | - | 46 | 95 | 103 |
| | 2 (kaplı) | -0,569 | 75 | 0,026 | 123 | 34 | 227 | 245 |
| | 8 " | -0,554 | 80 | 0,020 | 179 | 28 | 305 | 316 |
| | 24 " | -0,546 | 88 | 0,022 | 270 | 41 | 380 | 412 |
| | 48 " | -0,560 | 124 | 0,013 | 808 | 53 | 932 | 1162 |

Yumuşak çelik elektrotlardan düşük karbon çeliği olan Fe4'ün PANI film ile kaplanarak 0,1M HCl çözeltisindeki davranışı incelendiğinde, 2 saat sonra korozyon potansiyelinin çıplak metale göre negatife kaydığı gözlenmiştir (Çizelge 4.18). Bu da bize polimer film gözeneklerinden çok fazla iyon difüzyonunun olduğunu göstermektedir. Bu iyon difüzyonunun etkisi ile daha kararlı hale gelen elektrot yüzeyinin yük transfer direnci, bu olaya paralellik olarak çıplak metale göre 55 Ω fazla çıktığı gözlenmiştir. Ayrıca $R_f$ değeri de bu sürede çıplak metale göre artmıştır. $R_f$'deki bu artış hem polimer film hem de oksit tabakasından kaynaklanmaktadır. Düşük frekans bölgesinde görülen direnç ise metal/çözelti boyunca polimer gözeneklerinde biriken korozyon ürünlerinden kaynaklanmaktadır. Yalnız bu direncin polimer filme katkısı çok değildir (Şekil 4.25). Çizelge 4.18'de görüldüğü gibi, daha sonraki ölçüm alınan sürelerde, hem $R_{ct}$ hem de $R_f$ değerinin arttığı gözlenmiştir. Daha önce birçok defa bahsedildiği üzere bu dirençlerin artışı küçük iyon yarıçapına sahip klorür iyonun klasik davranışından kaynaklanmaktadır. Bu açıklamalardan sonra PANI kaplı yumuşak çelik elektrotlardan elde edilen veriler, elementel içerik bakımından değerlendirildiğinde, karbon yüzdesi düşük olan Fe4'ün hem klorürlü ortamda hem de sülfatlı ortamda, polimerin de katalitik etkisi ile zamanla daha iyi pasifleştiği saptanmıştır. Bununla beraber aynı elektrodun polimer filmle etkileşiminin her ne kadar Fe3'den daha iyi olduğu gözlenmiş olsa da, 48 saat sonunda su alarak kabardığı görülmüştür. Bu gözlemlere dayanarak her iki elektrot yüzeyinde sentezlenen filmin gözenekli bir yapıya sahip olduğu söylenebilir. Bu da yumuşak çelik elektrotların yüzeylerinin elektropolimerizasyon sırasında tamamen pasifleşmemesinden kaynaklanmaktadır. Oysa krom ve nikel oksitlerden kaynaklanan daha soy bir yüzeye sahip olan paslanmaz çelik elektrot yüzeylerinde sentezlenen PANI filmin daha homojen ve daha az gözenekli bir yapıya sahip olduğu elde edilen bulgular sonucu ortaya çıkmıştır. Paslanmaz ve yumuşak çelik elektrotlar aynı potansiyel ve tarama hızında kaplanmasına karşın elektrot yüzeyinde elde edilen polimer filmin her iki elektrot türünde farklı formlarda olduğunu göstermektedir. Özellikle paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde yalıtkan olan LE formununun olması metal yüzeyine iyon difüzyonunu geciktirmektedir. Bu açıklamalar ışığında demir içeriğinin PANI kaplama için ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmaktadır.




**Şekil 4.24**. PANI kaplı Fe4 için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).



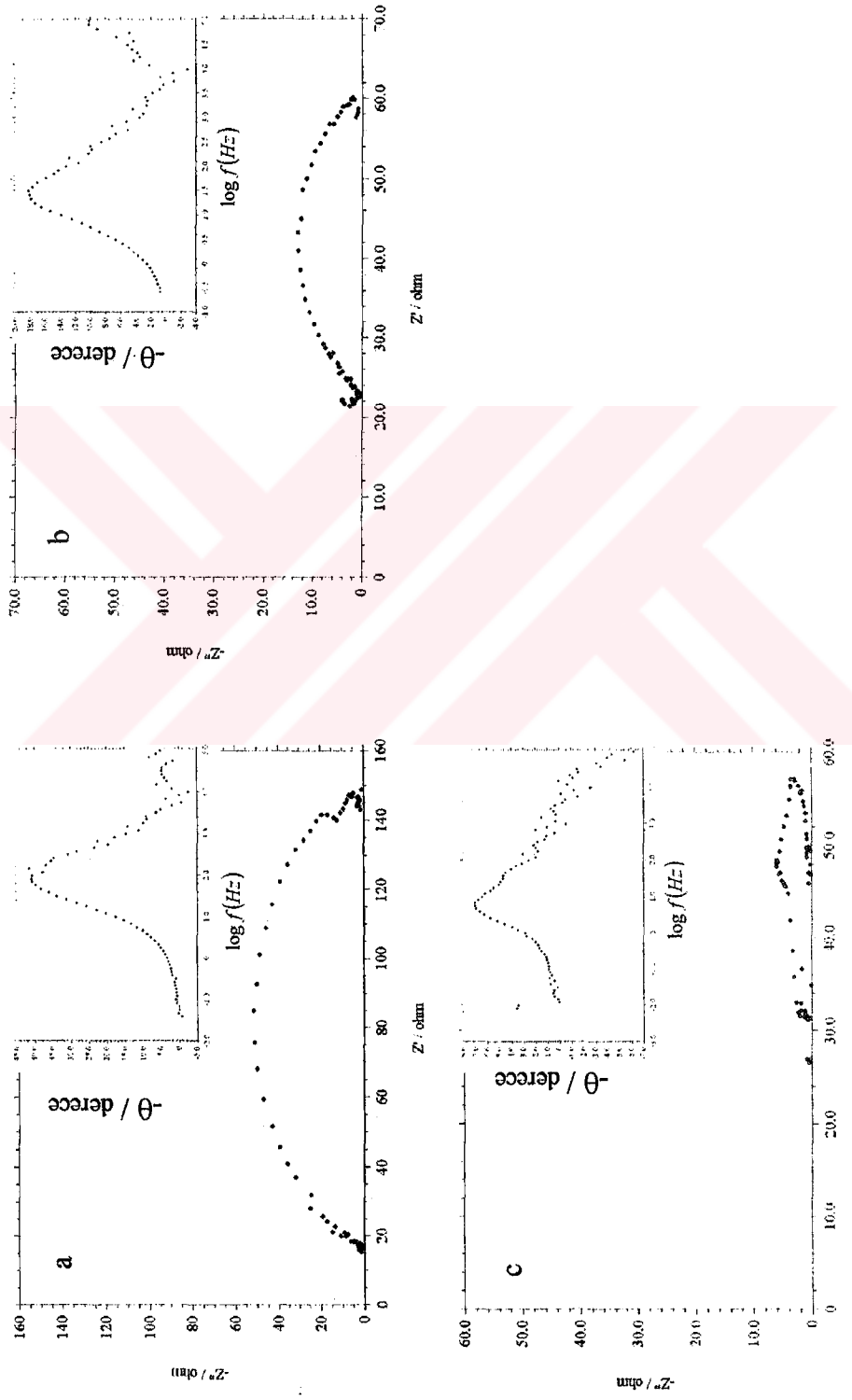

**Şekil 4.25**. PANI kaplı Fe4 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).

p-toluen sulfonik asit ortamında kaplanan Fe4 elektrodunun 0,1M HCl çözeltisindeki davranışı Şekil 4.26'da verilmiştir. HCl çözeltisine daldırıldıktan 2 saat sonra $E_{kor}$ değerinin çıplak metale göre yaklaşık 40mV anodik yöne kaydığı saptanmıştır. Potansiyelin pozitif yöne kayması elektrot yüzeyindeki polimer filmin katkısından dolayı kaynaklanmaktadır. Bölüm 4.1.3.1'de sözü edildiği gibi elektrot yüzeyinin tamamen pasifleşmediği düşünülürse, yüzeydeki polimer filmin gözenekli bir yapıya sahip olacağı anlaşılır. Daha sonraki 8 ve 24 saat sonucu alınan ölçümler bunu doğrulamakla birlikte hem $E_{kor}$ değerleri hem de $R_p$ değerleri yüzeydeki polianilin filmin pek bir etkinliğinin olmadığını göstermektedir.

**Çizelge 4.19**. p-toluen sulfonik asitte kaplanmış Fe4/PANI elektrodunun 0,1 M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_{ct}$, $R_f$, $R_p$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri

| Ortam | Zaman/saat | $E_{kor}$ /V | $R_{ct}/\Omega$ | $C_{dl}/\mu F$ | $R_f/\Omega$ | $C_f$ ($\mu F$) | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 (çıplak) | -0,520 | 20 | 0,44 | | 46 | 95 | 103 |
| 0,1M HCl | 2 (kaplı) | -0,484 | - | - | - | 47 | 131 | 143 |
| | 8 " | -0,515 | 8 | 0,21 | 37 | 247 | 45 | 56 |
| | 24 " | -0,520 | - | - | - | 799 | 30 | 39 |
| | 48 " | - | - | - | - | - | - | - |

Bu değerler Çizelge 4.19'da açık olarak görülmektedir. Sadece 8 saat sonra PANI filmin katalitik etkisinden dolayı metal yüzeyinde pasifleşme belirtisi görünse de klorür iyonu etkisi ile 24 saat sonunda alınan değerler bunun çok önemli olmadığını göstermektedir. Zaten $C_{dl}$ değeri bunu doğrulamakla birlikte, $C_f$ değerleri de, zamanla polimer/çözelti ve metal/çözelti arayüzeylerindeki gözeneklerde oldukça fazla iyon biriktiğini göstermektedir.

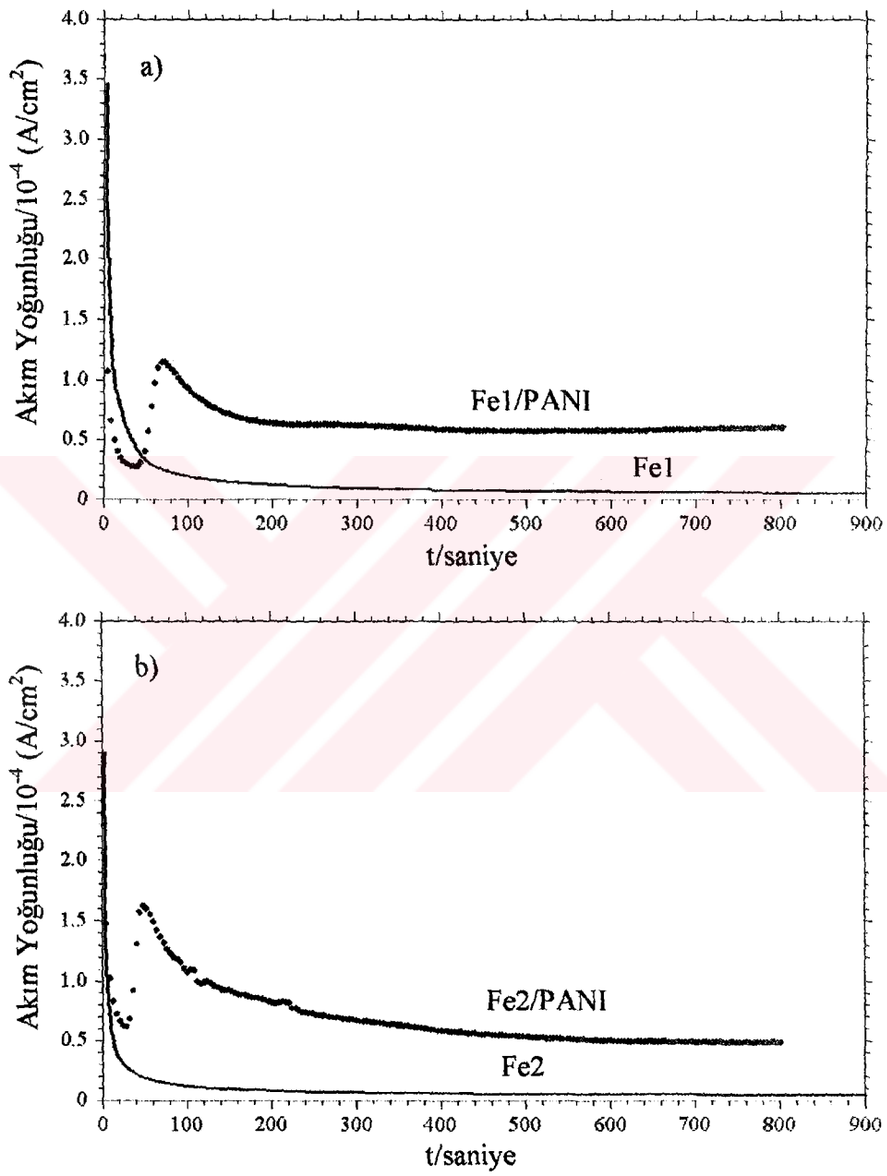



**Şekil 4.26**. p-toluen sulfonik asit ortamında kaplanmış Fe4 elektrotunun 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b). 24 (c)

## 4.2. Potansiyostatik Bulgular

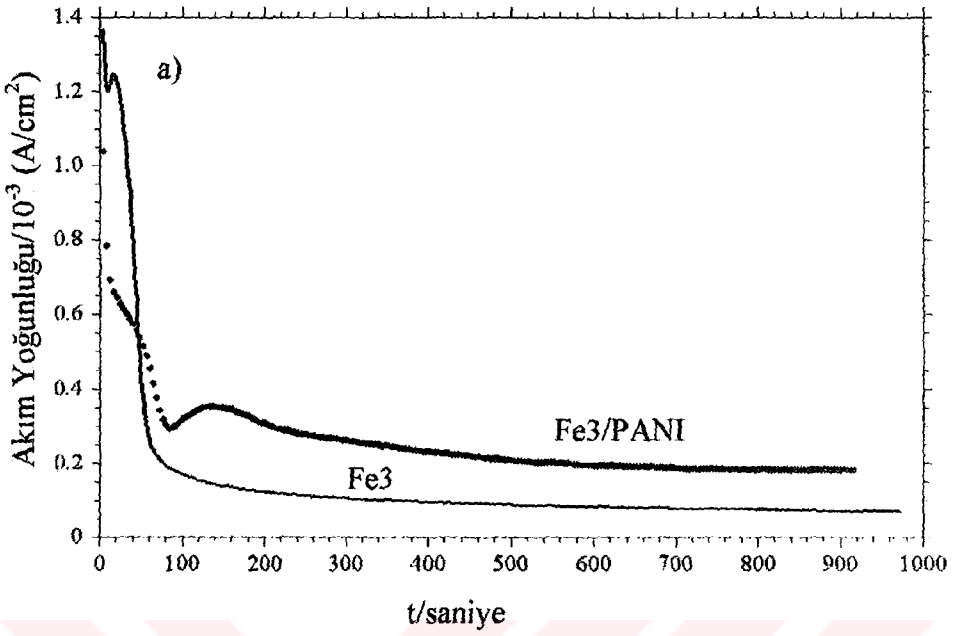
### 4.2.1. Anilinin Elektropolimerizasyonu

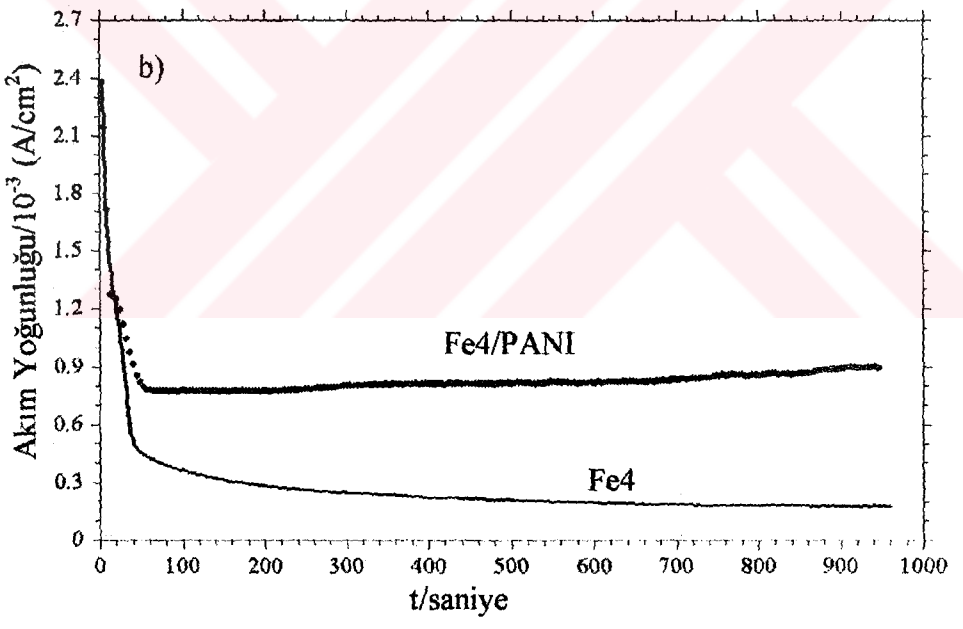
0,3 M okzalik asit+ 0,1 M anilin çözeltisine daldırılan paslanmaz çelik elektrotlara 0,90 V sabit potansiyel uygulanmıştır. Bu potansiyelere farklı denemeler sonucu karar verilmiştir. 1,0V'tun üzerindeki potansiyellerde anilinin aşırı oksidasyonundan dolayı elektrot yüzeyinde elde edilen polimerin homojen olmadığı görülmüştür. 0,90 V'tan daha düşük potansiyellerde yapılan denemelerde ise akım yoğunluğunun çok düşük olmasından dolayı elektrotların kaplanmadığı görülmüştür. 0,90 V potansiyel uygulanan elektrotların polianilinle kaplanması sırasında akım yoğunluğunun çıplak metale göre yaklaşık 10 kat arttığı Şekil 4.27'de görülmektedir. Anilinli ortamda yaklaşık 40 saniye sonra akım yoğunluğunun hızla artması anilin monomerlerinin oksidasyonunu göstermektedir. Paslanmaz çelik elektrotlara, okzalik asit içerisinde, sabit potansiyel uygulanması durumunda, akım yoğunluklarının kısa bir süre içerisinde $3,5x10^{-4}$'den $6,5x10^{-6}$ ampere düştüğü gözlenmiştir. Akım yoğunluklarındaki bu azalma elektrotların yüzeyinin pasifleşmesindendir. Elementel içerik olarak krom ve nikel gibi soy metalleri içeren paslanmaz çelik elektrotların yüzeylerinin krom/nikel oksitler ve Fe(II) okzalat ile kaplanması sonucu, yüzeyin pasifleşmesi ile ilgidir.




**Şekil 4.27**. Fe1 ve Fe1/PANI (a) ve Fe2 ve Fe2/PANI (b) için potansiyostatik sentez sırasında akım yoğunluğunun zamanla değişimi.

