



**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**  
**KİMYA ANABİLİM DALI**

**POLİANİLİN, POLİ(N-METİLANİLİN) VE KOPOLİMERLERİNİN**  
**PASLANMAZ ÇELİK YÜZEYİNE SENTEZİ VE KOROZYON**  
**PERFORMANSLARI**

**ABDURRAHMAN AKDAĞ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**Antakya / HATAY**

**OCAK-2009**

**MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ**  
**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**POLİANİLİN, POLİ(N-METİLANİLİN) VE KOPOLİMERLERİNİN**  
**PASLANMAZ ÇELİK YÜZEYİNE SENTEZİ VE KOROZYON**  
**PERFORMANSLARI**

**ABDURRAHMAN AKDAĞ**  
**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

Doç.Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ danışmanlığında hazırlanan bu tez 26/01/2009 tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından oybirliği ile kabul edilmiştir.

Doç.Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ	Prof.Dr. Birgül YAZICI	Prof.Dr. Nureddin ÇOLAK
Başkan	Üye	Üye

Bu tez Enstitümüz Kimya Anabilim Dalında hazırlanmıştır.

**Kod No:**

Prof.Dr. Bünyamin YILDIZ  
Enstitü Müdür V.

Bu çalışma MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Birimi tarafından desteklenmiştir.

Proje No: 08M0502

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

## İÇİNDEKİLER

	Sayfa
ÖZET.....	I
ABSTRACT .....	II
SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ .....	III
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	V
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	VII
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Korozyon.....	1
1.1.1. Korozyonun Tanımı, Oluşumu ve Önemi.....	1
1.1.2. Korozyonun sebep olduğu dolaylı kayıplar.....	3
1.1.2.1. Tesisin servis dışı kalması.....	3
1.1.2.2. Ürün kaybı.....	4
1.1.2.3. Ürün kirlenmesi.....	4
1.1.2.4. Boya ve kaplamalar.....	4
1.1.2.5. Korozyon için alınan aşırı önlemler.....	4
1.1.3. Korozyon Türleri.....	5
1.1.3.1. Korozyon Mekanizmasına Göre Korozyon Türleri.....	5
1.1.3.1.1. Fiziksel Korozyon.....	5
1.1.3.1.2. Kimyasal Korozyon.....	5
1.1.3.1.3. Elektrokimyasal Korozyon.....	5
1.1.3.2. Korozyona Uğrayan Yüzeyin Görünümüne Göre Korozyon Türleri.....	6
1.1.3.2.1. Genel korozyon.....	6
1.1.3.2.2. Galvanik ya da metal çifti korozyonu.....	7
1.1.3.2.3. Aralık korozyonu.....	7
1.1.3.2.4. İplik biçimindeki (filiform) korozyon.....	8
1.1.3.2.5. Çukurcuk korozyonu.....	8
1.1.3.2.6. Taneler arası korozyon.....	9
1.1.3.2.7. Tane içi korozyon.....	10
1.1.3.2.8. Kaplama Altı ( Tabakalaşma) Korozyonu.....	10
1.1.3.2.9. Seçimli aşınma.....	10

1.1.3.2.10. Sürtünme korozyonu.....	11
1.1.3.2.11. Mekanik Zorlamalı Korozyon Türleri.....	11
1.1.4. Demirin Korozyonu.....	14
1.1.4.1. Demirin Sülfatlı Çözeltilerdeki Korozyonu.....	14
1.1.4.2. Demirin Klorürlü Çözeltilerdeki Korozyonu.....	16
1.1.5. Korozyonu Önleme Teknikleri.....	17
1.1.5.1. İnhibitör.....	17
1.1.5.2. Malzeme Seçimi.....	18
1.1.5.3. Tasarım.....	18
1.1.5.4. Ortamın Değiştirilmesi.....	19
1.1.5.5. Anodik Koruma.....	19
1.1.5.6. Katodik Koruma.....	19
1.1.5.7. Kaplamalar.....	20
1.1.5.7.1. Metalik Kaplamalar.....	20
1.1.5.7.2. İnorganik Kaplamalar.....	20
1.1.5.7.3. Kimyasal Dönüşüm İle Kaplama.....	20
1.1.5.7.4. Organik Kaplamalar.....	21
1.2. Polimer Kimyası.....	21
1.2.1. Genel Bilgiler.....	21
1.2.2. Tarihsel Gelişim.....	21
1.2.3. İletken Polimerler.....	23
1.2.4. Elektronik İletken Polimerler.....	25
1.2.4.1. Elektronik İletken Polimerlerin Sentezi ve Yapısı.....	25
1.2.4.2. Elektronik İletken Polimerlerin Kinetik Davranışı ve Termodinamik Gözlemler.....	29
1.2.4.2.1. Karakterizasyon.....	29
1.2.4.2.2. Yükleme Prosesinin Doğası.....	29
1.2.4.3. İletken Polimer Kaplı Elektrotlarda Gerçekleşen Reaksiyonlar: Elektrokataliz.....	31
1.2.4.4. İletken Polimerlerin Uygulamaları.....	33
1.2.4.4.1. Membran ve İyon Değiştirici Olarak Kullanımları.....	33
1.2.4.4.2. Enerji Teknolojisinde Materyal Olarak Kullanımları.....	33

1.2.4.4.3. İletken Polimerlerin Materyal Olarak Kullanılmaları.....	34
1.2.4.4.4. İnce Tabaka Oluşturma ve İletken Materyallerin Mikro Yapılandırılmaları.....	34
1.2.4.4.5. Elektroluminisans ve Elektrokromik Cihazlar.....	34
1.2.4.4.6. Sensörler.....	35
1.2.4.4.7. Yapay Kaslar.....	35
1.2.4.4.8. Korozyondan Korunmaya Yönelik Kullanımları.....	35
1.2.5. Polianilin.....	36
1.2.5.1. Polianilin Tarihçesi.....	36
1.2.5.2. Polianilin Yapısı ve Adlandırılması.....	38
1.2.5.3. Polianilin Sentezi.....	39
1.2.5.3.1. Kimyasal Sentez.....	39
1.2.5.3.2. Elektrokimyasal Sentez.....	40
1.2.5.4. Polianilin Oluşum Mekanizması.....	42
1.2.5.5. Polianilin Kullanım Alanları.....	44
1.2.5.5.1. Şarj Olabilen Pillerde.....	44
1.2.5.5.2. Elektrokromik Cihazlarda.....	44
1.2.5.5.3. Fotoelektrokimyasal Hücrelerde.....	44
1.2.5.5.4. Elektronik Cihazlarda.....	45
1.2.5.5.5. Katalizör Olarak.....	45
1.2.5.5.6. İndikatör Olarak.....	45
1.2.5.5.7. İyon Değişim Kromatografisinde.....	46
1.2.5.6. Polianilin Türevlerinin Yapısı.....	46
1.2.5.6.1. Halka-Yan Gruplu Polianilinler.....	46
1.2.5.6.2. N-Yan Gruplu Polianilinler.....	47
1.2.6. Poli(N-metilanilin).....	48
2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	50
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	60
3.1. Materyal.....	60
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	60
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	60
3.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Elektrotlar.....	60

3.2. Yöntem.....	61
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	61
3.2.2. Elektrokimyasal Sentez.....	61
3.2.3. Korozyon Testleri.....	61
4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA.....	63
4.1. Sıklık Voltametri (SV) Bulguları.....	63
4.1.1. Platin Elektrot.....	63
4.1.2. Paslanmaz Çelik Elektrot.....	65
4.1.2.1. Anilinin Elektropolimerizasyonu.....	68
4.1.2.2. N-metilanilin Elektropolimerizasyonu.....	73
4.1.2.3. Anilin ve N-metilanilin Kopolimerinin Elektropolimerizasyonu.....	78
4.2. Alternatif Akım (AC) İmpedans Yöntemiyle Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi.....	84
4.2.1. Kaplamasız Paslanmaz Çelik Elektrot.....	84
4.2.2. Kaplamalı Paslanmaz Çelik Elektrot.....	85
4.2.2.1. Polianilin (PANI) Kaplı Paslanmaz Çelik Elektrot.....	85
4.2.2.2. Poli(N-metilanilin) (PNMA) Kaplı Paslanmaz Çelik Elektrot.....	93
4.2.2.3. Poli(anilin-co-N-metilanilin) (PANI-co-PNMA) Kaplı Paslanmaz Çelik Elektrot.....	98
4.3. Anodik Polarizasyon Eğrileri.....	105
4.3.1. Polianilin (PANI) Kaplı Paslanmaz Çelik Elektrot.....	105
4.3.2. Poli(N-metilanilin) (PNMA) Kaplı Paslanmaz Çelik Elektrot.....	106
4.3.3. Poli(anilin-co-N-metilanilin) Kaplı Paslanmaz Çelik Elektrot.....	108
5. SONUÇ VE ÖNERİLER.....	110
KAYNAKLAR.....	112
TEŞEKKÜR.....	117
ÖZGEÇMİŞ.....	118

**ÖZET****POLİANİLİN, POLİ(N-METİLANİLİN) VE KOPOLİMERLERİNİN  
PASLANMAZ ÇELİK YÜZEYİNE SENTEZİ VE KOROZYON  
PERFORMANSLARI**

Bu çalışmada, siklik voltametri tekniği ile polianilin (PANI), poli(N-metilanilin) (PNMA) ve Poli(anilin-co-N-metilanilin) (PANI-co-PNMA) filmler paslanmaz çelik elektrot (SS) yüzeyine okzalik asit (OX) ve/veya sülfamik asit (SA) elektrolit çözelti ortamlarında sentezlendi. OX + SA çözelti karışımının, homojen ve daha yapışkan PANI, PNMA ve PANI-co-PNMA filmler için uygun bir elektrolit çözelti ortamı olduğu gözlemlendi. Ayrıca sülfamik asitsiz okzalik asit içinde benzer kaplamalar elde edildi. Okzalik aside sülfamik asidin eklenmesinin elektropolimerizasyon hızına bir katkı sağladığı gözlemlendi. Homo ve kopolimerlerin korozyon performansları % 3,5'lik NaCl çözeltisinde AC empedans spektroskopisi ve anodik polarizasyon eğrileri ile incelendi. Homo ve kopolimer kaplamaların paslanmaz çelik yüzeyinde korozif ürünlere karşı uzun periyotlarda önemli bir bariyer özellik sergiledikleri gözlemlendi. Ancak polimer kaplamaların etkili korozyon performansları için, sentez yapılan elektrolit çözeltinin önemli olduğu gözlemlendi. Homo ve kopolimer filmlerin katalitik davranışının, indirgenmiş yapıya dönüşümleri ve zamanla krom/nikel oksit tabakaların oluşumu ile polimer kaplamaların bariyer özelliğinin gelişimine ek bir katkıda bulunduğu gözlemlendi.

2009, 118 sayfa

**Anahtar Kelimeler:** Polianilin, poli(N-metilanilin), poli(anilin-co-N-metilanilin), siklik voltametri, AC empedans spektroskopisi, paslanmaz çelik, okzalik ve sülfamik asit

**ABSTRACT****THE SYNTHESIS OF POLYANILINE, POLY(N-METHYLANILINE) AND THEIR COPOLYMER ON STAINLESS STEEL ELECTRODE AND THEIR CORROSION PERFORMANCE**

In this study, aqueous oxalic acid (OX) solutions both without and with sulfamic acid (SA) were used to synthesize polyaniline (PANI), poly(N-methylaniline) (PNMA) and their copolymer (PANI-co-PNMA) on stainless steel (SS) electrode, by cyclic voltammetric condition. Homo and copolymers showed that OX + SA solution mixture was a suitable medium for the deposition of a uniform, compact and strongly adherent PANI, PNMA and (PANI-co-PNMA) coatings on SS electrode. Similar coating was achieved when OX solution was used free of SA. It was observed that addition of SA in OX solution provided also an increase in electropolymerization rate. Evaluation of the anticorrosion performance of homo and copolymer coatings exhibited a significant physical barrier property against the attack of corrosive products on stainless steel, in longer periods. Yet, it was observed that the effective corrosion performance of polymers coatings was found to depend on synthesis condition and supporting electrolyte. The catalytic behaviour of homo and copolymer films contributed to improvement of barrier property of polymer coating due to transformation to the reduced structure, by catalysing the formation of stable nickel and chromium oxide layers with time.