Sabit potansiyel uygulanarak yumuşak çelik elektrotların yüzeyine polianilinin sentezi ve bu çıplak elektrotların okzalik asitteki davranışları Şekil 4.28'da verilmiştir. Öncelikle her iki yumuşak çelik aynı davranışı göstermekle birlikte akım yoğunlukları paslanmaz çelik elektrotlara göre oldukça yüksek olduğu ve yumuşak çelik elektrot yüzeylerinin pasifleşmesinin daha uzun sürede gerçekleştiği görülmüştür. Fe3/PANI'nin başlangıçtaki akım yoğunluğunun Fe3'e göre daha düşük olduğu görülmektedir (Şekil 4.28a). Bu durum asidik ortamda gerçekleşen elektropolimerizasyon sırasında anilinin elektrot yüzeyini kapatarak bir inhibitör gibi davranmasından kaynaklanmaktadır. Çünkü potansiyel uygulanmaya başlandığı andan itibaren akım yoğunluğunun çok yüksek olması metalin çözünmesi ile ilgili olup, çözünme sonucu oluşan Fe(II) iyonları sudaki çözünürlüğü çok düşük olan Fe(II) okzalat tabakası halinde çökelmesi ile elektrot yüzeyi pasifleşir. Dolayısıyla elektrot yüzeyinin pasifleşmesi ile akım yoğunluğu hızla düşer. Bir süre sonra akım yoğunluğunun artması anilinin yükseltgenmesini göstermektedir. Sentez sırasında Fe3'ün bu davranışı elektrot yüzeyinin tamamen pasifleşmediği ve dolayısıyla yüzeyde oluşan polimer filmin gözenekli bir yapıya sahip olması ile açıklanabilir. Fe3 ve Fe3/PANI elektrotların 300 s sonraki davranışları birbirine benzemektedir. Şekil 4.28b'de de görüldüğü gibi, başlangıçta Fe4 ve Fe4/PANI elektrotlarında da Fe3'deki gibi benzer bir davranış görülmektedir. Ancak hem polimer kaplı elektrot hem de çıplak metal için gözlenen zaman süreçlerine bakıldığında, Fe4'ün Fe3'e göre daha çabuk pasifleştiği söylenebilir. Ayrıca Fe4 yüzeyinde polianilinin sentezi sırasında geçen akım yoğunluğu 0,9 $mA/cm^2$ iken, bu değer Fe3 için 0,25 $mA/cm^2$'dir. Bu değerlere dayanarak daha iyi pasifleşen Fe4'ün yüzeyinde polimerin daha iyi geliştiği anlaşılmaktadır.




**Şekil 4.28**. Fe3 ve Fe3/PANI (a) ve Fe4 ve Fe4/PANI (b) için potansiyostatik sentez sırasında akım yoğunluğunun zamanla değişimi.

### 4.2.2. Korozyon Testleri

#### 4.2.2.1. Sabit Potansiyelde Kaplanan Elektrotların Anodik Polarizasyon Eğrileri

Potansiyostatik teknik ile PANI kaplanmış paslanmaz ve yumuşak çelik elektrotların 0,05M $H_2SO_4$ ve 0,1M HCl çözeltilerinde 2 saat bırakıldıktan sonra alınan anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.29 ve 30'de verilmiştir. PANI kaplı paslanmaz çelik elektrotların her iki elektrolit çözeltisinde de korozyon potansiyellerinin oldukça anodik tarafa kaydığı görülmektedir. Çizelge 4.20'de görülen ve polianilinin oksidasyon piklerine karşılık gelen yaklaşık 0,50 V ve 0,75 V dolaylarında polimer kaplı elektrotlarda akım yoğunluğu değerlerinin arttığı gözlenmiştir. 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisinde her iki elektrotun akım yoğunluğundaki bu artış elektrotların yüzeyindeki polianilinin 0,50 V'ta LE/EM, 0,75V'ta ise EM/PE dönüşümüyle açıklamak olanaklıdır. Daha pozitif potansiyellerde akım yoğunluğunun her iki elektrot için de 1,00 V'a kadar sabit kaldığı ve elektrot yüzeyinde bu potansiyele kadar polimer filmin de etkisi ile elektrot yüzeyinin pasifliğini koruduğu söylenebilir (Şekil 4.29a ). Fe1/PANI ve Fe2/PANI karşılaştırıldığında ise, Fe2/PANI'de akımın daha düşük olduğu görülür. Bu da elementel içeriğinden dolayı Fe1'in yüzeyinde oluşan polimer filmin daha az gözenekli yapısından ileri gelmektedir.

**Çizelge 4.20**. Potansiyostatik teknikle PANI kaplı paslanmaz çelik elektrotlar için ölçülen korozyon potansiyelleri ($E_{kor}$) ve 0,5V ve 0,75V'daki akım değerleri

| Elektrotlar | 0,05M $H_2SO_4$ | | | 0,1M HCl | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E_{kor}$/V | 0,50V'daki akım/A | 0,75V'daki akım/A | $E_{kor}$/V | 0,50V'daki akım/A | 0,75V'daki akım/A |
| Fe1/PANI | 0,317 | $2,2x10^{-4}$ | $5,5x10^{-4}$ | 0,019 | $7,3x10^{-5}$ | $2,0x10^{-3}$ |
| Fe2/PANI | 0,221 | $3,2x10^{-5}$ | $4,0x10^{-5}$ | -0,058 | $1,6x10^{-3}$ | $1,0x10^{-2}$ |

PANI kaplanmış 316L ve 304 paslanmaz çelik elektrotlarının 0,1M HCl çözeltisindeki anodik polarizasyon davranışları (Şekil 4. 30a) incelendiğinde, sülfatlı

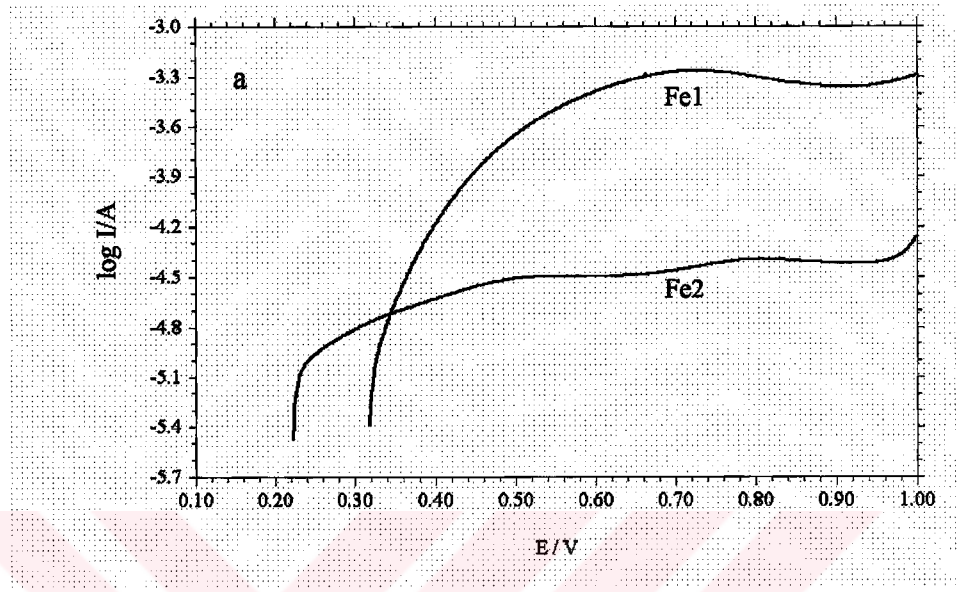
ortama göre oldukça farklı olduğu görülür. Her ne kadar polimer kaplı elektrotların bu elektrolit çözeltisindeki korozyon potansiyeli çıplak metale göre pozitif ise de, bu polimer filmli elektrotların $E_{kor}$ değerleri sülfatlı ortama göre oldukça negatiftir. Her iki elektrotun klorürlü ortamdaki anodik polarizasyon eğrilerine bakıldığında, Fe1/PANI'de pasifleşme pikine rastlanmazken, Fe2/PANI'de pasifleşme piki görülmüştür. Polimer kaplı Fe2'deki bu durum, elektrot yüzeyinde sentezlenen polianilin filmin oldukça gözenekli bir yapıya sahip olduğunu gösterir. Her iki elektrodun bu elektrolit çözeltisindeki eğrisi anodik potansiyellerde akım yoğunluğunu artırmıştır. Bu da klorürün klasik davranışından kaynaklanıyor olup, polimer film gözeneklerinden metal yüzeyine difüzlenen özellikle hareketli klorür iyonlarının etkisi ile metalin çözünmesi ve yüzeydeki polimer filmin yükseltgenmesi sonucu akım değerlerinde devamlı bir artış gözlenmiştir.

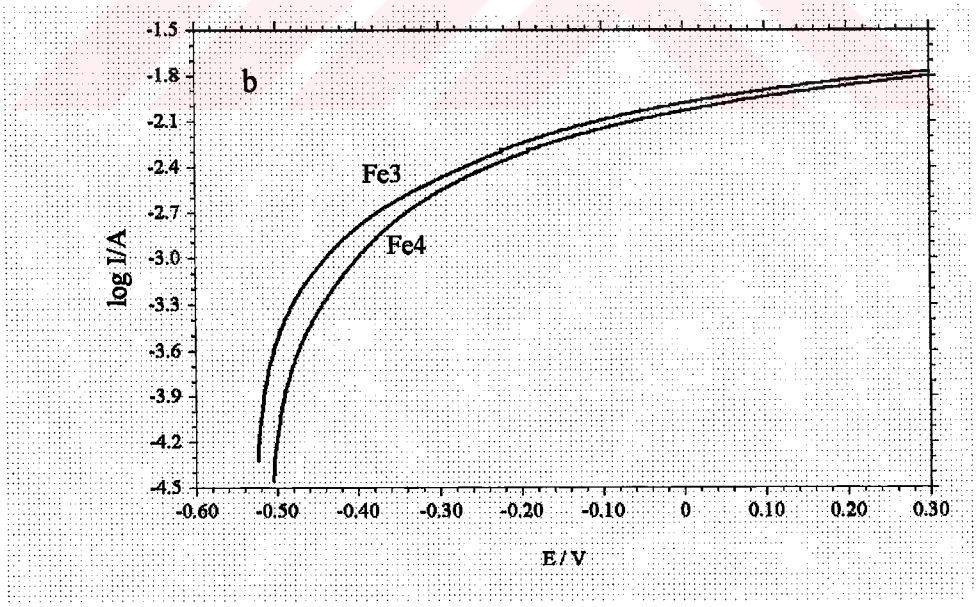
Sabit potansiyelde kaplanmış yumuşak çelik elektrotların anodik polarizasyon eğrilerinden okunan $E_{kor}$ değerleri, çıplak metalinkinden daha pozitif olduğu her iki elektrolit çözeltisinde de saptanmıştır.

**Çizelge 4.21.** PANI kaplı yumuşak çelik elektrotlar için ölçülen korozyon potansiyelleri ($E_{kor}$) ve $E_{kor}$+200mV ve $E_{kor}$+300mV'daki akım değerleri.

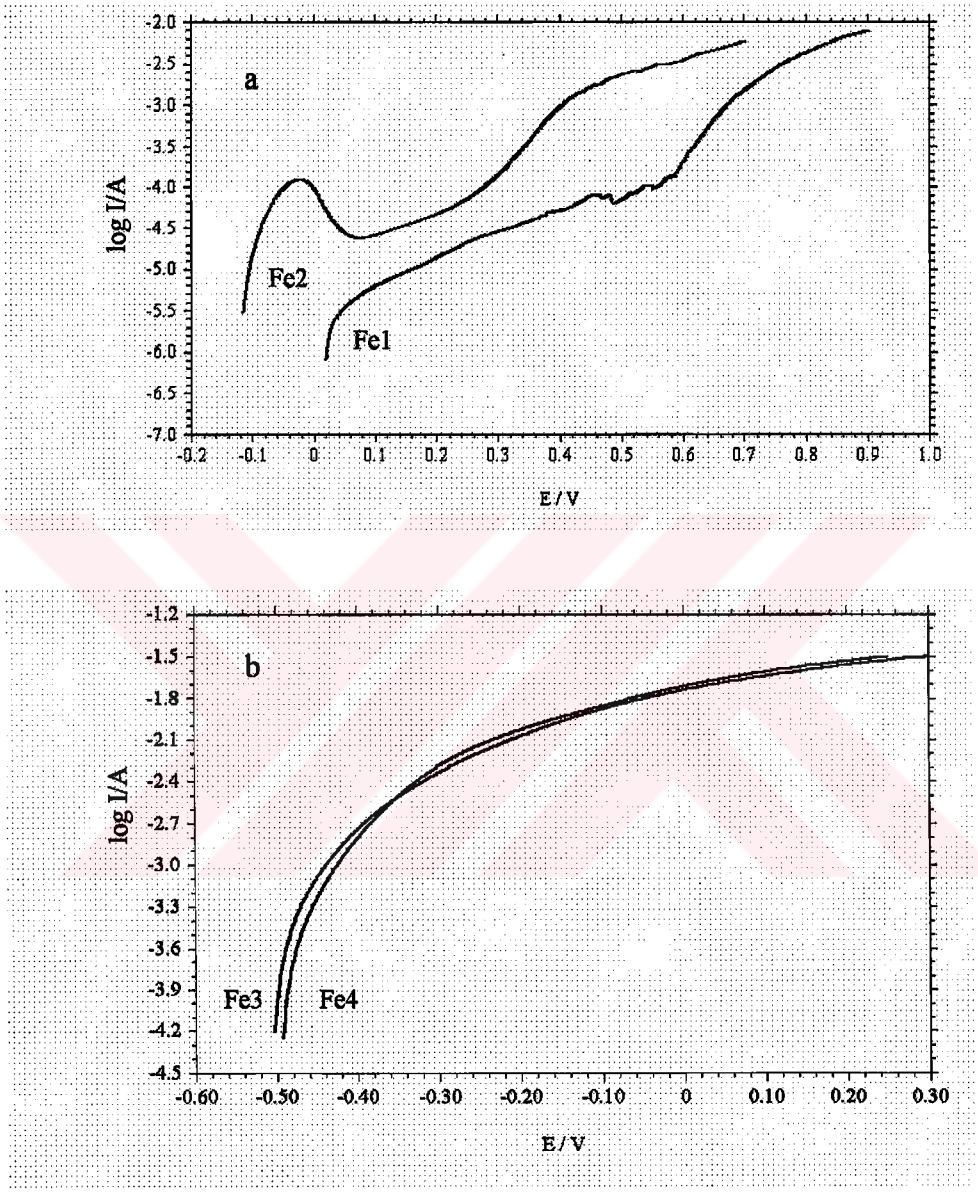
| Elektrotlar | 0,05M $H_2SO_4$ | | | 0,1M HCl | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E_{kor}$/V | +200mV | +300mV | $E_{kor}$/V | +200mV | +300mV |
| Fe3/PANI | -0,525 | $2,9x10^{-3}$ | $4,4x10^{-3}$ | -0,504 | $4,5x10^{-3}$ | $8,5x10^{-3}$ |
| Fe4/PANI | -0,507 | $2,7x10^{-3}$ | $4,8x10^{-3}$ | -0,507 | $4,3x10^{-3}$ | $7,6x10^{-3}$ |

Her iki elektrotun anodik polarizasyon eğrilerinden görülen hem sülfatlı hem de klorürlü ortamda elektrotların yüzeylerinin pasifleşmediği ve korozyon potansiyelinden itibaren akımın arttığı görülmektedir (Şekil 4.29 ve 30). Her ne kadar polimer kaplı elektrotların akım değerleri çıplak metale göre düşük olsa da, polianilin filmin etkin bir koruma sağlamadığı görülmektedir. Klorürlü ortamdaki akım değerlerinin sülfatlı ortama göre yaklaşık iki kat arttığı görülmektedir.




**Şekil 4.29**. PANI kaplı Fe1, Fe2 (a) ve Fe3, Fe4 (b) elektrotları için 0,1 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 2 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı:4 mV/s.




**Şekil 4.30.** PANI kaplı Fe1, Fe2 (a) ve Fe3, Fe4 (b) elektrotları için 0,1 M HCl çözeltisinde 2 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı:4 mV/s.

### 4.2.2.2. Sabit Potansiyelde Kaplanan Elektrotların Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemiyle Korozyon Direncinin Belirlenmesi

0,90 V sabit potansiyelde kaplanan paslanmaz ve yumuşak çelik elektrotların korozyon dayanımlarını belirlemek için $10^5$-$10^{-3}$ Hz frekans aralığında 7mV genlik uygulanarak Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Kaplanan Fe1'in 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisinde 2 saat bırakıldıktan sonra ölçülen korozyon potansiyelinin Çizelge 4.22'de de görüldüğü gibi oldukça pozitif olduğu görülmüştür. Aynı sürede yüksek frekans bölgesine karşılık gelen $R_p$ değeri lineer polarizasyon direnci ile uyumludur. Ancak daha öncede bahsedildiği gibi, polimer filmin dayanaksız olduğunu göstermemektedir. Çünkü Warburg impedansını gösteren doğrusal kısma da bakmak gerekir (Şekil 4.31). 8 saat sonra Fe1/PANI'nin $E_{kor}$ değeri 2. saate göre yaklaşık 0,250 V daha negatife kaydığı ve polarizasyon direncinin de 10 kat kadar büyüdüğü görülmüştür. Korozyon potansiyeli ve $R_p$ değerlerindeki bu değişim polimer film ve oksit tabaka gözeneklerinden metal yüzeyine iyonların ulaşması ile metal çözünmüş ve bununla birlikte PANI filmde indirgenmiştir. Metalin çözünmesi sonucu oluşan korozyon ürünleri polimer film gözeneklerini tıkayarak Warburg sabitinin artmasına neden olmuştur.

**Çizelge 4.22.** Potansiyostatik teknikle PANI kaplı Fe1 elektrotunun 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri.

| Ortam | Zaman(saat) | $E_{kor}$/V | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ | $\sigma$ ($\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,05M $H_2SO_4$ | 2 | 0,369 | 314 | 332 | 528 |
| | 8 | 0,123 | 3200 | 3555 | 1247 |
| | 24 | 0,181 | 1900 | 2276 | 1158 |
| | 48 | 0,175 | 1930 | 2308 | 1158 |

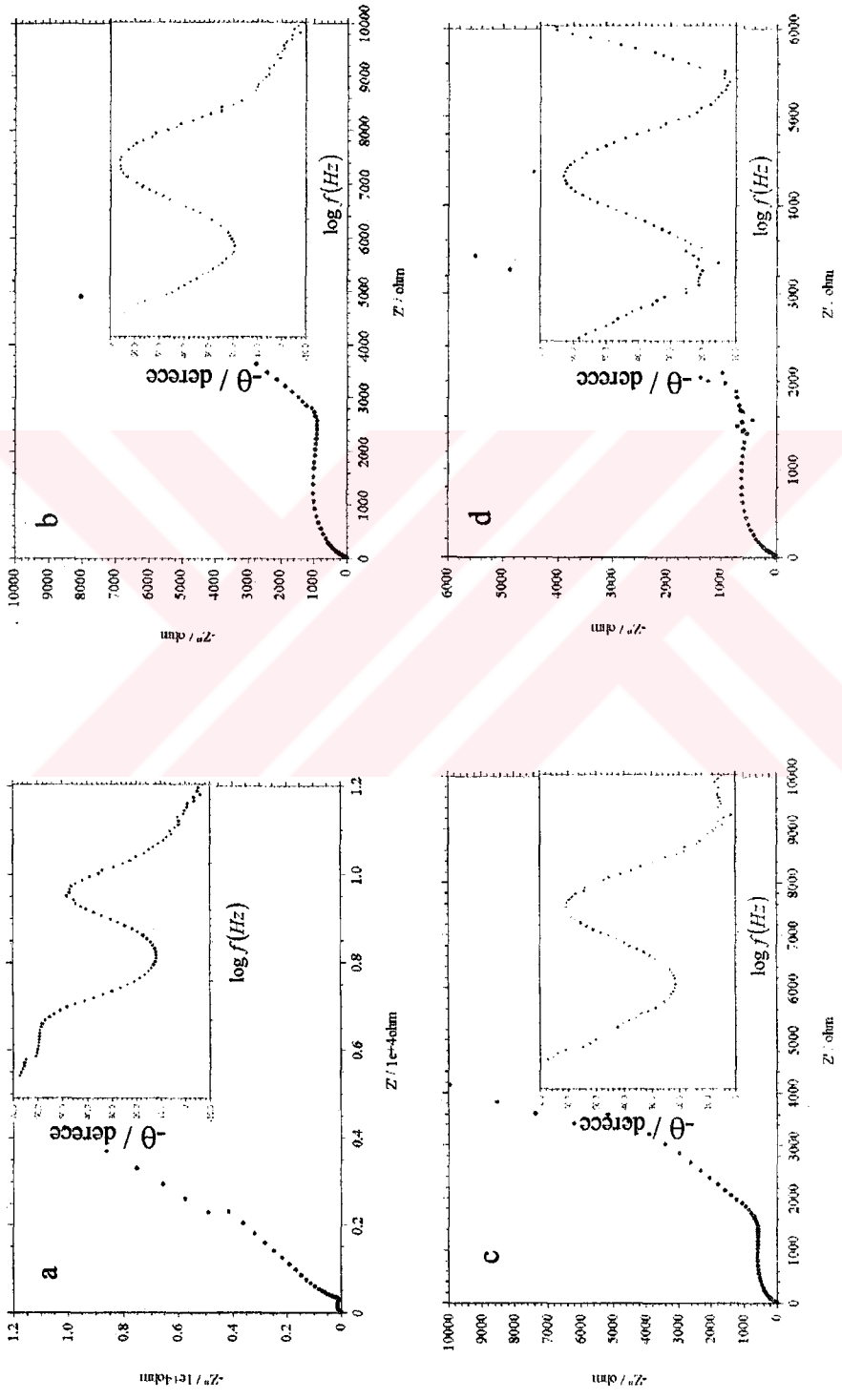
Çizelge 4.22'de de görüldüğü gibi, 24 ve 48 saat sonunda elde edilen verilerin birbirlerine çok benzer olduğu görülmektedir. Çözünen metal yüzeyinin daha kararlı

krom/nikel oksit tabakası ile kaplandığı, daha çok $E_{kor}$ değerinden, buna karşı polimer filmin su adsorplayarak tahrip olması yüksek frekans bölgesindeki polarizasyon direncinden ($R_p$) anlaşılmaktadır. Özellikle 48 saat sonra yüksek frekans bölgesinde metalin çözünmesi ile ilgili olan yük transfer direncinin ayrı bir lup olarak görülmesi kararlı bir oksit tabakasının oluştuğunun başka bir kanıtıdır.

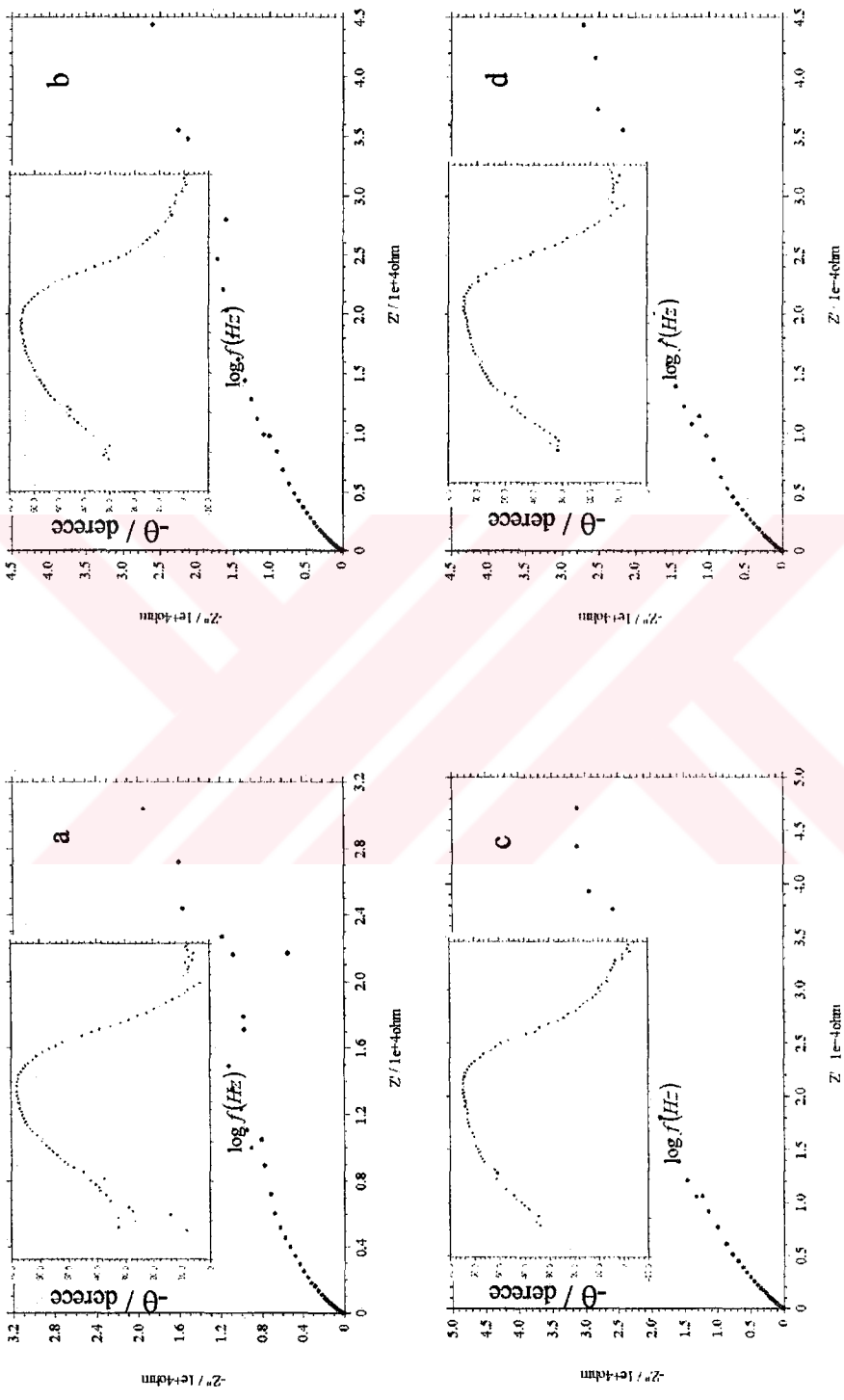
0,1M HCl çözeltisinde polianilin kaplanmış Fe1 elektrodunun korozyon davranışını (Şekil 4.32) gösteren veriler Çizelge 4.23'de verilmiştir. Daha önce birçok defa bahsedildiği üzere klorür iyonlarının elektrot yüzeyine difüzlenmesi sonucu metal çözünmüş ve metal/polimer arayüzeyinde elektron denkliğinin sağlandığı PANI film indirgenmiştir. Verilere bakıldığında $E_{kor}$ değerleri zamanla artmış ve buna bağlı olarak, beklendiği gibi, özellikle polimer filmden kaynaklanan $R_p$ değerlerinde çok büyük artış olmuştur. Ama, polarizasyon direncinin aşırı artması aslında bir bakıma metalin anodik çözünmesinin de bir göstergesidir. Yani Fe1/PANI elektrodunun korozyon potansiyeli 48 saat sonucu bile çıplak metal için ölçülen değerden yaklaşık 0,200 V daha pozitif tarafta elektrot yüzeyindeki polimer filmin yalıtkan forma dönüşümünün etkisi ile açıklanabilir.

**Çizelge 4.23.** Potansiyostatik teknikle PANI kaplı Fe1 elektrotunun 0,1M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri

| Ortam | Zaman(saat) | $E_{kor}$/V | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ | $\sigma$ ($\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1M HCl | 2 | -0,003 | 34000 | 38600 | - |
| | 8 | -0,070 | 52000 | 56800 | - |
| | 24 | -0,065 | 94000 | 118000 | - |
| | 48 | -0,109 | 90000 | 123000 | - |




**Şekil 4.31**. PANI kaplı Fe1 için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).




**Şekil 4.32**. PANI kaplı Fe1 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).

Polimer kaplı Fe2'nin 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist diyagramları incelendiğinde (Şekil 4.33), ilerleyen zamanlarda çözünen metalin etkisi ile korozyon potansiyelinin düştüğü ve dolayısıyla yalıtkan forma dönüşen polianilin filmin katkısının toplam direnci, yani $R_p$ değerini arttırdığı görülmektedir. Hem yalıtkan film direncinin artması hem de korozyon ürünlerinin gözenekleri doldurması sonucu iyon iletiminin azalması Warburg sabitinin zamanla artmasına da neden olmuştur. Ancak bu veriler, Fe2/PANI elektrodunun yüzeyindeki polimer filmin gözenek yapısının, Fe1/PANI elektrot yüzeyindekine göre daha büyük ve sayısının fazla olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.24'de de görüldüğü gibi Warburg sabitinin artmasına Fe1/PANI'nin aksine daha çok polimer film direncinin katkısından kaynaklanmaktadır.

**Çizelge 4.24**. Potansiyostatik teknikle PANI kaplı Fe2 elektrotunun 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri

| Ortam | Zaman(saat) | $E_{kor}$/V | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ | $\sigma$ ($\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,05M $H_2SO_4$ | 2 | 0,449 | 9300 | 9657 | 2368 |
| | 8 | 0,390 | 9400 | 9738 | 2098 |
| | 24 | 0,074 | 12600 | 13980 | 3334 |
| | 48 | -0,058 | 25000 | 28300 | 8660 |

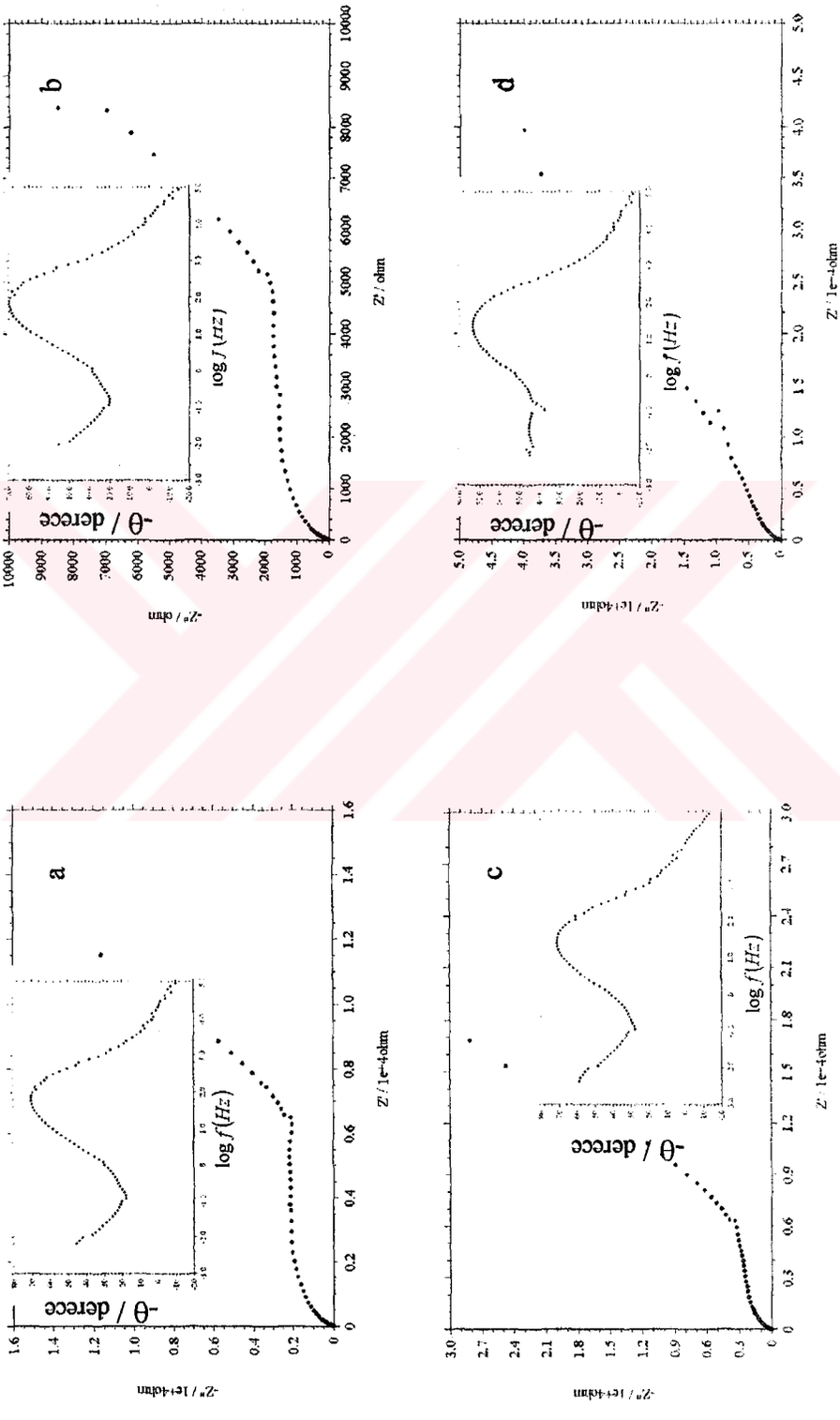
Krom içeriği yüksek Fe2'nin kaplandıktan sonra 0,1M HCl çözeltisine daldırılıp 2 saat sonra ölçülen korozyon potansiyeli, aynı ortamdaki Fe1'e göre daha yüksektir (Çizelge 4.23 ile 4.25'in kıyaslanması) Bu da elektrot yüzeyindeki özellikle krom oksit tabakasının elektroda dayanım kazandırmasından kaynaklanmaktadır. Zaten bu durumu doğrulayan orta ve düşük frekans bölgesinde görülen doğrusal kısımdan Warburg sabitinin hesaplanabilmesidir (Şekil 4.34). Bilindiği gibi daha önceki polimer kaplı elektrotların klorürlü ortamlardaki ölçümlerin hiçbirinde Warburg impedansına rastlanmadığından bu sabit hesaplanamamıştı. Sabit potansiyelde yapılan sentez sırasında elektrot yüzeyinin tamamen pasifleşmesi elde edilen PANI filmin koruyucu bir özellik taşımasını ve dolayısıyla Warburg impedansı gözlenmesini sağlamıştır. Sabit potansiyelde elektrot yüzeyinin Fe(II) okzalat

tabakası ile pasifleşmesi oldukça zor olacağından, daha çok pasifleşmenin krom oksitten kaynaklandığı söylenebilir. Zaten yüksek frekans bölgesindeki yük transfer direncini karşılayan ayrı bir lupun gözlenmesi bunun bir göstergesidir. Elektrot yüzeyinin kararlı bir oksit tabakası ile kapanması polimerizasyonu da etkilemiş ve elektrot yüzeyinde daha dayanıklı bir polianilin film tabakasının elde edilmesini sağlamıştır.

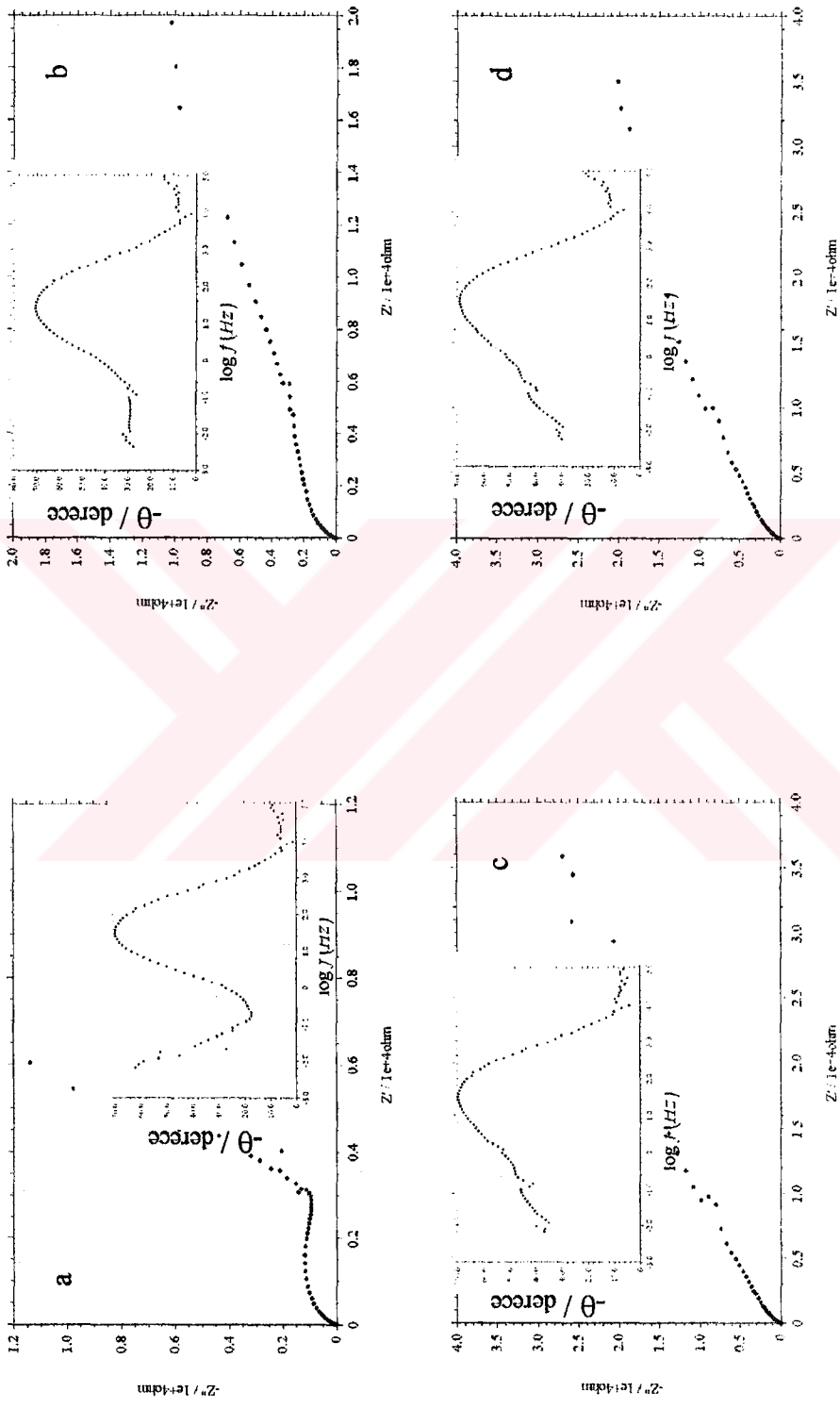
**Çizelge 4.25**. Potansiyostatik teknikle PANI kaplı Fe2 elektrotunun 0,1M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri

| Ortam | Zaman(saat) | $E_{kor}$/V | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ | $\sigma$ ($\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1M HCl | 2 | 0,090 | 3550 | 3890 | 1315 |
| | 8 | -0,018 | 38000 | 43500 | - |
| | 24 | -0,011 | 72000 | 79300 | - |
| | 48 | -0,047 | 70000 | 76400 | - |

Daha sonraki sürelerde alınan ölçümlere göre Fe2/PANI, Fe1/PANI ile paralellik gösteriyor olup, iyonların polimer film ve oksit tabakasını aşarak metal yüzeyine ulaştığını göstermektedir. Ancak çalışma sürelerinde ölçülen korozyon potansiyellerinin çıplak metal için ölçülen değere göre pozitif olması, anodik çözünme olsa bile yüzeyin krom ve/veya nikel oksitlerle tekrar kapandığını gösterir. Aslında bu bir anlamda polianilinin elektrokatalik özelliklerinden kaynaklanmaktadır.