2009, 118 pages

**Keywords:** Polyaniline, poly(N-methylaniline), poly(aniline-co-N-methylaniline), cyclic voltammetry, AC impedance spectroscopy, stainless steel, oxalic and sulfamic acid



**SİMGELER VE KISALTMALAR DİZİNİ**

AC	Alternatif Akım
CV	Dönüşümlü Voltametri
dc	Doğru Akım
EIS	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
$E_{kor}$	Korozyon Potansiyeli
EKP	Elektrokimyasal Polimerizasyon
EM	Emeraldin
ESR	Elektron Spin Rezonans
EQCM	Elektrokimyasal Kuartz Kristal Mikrobals
FTIR	Fourier Transform Infrared
GPC	Jel Geçirgenlik Kromatografisi
ICP	Doğal İletken Polimer
ITO	İndiyum Kalay Oksit
LE	Leucoemeraldin
LED	Light Emitting diyote
MALDI	Matrix-Assisted UV-Laser Desorption Ionization
OX	Okzalik asit
PANI	Polianilin
PE	Pernigranilin
PEDT	Poli(3,4-etilendioksitiyofen)
PNMA	Poli(N-metilanilin)
PPP	Prolidonpropiyofen
PSS	Poli(stirensülfonat)
PT	Politiyofen
PPy	Polipirol
P2EAn	Poli(2-etilanilin)
$R_{ct}$	Yük transfer direnci
$R_f$	Polimer film direnci
$R_o$	Oksit tabaka direnci

$R_p$	Polarizasyon direnci
SA	Sülfamik asit
SCE	Doymuş Kalomel Elektrot
SEM	Taramalı Elektron Mikroskobu
SS	Paslanmaz Çelik Elektrot
UV-Vis	Ultraviolet Visible
$Z'$	Gerçek Empedans
$Z''$	Sanal Empedans
f	Frekans
$\omega$	Alternatif Akım Frekansı
$\sigma$	Warburg Katsayısı

## ÇİZELGELER DİZİNİ

	Sayfa
Çizelge 1.1. Ortama göre malzemenin kullanımı.....	18
Çizelge 3.1. Çalışma elektrotu olarak kullanılan paslanmaz çelik elektrodun bileşimi (% w/w).....	60
Çizelge 4.1. SS elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen $E_{kor}$ , $R_p$ ve $\sigma$ değerleri.....	84
Çizelge 4.2. SS/PANI elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen $E_{kor}$ , $R_p$ ve $\sigma$ değerleri.....	86
Çizelge 4.3. SS/PANI-1 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen $E_{kor}$ , $R_p$ ve $\sigma$ değerleri.....	88
Çizelge 4.4. SS/PANI-2 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen $E_{kor}$ , $R_p$ ve $\sigma$ değerleri.....	89
Çizelge 4.5. SS/PANI-3 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen $E_{kor}$ , $R_p$ ve $\sigma$ değerleri.....	91
Çizelge 4.6. SS/PANI-4 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen $E_{kor}$ , $R_p$ ve $\sigma$ değerleri.....	92
Çizelge 4.7. SS/PNMA elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen $E_{kor}$ , $R_p$ ve $\sigma$ değerleri.....	93
Çizelge 4.8. SS/PNMA-1 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen $E_{kor}$ , $R_p$ ve $\sigma$ değerleri.....	95
Çizelge 4.9. SS/PNMA-2 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen $E_{kor}$ , $R_p$ ve $\sigma$ değerleri.....	96
Çizelge 4.10. SS/PNMA-3 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen $E_{kor}$ , $R_p$ ve $\sigma$ değerleri.....	97
Çizelge 4.11. SS/PANI-co-PNMA elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen $E_{kor}$ , $R_p$ ve $\sigma$ değerleri.....	99
Çizelge 4.12. SS/PANI-co-PNMA-1 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen $E_{kor}$ , $R_p$ ve $\sigma$ değerleri.....	101
Çizelge 4.13. SS/PANI-co-PNMA-2 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen $E_{kor}$ , $R_p$ ve $\sigma$ değerleri.....	102

Çizelge 4.14. SS/PANI-co-PNMA-3 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen $E_{kor}$ , $R_p$ ve $\sigma$ değerleri.....	103
---	-----

## ŞEKİLLER DİZİNİ

	<b>Sayfa</b>
Şekil 1.1. Galvanik Hücre.....	6
Şekil 1.2. Homojen dağılımlı korozyon.....	6
Şekil 1.3. Perçinli bağlantıda aralık korozyonu.....	7
Şekil 1.4. Çukurcuk korozyonu.....	9
Şekil 1.5. Paslanmaz çelikte tane sınırlarında krom karbür çökmesi.....	10
Şekil 1.6. Erozyon Korozyonu.....	12
Şekil 1.7. Gemi pervanesinde kavitasyon.....	13
Şekil 1.8. Demirin anodik akım-potansiyel eğrisi üzerinde çeşitli potansiyel bölgelerinin şematik olarak gösterilişi.....	14
Şekil 1.9. Bazı metallerin ve iletken polimerlerin iletkenliklerinin sıra ile gösterimi....	30
Şekil 1.10. Leucomeraldinin dört yükseltgen hali.....	37
Şekil 1.11. Polianilinin kimyasal yapıları.....	39
Şekil 1.12. Anilin radikal katyonunun oluşumu ve anilin radikal katyonunun rezonans formları.....	43
Şekil 1.13. İletken polianilinin oluşum mekanizması.....	43
Şekil 1.14. Halka-yan gruplu polianilinler.....	46
Şekil 1.15. N-yan gruplu polianilinler.....	47
Şekil 1.16. Poli(N-metilanilin)'in redoks mekanizması.....	48
Şekil 4.1. Pt elektrot için OX (□), OX + 0,10 M anilin (■), OX + 0,10 M N-metilanilin (○) ve OX + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (●) çözeltilerinde elde edilen siklik voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s)....	64
Şekil 4.2. Pt elektrot için SA (□), SA + 0,10 M anilin (■), SA + 0,10 M N-metilanilin (○) ve SA + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (●) çözeltilerinde elde edilen siklik voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s)....	65
Şekil 4.3. SS elektrot için OX (*) ve SA (-) çözeltilerinde elde edilen birinci siklik voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s).....	66
Şekil 4.4. SS elektrot için OX-SA-1 (○), OX-SA-2 (▬) ve OX-SA-3 (-) çözeltilerinde elde edilen birinci siklik voltammogramlar (tarama hızı: 50 mV/s) .....	67
Şekil 4.5. Paslanmaz çelik elektrodun SEM fotoğrafı.....	67

## VIII

- Şekil 4.6. SS elektrot için OX + 0,10 M anilin (●) ve SA + 0,10 M anilin (○) çözeltilerinde elde edilen birinci siklik voltammogramlar (tarama hızı: 50 mV/s).....69
- Şekil 4.7. SS elektrot için OX-SA-1 + 0,10 M anilin (-), OX-SA-2 + 0,10 M anilin (-), OX-SA-3 + 0,10 M anilin (\*) çözeltilerinde elde edilen birinci siklik voltammogramlar (tarama hızı: 50 mV/s).....70
- Şekil 4.8. SS elektrot için OX + 0,10 M anilin (-) ve OX-SA-2 + 0,10 M anilin (-) çözeltilerinde film gelişimi esnasında elde edilen siklik voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s) (a) ve SEM fotoğrafları (b ve c).....71
- Şekil 4.9. SS elektrot için OX-SA-1 + 0,10 M anilin (-) ve OX-SA-3 + 0,10 M anilin (-) çözeltilerinde film gelişimi esnasında elde edilen siklik voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s) (a) ve SEM fotoğrafları (b ve c).....72
- Şekil 4.10. SS elektrot için SA + 0,1 M anilin çözeltisinde film gelişimi esnasında elde edilen siklik voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s) (a) ve SEM fotoğrafı (b) .....73
- Şekil 4.11. SS için OX + 0,10 M N-metilanilin (-) ve OX-SA-2 + 0,10 M N-metilanilin (-) çözeltilerinde elde edilen birinci siklik voltammogramlar (tarama hızı: 50 mV/s).....75
- Şekil 4.12. SS elektrot için OX-SA-1 + 0,10 M N-metilanilin (-) ve OX-SA-3 + 0,10 M N-metilanilin (-) çözeltilerinde elde edilen birinci siklik voltammogramlar (tarama hızı: 50mV.....75
- Şekil 4.13. SS elektrot için OX + 0,10 M N-metilanilin (-) ve OX-SA-2 + 0,10 M metilanilin (-) çözeltilerinde film gelişimi esnasında elde edilen siklik voltammogramlar (tarama hızı:50mV/s) (a) ve SEM fotoğrafları (b ve c)..77
- Şekil 4.14. SS elektrot için OX-SA-1 + 0,10 M N-metilanilin (-) ve OX-SA-3 + 0,10 M N-metilanilin (-) çözeltilerinde film gelişimi esnasında elde edilen siklik voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s) (a) ve SEM fotoğrafları (b ve c).....78

- Şekil 4.15. SS elektrot için OX + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (○) ve OX-SA-2 + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (-) çözeltilerinde elde edilen siklik voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s).....80
- Şekil 4.16. SS elektrot için OX-SA-1 + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (○) ve OX-SA-3 + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (-) çözeltilerinde elde edilen siklik voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s).....80
- Şekil 4.17. SS elektrot için OX + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (-) ve OX-SA-2 + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (-) çözeltilerinde film gelişimi esnasında elde edilen siklik voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s) (a) ve SEM fotoğrafları (b ve c).....82
- Şekil 4.18. SS elektrot için OX-SA-1 + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (-) ve OX-SA-3 + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (-) çözeltilerinde film gelişimi esnasında elde edilen siklik voltammogramlar (tarama hızı: 50 mV/s) (a) ve SEM fotoğrafları (b ve c).....83
- Şekil 4.19. SS elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....85
- Şekil 4.20. SS/PANI elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....86
- Şekil 4.21. SS/PANI-1 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....88
- Şekil 4.22. SS/PANI-2 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....90
- Şekil 4.23. SS/PANI-3 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....91
- Şekil 4.24. SS/PANI-4 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....92
- Şekil 4.25. SS/PNMA elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....94
- Şekil 4.26. SS/PNMA-1 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....95

- Şekil 4.27. SS/PNMA-2 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....97
- Şekil 4.28. SS/PNMA-3 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....98
- Şekil 4.29. SS/PANI-co-PNMA elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....100
- Şekil 4.30. SS/PANI-co-PNMA-1 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....101
- Şekil 4.31. SS/PANI-co-PNMA-2 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....103
- Şekil 4.32. SS/PANI-co-PNMA-3 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....104
- Şekil 4.33. SS (Δ), SS/PANI (○), SS/PANI-1 (●), SS/PANI-2 (□), SS/PANI-3 (■) ve SS/PANI-4 (▼) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 168 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri (tarama hızı: 4 mV/s).....106
- Şekil 4.34. SS (Δ), SS/PNMA (○), SS/PNMA-1 (●), SS/PNMA-2 (□) ve SS/PNMA-3 (■) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 168 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri (tarama hızı: 4 mV/s).....107
- Şekil 4.35. SS (Δ), SS/PANI-co-PNMA (○), SS/PANI-co-PNMA-1 (●), SS/PANI-co-PNMA-2 (□) ve SS/PANI-co-PNMA-3 (■) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 168 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri (tarama hızı: 4 mV/s).....109



## 1. GİRİŞ

### 1.1. Korozyon

#### 1.1.1. Korozyonun Tanımı, Oluşumu ve Önemi

Korozyon, metallerin çevreleriyle kimyasal ya da elektrokimyasal olarak tepkimeye girmesiyle metalik özelliklerini kaybetmesidir. Kimyasal tepkimelerin büyük bir kesimi elektrokimyasal yarı hücrelere ayrılabilceğinden, korozyonu metallerin elektrokimyasal tepkimeler vererek aşınması şeklinde tanımlamak mümkündür.

Teknikte kullanılan metallerin çoğu oksijen, su, sülfürlü bileşikler gibi birçok maddelere karşı büyük ilgi gösterirler. Yani bu gibi maddelerle tepkime vererek metalik doğalarını değiştirirler. Söz konusu değişim, termodinamik olarak en kararlı bileşiklerine dönüşme eğilimlerinden kaynaklanır. Bilindiği gibi metaller doğada oksitleri, sülfürleri vb. gibi değişik bileşikleri halinde bulunurlar. Doğadaki bileşikleri en kararlı olanlarıdır. Metal haline getirilirlerken uygulanan metalurjik işlemlerle doğaları değiştirilmiştir. Enerji kapasiteleri arttırılmış, entropileri küçültülmüş ve bu şekilde metalik yapıyı sağlamak üzere enerji sarfedilmiştir.

Bir metal termodinamik bir sistem olarak düşünülürse, üretimleri sırasında verilen enerjiyle kararsız bir sistem halindedir. Çevresiyle etkileşerek fazla enerjisini dışarı vermesi, entropisini küçültmesi ve doğadaki kararlı bileşiği haline dönmesi doğal bir olaydır. Bu doğal yapıya dönüşme eğilimi, üretimleri sırasında harcanan enerji ile doğru orantılıdır. Çok enerji sarfedilerek güçlkle elde edilen metaller doğal yapılarına en kolay dönen metallerdir.

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 oluşumu 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 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 çözünmesiyle 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 civa ise, civa üzerinde hidrojen aşırı gerilimi çok büyük olduğundan metalin çözünmesi hemen durmaktadır. Yerel akım, dolayısıyla korozyon pildeki sıvının iletkenliği artırılarak da artırılabilir. Yani çözeltiye bir tuz eklenmesi korozyonu kolaylaştırır. Hidrojenin yük değişim potansiyeli çözültide 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.

Metaller korozyon olayları aracılığıyla, kendi doğal hallerine dönme eğilimi gösterirler. Mesela yağmur sularının etkisi ile demirin pasa dönüşmesi olayı incelenecek olunursa, pasın demirin değişik değerlikli oksitleri olduğu görülür. Yani paslanma ile demir yeniden asıl kendi doğal haline dönüşmüştür.