**Şekil 4.33**. PANI kaplı Fe2 için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).




**Şekil 4.34**. PANI kaplı Fe2 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).

Polianilinle sabit potansiyelde kaplanan yumuşak çelik elektrotlardan yüksek karbon içeriğine sahip Fe3'ün 0,05M $H_2SO_4$ ve 0,1M HCl çözeltilerindeki korozyon davranışları Şekil 4.35 ve 4.36'de verilmektedir. Nyquist eğrilerinden görüldüğü gibi polimer filmin elektrota fazla dayanım kazandırmamıştır. Bilindiği gibi siklik voltametri tekniğinde bahsedildiği üzere yumuşak çelik elektrot yüzeylerinin pasifleşmesi için gerekli yük miktarının 328 mC olduğu düşünülürse, sabit potansiyelde elektrot yüzeyinin pasifleşmesinin çok zor olacağı ortaya çıkmaktadır. Bu yüzden elektrot yüzeyinin pasifleşmesi için yüzeydeki polianilinin katalitik etkisi ortaya çıkacaktır. Polianilinin elektrokatalitik özelliği nedeniyle metal yükseltgenerek metal/polimer arayüzeyinde metali pasifleştirecektir. İletkenliği yüksek olan PANI filmden iyon difüzyonu daha kolay olacaktır. Böylece metal yüzeyine iyonların ulaşması ve oluşan korozyon ürünlerinin etkisi ile polimer filmin şişmesi sonucu 24 saat gibi kısa bir sürede polianilin film yüzeyden ayrılmıştır.

**Çizelge 4.26.** Potansiyostatik teknikle PANI kaplı Fe3 elektrotunun 0,1M HCl ve 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_{ct}$, $R_f$, $R_p$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri.

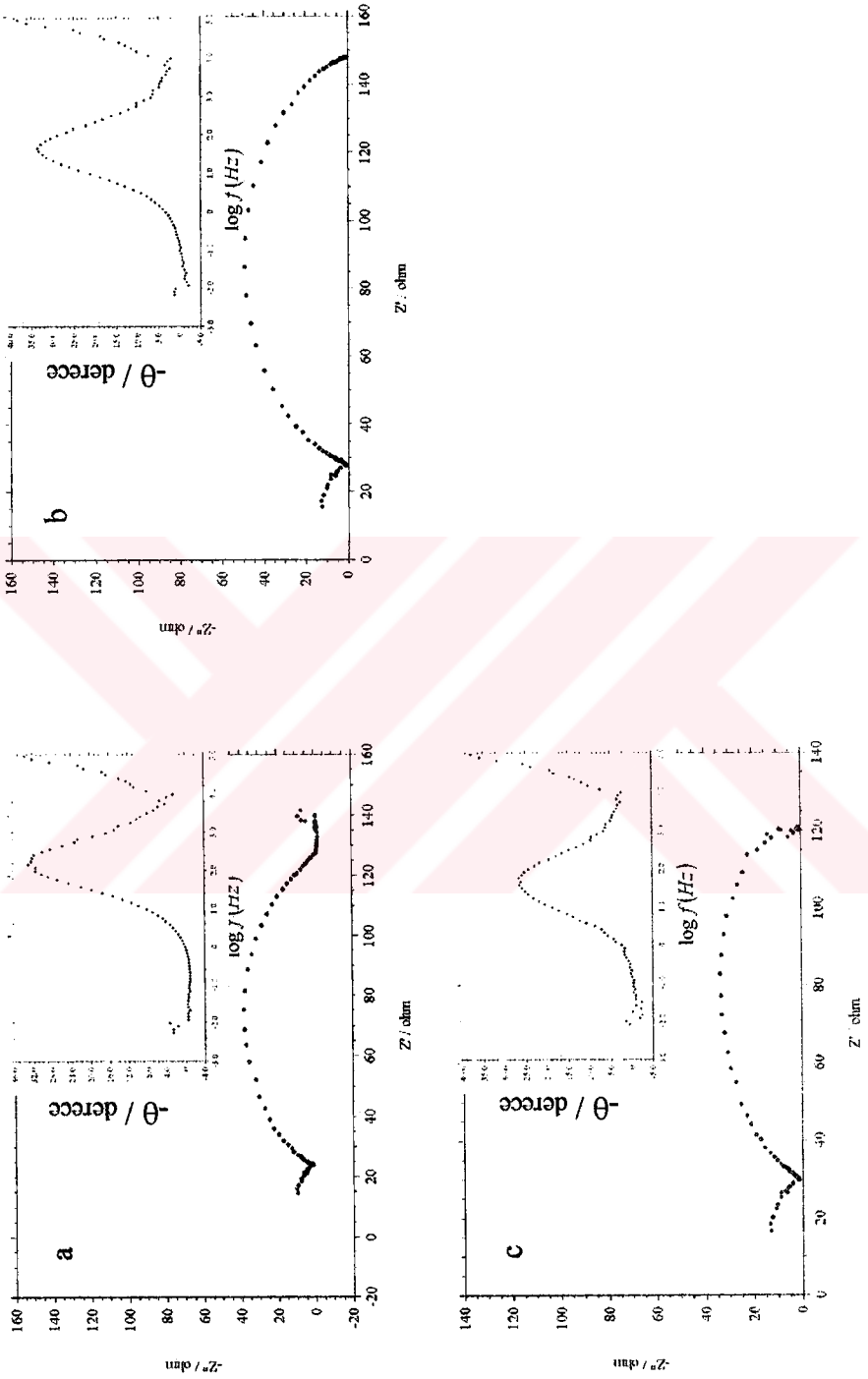
| Ortam | Zaman/saat | $E_{kor}$ /V | $R_{ct}/\Omega$ | $C_{dl}/\mu F$ | $R_f/\Omega$ | $C_l$, ($\mu F$) | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | -0,560 | 10 | 1,06 | - | 98 | 45 | 54 |
| 0,05M $H_2SO_4$ | 2 | -0,509 | 20 | 0,08 | 103 | 27 | 123 | 134 |
| | 8 | -0,512 | 26 | 0,06 | 116 | 79 | 140 | 151 |
| | 24 | -0,523 | 26 | 0,06 | 91 | 100 | 117 | 125 |
| | 48 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 2 | -0,610 | 15 | 0,41 | - | 92 | 45 | 52 |
| 0,1M HCl | 2 | -0,508 | 17 | 0,12 | 33 | 277 | 50 | 59 |
| | 8 | -0,490 | 11 | 0,15 | 15 | 608 | 26 | 38 |
| | 24 | -0,506 | 10 | 0,75 | 16 | 2190 | 26 | 37 |
| | 48 | - | - | - | - | - | - | - |

Diğer yumuşak çelik elektrot (Fe4) potansiyostatik yöntem kullanılarak kaplanmış ve bu çalışmada kullanılan elektrolit çözeltilere daldırılarak Çizelge 4.27'daki veriler elde edilmiştir. Bu değerlerde Fe3/PANI'deki değerler gibi küçüktür. Elektrotlar farklı olmasına karşın, yüksek frekans bölgesindeki yük transfer direnci ile orta frekans bölgesindeki oksit ve film dirençleri ayrı ayrı lop olarak

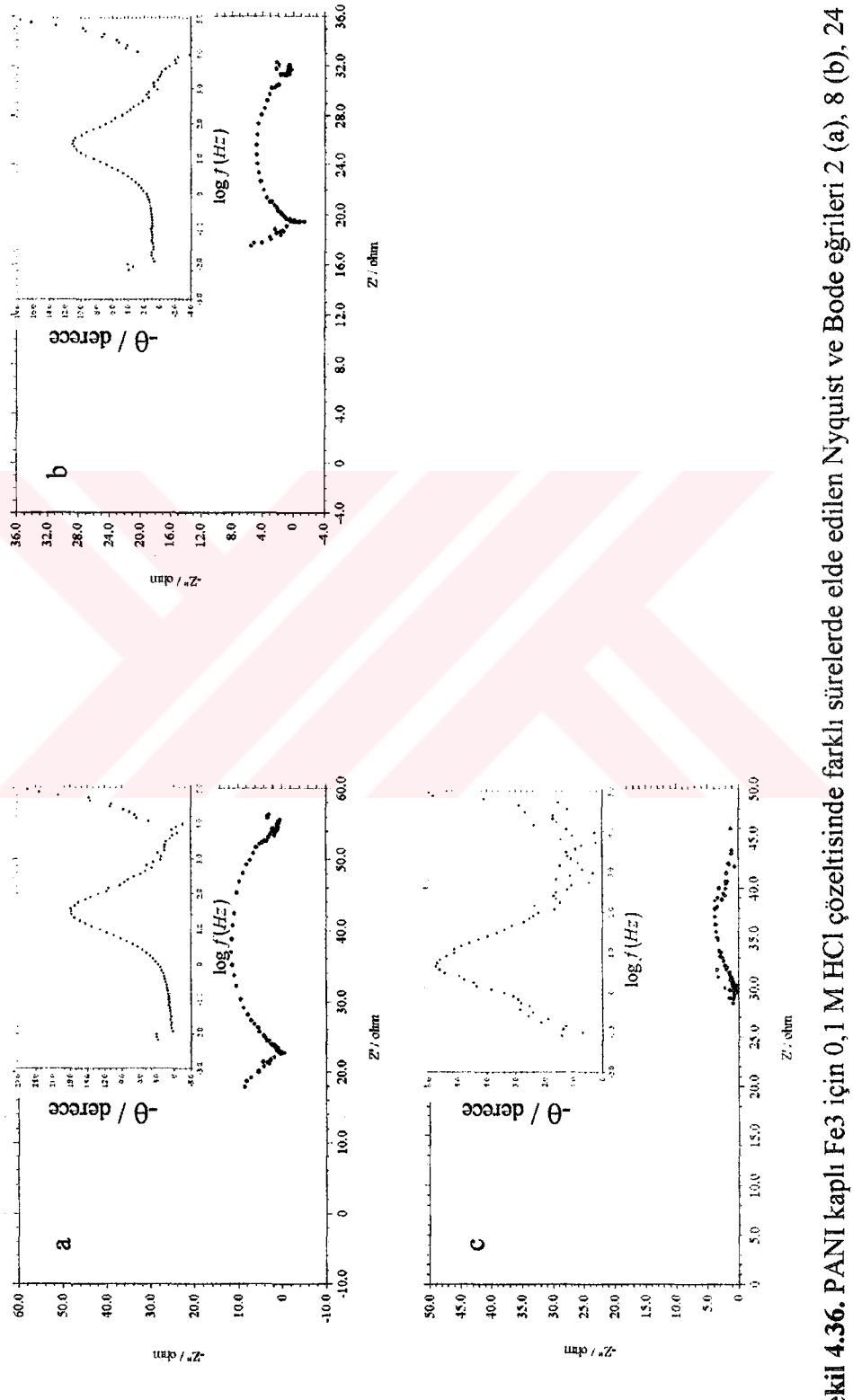
görülmemiştir (Şekil 4.37-38). Her ne kadar sülfatlı ortamda 8 ve 48 saat sonra yük transfer direnci belirlenmiş olsa da, bunun korozyon dayanımını arttırdığı söylenemez.Zaten bu sürelerde $R_f$'nin etkisi ile polarizasyon direncinin arttığı gözlenmiştir. Klorürlü ortamda iyonların metal yüzeyine çok rahat ulaştığı ve 24 saat sonra polimer filmin kabardığı tespit edilmiştir. Bu sonuçlardan yumuşak çelik elektrotların yüzeylerinin kaplanmasında potansiyostatik yöntemin uygun olmadığı anlaşılmaktadır. Kaldı ki, yumuşak çelik elektrotların yüzeylerinin etkin bir polimer film ile kaplanması için yüzeylerinin çok iyi bir şekilde pasifleşmesi gerekliliği bir çok defa bahsedilmiştir.

**Çizelge 4.27.** Potansiyostatik teknikle PANI kaplı Fe4 elektrotunun 0,1M HCl ve 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_{ct}$, $R_f$, $R_p$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri.

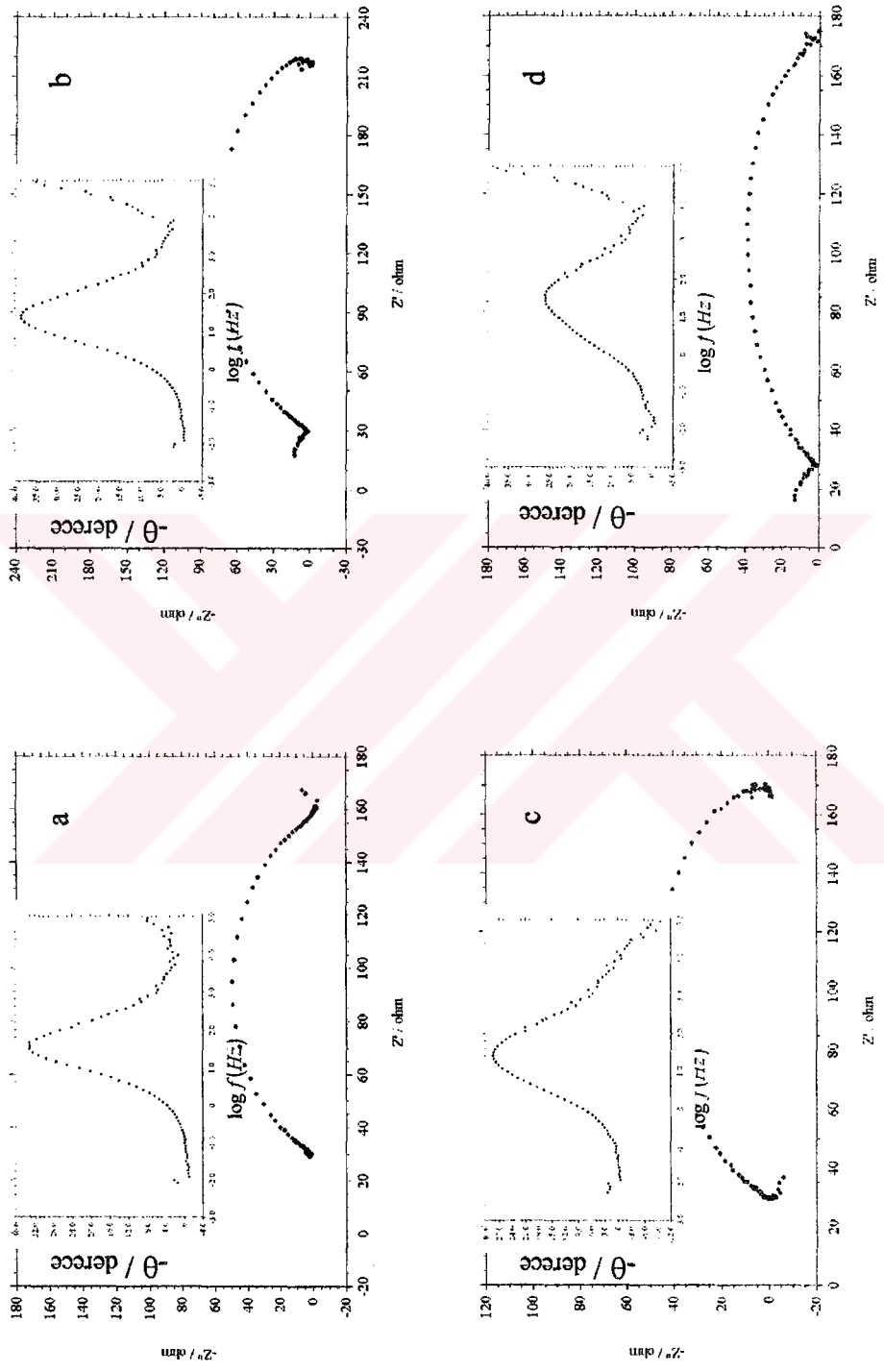
| Ortam | Zaman/saat | $E_{kor}$ /V | $R_{ct}/\Omega$ | $C_{dl}/\ \mu F$ | $R_f/\Omega$ | $C_l$ ($\mu F$) | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | -0,510 | 15 | 0,70 | - | 65 | 80 | 90 |
| 0,05M $H_2SO_4$ | 2 | -0,513 | - | - | - | 83 | 133 | 151 |
| | 8 | -0,509 | 26 | 0,06 | 189 | 104 | 215 | 232 |
| | 24 | -0,529 | - | - | - | 172 | 139 | 155 |
| | 48 | -0,546 | 26 | 0,06 | 147 | 197 | 173 | 198 |
| | 2 | -0,520 | 20 | 0,44 | - | 46 | 95 | 103 |
| 0,1M HCl | 2 | -0,514 | - | - | - | 203 | 87 | 99 |
| | 8 | -0,503 | - | - | - | 282 | 85 | 96 |
| | 24 | -0,518 | - | - | - | 1701 | 25 | 33 |
| | 48 | - | - | - | - | - | - | - |



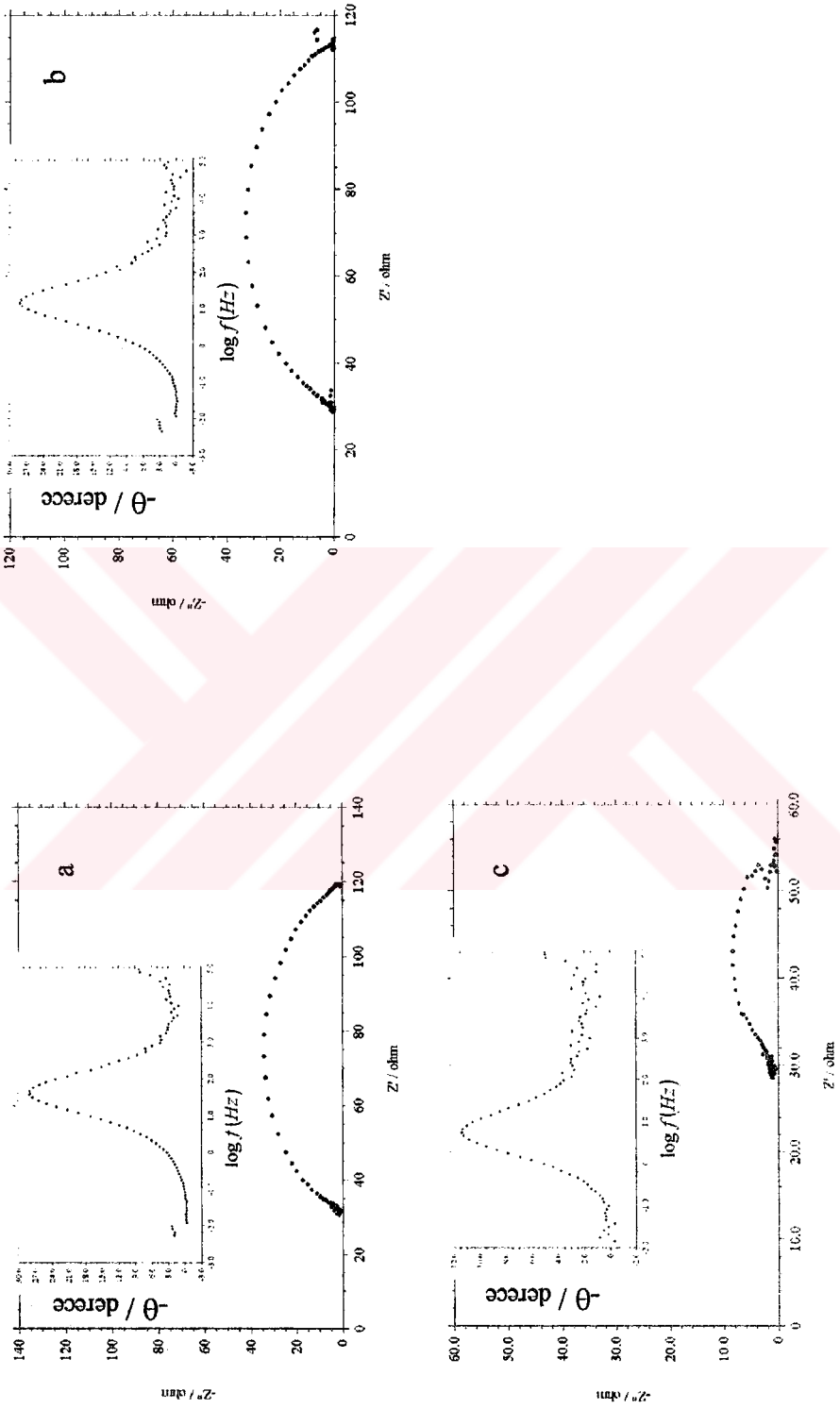

**Şekil 4.35**. PANI kaplı Fe3 için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c)




**Şekil 4.36.** PANI kaplı Fe3 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c)




**Şekil 4.37**. PANI kaplı Fe4 için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).




**Şekil 4.38.** PANI kaplı Fe4 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c)

## 4.3. Galvanostatik Bulgular

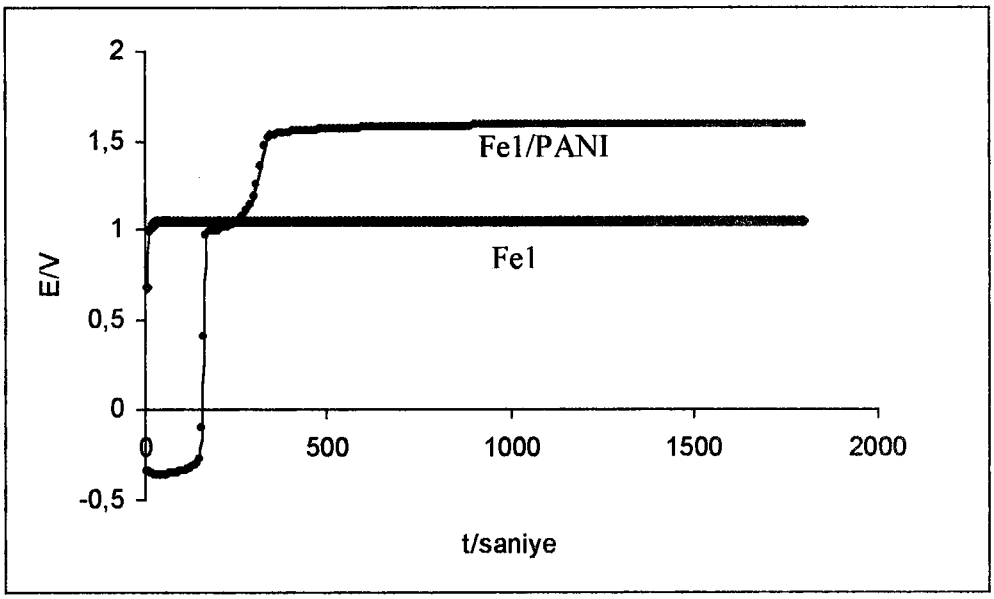
### 4.3.1. Sabit Akım Yoğunluğunda Anilinin Elektropolimerizasyonu

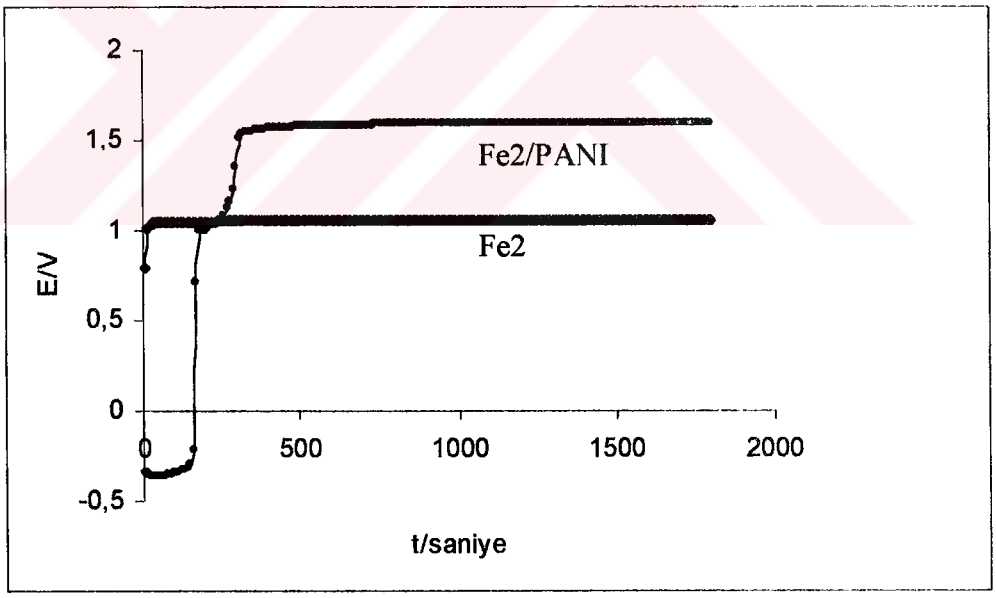
Paslanmaz ve yumuşak çelik elektrotların yüzeylerinin polianilin ile sabit akım yoğunluğunda kaplanması için birçok denemeler yapıldıktan sonra en uygun akımın 5,5 $mA.cm^{-2}$ olduğuna karar verilmiştir. Bu akım yoğunluğundan daha düşük değerlerde polimerleşmenin olmadığı, daha yüksek değerlerde ise elektrot yüzeyinin iyi pasifleşmediği gözlenmiştir. Bilindiği gibi akım yoğunluğu ne kadar düşük olursa elektrot yüzeyinde Fe(II) okzalatın oluşması o kadar homojen olacaktır. Ancak anilinin polimerizasyonunun normalde çok yavaş seyrettiği düşünülürse, akım yoğunluğunun çok düşük olması polimerleşmenin daha da yavaşlamasına hatta elektrot yüzeyinde tutunmadığı görülmektedir. Bu yüzden elektrotların galvanostatik yöntem ile kaplanması için karar verilen akım yoğunluğu uygulandığında elektrotların ulaştığı potansiyelin çok yüksek olduğu belirlenmiştir.

Paslanmaz çelik elektrotların okzalik asit ve anilin+ okzalik asit çözeltilerindeki davranışları Şekil 4.39'da verilmiştir. Her iki elektrodun ister sadece okzalik asit isterse anilin+ okzalik çözeltisindeki davranışlarına bakıldığında benzer özellikler taşıdıkları görülmektedir. Yüzeylerinde nikel/krom oksit tabakalarına sahip olan bu elektrotların sadece 0,3M okzalik asit bulunması durumunda hemen pasifleştikleri ve potansiyelin 1,05V dolaylarına ulaştığı ve sabit kaldığı gözlenmiştir. Paslanmaz çelik elektrotların okzalik asitte 10 saniye gibi çok kısa bir sürede pasifleşmesi, yüzeylerinin neredeyse oksit tabakalarıyla bir film şeklinde kapanması, çok az bulunan boşluklarında da Fe(II) okzalatla doldurulduğunu göstermektedir. Ortamda anilin bulunması durumunda elektrotların davranışları birbirlerine benzemekle birlikte okzalik asit ortamından oldukça farklıdır. Öncelikle her iki elektrotta pasifleşme süreleri yaklaşık 170 saniye dolaylarında olup bu süreden sonra ulaşılan potansiyeller anilinin radikal oluşum potansiyeline denk gelmesinden, potansiyel daha yavaş artmıştır. Yaklaşık 5-6 dakika sonra potansiyelin 1,5V'un üzerindeki bir potansiyelde sabit kaldığı gözlenmiştir. Bilindiği gibi bu potansiyel oksijen çıkışına karşılık gelmektedir ve polimer filmin sentezi sırasında

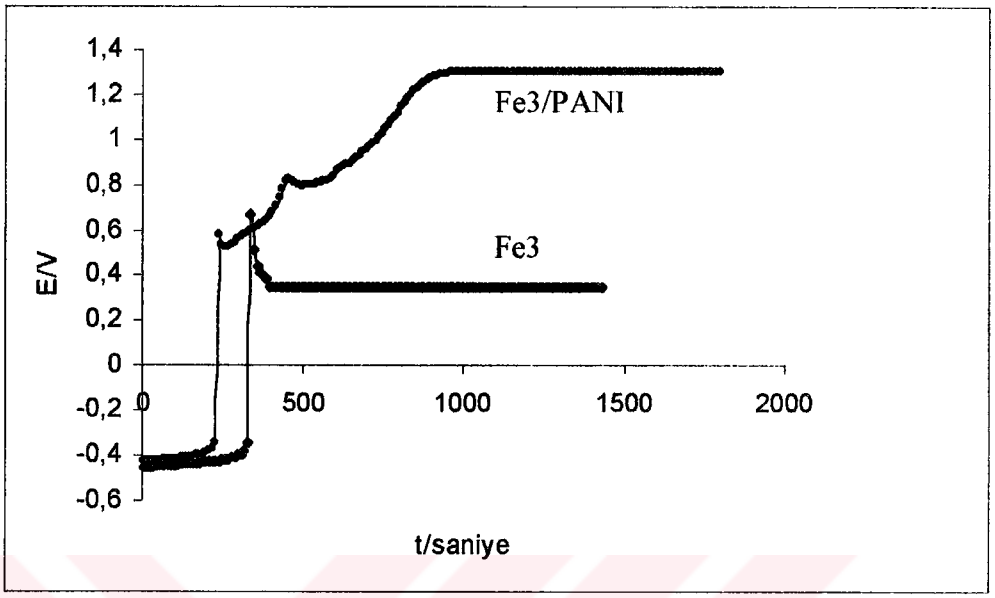
elektrot yüzeyinin böyle bir durumu istenmez. Ayrıca anilinin sentezinin asidik ortamda gerçekleştirildiği düşünülürse metalin anodik çözünmesi mutlaka olacaktır. Bunun yanında anodik tepkimeye polianilinin LE/EM dönüşümü de katılırsa elektrot yüzeyinde oluşacak olan iletken formun daha fazla olacağı ve iyon difüzyonuna bunun da katkısının olması kaçınılmazdır. Zaten polianilin için sabit akım yoğunluğunda elektropolimerizasyonun araştırmacılar tarafından pek uygun görülmemesinin nedenleri de bunlar olmalıdır (Camalet, 1998 and Sazou, 1997).

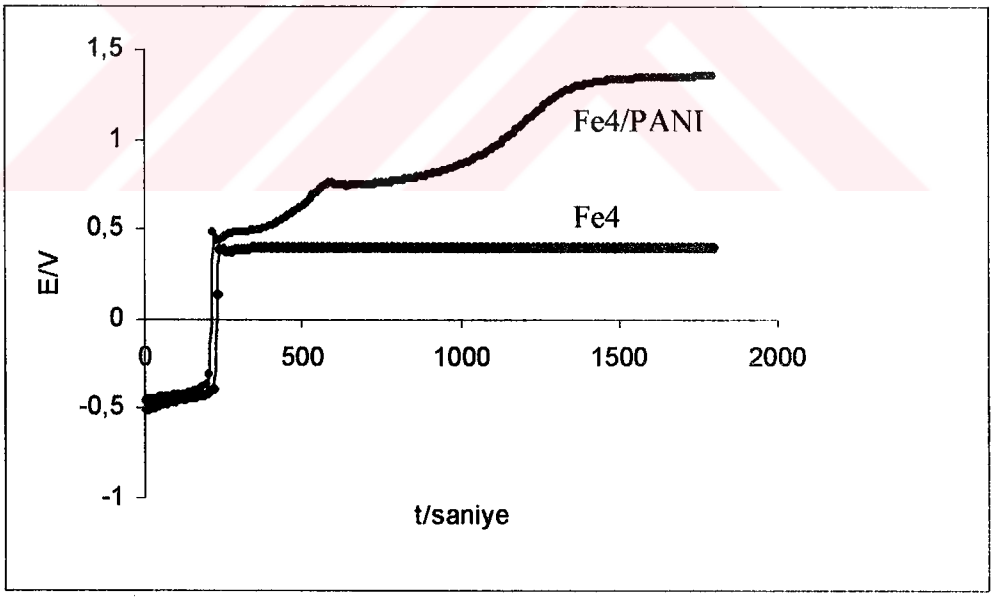
Yumuşak çelik elektrotların sabit akımda elde edilen potansiyel-zaman eğrileri de oldukça farklıdır. Bu elektrotların okzalik asit çözeltilerinde pasifleşmesi için gereken sürenin oldukça uzun olduğu görülmektedir. Bu da elektrot yüzeyinde Fe(II) okzalatın bu akım yoğunluğunda çok yavaş oluştuğunu göstermektedir. Yumuşak çelik elektrotların, okzalik asitte uygulanan 5,5 $mA.cm^{-2}$ akım yoğunluğundaki davranışları farklılık göstermektedir. Şekil 4.40'da görüldüğü gibi düşük karbon içeriğine sahip Fe4'ün daha kısa sürede pasifleştiği ve potansiyeldeki ani sıçramanın 0,38V'a kadar olduğu görülürken, yüksek karbon içeriğine sahip Fe3'ün daha uzun sürede pasifleştiği ve potansiyelin hızla 0,67V'a yükseldiği görülmüştür. Bu da Fe3'ün yüzeyinde oluşan Fe(II) okzalatın bir kısmının siklik voltametri tekniğinde bahsedildiği üzere çözünürlüğü yüksek Fe(III) okzalata dönüştüğünü göstermektedir. Dolayısıyla Fe4'ün daha iyi pasifleştiği anlaşılmaktadır. Ortamda anilinin bulunması durumunda ise, her iki elektrodun da hemen hemen aynı sürelerde pasifleştiği, ancak Fe3'ün yüzeyindeki Fe(II) okzalatın yine aynı şekilde Fe(III) okzalata dönüştüğü görülmektedir. Daha sonra, her iki elektrotta benzer davranışlar gösterdiler ve polianilinin farklı yapılarına karşılık gelen potansiyellerde (0,50 V ve 0,75 V) belirgin bir potansiyel artışı gözlenmiştir.




**Şekil 4.39**. Fe1 (a) ve Fe2 (b) için galvanostatik sentez sırasında potansiyelin zamanla değişimi




**Şekil 4.40**. Fe3 (a) ve Fe4 (b) için galvanostatik sentez sırasında potansiyelin zamanla değişimi

### 4.3.2. Korozyon Testleri

#### 4.3.2.1. Sabit Akım Yoğunluğunda Kaplanan Elektrotların Anodik Polarizasyon Eğrileri

Galvanostatik yöntem ile kaplanan paslanmaz ve yumuşak çelik elektrotların 0,05M $H_2SO_4$ ve 0,1M HCl çözeltilerindeki anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.41 ve 42'de görülmektedir. Polianilinin oksidasyonuna karşılık gelen 0,50 V ve 0,75 V'daki potansiyellerin daha pozitif tarafa kaydığı görülmüştür. Bu potansiyellerde polimer kaplı paslanmaz çelik elektrotların benzer davranışlarda bulundukları görülmüştür. Her iki elektrotun korozyon potansiyellerinin birbirlerine yakın olduğu görülmüş, ancak çıplak metallerden oldukça artı değerlere kaydığı saptanmıştır. Bu elektrotların yüzeylerindeki polimerlerin oksidasyona karşılık gelen potansiyellerin dışında akım değerlerinin düşük olduğu görülmüştür. Dolayısıyla yüzeylerinde polianilin bulunan paslanmaz çelik elektrotların 0,75V ile 0,95V arasında akım yoğunluğunun sabit kaldığı, film ve oksit tabakalarının metal ile çözelti arasında bir bariyer gibi davrandıkları düşünülebilir. Ancak 1,0V'un üzerindeki potansiyellerde akım yoğunluğunun hızla arttığı ve elektrot yüzeyindeki polianilinin aşırı oksidasyonundan kaynaklanan bozunmanın olduğu söylenebilir.

**Çizelge 4.28**. Galvanostatik teknikle PANI kaplı paslanmaz çelik elektrotlar için ölçülen korozyon potansiyelleri ($E_{kor}$) ve 0,5V ve 0,75V'daki akım değerleri

| Elektrotlar | 0,05M $H_2SO_4$ | | | 0,1M HCl | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E_{kor}$/V | 0,50V'daki akım/A | 0,75V'daki akım/A | $E_{kor}$/V | 0,50V'daki akım/A | 0,75V'daki akım/A |
| Fe1/PANI | 0,355 | $6,0x10^{-5}$ | $4,9x10^{-5}$ | -0,069 | $3,4x10^{-3}$ | $1,5x10^{-2}$ |
| Fe2/PANI | 0,354 | $2,1x10^{-5}$ | $4,6x10^{-5}$ | -0,066 | $3,4x10^{-4}$ | $5,3x10^{-3}$ |

Aynı polimer kaplı elektrotların 0,1M HCl çözeltisindeki davranışları incelendiğinde, sülfatlı ortama göre çok farklı bir eğri elde edilmiştir (Şekil 4.42). Yüzeyleri polianilinle kaplanmış her iki elektrotun klorür ortamındaki $E_{kor}$ değerleri,

sülfatlı ortama göre çok negatif olup, bu değerlerin polimersiz elektrotlara göre yaklaşık 250mV pozitif olduğu belirlenmiştir. Bu okunan potansiyelin, PANI film, elektrot yüzeyindeki oksit tabakası ve metal yüzeyinin hepsini içeren bir karma potansiyel olduğu düşünülürse, polimer filmin metal yüzeyinde bir koruyucu etkisinde olduğu ve metal yüzeyine ulaşan iyonların katkısı ile polimer filmin yalıtkan bir yapıya dönüşmesi ve/veya özellikle elektrotların yüzeylerindeki Fe(II) okzalatın çözünüp krom/nikel oksitlerin oluşması karma (korozyon) potansiyelin pozitif değerlere kaymasını sağlamıştır. Kaldı ki bahsedilen dönüşümlerin klorür gibi hareketli bir iyonun bulunması durumunda çok zor olmayacağı bilinmektedir. Şekil 4.40'daki her iki elektrodun anodik polarizasyon eğrileri, sözü edilen görüşü desteklemektedir. Bu da biraz önce bariyer etkisinde olan polimer filmin potansiyel uygulandıkça hem filmin yükseltgenmesinden hem de metalin çözünmesinden kaynaklanan akım yoğunluğunda çok fazla bir artış gözlenmiştir. Bu durum metal yüzeyine ulaşan iyonların etkisi ile çözünen elektrotların yüzeylerinde tekrar oksit tabakalarının oluşmadığı düşüncesini ortaya çıkarmaktadır.