Bilindiği gibi bir elektrolit, içinde iyon bulunduran sıvıdır. İyonlar artı yada eksi yüklü atom ya da atom gruplarıdır. Denge halinde artı ve eksi yükler birbirine eşittir. Örneğin saf su içinde eşit sayıda hidrojen ve hidroksil iyonları bulunur. Elektrik akımı çözelti içinde iyonların göçleri ile taşınır. Asit, baz ve tuz çözültileri çok daha fazla iyon bulundururlar ve bu nedenle iyi iletkenlerdir. 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 vardır. Böylece korozyon ortamı, yağmur suyunda 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 aynı metal üzerindeki birbirinden farklı bölgeler olabildiği gibi iki farklı metal de olabilir. İki durumda da iki bölge ya da iki elektrot arasında bir potansiyel fark olmalıdır ki bunlar arasından elektrik akabilsin.

Anot, iyonları meydana getirmek üzere çözünürse metal üzerinde kalan fazla elektronlar anodu çözeltiye karşı eksi yapmaktadır. Elektronlar bağlayıcı tel üzerinden katoda giderler ve oradaki artı yüklü iyonları indirgerler. Yani 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.

Korozyon olayı endüstrinin her dalında kendini gösterir. Atmosfer şartlarına açık tanklar, depolar, direkler, korkuluklar, taşıtlar, yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, iskele ayakları, gemiler, fabrikalarda kimyasal madde doldurulan kaplar, borular, depolar ve birçok 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.

Metallerin korozyona uğramaları yani kendi doğal yapılarına dönmelerinin termodinamik açısından normal olduğu düşünülürse, yeryüzünde meydana gelen korozyonun ne kadar büyük boyutta olduğu anlaşılabilir. Korozyonun doğrudan sebep olduğu malzeme ve işçilik kaybına, korozyon sebebiyle ortaya çıkan diğer kayıpların da dâhil edilmesi gerekir. Sadece ABD’de korozyonun neden olduğu ekonomik masrafın yılda 100 milyar doları bulduğu göz önüne alındığında korozyonu önlemeye yönelik çalışmaların ne kadar önemli olduğu anlaşılmaktadır.

### **1.1.2. Korozyonun sebep olduğu dolaylı kayıplar**

#### **1.1.2.1. Tesisin servis dışı kalması**

Korozyon sonucu meydana gelen arızanın tamiri için geçen süre içinde tesis devre dışı kalarak üretim durabilir. 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 değerlendirilebilir.

### **1.1.2.2. 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.

### **1.1.2.3. Ürün kirlenmesi**

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

### **1.1.2.4. 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.

### **1.1.2.5. 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.

### **1.1.3. Korozyon Türleri**

#### **1.1.3.1. Korozyon Mekanizmasına Göre Korozyon Türleri**

##### **1.1.3.1.1. Fiziksel Korozyon**

Organik sıvıların ya da ergimiş metallerin neden olduğu korozyon türüdür. Korozyon doğrudan fiziksel çözünme ya da katı hal değişimi ile gerçekleşir. Civa ya da ergimiş alüminyumun metal malzeme yüzeyinde korozyona neden olması fiziksel korozyona örnek olarak gösterilebilir.

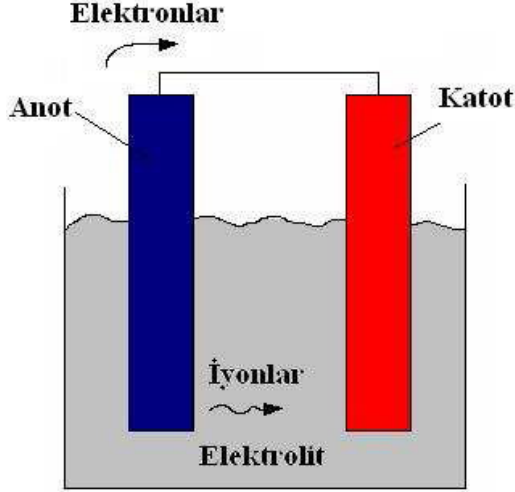
##### **1.1.3.1.2. Kimyasal Korozyon**

Metal malzemelerin direk olarak ortamla reaksiyona girmesi sonucu oluşur. Atmosferik koşullarda en önemli korozif maddeler  $O_2$ ,  $H_2S$  ve halojenler olduğundan genelde metal yüzeyinde korozyon ürünü olarak oksitler ve sülfürler oluşur. Kimyasal korozyon yüksek sıcaklıklarda meydana geldiğinden yüksek sıcaklık korozyonu olarak da adlandırılmaktadır. Bu korozyon türüne örnek olarak, kazanların alevle ya da sıcak gazla temas ettiği bölgelerde meydana gelen korozyon verilebilir.

##### **1.1.3.1.3. Elektrokimyasal Korozyon**

Sulu ortamda metal ve alaşımlarının bozulmaları ile meydana gelen korozyon türüdür. Elektrokimyasal korozyon mekanizmasında, elektron alışverişi ara yüzeyde meydana gelir. Bu mekanizmanın gerçekleşebilmesi için; aralarında potansiyel fark bulunan malzemelerin aynı ortamda olması ve elektron akışının sağlanabileceği bir elektrolit olması gereklidir. Çelik bir sacın yüzeyi kalay (Sn) ile kaplandığında, kaplama tabakasının altında kalan çelik sac korozyona uğrar. Bu durumda, çelik sac anot, Sn ise katot olarak davranmaktadır. Oluşan anot-katot reaksiyonu sonucunda çelik sac korozyona maruz kalır. Çelik sacın yüzeyi çinko (Zn) kaplandığında ise çelik sac katot, Zn ise anot olarak davranır ve Zn kaplama tabakası korozyona uğrar. Bunun nedeni galvanik seride Zn'nin potansiyelinin çeliğe göre düşük olmasıdır.

Elektrokimyasal korozyonda elektron alışverişini gerçekleştiren bir elektrolit ve iki tane de elektrot vardır. Katot reaksiyonu bir indirgenme reaksiyonudur. Anot ise bir yükseltgenme reaksiyonudur. Sonuç olarak anodik davranış gösteren malzeme korozyona uğrarken, katodik davranış gösteren malzeme ise korunur. Şekil 1.1'de korozyon hücresi, diğer adıyla galvanik hücre gösterilmiştir



Şekil 1.1. Galvanik Hücre (Eker, 2008)

### 1.1.3.2. Korozyona Uğrayan Yüzeyin Görünümüne Göre Korozyon Türleri

#### 1.1.3.2.1. Genel korozyon

Korozyonun en genel türüdür. Geniş bir yüzey ya da bütün yüzeyin her yanında kimyasal ya da elektrokimyasal tepkimenin aynı biçimde yürümesi ile metal yüzeyi her yanda aynı biçimde aşınır. Metal giderek incelir ve zamanla işe yaramaz duruma gelir.



Şekil 1.2. Homojen dağılımlı korozyon (www.corrosion-doctors.org)

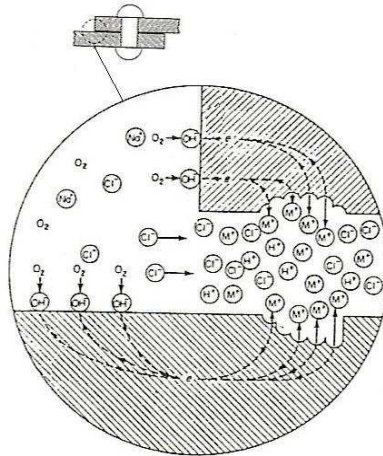
Örneğin bir çelik ya da çinko parçası seyreltik sülfürik asit içine daldırılırsa metalin yüzeyi her yanda aynı hızla çözünür. Açık havada duran bir demir levhanın her yanı aynı derecede paslanır. Genel korozyona homojen dağılımlı korozyon da denir.

### 1.1.3.2.2. Galvanik ya da metal çifti korozyonu

Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırılırsa aralarında genellikle bir potansiyel fark doğar. Böyle iki metal birbirine bir iletkenle bağlandığı zaman ya da başka türlü birbirlerine bağlanırlarsa bu potansiyel fark altında elektronlar birinden diğerine doğru akar. Korozyona karşı dayanımı az olan metalin korozyonu bağlanmamış duruma oranla genellikle artar ve daha dayanımlı olanın korozyonu azalır. Az dayanımlı metal anot, daha dayanımlı metal katot olur. Bu tip korozyonlarda katot ya hiç korozyona uğramaz ya da çok az korozyona uğrar. Elektrik akımı birbirine benzemeyen metallerle ilgili olduğundan bu tip korozyona galvanik korozyon ya da metal çifti korozyonu denir.

### 1.1.3.2.3. Aralık korozyonu

Metal yüzeyinde bulunan çatlak, aralık veya cep gibi çözeltilinin durgun halde kaldığı bölgelere oksijen transferi güçleşir. Bunun sonucu olarak bu bölgeler anot, çatlak çevresindeki metal yüzeyleri katot olur.



Şekil 1.3. Perçinli bağlantıda aralık korozyonu (Üneri, 1998)

Çatlak korozyonu yalnız metal yüzeyinde bulunan bir çatlakta değil, metal olmayan bir malzeme ile metal yüzeyi arasında da meydana gelebilir. Şekil 1.3'te perçinli bağlantıda aralık korozyonunun oluşumu gösterilmiştir.

#### **1.1.3.2.4. İplik biçimindeki (filiform) korozyon**

Metal yüzeyinde oluşan iplik biçimindeki (filiform) korozyon Aralık korozyonunun özel bir tipidir. Çoğu kez koruyucu filmlerin altında oluşur, bu nedenle film altı korozyonu da denir. Genellikle havada bulunan emaye, lak ya da kauçukla kaplanmış kapların kaplamaları altında saç telleri biçiminde kırmızı kahverengi iplikçikler biçiminde görülür.

İplik biçimindeki korozyonlar kalay, gümüş, altın, fosfat, emaye ve lakla kaplanmış çelik, magnezyum ve alüminyum yüzeylerinde gözlenmiştir. Kâğıt sarılmış alüminyum levha yüzeylerinde de, alüminyum/kâğıt yüzeylerinde de gözlenmiştir.

İplik biçimindeki korozyon metallerin metalik özelliklerini değiştirmez: Onları parçalamaz ya da zayıflatmaz, ama yüzeyin görünüşüne etkir. Dış görünüş birçok metal kaplarda özellikle konserve endüstrisinde önemlidir. Konserve kaplarının iç yüzeyinde olan iplik biçimindeki korozyon, içindeki yiyeceklere etkimez, ama bunların satışına etkir. Saydam filmler altında korozyon ürünlerinin izleri ağ biçiminde görülür.

#### **1.1.3.2.5. Çukurcuk korozyonu**

Korozyon sonucu bir metal yüzeyinde delikcikler, çukurcuklar oluşursa bu tip korozyona çukurcuk korozyonu (pitting) ya da karıncalanma denir. Bu çukurcukların çapları küçük ya da büyük olabilirler ama genellikle küçüktürler. Bu çukurcuklar bazen birbirlerine uzak, bazen de birbirlerine çok yakındırlar. Birbirlerine çok yakın olurlarsa pürüzlü bir yüzey görüntüsü verirler. Genel olarak çukurcukların çapları, çukurcukların derinlikleri kadar ya da onlardan daha küçüktür.

Çukurcuk korozyonu gizlice oluşan ve en yıkıcı korozyon türüdür. Bir aygıtın tüm yüzeyinde kütle azalması az ise de, aygıt bir ya da birçok noktadan delinerek yapılan işi aksatır. Çoğu kez çukurcukları bulmak, onların küçüklükleri ve üzerlerinin korozyon ürünleri ile kapanması nedeniyle çok güç olur. Ayrıca nicel olarak ölçmek ve



çukurcuk korozyonu yayılma derecesini karşılaştırmak da güçtür, çünkü aynı koşullar altında çukurcukların sayısı ve derinliği değişir. Laboratuvar testleri ile çukurcuk korozyonunu önceden tahmin etmek de güçtür, çünkü çukurcuk korozyonu bazen uzun zaman sonra başlar (birkaç aydan bir yıla kadar). Çukurcuk korozyonu, yerel ve şiddetli olması ve çoğu kez bir anda ortaya çıkması nedeniyle en kötü korozyon türüdür.



Şekil 1.4. Çukurcuk korozyonu (Eker, 2008)

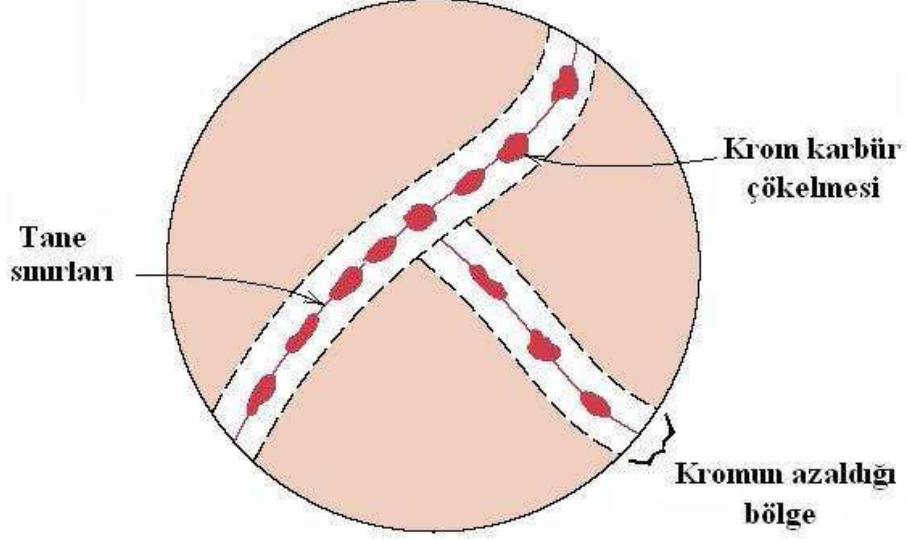
#### 1.1.3.2.6. Taneler arası korozyon

Bir metal ya da alaşım korozyona uğruyorsa yüzeyin her yanında aşınma genellikle aynı olur, çünkü örgü sınırlarının korozyona yatkınlığı metalin diğer kısımlarından genellikle birazcık daha büyüktür. Ama bazı koşullar altında tanelerin ara yüzeyleri tepkimelere çok yatkın olurlar. Bunun sonucu taneler arası korozyon olur. Örgüdeki tanelerde bağıl olarak korozyon az olmak üzere örgülerin sınırlarındaki ya da buna bitişik yerlerdeki yerel aşınmalara taneler arası korozyon denir. Alaşım parçalanır ya da dayanım gücünü yitirir.

Taneler arası korozyonu, örgü sınırındaki katışkılar, örgü sınırı bölgelerinde alaşım katkı maddelerinden birinin artması ya da bu elementlerden birinin azalmasından kaynaklanabilir. Alüminyum içinde çözünürlüğü az olan demirin az miktarda bulunmasının, örgü sınırı bölgelerinde demirin birikmesine ve taneler arası korozyona uğramasına neden olduğu gösterilmiştir.

Taneler arası korozyonun en belirgin özelliği kütle azalmasının çok küçük olmasına karşın korozyon hızının örgü sınırları bölgelerinde çok yüksek oluşudur. Korozyon örgü sınırlarında alaşımın tüm kesiti boyunca ilerler. Yapının dış görünümü ve ölçülerinde bir değişiklik görülmez, ama alaşım örgü sınırları boyunca korozyona uğradığı bölgede mekanik dayanımını yitirir. Örneğin örgü sınırları boyunca taneler arası korozyona uğrayan bir östenitik krom-nikel çeliğinden bir parçayı parmaklarla

ezmek olanaklıdır. Şekil 1.5'te paslanmaz çelikte tane sınırlarında krom karbür çökeltmesi gösterilmiştir.



Şekil 1.5. Paslanmaz çelikte tane sınırlarında krom karbür çökeltmesi (Eker, 2008)

#### 1.1.3.2.7. Tane içi korozyon

Genellikle yük altında çalışan parçalarda görülen tane içi korozyonda, tane içi anot, tane sınırı ise katot görevi üstlenmektedir.

#### 1.1.3.2.8. Kaplama Altı ( Tabakalaşma) Korozyonu

Endüstriyel ortamlarda, özellikle Al ve alaşımlarında görülür. İki metal tabakası arasındaki nem sonucu iki tabakanın birbirinden ayrılması şeklinde ortaya çıkar. Bu korozyonda hasar genellikle tane sınırlarında meydana gelir.

#### 1.1.3.2.9. Seçimli aşınma

Korozyonla bir alaşımın bir bileşeninin aşınmasına seçimli aşınma denir. En tanınmış örnek pirinçten çinkonun korozyonla uzaklaşmasıdır. Bu olaya dezinfikasyon denir. Benzer olay diğer alaşımlarda da olur. Alaşımdan seçimli olarak alüminyum, demir, kobalt, krom ya da diğer elementler uzaklaşır. Seçimli aşınma,

dealüminifikasyon, dekobaltifikasyon gibi terimler oluşturmak yerine bu olayın tümü için kullanılan genel bir terimdir.

#### **1.1.3.2.10. Sürtünme korozyonu**

Birbirlerine değen ve bir yük altında bulunan iki malzeme arasında titreşim ve sürtünme hareketi ile oluşan aşınmaya sürtünme korozyonu denir. Bu korozyon, olduğu metal yüzeyinde korozyon ürünleri ile çevrilmiş çukurcuk ve oluklar görülür. Sürtünme korozyonu makine kısımlarında, civatalı parçalarda v.b. görülür. Sürtünme korozyonu erozyon korozyonunun özel bir hali olarak da kabul edilir, yalnız sulu ortamlardan çok havada olur.

Sürtünme korozyonu çok zarar vericidir, çünkü metal parçalanır ve oksit parçacıkları oluşur, aşınma sonucu birbirleriyle birleşmeler gevşer, ayrıca sürtünme, yorulma kırılmalarına neden oluşturur, çünkü sürtünme sonucu oluşan çukurcuklar gerilmeyi arttırmaları. Sürtünme korozyonuna klasik bir örnek demiryolları raylarında civata ile birbirlerine bağlanmış kısımlardaki aşınma verilebilir. Bunların sık sık sıkıştırılmaları gerekir, çünkü bu kısımlar yağlanmazlar ve sürtünme korozyonu hızla ilerler.

#### **1.1.3.2.11. Mekanik Zorlamalı Korozyon Türleri**

##### **Erozyon korozyonu**

Bir metal ile korozif ortam arasındaki bağıl hareket nedeniyle metalin aşınma ya da parçalanma hızının artmasına erozyon korozyonu denir. Genellikle bu hareket oldukça hızlıdır ve mekanik yıpranma ya da aşınma etkisi söz konusudur. Metal yüzeyinden metal iyon olarak çözünerek uzaklaşır ya da katı korozyon ürünleri oluşturur, bu korozyon ürünleri de mekanik olarak metal yüzeyinden uzaklaşır. Bazı durumlarda hareket korozyonu azaltır, özellikle yerel korozyon durgun koşullarda oluyorsa. Ama bu erozyon korozyonu değildir, çünkü parçalanma artmamaktadır. Erozyon korozyonunun görünüşü kendine özgüdür. Hendekler, dalgalar, oluklar, yuvarlakça delikler, at nalı biçimi gibi çeşitli şekillerde olanları vardır. Birçok durumda

erozyon korozyonun etkisi beklenilmeyen kısa bir süre içinde kendini gösterir. Bunun nedeni korozyon testlerinin durgun koşullar altında yapılması ya da erozyon etkisi göz önüne alınmamış olmasıdır. Erozyon korozyonu gazlar, sulu çözeltiler ve organik sistemler gibi çeşitli ortamlarda olabilir. Örneğin akan bir sıvı ile temas halinde olan her çeşit ekipman (dirsek, pompa, pervane, karıştırıcı vb.) bu korozyona uğrayabilir. Şekil 1.6'da Cu-Ni alaşımli bir boruda oluşan erozyon korozyonu görülmektedir.



Şekil 1.6. Erozyon Korozyonu (www.cheresources.com)

### **Gerilmeli Korozyon**

Özellikle gerilme altında çalışan ve mikro çatlak içeren parçalarda görülmektedir.  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SO}_2$  içeren endüstriyel ortamlarda ortamda çalışan malzemelerde sıklıkla görülen tehlikeli bir korozyon türüdür. Bu korozyonun önlenmesinde; gerilmenin azaltılması, ortamın saldırganlığının azaltılması ve malzeme seçimi gibi faktörler rol oynamaktadır.

### **Hidrojen Gevrekliği**

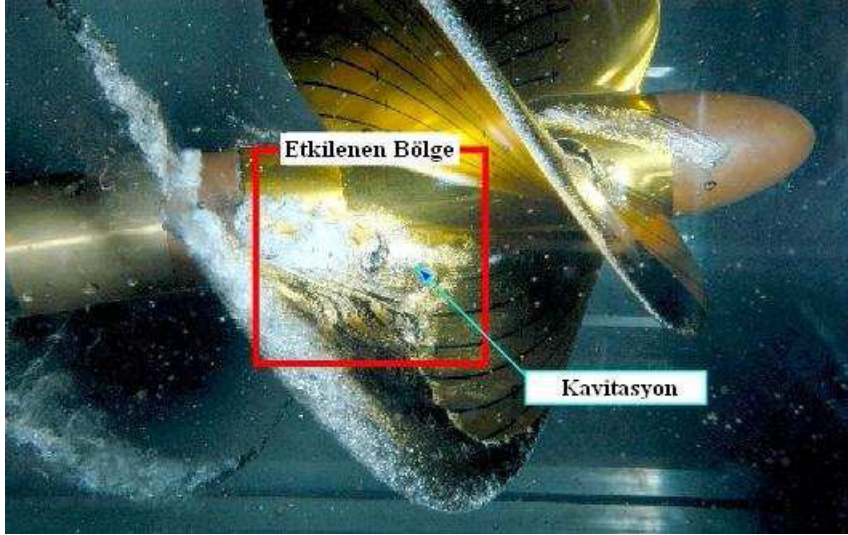
Daha çok hacim merkezli kübik kafes yapısına sahip olan metallerde meydana gelir. Özellikle, petrol ve kimya endüstrisinde sıklıkla görülmektedir. Katot reaksiyonu sonucu oluşan hidrojen, malzeme içerisinde basınç bölgeleri oluşturur. Oluşan bu basınç, iç gerilmelere ve çatlamalara yol açar.

## Yorulmalı Korozyon

Dinamik yük altında çalışan malzemelerde görülen tane içi bir korozyon türüdür. Dinamik yükler altında çalışan malzemeler, yorulma nedeniyle dayanabilecekleri gerilmekten daha küçük gerilmelerin etkisi altında çatlayabilirler. Bu korozyon türüne özellikle tren tekerleklerinde rastlanmaktadır.

## Kavitasyon

Sıvı içinde malzeme yüzeyine yakın yerlerde oluşan korozyon türüdür. Akış esnasında bazı noktalardaki basınç değişimi nedeniyle su buharlaşarak kabarcıklar oluşturur. Bu buhar kabarcıkları, yüzeyin pürüzlü bir noktasına temas ettiğinde patlayarak, malzemede hasar oluşturur. Kavitasyonda hem ortam, hem de korozyona uğrayan malzeme hareketlidir. Özellikle su türbinleri, pompa kanatları ve gemi pervanelerinde görülür. Şekil 1.7'de türbin kanatlarında oluşan kavitasyon gösterilmiştir.

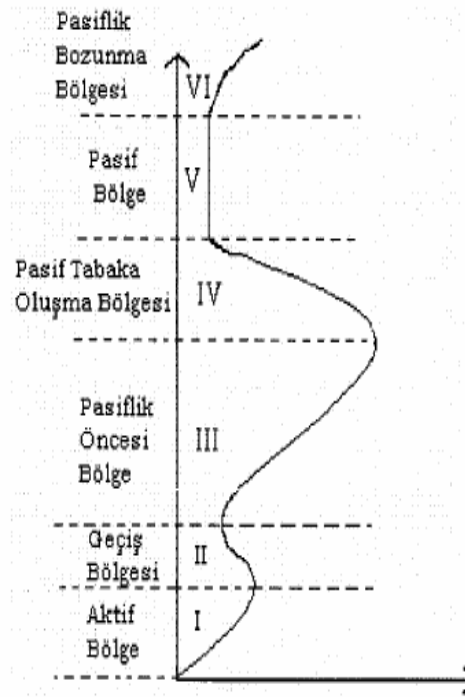


Şekil 1.7. Gemi pervanesinde kavitasyon (www.nmri.go.jp)

### 1.1.4. Demirin Korozyonu

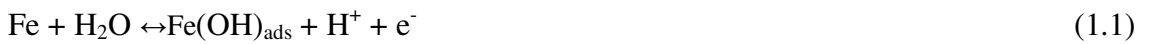
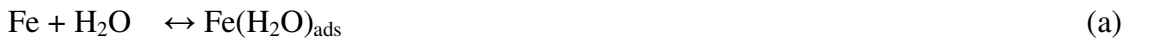
#### 1.1.4.1. Demirin Sülfatlı Çözeltilerdeki Korozyonu

Saf demirin zayıf asidik ortamda ( $4 < \text{pH} < 6$ ) sülfatlı çözelti içindeki anodik çözünme eğrisi şematik olarak Şekil 1.8'de gösterilmiştir (Erbil ve Lorenz, 1978). Şekil 1.8'de görüldüğü gibi yüzey aktif maddeler içermeyen çözeltiler içinde demirin akım-potansiyel eğrisi altı bölgeden oluşmaktadır. Bunlar şöyle sıralanabilir.