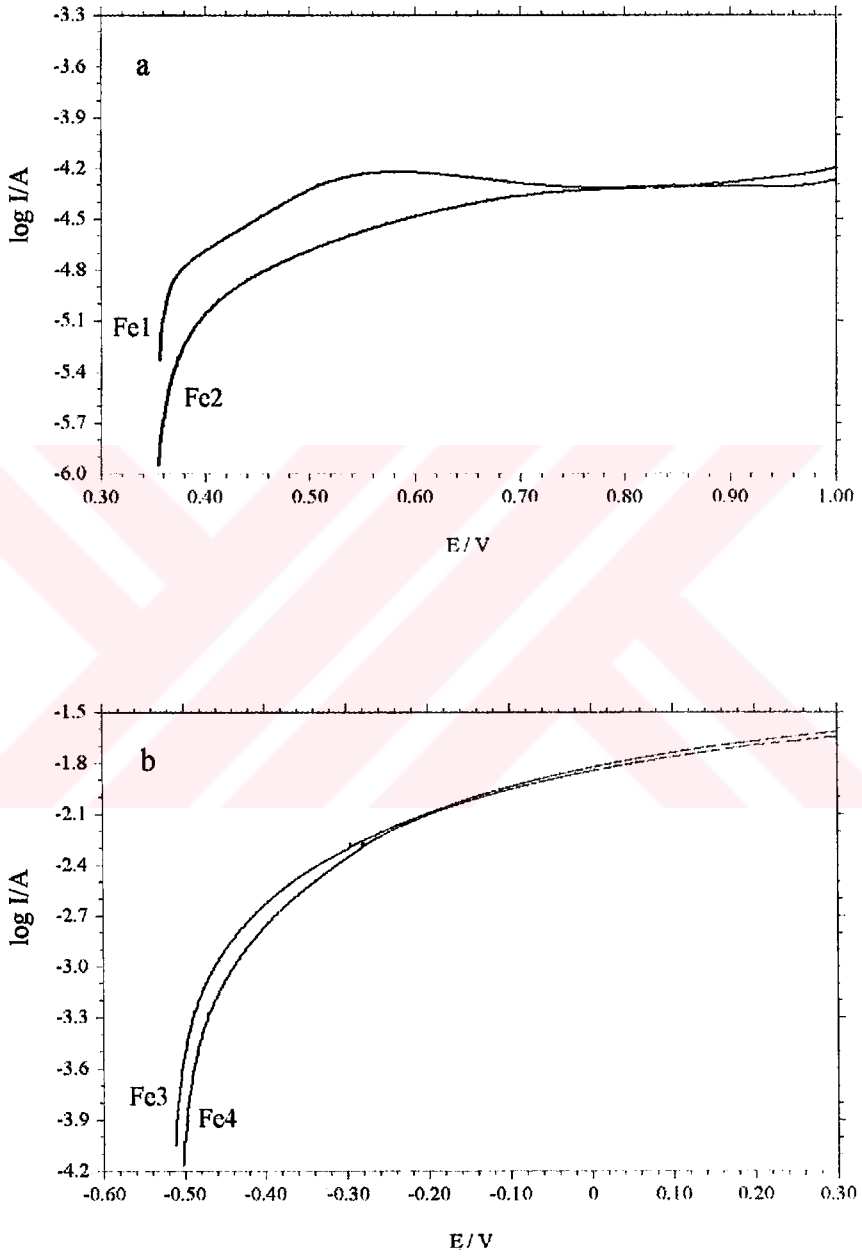
Yumuşak çelik elektrotların sülfatlı ve klorürlü ortamlardaki davranışları birbirlerine benzemekle birlikte her iki elektrotun iki elektrolit çözeltisindeki $E_{kor}$ değerleri çıplak metallere göre daha pozitif görünse de geçen akım değerleri elektrotun pasifleşmediğini göstermektedir. Korozyon potansiyelinden uzaklaşıldıkça akım değerlerinin artması bunu göstermektedir.

**Çizelge 4.29.** Galvanostatik teknikle PANI kaplı paslanmaz çelik elektrotlar için ölçülen korozyon potansiyelleri ($E_{kor}$) ve $E_{kor}$+200mV ve $E_{kor}$+300mV'daki akım değerleri.

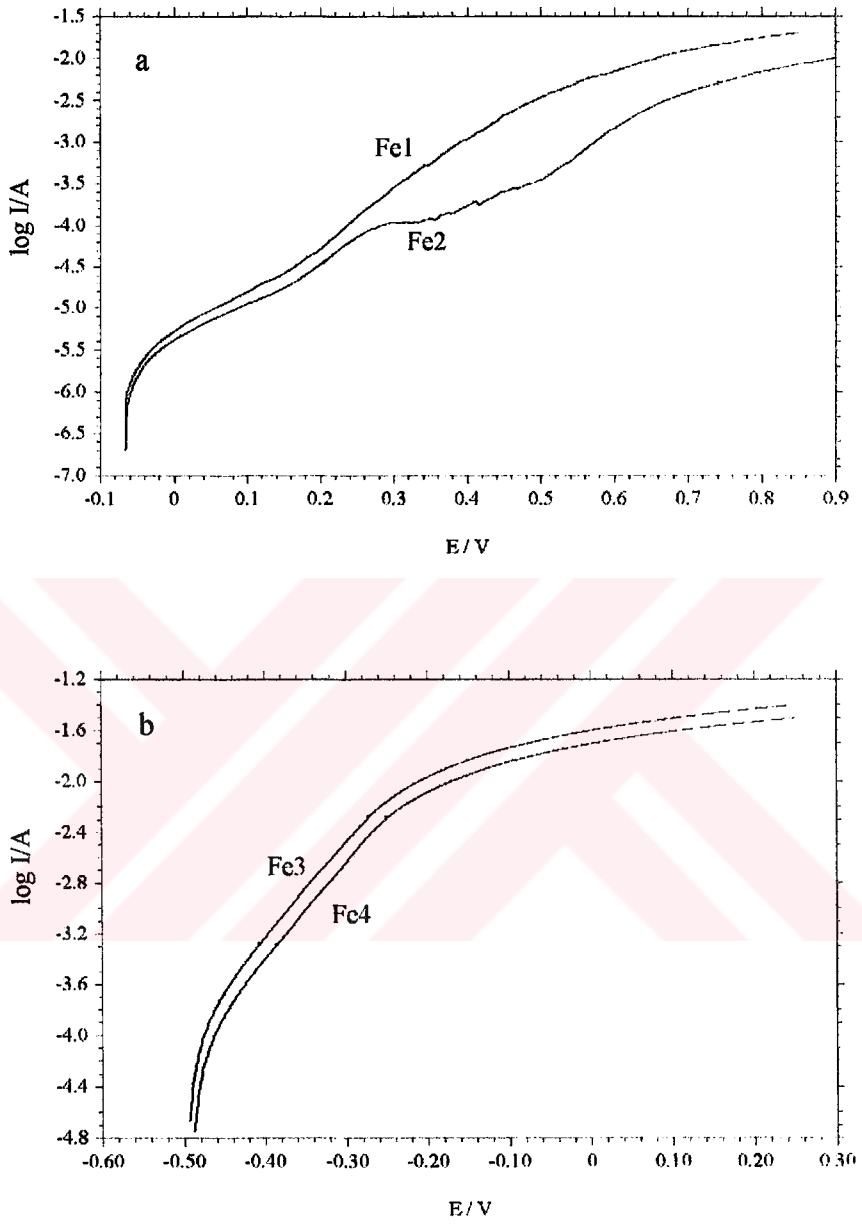
| Elektrotlar | 0,05M $H_2SO_4$ | | | 0,1M HCl | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $E_{kor}$/V | +200mV | +300mV | $E_{kor}$/V | +200mV | +300mV |
| Fe3/PANI | -0,513 | 4,5x10-3 | 7,5x10-3 | -0,495 | 3,5x10-3 | 1,1x10-2 |
| Fe4/PANI | -0,503 | 4,2x10-3 | 7,7x10-3 | -0,489 | 2,7x10-3 | 8,8x10-3 |

Galvanostatik teknikle kaplanmış yumuşak çelik elektrotlardan düşük karbon içerikli Fe4'ün hem korozyon potansiyelleri hem de akım değerlerinden Fe3'e göre

daha pasif yüzeye sahip olduğu görülmüştür. Dolayısıyla karbon elementinin demir elektrotlara dayanım açısından olumsuz etkisi açıkça görülmüştür.




**Şekil 4.41**. PANI kaplı Fe1, Fe2 (a) ve Fe3, Fe4 (b) elektrotları için 0,05 M $H_2SO_4$ çözeltisinde 2 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı:4 mV/s.




**Şekil 4.42**. PANI kaplı Fe1, Fe2 (a) ve Fe3, Fe4 (b) elektrotları için 0,1 M HCl çözeltisinde 2 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 4 mV/s.

### 4.3.2.2. Sabit Akım Yoğunluğunda Kaplanan Elektrotların Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemiyle Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi

Galvanostatik yöntem ile kaplanan paslanmaz ve yumuşak çelik elektrotların korozyon dayanımlarını belirlemek için $10^{5}$-$10^{-3}$ Hz frekans aralığında 7mV genlik uygulanarak Nyquist eğrileri elde edilmiştir (Şekil 4.43 ve 4.50). Kaplanan Fe1'in 0,05M $H_2SO_4$ (Şekil 4.43) çözeltisinde 2 saat bırakıldıktan sonra ölçülen korozyon potansiyelinin Çizelge 4.30'da görüldüğü gibi çıplak metale göre oldukça pozitiftir. $R_p$ değerlerinin ise çıplak metale göre yarı yarıya düştüğü belirlenmiştir. Özellikle elektrot yüzeyine iyon difüzyonunun çok fazla olmaması polimerin elektrokatalik etkisinin yeterli düzeyde olmadığını göstermektedir. Bu yüzden elektrot yüzeyinde okzalat tabakasının hala olduğu, krom/nikel oksitlerin oluşmadığı sonucu çıkmaktadır. Zaten Warburg sabitinin çıplak metale göre düşük çıkmasının nedeni de bu olmalıdır. Ancak polimerin iletken yapıda olması her ne kadar iyon difüzyonunu hızlandıracak olsa da sülfat gibi büyük iyonların polimer gözeneklerini kapatması iyonların metal yüzeyine ulaşmasını engelleyen bir başka etkendir. 8 saat sonra alınan ölçümler yukarıdaki görüşü destekler nitelikte olup iyonların elektrot yüzeyine ulaştığını doğrulamaktadır. $E_{kor}$ değeri, metal/polimer arayüzeyinde polimer filmin yalıtkan forma dönüşmesi ile $R_p$ değerindeki artış ve dolayısıyla orta ve düşük frekans bölgesinde gözlenmeyen Warburg impedansı iyonların film gözeneklerinden metal yüzeyine ulaştığını ortaya koymaktadır. 24 saat sonra ise polimer filmin su adsorplamasının da etkisi ile filmin koruyuculuğunun pek kaldığı söylenemez. Ancak elektrot yüzeyinde oluşan oksit tabakalarının iyonlara karşı bir engel oluşturduğu ve dolayısıyla Warburg sabitinin arttığı gözlenmiştir. Çizelge 4.30'de görüldüğü gibi 48 saat sonra ise elektrot yüzeyinde kararlı krom/nikel oksitlerin oluştuğu ölçülen korozyon potansiyelinden anlaşılmaktadır.

**Çizelge 4.30.** Galvanostatik teknikle PANI kaplı Fe1 elektrotunun 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve σ) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri.

| Ortam | Zaman(saat) | $E_{kor}$/V | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ | σ ($\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,05M $H_2SO_4$ | 2 | 0,302 | 3500 | 3790 | 920 |
| | 8 | 0,181 | 5450 | 5830 | - |
| | 24 | 0,166 | 4400 | 4620 | 1057 |
| | 48 | 0,323 | 3370 | 3580 | 880 |

Fe1/PANI 0,1M HCl çözeltisinde ise yine klorür iyonunun normal davranışı görülmektedir Şekil 4.44). Sadece 8 saat sonra ölçülen $E_{kor}$ değerinden metal yüzeyinin kararlı bir oksit tabakasının oluştuğu gözlense de daha sonraki ölçümlerde bunun yeterli olmadığı anlaşılmaktadır.

**Çizelge 4.31.** Galvanostatik teknikle PANI kaplı Fe1 elektrotunun 0,1M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve σ) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri.

| Ortam | Zaman(saat) | $E_{kor}$/V | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ | σ ($\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1M HCl | 2 | -0,064 | 12100 | 14550 | - |
| | 8 | 0,075 | 3540 | 3775 | - |
| | 24 | -0,066 | 12700 | 14930 | - |
| | 48 | -0,086 | 16700 | 18100 | - |

Krom içeriği yüksek paslanmaz çelik 304'ün (Fe2) galvanostatik yöntem ile kaplandıktan sonra 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki davranışına bakıldığında (Şekil 4.45), Fe1/PANI'e göre $E_{kor}$ değerinin yaklaşık 0,20 V negatife kaydığı görülmüştür. Oysa polarizasyon dirençlerinin Fe2/PANI'de genellikle 2,5-3 kat arttığı görülmüştür. Elektrodun bu farklı davranışı polimer filmin yapı değişikliğinden kaynaklanmaktadır. Bu elektrotun yüzeyindeki polimer filmin tamamen yalıtkan forma dönüşmesi ile ancak 48 saat sonra iyon difüzyonunun engellendiği

anlaşılmıştır. İyon hareketine karşı gözeneklerin duyarlı olduğu düşünülürse elde edilen Warburg sabitinden, polimerin az gözenekli olduğu sonucu çıkarılabilir.

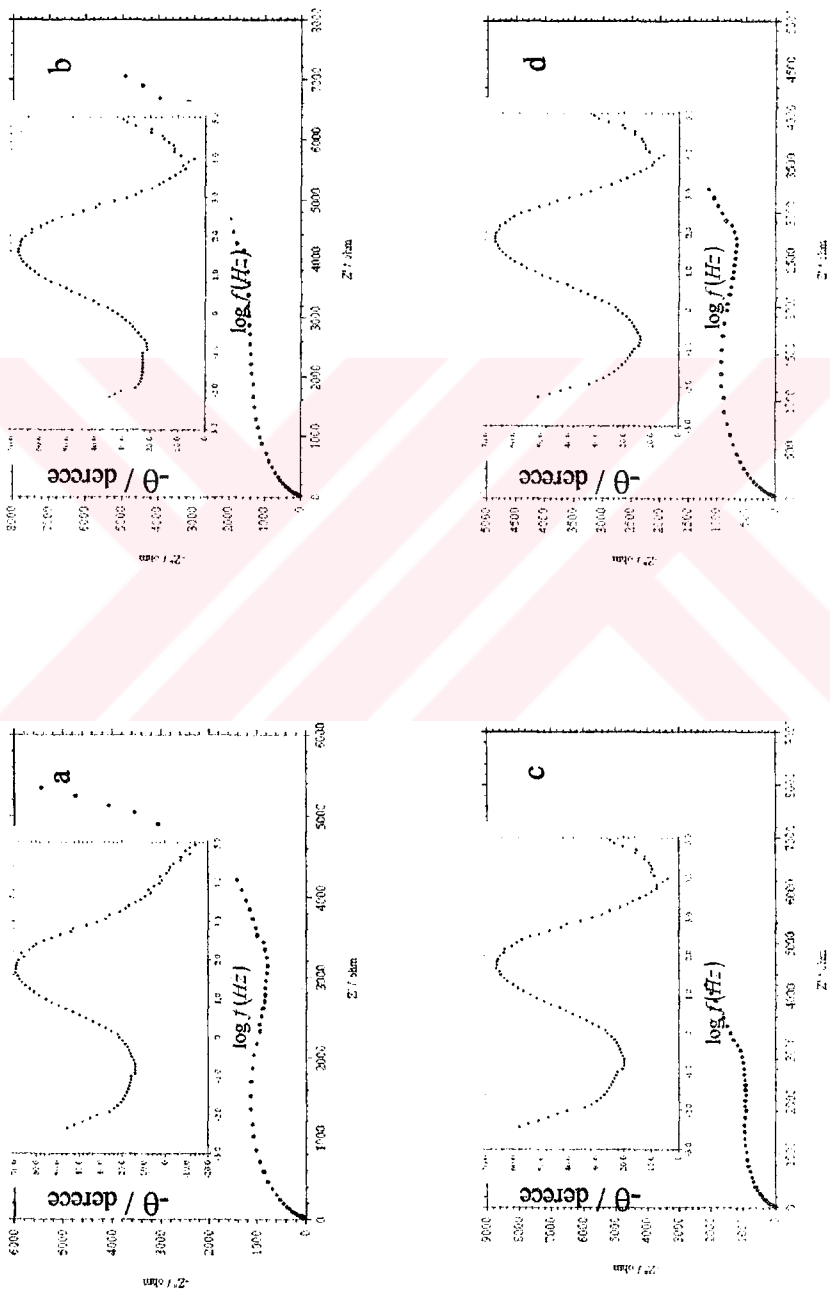
**Çizelge 4.32.** Galvanostatik teknikle PANI kaplı Fe2 elektrotunun 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri.

| Ortam | Zaman(saat) | $E_{kor}$/V | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ | $\sigma$ ($\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,05M $H_2SO_4$ | 2 | 0,110 | 21400 | 23660 | - |
| | 8 | 0,089 | 18400 | 20350 | - |
| | 24 | 0,097 | 41000 | 44500 | - |
| | 48 | 0,103 | 4570 | 4920 | 1764 |