Şekil 1.8. Demirin anodik akım-potansiyel eğrisi üzerinde çeşitli potansiyel bölgelerinin şematik olarak gösterilişi

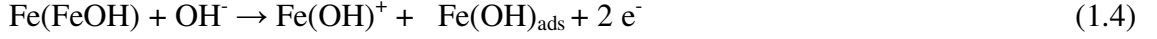
1) Aktif Çözünme Bölgesi: Korozyon potansiyelinden başlayıp I. akım maksimumuna kadar sürmektedir. Bu bölgede oluşan tepkimeler;



Bu aşamadan sonra tepkime katalizlenmemiş bir mekanizma üzerinden yürürse;



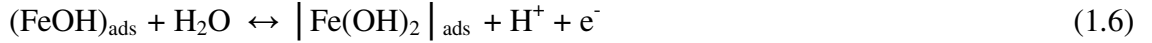
(1.1) tepkimesinden sonra olay katalizlenmiş tepkime üzerinden yürürse;



(1.2) ve (1.4) tepkimeleri yavaşlatır ve hızı bunlar belirler.  $\text{FeOH}^+$  iyonu oluştuktan sonra asitli bir ortamda aşağıdaki tepkimeye göre  $\text{Fe}^{+2}$  iyonları oluşur ve demir çözeltiliye geçer.

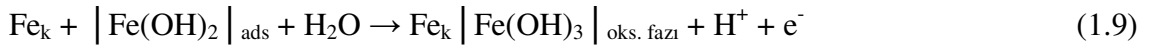
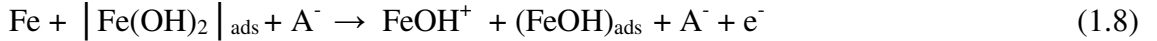


2. Geçiş Bölgesi: 1. akım maksimumundan akımın tekrar artmaya başlamasına kadar olan bölgedir. Bu bölgede oluşan tepkimeler;



(1.6) ve (1.7) tepkimelerine göre oluşan  $\text{FeOH}^+$  yine asitli ortamda  $\text{Fe}^{2+}$  iyonlarına dönüşebilir. (1.7) tepkimesi yavaş olup hız belirleyen basamaktır. Bu tepkimede yer alan  $\text{A}^-$  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:



Geçiş bölgesinde yüzeyde adsorplanan  $\text{Fe(OH)}_2$  pasiflik öncesi bölgede yavaş bir hızla  $\text{FeOH}^+$  'ya dönüşürken daha hızlı bir tepkime ile  $\text{Fe(OH)}_3$  halinde metale bitişik bir oksit fazı oluşturmaktadır. Oksit fazını oluşturan  $\text{Fe}_k \left[ \text{Fe(OH)}_3 \right]$  'ün de Langmuir adsorpsiyon koşullarında adsorplandığı ve yüzeyi kapatma kesrinin

$\theta_{\text{Fe}_k \left[ \text{Fe(OH)}_3 \right]} \rightarrow 1$  dolayında olduğu varsayılmaktadır. Metal yüzeyinde  $\text{Fe(OH)}_3$  'ün oksit fazını oluşturması yüzeyin pasifleşmeye başladığını gösterir.  $\theta_{\text{Fe}_k \left[ \text{Fe(OH)}_3 \right]} 1$  'e yaklaştıkça akım küçülmeye başlar.

4. Pasif Tabaka Oluşma Bölgesi: II. akım maksimumundan metalin tamamen pasifleşmesine kadar olan bölgedir. (1.9) 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 değişimler 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:



Kaplanma kesri 1'e eşit olan metal yüzeyinde oksit fazındaki  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (1.10) ve (1.11) tepkimeleriyle suyunu vererek, pasif bölgede bilinen  $\gamma$   $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ve  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oluşmaktadır.

6. Pasiflik Bozulma Bölgesi: Yüzeydeki oksit tabakasının bozulmaya başladığı ve oksijen çıkışının gözleendiği 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 potansiyelle çukur oluşma potansiyeli de denmektedir.

#### 1.1.4.2. Demirin Klorürlü Çözeltilerdeki Korozyonu

Metal yüzeyinde seçimli olarak adsorplanabilen iyonlar olduğunda tepkime kinetiği çoğunlukla değişmektedir. Özellikle  $\text{Cl}^-$  ve  $\text{F}^-$  gibi halojen iyonları metal yüzeyindeki koruyucu oksit tabakasını parçalayarak çözünmeyi hızlandırmaktadır.  $\text{Cl}^-$  iyonları çoğu metal/ortam koşullarında korozyonu arttırıcıdır. Asitli ortamlarda ve yüksek  $\text{Cl}^-$  derişimlerinde ( $[\text{Cl}^-] = 5\text{M}$ ) 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:



(1.14) denkleminde oluşan  $\text{FeCl}^-\cdot\text{H}^+$  ara ürünün Langmuir izotermine göre adsorplandığı kabul edilmektedir.

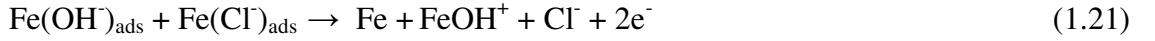


2. Ara ürünlerin Temkin koşullarında adsorplandığı, yani adsorpsiyon enerjisine gereksinim olduğu varsayımına dayanan çözünme mekanizması:



Burada (1.17) denkleminde oluşan  $\text{FeCl}_{\text{ads}}$  ara ürünün Temkin izotermine uyararak adsorplandığı kabul edilmektedir.

3.  $\text{Cl}^-$  derişiminin yeterince yüksek olmadığı ortamlarda demirin çözünme mekanizmasının biraz daha farklı olarak aşağıdaki gibi olacağı öngörülmektedir.



Görüldüğü gibi Şekil 1.8'nin bölgelerini açıklarken, pasif bölgede oluştuğu kabul edilen  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  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.

## 1.1.5. Korozyonu Önleme Teknikleri

### 1.1.5.1. İnhibitör

İnhibitör bir ortama az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile tepkimesini etkin olarak denetleyen, azaltan ya da önleyen kimyasal bir maddedir. Metal cinsinin değiştirilmesinin ekonomik olmadığı hallerde, çevrenin korozif özelliğini azaltmak amacıyla inhibitör kullanılması yoluna gidilmektedir. Özellikle soğutma sularında olduğu gibi kapalı sistemlerde, inhibitör kullanımı korozyonla mücadelede en ekonomik yöntemi oluşturmaktadır.

### 1.1.5.2. Malzeme Seçimi

Korozyonu önlemenin en genel yolu kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir. Çizelge 1.1’de hangi korozif ortamlarda hangi malzemenin kullanılabilceği 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
Çelik	Derişik Sülfürik Asit

### 1.1.5.3. Tasarım

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

### 1.1.5.4. Ortamın Değiştirilmesi

Bu teknikte; sıcaklığın değiştirilmesi, akış hızının azaltılması, oksijen ya da

yükseltgeycilerin uzaklaştırılması ve derişimin değiştirilmesi gibi uygulamalar sayılabilir.

#### **1.1.5.5. Anodik Koruma**

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

#### **1.1.5.6. Katodik Koruma**

Katodik korumanın temel ilkeleri elektrokimyasal korozyon teorisine dayanmaktadır. Zemine gömülü ve boyu yüzlerce kilometreyi bulan boru nakil hatlarından evlerde kullanılan sıcak su hazırlama tesislerine kadar hemen hemen her alanda başarılı uygulamaları vardır. Bundan da öteye zemin, su ve deniz suyu gibi değiştirilmesi veya koroziifliğini sınırlama işleme genellikle olanak bulunamayan ortamlarda, geniş yüzeyli çelik yapıları (zemine ve suya terk edilen çelik boru hatları, depolar, deniz taşıma araçları, su veya zemine gömülü köprü ayakları vb.) korozyona karşı korumak için alternatifsiz bir yöntemdir. Katodik koruma korozyona uğrayan metallerin katot olarak polarizasyonunu gerektirir. Katodik koruma bu korunacak metali daha aktif bir metal ile (galvanik anot veya kurban anot) eşleyerek sağlanacağı gibi dıştan akım uygulayarak da gerçekleştirilebilir. İlk yöntemde koruma için gerekli doğru akım korunan metal ve galvanik anot çiftinin oluşturduğu hücre tarafından üretilir. Galvanik anotlar koruma sırasında belirli hızlarla çözünerek ağırlıklarını kaybederler. Bunları uygun zaman aralıklarıyla yenileyerek koruma işlevine süreklilik kazandırılır. İkinci yöntemde korunan metal ve anot çiftinin akım üretir nitelikte olması gerekmez. Çünkü koruma için gerekli akım uygun bir dış kaynaktan çekilir. Yavaş çözünürlük yanında ekonomik olan malzemeler anot malzemesi olarak kullanılır. Galvanik anotlu katodik koruma sistemlerinde kullanılan anot malzemeleri genellikle çinko, alüminyum

ve magnezyumdur. Dış akım kaynaklı katodik koruma sistemlerinde Fe-Si, Pb-Sb-Ag, Ti bazlı anotlar kullanılır.

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

### **1.1.5.7. Kaplamalar**

#### **1.1.5.7.1. 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)

#### **1.1.5.7.2. Anorganik Kaplamalar**

- Emaye

#### **1.1.5.7.3. Kimyasal Dönüşüm İle Kaplama**

- Anodik işlem
- Fosfatlaştırma
- Kromatlaştırma

#### **1.1.5.7.4. Organik Kaplamalar**

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

### **1.2. Polimer Kimyası**

#### **1.2.1. Genel Bilgiler**

Polimerler, monomer denilen çok sayıda küçük molekülün kovalent bağlarla birbirlerine bağlanarak oluşturdukları iri moleküllerdir. Polimerlere bazen “yüksek moleküllü bileşikler” ya da “makromoleküller” de denir. Bu polimerlerin molekül kütlelerinin çok büyük olması ile ilgilidir. Polimerlerin molekül kütleleri on ve yüz binlerle hatta bazı hallerde milyonlarla ifade edilebilir (Basan, 2001).

Polimerler, çevremizdeki canlı ve cansız doğada çok yaygın olarak bulunan maddelerdir. Yer kabuğunun büyük bir kısmı polimer şeklinde bulunan silisyum-4-oksit ve alüminyum oksitten ibarettir. Kuvars ve dağ kristali olarak bilinen Ametist silisyum-4-oksitten meydana gelmiş doğal inorganik polimerlerdir. Elmas ve grafit de saf karbondan oluşmuş olan diğer inorganik polimerlere birer örnektir. (Basan, 2001).

Polimerlerin fiziksel halleri, çözelti özellikleri, makromolekülün dönme yeteneği vb. diğer farklı özellikleri aslında yüksek molekül kütlelerinin bir fonksiyonu olarak ortaya çıkmaktadır. Yüksek molekül kütleli uzun zincirlerden oluşan polimerlerin en seyreltik çözeltileri bile küçük moleküllü bileşiklerin çözeltilerinden farklı olarak büyük viskozitelere sahiptirler. Çözücülerde zor çözünmeleri ve küçük molekül kütleli bileşikler için temel saflaştırma yöntemleri olarak kullanılan damıtma ve kristalleştirme yöntemlerinin polimerlerin saflaştırılmasında kullanılmaması da polimerlerin büyük molekül kütlelerine sahip olmalarından kaynaklanmaktadır.

#### **1.2.2. Tarihsel Gelişim**

Çok sayıda doğal ve yapay polimerin farklı özelliklerinin ve onların verdikleri kimyasal tepkimeleri inceleme ihtiyacı, yeni bir bilim dalının doğmasına neden

olmuştur. İlk zamanlar, organik kimyanın bir parçası olarak şekillenen polimer kimyası XX. yüzyılın yirmili otuzlu yıllarında bağımsız bir kimya bilimi olarak ortaya çıkmıştır. Bu zamana kadar var olan denel sonuçların klasik kimya düşüncesine göre yorumlanması bir kargaşaya yol açmıştır. Bu kargaşayı ortadan kaldırmak amacıyla yapılan tartışmalar, kolloid kavramını ortaya çıkarmıştır. Bu kurama dayanarak bilim adamları, çözeltileri büyük viskozitelere sahip olduğu için, polimerleri koloidal tanecikler ile karıştırmışlar ve büyük bir hataya düşmüşlerdir. O zamanlar, aslında polimer olan ancak yanlışlıkla koloidal tanecikler olarak değerlendirilen bu tür maddelerin yapısı hakkında iki farklı fikir çarpışıyordu. K. Mayer ve G. Mark bu maddelerin sert molekül destelerinden meydana gelmiş miseller olduğunu iddia ediyorlardı. G. Staudinger ise bu maddelerin hiç bir moleküler birleşmeye (assosyasyona) girmeyen çok büyük moleküllerden meydana geldiği savını ileri sürüyordu. Ancak bu zincirlerin nasıl sonlandığı konusu, dolayısıyla uç grupların niteliği o an için açıklanamıyordu. Nihayet, 1920'lerde G. Staudinger büyük çabalar sonucu polimerin dev moleküllerden meydana geldiğini bilim dünyasına kabul ettirmiştir. Bazı kusurlarının olmasına rağmen o zaman ileri sürülen bu kuramsal görüşler polimer kimyasının gelişmesinde çok önemli rol oynamışlardır. Flory 1937'de uzun zincir halinde polimerleşme tepkimesinin mekanizmasını açıklamıştır. Böylece, uzun zincirli molekül uçlarının normal doymuş valans yapılarından meydana geldiği de açığa çıkmıştır. Bu çalışmalar sayesinde, makromolekül kuramının gelişmesini uzun süre engelleyen uç grup sorunu da çözülmüştür. Aslında makromolekül kavramının kabul edilmesinde çekilen zorlukların diğer bir kaynağı da uzun zincirli moleküllerin uç gruplarını belirlemede kullanılan kimyasal yöntemlerin başarısız olmasıdır. Daha sonra Price, Joyce ve Bevington tarafından uç grupların varlığı ve doğası daha geliştirilmiş kimyasal yöntemler ile incelenmiştir (Basan, 2001). Polimerlerin çağdaş oluşum kuramının meydana gelmesinde yeni polimer sentez yöntemlerinin geliştirilmesinin de önemli rolü olmuştur. 1930'larda ilk kez S. L. Lebedev Rusya'da sentetik kauçuğu; W. Carothers ise ABD'de poliamidin ilk örneklerini sentezlemişlerdir. N. Semyonev, G. Shultz polimerlerin temel sentez yöntemlerinden biri olan zincir polimerleşmesinin kuramsal yasalarını ortaya çıkarmışlardır. Polimerlerin diğer bir sentez yöntemi olan basamaklı polimerleşme tepkimelerinin incelenmesinde ise W. Carothers'ın, V. V. Korshak'ın ve Marvel'in büyük hizmetleri olmuştur. Staudinger, polimerlerin molekül

kütlelerinin belirlenmesinde çözelti viskozitesi gibi bir fiziksel özelliğin kullanılabilceğini ve sentetik polimerlerin polidispers olduğunu ilk kez göstermiştir. Bundan sonra 1935 yılında, Lansing denel olarak elde edilebilen değişik ortalama molekül kütlelerini birbirinden ayırarak onlara bugünkü anlamını vermiştir. Alman bilim adamı K. Zeigler ve İtalyan bilim adamı J. Natta 1953-1954 yıllarında fiziko-mekanik özellikleri daha yüksek olan uzaysal-düzenli (stereoregular) polimerlerin sentez yöntemlerini geliştirmişlerdir. Fisher, Todd, Watson ve Kreak tarafından proteinlerin ve nükleik asitlerin yapılarının incelenmesi ve onlardan bazılarının sentezlenmesi polimer kimyasına yeni ufuklar açmıştır (Basan, 2001). Bu gelişmeler sayesinde, çok kısa bir süre içinde polimer kimyası çok büyük bir gelişme göstererek XX. yüzyılın en ileri giden ve günlük hayatta en fazla uygulama alanı bulan bir bilim alanına dönüşmüştür.

### **1.2.3. İletken Polimerler**

Polimerler, ilk kullanımlarından bu yana elektriksel yalıtkanlığı iyi maddeler olarak bilinirler ve bu nedenle yalıtım maddeleri olarak kullanılırlardı. Az miktarda elektriksel iletkenliğe sahip polimerlerdeki bu durum, matrikste zayıfça bağlı olan protonlarla açıklanmaktadır. Son yıllarda 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, sensörler gibi elektrokimyasal sistemlerde ve katı fazlar elektrokimyasal cihazların gelişimine yol açmıştır. 1970'li yıllarda, şaşırtıcı bir gelişme olarak, kısmen oksitlenmiş (okside olmuş), yüksek iletkenliğe sahip olan yeni bir polimer türü keşfedilmiştir. Bu yeni materyallerin hazırlanmasında ve karakterize edilmelerinde elektrokimyanın ve elektrokimyacıların önemli bir 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, sensörler, elektrokromik displaylar, mikro sistem teknolojileri, elektronik cihazlar, mikrodalga görüntüleme teknikleri ve korozyonun önlenmesi gibi alanlarda çok geniş bir uygulama potansiyelinin fark edilmiş olmasıdır. Son 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 yapılarda konjuge sistemler arasında delokalize elektronların hareketi ile sağlanır.

Günümüzde polipirol, polianilin, politiyofen, polifuran, poli(N-vinil karbazol) gibi çok sayıda polimerin iletken olduğu bilinmekte; bazılarının toz, süspansiyon, film ve levhalar halinde ticari üretimi yapılmaktadır. Ana bileşeni polipirol olan lifler, polipirol ve polianilin kaplı karbon tozları, polipirol kaplı lifler diğer ticari ürünlere örneklerdir. İletken polimerlerin kullanılabilecekleri diğer alanlar arasında yarı iletken çipler, entegre devreler, hafif pil bileşenleri, antistatik kaplama, antistatik ambalaj ve paketleme malzemelerinin yapımı sayılabilir. Ayrıca, transistör, diod, düz televizyon ekranı ve güneş ışığı paneli türü malzemelerin yapımına da uygundur. Ancak iletken polimerlerin erimez ve çözünmez oluşları, istenilen amaca yönelik şekillendirilmelerini engeller ve kullanım yerlerini sınırlar (Saçak, 2004).

İletken polimerler genellikle üç ayrı kısımda incelenir:

-Homopolimer

-Kopolimer

-Kompozit ve blend

**Homopolimer:** Tek tür monomerden oluşan polimer olup polianilin, politiyofen, polipirol ve polifuran iletken polimerlere örnek olarak gösterilebilir. Elektrokimyasal bir çalışmada, oksalik asit çözeltisinde paslanmaz çelik yüzeyine polianilin kaplamalar, dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilmiştir (Özyılmaz ve ark., 2006b).

**Kopolimer:** İki ayrı monomerden oluşan polimere kopolimer denir. Pawar ve ark. (2007), poli(anilin-co-o-toluidin) kopolimerini elektrokimyasal yolla anilin ve o-



toluidin içeren sodyum tartarat çözeltisinde düşük karbon çeliği yüzeyine sentezlemişlerdir.

**Kompozit ve blend:** İletken polimerler, oldukça yüksek bir iletkenliğe sahip oldukları halde, mekanik ve işlenebilme özellikleri bakımından pek uygun değildir. Bu kusurlarını iyileştirmek veya tümünden yok etmek için, iletken polimerlerle kompozitler hazırlanır. Kompozit hazırlanırken iletken bir polimer filmi diğer bir iletken veya yalıtkan polimer üzerine kaplanır. Ancak bu iki polimer tabakası üst üste değişik şekillerde yerleşebilir. Bunlardan birincisinde yüzeyler arasında herhangi bir kimyasal bağ yoktur. Bu tür yerleşmeye “bilayer” veya “ikili tabaka” denir. İkincisinde polimer tabakaları arasında kimyasal bağlanma olur. Bu türe de “blok kopolimer” denir. Üçüncü halde ise iç tabaka içine dış tabaka difüzlenerak kompozit oluşur. Özellikle 2 ya da daha fazla polimer mekanik olarak süspansiyon edilerek veya bir çözücü içinde karıştırılmasıyla da blendler elde edilir.

#### 1.2.4. Elektronik İletken Polimerler

##### 1.2.4.1. Elektronik İletken Polimerlerin Sentezi ve Yapısı

Polimerler kimyasal veya elektrokimyasal tekniklerden birisi ile sentezlenebilirler. Redoks polimerlerinin büyük çoğunluğu kimyasal yöntemle sentezlenirler. Polimer film elektrotlar hazırlanırken, elektrokimyasal yönden aktif gruplar, polimer yapı zincirinin içinde oluşturulabilirler ya da zincire dışarıdan bağlanırlar ya da polimerizasyon işlemi yapılırken polimer fazının içine yerleştirilebilir veya kaplama işlemi yapıldıktan sonra polimer ağı içerisine yerleştirilebilirler. Bu son uygulama iyon-değişim polimerler için tipik bir yöntemdir. Pek çok değişik sentez yaklaşımı vardır. Aslında sentetik polimer kimyasının hemen hemen tüm olanakları amaca uygun olarak değiştirilip kullanılabilir. Araştırmacıların ilgisini en çok ucuz, basit aromatik benzoid ya da nonbenzoid (anilin ve o-fenildiamin gibi aminler) ve heterosiklik bileşiklerin (pirol, tiyofen, indol, azinler) elektrokimyasal polimerizasyonu çekmiştir. Tepkime 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 sensör, mikroteknolojiye yönelik bir kullanımı amaçlıyorsa elektrokimyasal sentez tercih edilir. Çünkü yükseltgenme için uygulanan potansiyelin kontrol edilebilir olması, sentezin her aşamasının takip edilebilmesini sağlar ve bu durum kaliteli bir film elde etmek için birinci şarttır. Ayrıca elektrokimyasal sentezde, yükseltgenme anot olarak seçilen bölgede gerçekleştiğinden ürün de aynı bölgede birikir ve bu sayede ürünün istenen noktada oluşması sağlanabilmektedir. Çok fazla miktarda polimer üretimine ihtiyaç varsa, kimyasal sentezin kullanımı daha uygundur. Kimyasal sentezle elde edilen polimerler okside durumda yüksek iletkenliğe sahiptir ve sentezin gerçekleştiği çözültiden bazı iyonları içerir. Polimerin oksidasyon basamağı elektrokimyasal olarak kolayca değiştirilebilir. Öte yandan polimerle etkileşen çözültinin ya da temas halindeki gazın bileşiminin değişmesi iletkenliğin değişmesine yol açabilir. Örneğin, çözültinin pH'ının yükselmesi ya da gaz fazında  $\text{NH}_3$  gibi bir elektron verici molekülün bulunması polianilin (PANI) ya da polipirol (PPy) filmlerinin iletkenliğinin değişmesine yol açar. Diğer bazı kimyasal reaksiyonlarla da yapının ve iletkenliğinin değişmesi sağlanabilir (Inzelt ve ark., 2000).

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, elektrotun cinsine ve yüzeyin yapısına bağlı olarak değişir. Radikal oluşumundan sonra istenen 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 oluşur. Çözültideki inaktif iyonlar radikal iyonların stabilizasyonu için önemli rol oynarlar. Potansiyel tarama (dönüşümlü voltametri) genellikle sabit potansiyel uygulamaktan daha etkilidir. Eğer monomer net bir yüke sahipse (protonlanmış anilin molekülü gibi) potansiyel tarama tercih edilir. Polianilin (PANI) asidik ve nötr koşullarda sentezlenebilirken, 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 potansiyelerde meydana gelir. Öte yandan 1-hidroksi-fenazin, metilen mavisi, nötral kırmızı gibi azinler söz konusu olduğunda monomerin tersinir redoks reaksiyonları daha negatif potansiyelerde meydana gelir ve bu redoks aktivitesi polimer yapısının içinde iken muhafaza edilir. Diğer bir deyişle, daha yüksek potansiyelerde gerçekleşen polimerizasyon monomerin redoks davranışını etkilemez. Örneğin metilen mavisinin, biyolojik moleküllerin (hemoglobin) oksidasyonuna karşı katalitik aktivitesi polimer halinde dahi korunur (Inzelt ve ark., 2000).

Elektrokimyasal olarak polimer film gelişiminin kinetiğinin anlaşılması en önemli konu olma özelliği taşır. Yukarıda listelenen faktörlerin tamamı bu olay için de etkilidir, ancak elektrot materyal ve elektrot yüzeyinin özellikleri daha etkili olmaktadır. Örneğin, anilinin platin üzerindeki oksidasyonu otokatalitik bir prosestir. Spesifik etkileşimler, çekirdeklenmenin ve film gelişiminin hangi doğrultularda, hangi boyutlarda (fiziksel gelişiminin) gerçekleşeceğini belirler. Polimerizasyonun genellikle iki ya da 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 olduğu ortaya çıkarılmıştır. İleri aşamada ise polimerin açık yapısına neden olan sürekli bir dallanma ile zincirde tek boyutlu bir gelişim meydana gelir. Metal yüzeyinden polimer/çözelti ara yüzeyine doğru gidildikçe polimer katmanının yoğunluğu azalır, diğer deyişle film kalınlığı arttıkça yoğunluğu düşer. Çünkü dallanmış yapı ile üçüncü boyut gelişirken (kalınlık artarken) gözenekler meydana gelir. Oluşan filmin morfolojisi (sıklığı, şişmesi, kabarması) çözeltilinin bileşimi ile çözeltide bulunan iyonların türü ve çözücü moleküllerinin plastikleştirici etkisi ile doğrudan ilişkilidir. 1 mol anilin polimerizasyonu için yaklaşık 2 mol elektron harcanması gereklidir ve film oluşum hızı anilin konsantrasyonuna göre birinci derecedendir (Inzelt ve ark., 2000).

Elektropolimerizasyonun otokatalitik özelliği bulunduğundan 2-10 çevrim sonrasında döngünün üst pozitif potansiyel sınırını aşağı çekmek suretiyle yükseltgenmiş PANI (pernigranilin form)'nın 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 polipirolün (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 değişiminden 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 (Inzelt ve ark., 2000).

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 kristal 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 kristal yapıya sahip polimer filmi elde edilir (Inzelt ve ark., 2000). Politiyofen ve poliditiyofen filmlerinin polimerizasyonu için de denel koşullar önemlidir. Oksidasyon için yüksek potansiyellerin gerekli olması birçok metal arayüzünün kullanımını önler. Dallanmış tiyofen ve tiyofen oligomerlerin elektrokimyasal oksidasyonu daha düşük potansiyellerde gerçekleştirilmektedir 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 (Ti, Au gibi). Diğer ilginç polimerler, örneğin, poli(tiyonaftalin-indol), poliazulen, poli(o-fenildiamin), poli(5-karboksi-indol) kopolimerleri ya da kompozitleri şeklinde sentezlenebilir (Inzelt ve ark., 2000).