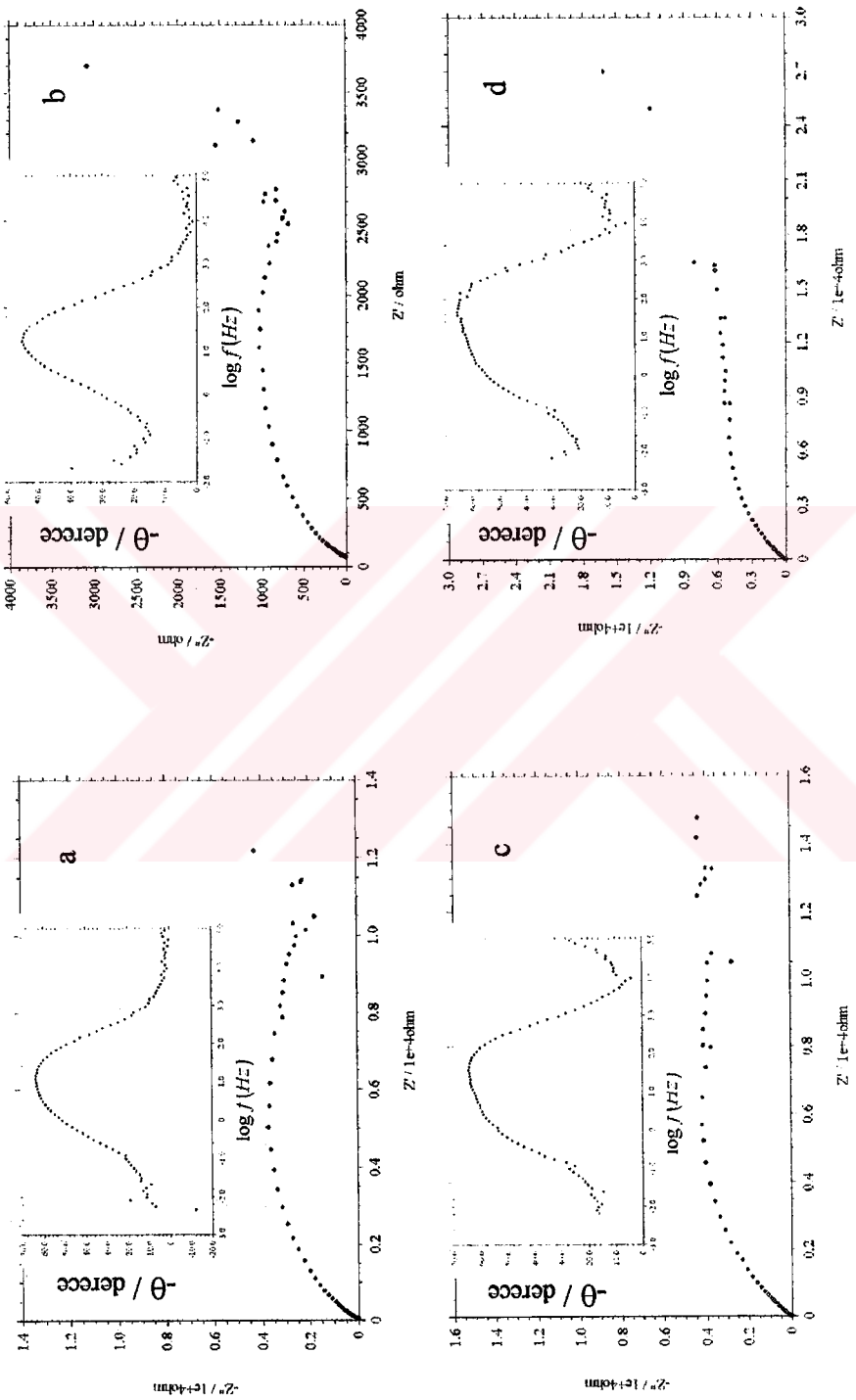
Fe2/PANI'nin klorürlü ortamdaki Nyquist eğrilerine bakıldığında (Şekil 4.46) Fe1/PANI elektrotu ile benzer davranışlar sergiledikleri görülmüştür. Ancak bu elektrotta göze çarpan ilginç bir durum polarizasyon dirençlerinin 2, 8, 24 saat süreleri sonucu sülfatlı ortama göre daha düşük çıkmasıdır. Bunu da korozyon potansiyellerinin sülfatlı ortama göre daha eksi değerlerde olmasına karşın çözünen metalin elektrot yüzeyinin kararlı oksit tabakalarıyla kapanmasıdır.

**Çizelge 4.33.** Galvanostatik teknikle PANI kaplı Fe2 elektrotunun 0,1M HCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_p$ ve $\sigma$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri.

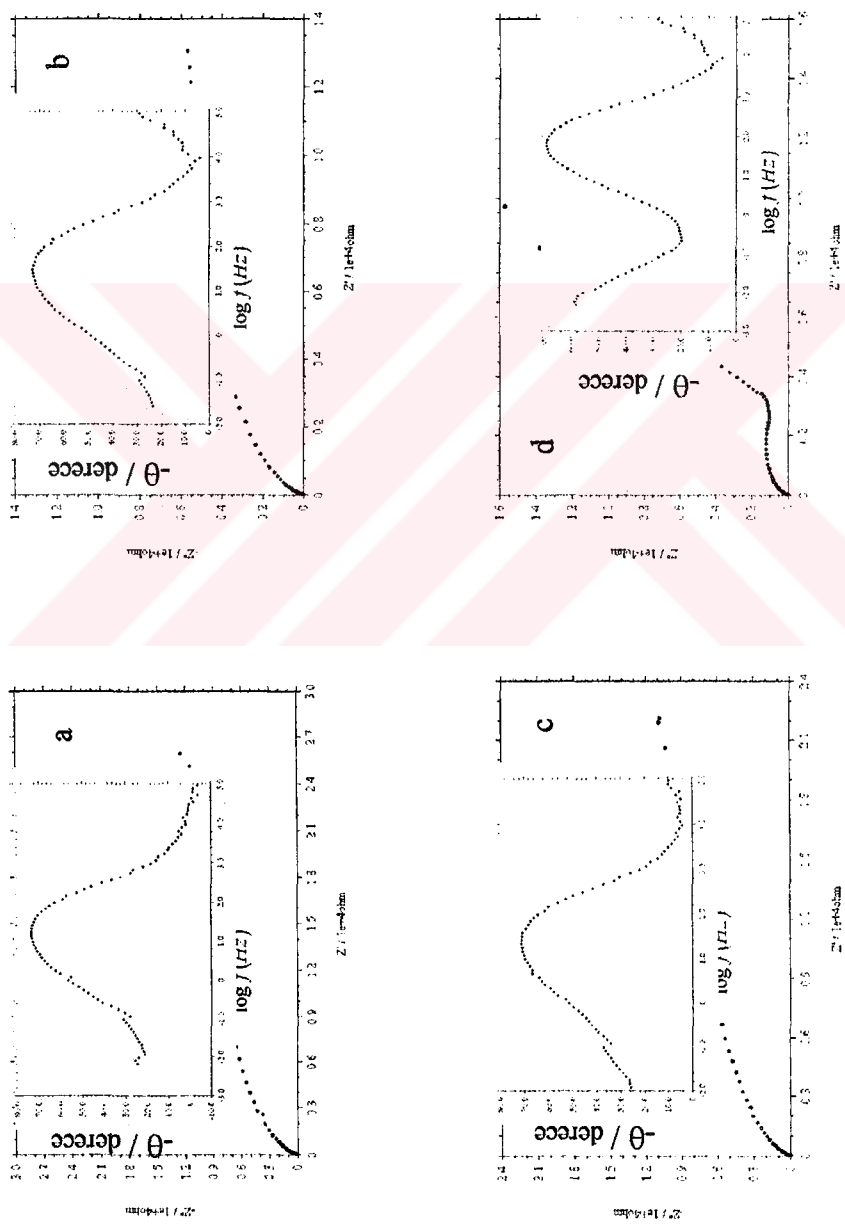
| Ortam | Zaman(saat) | $E_{kor}$/V | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ | $\sigma$ ($\Omega.cm^{-2}.s^{-1/2}$) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1M HCl | 2 | -0,074 | 12800 | 15100 | - |
| | 8 | -0,030 | 8520 | 8880 | - |
| | 24 | -0,055 | 21500 | 24600 | - |
| | 48 | -0,078 | 24000 | 27550 | - |



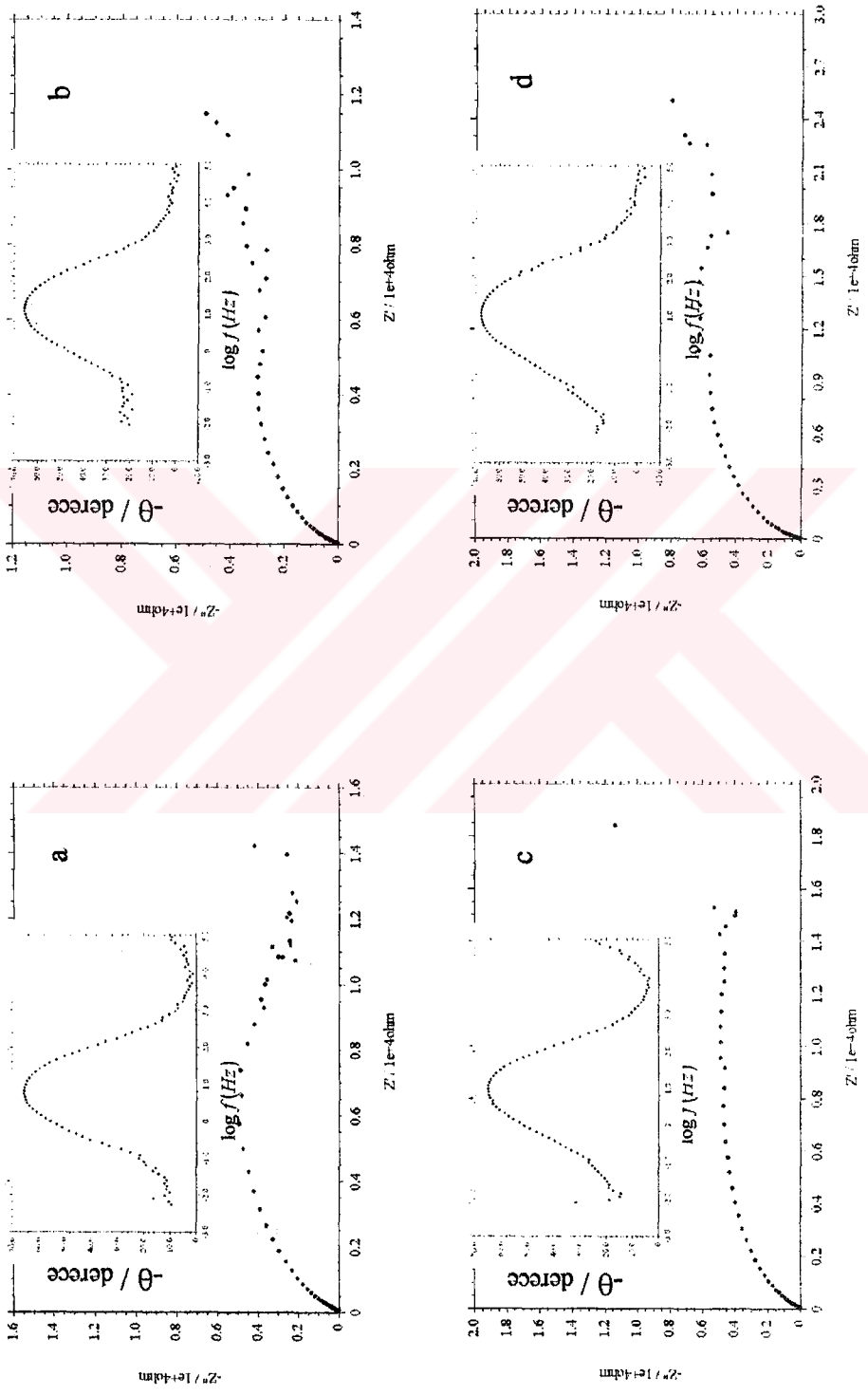

**Şekil 4.43**. PANI kaplı Fe1 için 0,05 $H_2SO_4$ M çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).




**Şekil 4.44**. PANI kaplı Fe1 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).




**Şekil 4.45**. PANI kaplı Fe2 için 0,05 M $H_2SO_4$çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).




**Şekil 4.46**. PANI kaplı Fe2 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c) ve 48 saat(d).

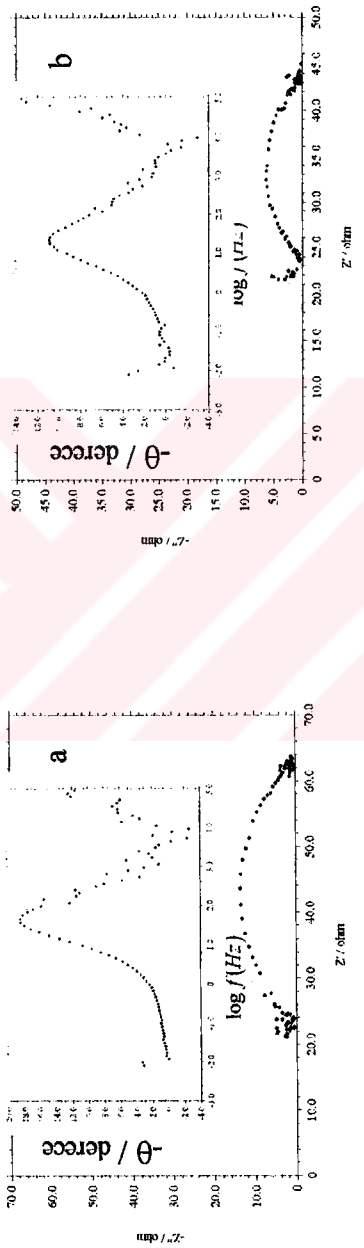
Polianilin kaplanmış yumuşak çelik elektrotların sülfatlı ve klorürlü ortamda korozyon davranışları incelendiğinde (Şekil 4.47-4.50) benzer davranışlar göstermiş ve elektrota koruyuculuk açısından pek bir katkısı olmadığı görülmüştür. Polimer kaplı her iki elektrotun sülfatlı ortamda sadece 8 saat dayandığı görülmüştür. Klorürlü ortamda ise 24 saat dayandığı gözlenmiştir. Sülfatlı ortamda elektrotların daha az dayanmasının nedenini ise gözeneklerde daha fazla su adsorplaması sonucu filmin kabarmasındandır. Korozif çözeltiden çıkarılan elektrotların yüzeyinde sülfatlı ortamda çukur korozyonu görülmezken, klorürlü ortamda çukur korozyonu olmuştur. Bu gözlemler yukarıda bahsedilen görüşleri desteklemektedir.

**Çizelge 4.34.** Galvanostatik teknikle PANI kaplı Fe3 elektrotunun 0,1M HCl ve 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_{ct}$, $R_f$, $R_p$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri.

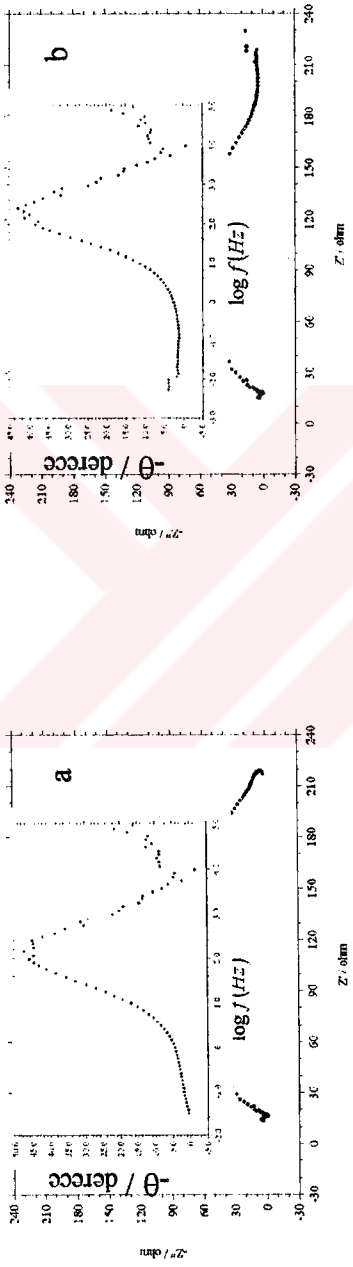
| Ortam | Zaman/saat | $E_{kor}$ /V | $R_{ct}/\Omega$ | $C_{dl}/\ \mu F$ | $R_f/\Omega$ | $C_L$ ($\mu F$) | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | -0,56 | 10 | 1,06 | - | 98 | 45 | 54 |
| 0,05M $H_2SO_4$ | 2 | -0,505 | 6 | 0,33 | 40 | 155 | 46 | 79 |
| | 8 | -0,500 | 10 | 0,24 | 23 | 481 | 33 | 68 |
| | 24 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 48 | - | - | | - | - | - | - |
| | 2 | -0,610 | 15 | 0,41 | - | 92 | 45 | 52 |
| 0,1M HCl | 2 | -0,499 | 13 | 0,13 | 202 | 25 | 216 | 276 |
| | 8 | -0,510 | 14 | 0,12 | 182 | 15 | 196 | 263 |
| | 24 | -0,503 | - | - | 16 | 570 | 16 | 52 |
| | 48 | - | - | - | - | - | - | - |

**Çizelge 4.35.** Galvanostatik teknikle PANI kaplı Fe4 elektrotunun 0,1M HCl ve 0,05M $H_2SO_4$ çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden ($E_{kor}$, $R_{ct}$, $R_f$, $R_p$) ve lineer polarizasyon tekniğinden elde edilen $R_p^*$ değerleri.