### 1.2.4.2. Elektronik İletken Polimerlerin Kinetik Davranışı ve Termodinamik Gözlemler

Elektronik iletken 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 ya da  $NH_3$ ,  $NO_x$  (x: 1,2 gibi tamsayılar) konsantrasyonu gaz fazındaki değişimi benzer etkiyi yaparak polimerin iletkenliğini değiştirebilir. Bu özellik elektron ileten materyaller arasında sadece polimerlere özgüdür. Polimerlerin oksidasyon basamağı değiştirildiğinde yalnızca iletkenliği değil aynı zamanda renk gibi başka özellikleri de değişir. Rengin yükseltgenme basamağına bağlı değişmesi birçok pratik uygulamada yararlanılabilecek bir özelliktir. Bu değişimin hangi durumda (redoks prosesinin mekanizması, doğasının açıklanması) gerçekleştiği hemen her durumda en önemli konudur (Inzelt ve ark., 2000).

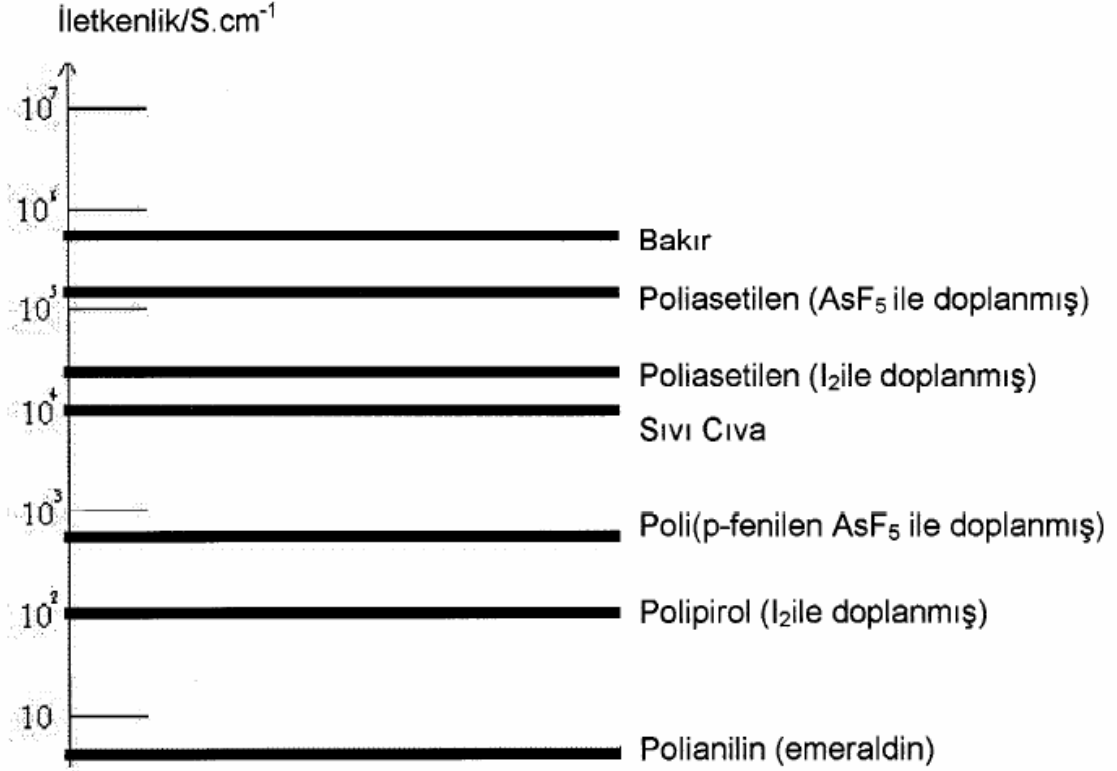
#### 1.2.4.2.1. Karakterizasyon

Yük transfer hızının ve yükleme-boşalma (şarj-deşarj) 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 dönüşümlü voltametri, EQCM (Electrochemical Quartz Crystal Microbalance) teknikleri de kullanılmaktadır.

#### 1.2.4.2.2. Yükleme Prosesinin Doğası

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 adlandırılabilir kadar düşük iletkenliğe sahip olan bir polimerin iletkenliği  $10^{10}$ - $10^{12}$  katına kadar

artırılabilir (Inzelt ve ark., 2000). Bazı durumlarda bir yalıtkan polimerin iletkenliğinin  $1-10^3 \text{ S.cm}^{-1}$  aralığına kadar artırılması mümkündür. Bu aralıkta bir iletkenlik değeri metallerle kıyaslanabilecek değerdedir. Şekil 1.9'da bazı metallerle farklı işlemler uygulanmış polimerlerin iletkenlikleri kıyaslanmıştır.



Şekil 1.9. 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 rezonans (ESR) ölçümleri de polimer film içerisinde eşleşmemiş spinlerin varlığını göstermiştir. Bununla birlikte, bu spinlerin konsantrasyonu iletkenliğin başlamasından önce bir maksimum değere ulaşır, ardından düşer ve en sonunda yok olur (Inzelt ve ark., 2000).

### 1.2.4.3. İletken Polimer Kaplı Elektrotlarda Gerçekleşen Reaksiyonlar: Elektrokataliz

İlk önceleri polimer filmle kaplı elektrotlarda, eğer polimer yalıtkan halinde ise, polimer/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların bu polimerler tarafından inhibe edilecekleri ve bu tip kinetik veriler polimerlerin iletkenliği hakkında bir ipucu olduğu düşünülürdü. Bu düşünceye uygun olarak, polimerin yalıtkanlık potansiyel aralığında bir redoks potansiyeline sahip olan türlerin oksidasyonu genellikle film iletkenliğinin başladığı aralığa koyarken indirgenme reaksiyonu durdurulur. Örneğin,  $Fe^{2+}$  reaksiyonu birkaç polimerde, ara bölgede meydana gelirken, ne negatif (yalıtkan film) ne de yüksek pozitif (aşırı yükseltgenme) potansiyellerde gerçekleşmez. Küçük polar olmayan gaz molekülleri ( $H_2$ ,  $O_2$ ) için yalıtkan bir polimer filmin elektrot yüzeyinde birikmesi daha büyük bir aşırı gerilim meydana getirir. Reaksiyon kinetiği, metal ara yüzeyinin doğasına doğrudan doğruya bağlıdır, dolayısıyla bu aşırı gerilim reaksiyonunun metal/polimer ara yüzeyinde mi yoksa polimerin gözenekli yapısı nedeniyle direkt olarak çıplak yüzeyde mi gerçekleştiği konusunda bir ipucu olarak alınabilir (Inzelt ve ark., 2000).

Polimer filmin elektronik iletkenliğe sahip olduğu potansiyel aralığında, polimer filmin çıplak metale göre bir tepkimeyi katalizlemesine birçok örnek vermek mümkündür. Örneğin, oksijenin indirgenmesi,  $Fe^{2+}$ ,  $I^-$ ,  $Br^-$ , ferrosiyaniür, hidrazin ve hidrokinonun PANI üzerinde yükseltgenmeleri, oksijen ve bromun prolidonpropiyofen (PPP) üzerinde indirgenmeleri. Öte yandan, diğer bazı reaksiyonların hızları, film iletken formda bile olsa azalmaktadır. Buna, ferrosinin politiyofen üzerindeki oksidasyonu örnek olarak verilebilir. Yukarıda sözü edilen polimer iletkenliği ve reaksiyon kinetiği üzerine etkisi arasındaki basit ilişki genel olarak her zaman geçerli değildir.  $I_2$ 'nin politiyofen üzerinde indirgenmesi bu polimerin yalıtkan olduğu potansiyel aralığında gerçekleşir. Oksijenin ve naftokinon-sülfonatın PANI üzerinde indirgenmesi PANI'nın iletken olduğu potansiyel aralığında başlar, ancak daha negatif potansiyellerde devam eder. Bu incelemeler, polimer matrikste bu reaktifler tarafından pozitif yüklü elektronik yapıların meydana geldiği görüşüne yol açmıştır. Bu kinetik verilerin irdelenmesinde çoğunlukla reaksiyonların 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 tamamının film/çözelti ara yüzeyinde olduğuna inanılır. Bu görüşe karşı bir görüş olarak, bir polimer filmin yüklenme prosesinin termodinamik analizinde hem polimerin metal ile yaptığı elektron alışverişi (metal/polimer arayüzeyi) hem de çözelti ile yaptığı iyon alışverişi (polimer çözelti arayüzeyi) dikkate alınır, her iki yüzeyde polarize edilebilir. 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 potansiyelerde ise inorganik yarı iletkenlere benzer bir yapı şeklinde ele alınmaları öngörülmektedir (Inzelt ve ark., 2000).Yapılan deneysel çalışmalar ve bilgiler bu hipotezlerin doğruluğuna kesinlik getirmiş değildir ve özellikle yükleme prosesi için yeterli bir açıklama hala mevcut değildir. Bazı durumlarda reaktiflerin film/çözelti ara yüzeyinden geçerek polimer fazında ve hatta metal/polimer ara yüzeyinde tepkimeye girdiği bilindiğinden reaksiyon bölgesinin saptanabilmesi için daha çok sayıda çalışma yapılması gereklidir. Bunun yanında, 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 katalitik merkezler ile modifiye edilen iletken polimerlerdir. Bu merkezler polimer matrikse birkaç teknikle dâhil edilebilirler:

1. Elektrosentezden önce çözeltiye bir tuzu halinde eklenebilir. Bu elektrostatik ekleme her zaman için yeterli bir kararlılıkta değildir ve bu merkezler daha sonra özellikle, indirgenmeleri boyunca polimer filminden ayrılabilirler.
2. Film içerisinde ya da üzerinde kimyasal ya da elektrokimyasal olarak, sentezden sonra oluşturulabilirler.
3. Sentezden önce monomere kimyasal olarak bağlanabilirler.
4. Doğrudan konjuge zincire katılabilirler.

İletken polimerlerde bulunan katalitik merkezler, oksijen ve karbondioksitin indirgenmesi, hidrojenin yükseltgenmesi, organik maddelerin elektrohidrojenasyonu ve çeşitli organik moleküllerin yükseltgenmesi gibi birçok tepkimeyi katalizleyebilir.



#### 1.2.4.4. İletken Polimerlerin Uygulamaları

##### 1.2.4.4.1. Membran ve İyon Değiştirici Olarak Kullanımları

İletken polimerler gözenekli yapıda olduklarından membran olarak düşünülebilirler. Gaz veya sıvıların ayrılmasında kullanılabilirler. Kimyasal olarak hazırlanan PANI filmleri gazlar için membran görevi görürler. Genel olarak daha büyük gaz molekülleri polimer film boyunca daha az geçerler. Öte yandan su ve organikler için geçirgenliğin oksidasyon basamağı ile değiştiği bilinmektedir (Inzelt ve ark., 2000).

##### 1.2.4.4.2. Enerji Teknolojisinde Materyal Olarak Kullanımları

İletken polimerlerin yükseltgenmiş ve indirgenmiş hali arasındaki oksidasyon basamaklarına kolaylıkla getirilebilmesi ve bu işlemin tersinir olması şarj edilebilir bataryalarla ilgili tartışmaların artmasına neden olmuştur. İletken polimerlerin kullanıldığı ilk prototipler, Li/polipirool (Varta-BASF) ya da Li/polianilin şeklinde idi. Asıl gelişme ise lityum bataryalar için yeni bir katot materyali üzerine odaklanmıştır. Sübstütiye politiyofenler ve poli[1,2-di(2-tienil)etilen] bu konuda iyi sonuçlar vermişlerdir. Bu alanda hala aşılamamış olan sorunlar, tekrar doldurulabilirlik sayısının inorganik sistemlere göre daha düşük olması ve deşarj hızının yüksek olmasıdır. Bir diğer uygulama alanı ise yüksek deşarj hızlarına olanak sağlayan, mükemmel iyonik iletkenliklerinden yararlanılmasıdır. Süper kapasitörlerde elektrot materyali olarak kullanılmaları buna iyi bir örnektir. Süper kapasitörde yüksek şarj/deşarj hızı ve yüksek kapasitans değerine sahip olması istenir. Klasik karbon materyali kullanımı ile karşılaştırıldığında iletken polimerler umut verici özellikler göstermiştir. Dahası, doğal iletken polimerler (ICP) günümüzde, kapasitörlerde elektrot materyali olarak kullanılmaktadır. 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. Politiyofenlerin fotovoltaik hücrelerde oldukça iyi sayılabilecek bir verimle çalıştıkları bilinmektedir (Inzelt ve ark., 2000).

#### 1.2.4.4.3. İletken Polimerlerin Materyal Olarak Kullanılmaları

İlk bakışta, özü itibariyle doğal iletken polimerlerin (ICP) en ilginç özelliği, metaller kadar iyi iletkenliğe sahip olmaları ve korozyona karşı güçlü bir kararlılığa sahip olmalarıdır. Bu özellik kuru hali için önemlidir. İkinci özellik ise ICP'nin sıvı fazdan hatta kompleks topografılardan bile sentezlenebilmeleridir.