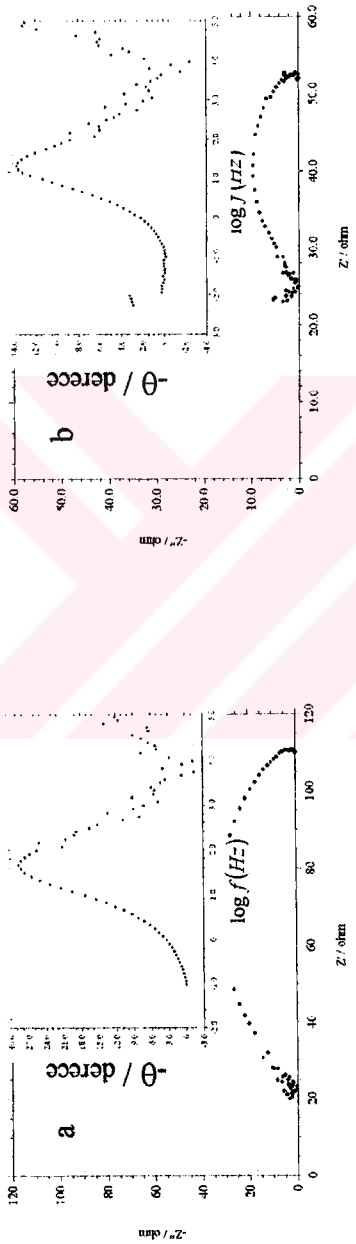
| Ortam | Zaman/saat | $E_{kor}$ /V | $R_{ct}/\Omega$ | $C_{dl}/\ \mu F$ | $R_f/\Omega$ | $C_f$, ($\mu F$) | $R_p/\Omega$ | $R_p^*/\Omega$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 2 | -0,560 | 15 | 0,70 | - | 65 | 80 | 90 |
| 0,05M $H_2SO_4$ | 2 | -0,502 | 8 | 0,54 | 88 | 104 | 96 | 135 |
| | 8 | -0,510 | 11 | 0,18 | 28 | 396 | 39 | 74 |
| | 24 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 48 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 2 | -0,520 | 20 | 0,44 | - | 46 | 95 | 103 |
| 0,1M HCl | 2 | -0,492 | 14 | 0,12 | 217 | 91 | 231 | 274 |
| | 8 | -0,496 | 10 | 0,16 | 94 | 21 | 104 | 151 |
| | 24 | -0,519 | 10 | 0,17 | 71 | 23 | 81 | 119 |
| | 48 | - | - | | - | | - | - |



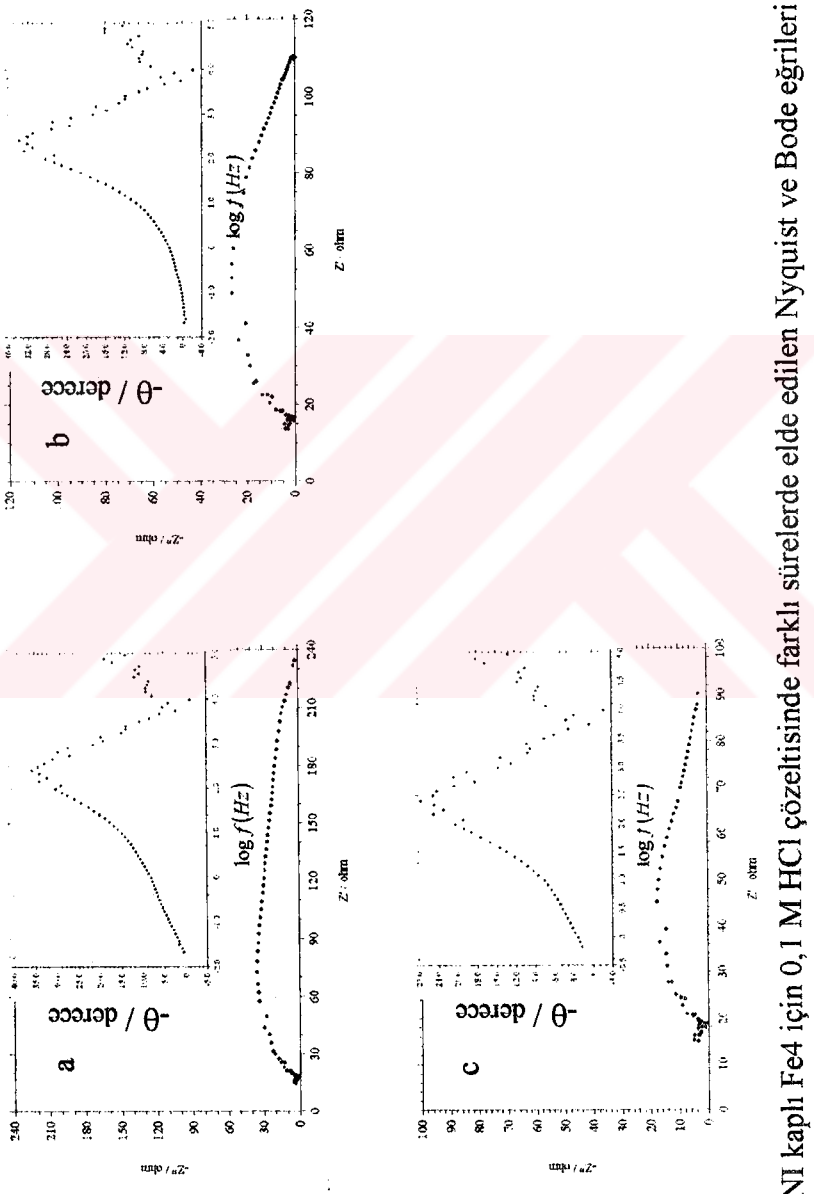

**Şekil 4.47**. PANI kaplı Fe3 için 0,05 M $H_2SO_4$çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b)




**Şekil 4.48.** PANI kaplı Fe3 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c)




**Şekil.4.49**. PANI kaplı Fe4 için 0,05 M $H_2SO_4$çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b)




**Şekil 4.50**. PANI kaplı Fe4 için 0,1 M HCl çözeltisinde farklı sürelerde elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri 2 (a), 8 (b), 24 (c)

# 5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

1. Paslanmaz ve yumuşak çelik elektrotların yüzeyini kaplamak amacıyla üç elektrokimyasal teknik uygulanmıştır. Bu tekniklerden siklik voltametri tekniğinin potansiyostatik ve galvanostatik tekniklerine göre literatürlerdeki gibi daha avantajlı olduğu bulunmuştur. Bunlar, elektrotların daha iyi pasifleşmesi, polimer filmin farklı yapılarda elde edilmesiyle katalitik özelliğe sahip olmasına bağlanmaktadır.

2. Siklik voltametri tekniğinin uygulanması sırasında uygun potansiyel aralığı ve tarama hızı saptanmıştır.

3. Demirin çözünme potansiyelinden daha pozitif bir alt sınır ve oksijen çıkış potansiyelinden daha negatif bir potansiyelin üst sınır potansiyeli olarak seçilmesi kaliteli ve homojen bir polimer tabakası elde edilebilmiştir.

4. Siklik voltametri tekniği için önemli parametrelerden biri olan tarama hızının elektropolimerizasyon üzerinde oldukça etkili olduğu ve düşük tarama hızında monomer oksidasyonun yeterince meydana gelmediği, yüksek tarama hızında ise gelişen polimer tabakanın gözenekli bir yapıya sahip olduğu bulunmuştur.

5. Kaliteli ve homojen bir polimer filmi elde etmek için elektrot yüzeyinin pasifliğinin çok önemli olduğu ve bunun sağlanmasında kullanılan elektrolit çözeltilerin önemi çıkarılmıştır. Yumuşak çelik elektrotların tamamen pasifleşmesi için, teorik olarak hesaplanan yük miktarına ulaşmak olanaklı olmasa da okzalik asit ortamında elde edilen yük miktarının p-toluen sülfonik asit ortamındakine göre daha yüksek olduğu bulunmuştur. Bu yüzden paslanmaz ve yumuşak çelik elektrotların pasifliği okzalik asit ortamında sağlanabilmektedir.

6. Siklik voltametri tekniği ile paslanmaz ve yumuşak çelik elektrot yüzeylerinde yapışkan bir polianilin film elde etmek için, elektrotların pasifliğinden başka, anilinin oksidasyon potansiyelinin de önemli olduğu ortaya çıkarılmıştır. Birinci siklik voltammogramlar geniş potansiyel aralığında alınarak, elektrotların yüzeylerinde çok ince bir polimer filmin oluşturulması polimer film gelişimini oldukça fazla etkilemektedir.

7. Siklik voltametri tekniğiyle elde edilen polimer film yapısında, birinci taramanın oldukça önemli olduğu, gözenek boyutu ve sayısının da etkili olduğu literatürlerde de belirtilmiş olup, elde edilen ölçüm sonuçları da bu doğrultuda bulunmuştur.

8. Polimer film gelişimi, birinci siklik voltammogramlardan daha dar bir potansiyel aralığında elde edilmiş olup, paslanmaz çelik ve yumuşak çelik elektrotların siklik voltammogramlarının oldukça farklı olduğu gözlenmiştir. Paslanmaz çelik elektrotların yüzeylerinde katalitik özelliğe sahip redoks bir polianilin tabaka elde edilirken, aynı potansiyel aralığında yumuşak çelik elektrotlar için bu sağlanamamıştır.

9. Polimer film gelişimi için tarama sayısının arttırılması, belirli bir tarama sayısından (>50) sonra polimer film tabakasına zarar verdiği bulunmuştur.

10. Elektrotların yüzeylerinde polimer film tabakası elde etmek için uygulanan tekniklerden bir diğeri potansiyostatik tenik olup, kaplama için uygun sabit potansiyelin 0,90V olduğu bulunmuştur. Bu potansiyelin altında polimerizasyonun olmadığı, daha üst potansiyellerde ise oksijen çıkışından dolayı gözenekli bir film gelişimi meydana geldiği bulunmuştur.

11. Sabit potansiyel uygulanarak yumuşak çelik elektrotların kaplanmasının pek uygun olmadığı görülmüş olup, bu yöntem ile elektrotların yüzeylerinde pasifliğin sağlanmasının mümkün olmadığı gözlenmiştir. Ancak paslanmaz çeliklerin krom ve nikel gibi pasifleştirici katkılar içermesi nedeniyle endüstri de seri üretim için bu yöntemin yüzey kaplama amaçlı uygulanabileceği belirlenmiştir.

12. Galvanostatik sentez için en uygun akım yoğunluğunun 4 mA $cm^{-2}$ olduğu ve bu yöntemin de ancak soy metaller için uygun olduğu, yine aynı şekilde seri üretim ve dekoratif amaçlı sanayi de bu yöntemin uygulanabilir olduğu bulunmuştur.

13. Üç farklı yöntem ile dört farklı elektrotun kaplanarak hidroklorik ve sülfürik asit içerinde korozyon dayanımlarına bakıldığında, kaplı yumuşak çelik elektrotlar için bunun olanaklı olmadığı görülmüştür.

14. Polimer filmin korozyon dayanımının korozif ortamdaki iyonların hareketliliği ile de ilişkili olduğu bulunmuştur. Tamamen pasifleşebilen paslanmaz çelik elektrotların yüzeylerinde oluşturulan tabakanın daha homojen ve iyi bir bariyer etkisine sahip olduğu belirlenmiştir.

15. Paslanmaz çelik elektrot yüzeylerindeki polimer filmin klorürlü ortamda daha kısa sürede bozulduğu gözlenmiştir.

16. Ancak sülfatlı ortamda ise, redoks polimerinin katalitik etkisi gözlenmiş olup elektrot yüzeyinin pasifleştiği belirlenmiştir.

17. Bu açıklamalar ışığında, elementel içeriğin önemi gözlenmiş olup, düşük ve yüksek karbon çeliği olan Fe3 ve Fe4 elektrotlarının pasifliğinin zor olduğu dolayısıyla sentezlenen polianilin filmin gözenekli bir yapıya sahip olduğu saptanmıştır.

18. Yüksek krom ve nikel içeriğine sahip 316L paslanmaz çelik elektrotun yüzeyinde daha kalıcı ve etkili bir tabakanın oluşturulduğu saptanmıştır. Krom içeriği yüksek 304 paslanmaz çelik elektrotunun yüzeyinde ise, 316L'ye oranla daha az da olsa kaliteli bir polimer film oluşturulması sağlanmış ve bu işlemde yüzeyindeki krom oksit tabakasının etkili olduğu belirlenmiştir.

**KAYNAKLAR**

AEIYACH, S., ZAID, B. and LACAZE, P.C., 1999. A One-Step Electrosynthesis of PPy Films on Zinc Substrates by Anodic Polymerization of Pyrrole in Aqueous Solution. Electrochim. Acta, 44: 2889-2898.

ANDRADE, G.T., AGUIRRE, M.J. and BIAGGIO, S. R., 1998. Influence of the First Potential Scan on the Morphology and Electrical Properties of Potentiodynamically Grown Polyaniline Films. Electrochim. Acta, 44: 633-642.

BECK, F., MICHAELIS, R., SCHLOTEN, F. and ZINGER, B., 1994. Film Forming Electropolymerization of Pyrrole on Iron in Aqueous Oxalic Acid. Electrochim. Acta, 39: 229-234.

BOROLE, D.D., KAPADI, U.R., KUMBHAR, P.P. and HUNDIWALE, D.G., 2002. Influence of Inorganic and Organic Supporting Electrolytes on the electrochemical Synthesis of Polyaniline, Poly(o-toluidine) and Their Copolymer Thin Films. Mat. Let., 56: 685-691

CAMALET, J.L., LACROIX, J.C., AEIYACH, S., CHANE-CHING, K. and LACAZE, P.C., 1996. Electrodeposition of Protective Polyaniline Films on Mild Steel. J. Electroanal. Chem., 416: 179-182.

CAMALET, J.L., LACROIX, J.C., AEIYACH, S., CHANE-CHING, K. and LACAZE, P.C., 1998. Characterization of Polyaniline Films Electrodeposited on Mild Steel in Aqueous p-toluenesulfonic Acid Solution. J. Electroanal. Chem., 445: 117-124.

CAMALET, J.L., LACROIX, J.C., AEIYACH, S., CHANE-CHING, K. and LACAZE, P.C., 1998. Electrosynthesis of Adherent Polyaniline Films

on Iron and Mild Steel in Aqueous Oxalic Acid Medium. Synth. Met., 93: 133-142.

CAMALET, J.L., LACROIX, J.C., Dung Nguyen, T., AEIYACH, S., PHAM, M. C., PETITJEAN, J. and LACAZE, P.C., 1998. Aniline Electropolymerization on Platinum and Mild Steel from Neutral Aqueous Media. J. Electroanal. Chem., 485: 13-20.

CHEN, W., WEN, T., HU, C., 2002. Identification of Inductive Behavior for Polyaniline via Electrochemical Impedance Spectroscopy. Electrochim. Acta., 47: 1305-1315.

ERBİL, M., 1988. The Determination of Corrosion Rates by Analysis of A.C. Impedance Diagrams. Chimica Acta Turcia. 59: 59-70

GENIES, E. M. and TSINTAVIS, C., 1985. Redox Mechanism and Electrochemical Behavior of Polyaniline Deposits. J. Electroanal. Chem., 195: 109-128.

HONG, T., SUN, Y.H. and JEPSON, W.P., 2002. Study on Corrosion Inhibitor in Large Pipelines under Multiphase Flow Using EIS. Corros. Sci., 44: 101-112.

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

IROH, J.O., ZHU, Y., SHAH, K., LEVİNE, K., RAJAGOPALAN, R., UYAR,T., DONLEY, M., MANTZ, R., JOHNSON, J., VOEVOLIN, N.N., BALBYSHEV, V.N. and KHRAMOV, A.N., 2003. Electrochemical Synthesis: A Novel Technique for Processing Multi-functional Coatings Prog. Org. Coat. 47 365

IVANOV, S., MOKREVA, P., TSAKOVA, V. and TERLEMEZYAN, L., 2003. Electrochemical and Surface Structural Characterization of Chemically and Electrochemically Synthesized Polyaniline Coating. Thin Solid Films, 441: 44-49.

KILMARTIN, P.A., TRIER, L. and WRIGHT, G.A., 2002. Corrosion Inhibition of Polyaniline and Poly(o-methoxyaniline) on Stainless Steels. Synth. Met., 131: 99-109.

KILMARTİN, P. A. and WRIGHT, G.A., 1996. Photoeffects at a Polyaniline Film Electrode. Electrochim. Acta, 41: 1677-1687

KRALJİC, M., MANDİC, Z. and DUİC, Lj., 2003. Inhibition of Steel Corrosion by polyaniline Coatings. Corros. Sci., 45: 181-198.

LI, P., TAN, T.C. and LEE, J.Y., 1997. Corrosion Protection of Mild Steel by Electroactive Polyaniline Coatings. Synth. Met., 88: 237-242.

MALIK, M.A., GALKOWSKI, M.T., BALA, H., GRZYBOWSKA, B. and KULESZA, P.J., 1999. Evaluation of Polyaniline Films Containing Traces of Dispersed Platinum for Protection of Stainless Steel against Corrosion. Electrochim. Acta, 44: 2157-2163

MARTINS, J.I., BAZZAOUI, M., REIS, T.C., BAZZAOUI, E.A. and MARTINS, L. 2002. Synth. Met. 129 221.

MARTYAK, N.M., McANDREW, P., McCASKİE, J.E. and DİJON, J., 2002. Electrochemical Polymerization of Aniline from an Oxalic Acid Medium. Prog. Org. Coat. 45: 23-32.

MARTYAK, N. M., 2003. Chronoamperometric Studies during the Polymerization of Aniline from an Oxalic Acid Solution. Mater. Chem. Phys. 81: 143-151.

ÖZYILMAZ, A.T., TÜKEN, T., YAZICI, B. ve ERBİL, M., 2002. "Proceedings of the VIIIth Int. Corrosion Symp." Osmangazi University, 194.

POURBAIX, M., 1966. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston Texas,

PRASAD, K.R. and MUNICHANDRAIAH, N., 2001. Potentiodynamic Deposition of Polyaniline on Non-platinum Metals and Characterization. Synth. Met., 23: 459-468.

PRESA, M. J. R., BANDEY, H. L., TUCCERI, R I., FLORIT, M. I., POSADAS, D.and HILLMAN, A.R., 1999. Film Thickness and Electrolyte Concentration effects on the EIS response of Poly-(o-toluidine) in the Conducting State. Electrochim. Acta, 44: 2073-2085

RAJAGOPALAN, R. and IROH, J. O., 2001. Development of Polyaniline-Polypyrrole Composite Coatings on Steel by Aqueous Electrochemical Process. Electrochim. Acta, 46: 2443-2455

SAZOU, D., 2001. Electrodeposition of ring-substituted polyanilines on Fe surfaces from aqueous oxalic acid solutions and corrosion protection of Fe Synth. Met., 118: 133-147

SAZOU, D. and GEORGOLIOS, C., 1997. Formation of Conducting Polyaniline Coatings on Iron Surfaces by Electropolymerization of Aniline in Aqueous Solutions. J. Electroanal. Chem., 429: 81-93.

SHAH, K. and IROH, J., 2002. Electrochemical Synthesis and Corrosion Behavior of Poly(N-ethyl aniline) Coatings on Al-2024 Alloy. Synth. Met., 132: 35-41.

TALO, A., FORSEN, O. and YLÄSAARİ, S., 1999. Corrosion Protective Polyaniline Epoxy Blend Coatings on Mild Steel. Synth. Met., 102: 1394-1395.

TAN, C. K. and BLACKWOOD, D.J., 2003. Corrosion Protection by Multilayered Conducting Polymer Coatings. Corros. Sci. 45: 545-557.

TANG, H., KITANI, A. and SHIOTANI, M., 1996. Effects of Anions on Electrochemical Formation and Overoxidation of Polyaniline. Electrochim. Acta, 41: 1561-1567.

TÜKEN, T., DÜDÜKÇÜ, M., YAZICI, B. and ERBİL, M. 2004. The Use of Polyindole for Mild Steel Protection. Prog. Org. Coat. Article in Press.

TÜKEN, T., YAZICI, B. and ERBİL, M. 2004. A New Multilayer Coating for Mild Steel Protection. Prog. Org. Coat., 50: 115-123

TÜKEN, T., ARSLAN, G., YAZICI, B. and ERBİL, M. 2004. The Preparation of Polypyrrole Coated Brass and Copper Electrodes for Electrocatalysis. Prog. Org. Coat., 49:153-159

YAZICI, B., TATLI, G., GALİP, H. and ERBİL, M., 1995. Investigation of Suitable Cathodes for the Production of Hydrogen Gas by Electrolysis. J. Hydrogen Energy, 20: 957-965.

WESSLING, B.and POSDORFER, J., 1999. Corrosion Prevention with an Organic Metal (Polyaniline): Corrosion Test Results. Electrochim. Acta, 44: 2139-2147

WALTER, G.W., 1986. Review of İmpedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals. Corros. Sci. 26: 681-703.

## ÖZGEÇMİŞ

1970 yılında Gaziantep'te doğdum. Orta ve lise öğrenimimi Şehit Şahin Lisesinde bitirdim. 1996 yılında Çukurova Üniversitesi Kimya Bölümünden mezun oldum. 1999 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Kimya Bölümünde yüksek lisans öğrenimimi tamamladım. 2000 yılında Çukurova Üniversitesi Kimya bölümünde doktora öğrenimime başladım. Evliyim ve POLAT adında bir oğlum var.