#### 1.2.4.4.4. İnce Tabaka Oluşturma ve İletken Materyallerin Mikro Yapılandırılmaları

İnce film teknolojilerinde, ICP iletken tabaka olarak kullanılabilirler. Geniş teknik öneme sahip bir alan olan antistatik koruma ve elektromanyetik girişimi perdeleme etkisi ile önleme amacıyla kullanılırlar. PANI, PPy ve politiyofen (PT) 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. Poli (3,4-etilendioksitiyofen) (PEDT), fotoğraf filmleri için koruyucu bir tabaka olarak kullanılır. ICP, mikroelektronikte, sub-mikron düzeyde ve yüksek çözünürlükte direkt yazı yazma metodu olan elektron demeti litografi tekniği için yük dağıtıcı olarak kullanılmaktadırlar. IBM tarafından PANI'nin bu amaçla kullanıldığı bilinmektedir.

#### 1.2.4.4.5. Elektroluminisans ve Elektrokromik Cihazlar

Günümüzde, elektrokromik cihazlar büyük oranda dışarıdan yapılan bir etkiye cevap verme süresi yeteri kadar hızlı (100 ms) ve şarj/deşarj çevrimi  $10^5$  kez ve daha üzeri olanlar ICP'lerle yapılmaktadır. Akıllı pencereler, ITO/PEDT-PSS/ITO sandviç yapısının camlar arasına doldurulması ile geliştirilmiştir. Organik elektroluminisans cihazlar (LED) muhtemelen yakın gelecekte sıvı kristal ekranların ve katodik tüplerin yerini alacaktır. İnce bir ITO, elektrot camın üzerinde ya da şeffaf bir polimerik yapı üzerinde anot görevi görürken, Al, Ca veya Mg gibi metaller katot olarak kullanılırlar. Bir elektrik alanı uygulandıktan sonra polimer içerisinde  $e^-/h^+$  (elektron/holes) meydana gelir ve bu oluşumlar foton emisyonuna neden olur (Inzelt ve ark., 2000).

#### 1.2.4.4.6. Sensörler

İletken polimerler, sensör teknolojilerinde seçiciliği artırmak için elektrot modifikasyonu, girişimleri azaltmak ve sensör molekülleri için destek matriks olarak kullanılmaktadırlar. Tüm elektrokimyasal dönüşüm ilkeleri iletken polimerler ile modifiye edilmiş elektrotlar için geçerlidir. İletken polimerler yerine göre aktif (örneğin; bir katalitik tabaka, bir indirgenme/yükseltgenme yardımcısı, bir bağlayıcı veya kimyasal olarak modüle edilmiş resistör) yerine göre ise pasif (örneğin, matriks olarak) olabilirler. Birçok farklı madde için iletken polimerli sensörler vardır. Örneğin; glikoz, üre, hemoglobin, xanthin ya da nem ve gaz olarak SO<sub>2</sub> ve NO<sub>2</sub> vs. (Inzelt ve ark., 2000).

#### 1.2.4.4.7. Yapay Kaslar

İletken polimerler oksidasyon (doping) sırasında şişme özelliği gösterirler. Karşı iyonların polimerin yapısına katılması ile polimerin iskeletinde yapısal değişiklikler meydana gelebilir ve hacmi % 30'lara kadar artabilir. Bu elektromekaniksel özellikler polimer esaslı yapay kasların üretilmesine olanak sağlar. PPy esaslı bir yapay kas üretilmiştir (Inzelt ve ark., 2000).

#### 1.2.4.4.8. Korozyondan Korunmaya Yönelik Kullanımları

İletken polimerler korozyon önleyici tabaka olarak 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 yapılmıştır. İletken materyal uygulaması doğrudan aktif materyalin yüzeyinde elektrosentez şeklinde ya da bu polimerlerin çözeltilerinden çözücüyü uçurmak suretiyle yapılmaktadır. Korozyondan korunma mekanizması ve etkinliği henüz yeterince açık değildir. Demirin yüzeyinde anodik bir koruma sağladığı düşünülmektedir. Gerçekleşen redoks prosesleri sırasında daha kalın demir oksit tabakaların oluştuğu ve çözünmeye ve indirgenmeye karşı kararlı

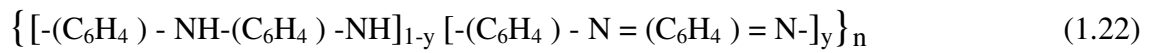
hale geldiği ve aynı zamanda bir bariyer etkisi ile aktif yüzey alanını küçülterek bir inhibisyon sağladığı da düşünülmektedir (Inzelt ve ark., 2000).

### 1.2.5. Polianilin

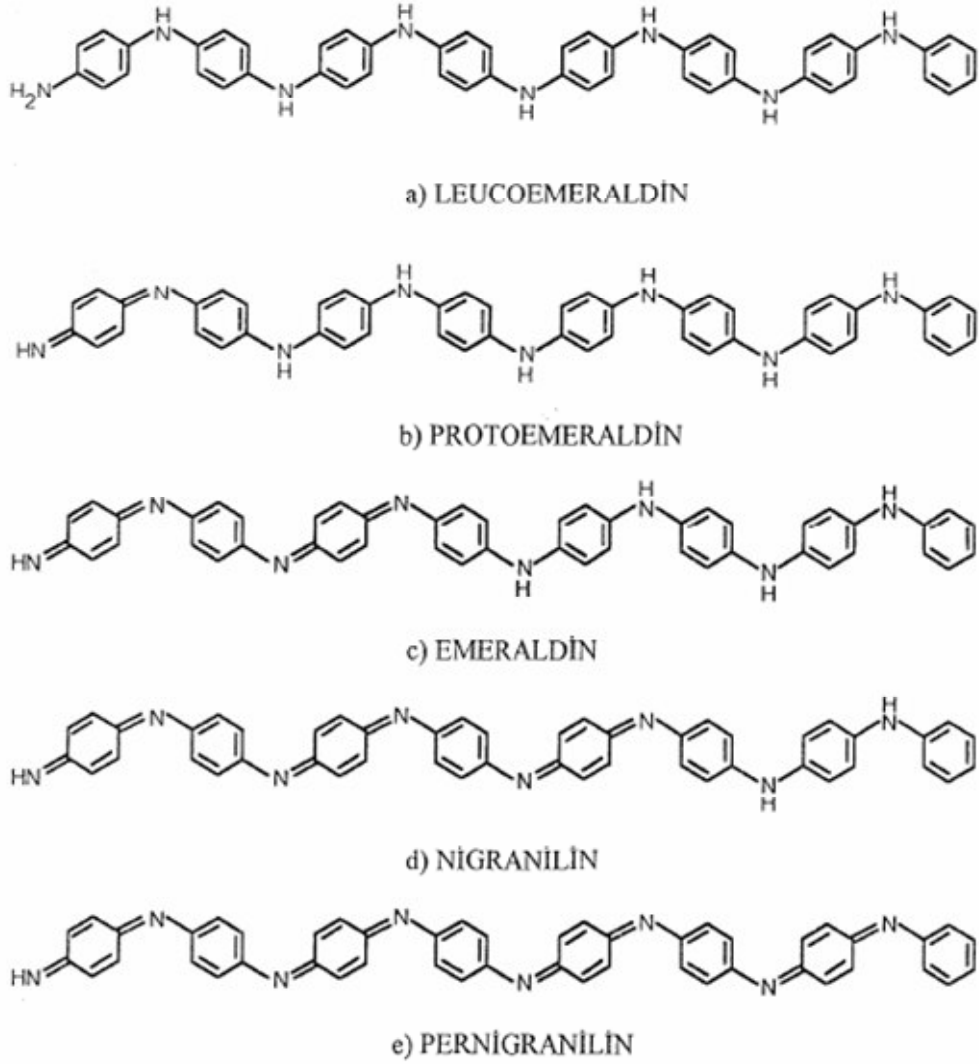
#### 1.2.5.1. Polianilinin Tarihçesi

Syed ve Dinesan (1991)'in bildirdiğine göre, polianilin ilk olarak 1835 yılında, anilinin yükseltgenmesiyle elde edilen, her ürün için kullanılan bir terim olan “anilin siyahı” olarak bilinirdi. Daha sonra Fritzsche (1840), bu aromatik aminin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürünlerin deneme niteliğinde olan analizini yapmıştır. Bundan sonra Letheby (1862), sulu seyreltik asit çözeltisinde bir platin elektrot üzerinde anilinin anodik yükseltgenmesi sonucu koyu kahverengi bir çökelek olan son ürünü elde ettiğini açıklamıştır. Sonraki araştırmacılar (Rossentiehl, 1875; Goppelsroeder, 1876), benzer şekilde gözlemler yaparak, anilinin sulu hidroklorik asit çözeltisinde yükseltgenmesi sırasında da elde edildiği sonucunu doğruladılar. Bucherer (1907), günümüz anlayışına aykırı ve çok kompleks olan fenazin tipi bir yapı önermiştir. Green ve ark. (1913), anilinin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürün için, p-pozisyonunda kinon-imin modelinin, doğrusal oktamerik bir yapı olduğunu ileri sürmüştür (Syed ve Dinesan, 1991). İleri sürülen oktamerik yapıdaki baz, yükseltgenmenin dört açık halini gösteren leucoemeraldin yapısıdır. Ara yükseltgen haller, protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir (Şekil 1.10).

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



Bu genel formülde,  $y = 0$  için leucoemeraldin,  $y = 0,25$  için protoemeraldin,  $y = 0,5$  için emeraldin,  $y = 0,75$  için nigranilin ve  $y = 1$  için pernigranilin yapıları oluşmaktadır. N ise polimerleşme derecesini göstermektedir.



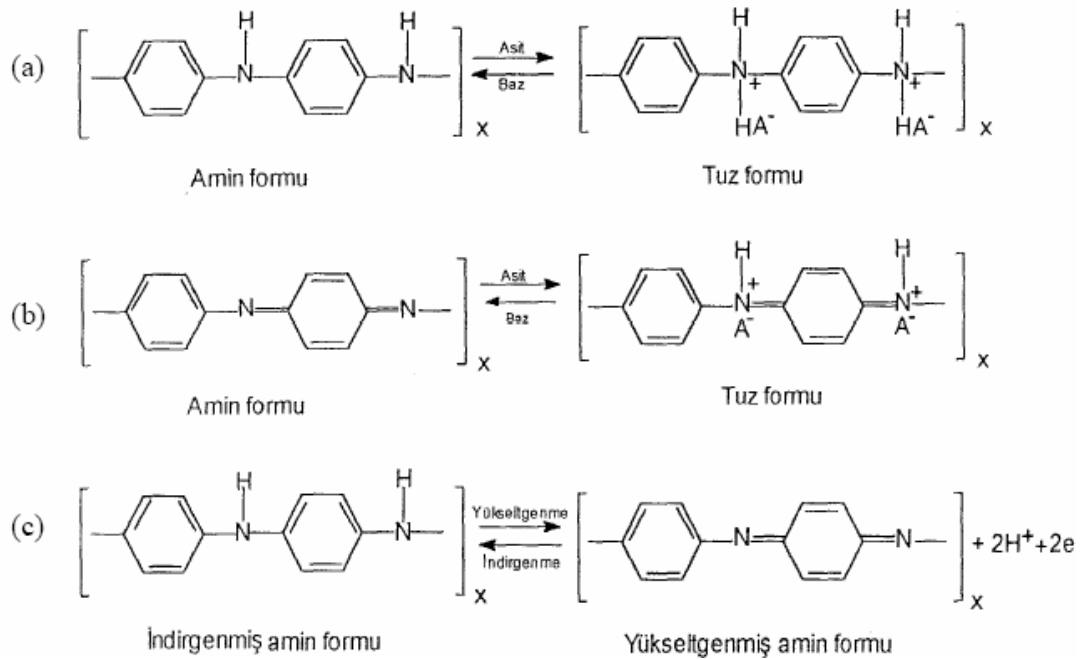
Şekil 1.10. Leucomeraldinin dört yükseltgen hali (Green ve ark., 1913)

Syed ve Dinesan (1991)'in bildirdiğine göre, Yausui (1935), bir karbon elektrot üzerinde anilinin anodik yükseltgenmesi için bir reaksiyon düzeneği önermiştir. Khumutov ve Gorbachew (1950), kısa bir süre sonra bu yüzyılın ortalarına doğru Letheby (1862)'in yeşil çökeleği hakkındaki önceki gözlemlerini kanıtlayarak, Yausui (1935)'nin sonuçlarını yeniden gözden geçirmişlerdir (Syed ve Dinesan, 1991). Ek olarak, akım-zaman eğrileri temelinde, elektrot reaksiyonu için iki farklı mekanizma ileri sürdüler. Anilinin yükseltgenme kondensasyonu üzerindeki araştırmanın ilk yollarının takibinin anlaşılır olması, genellikle ilgi duyulan polianilinin yapısının ve anilin polimerizasyonunun çok iyi anlaşılmasına yardımcı olmuştur.

### 1.2.5.2. Polianilin Yapısı ve Adlandırılması

Polianilin yeniden gündeme geldiği için, yapısı hakkında epey karışıklık olmuştur. O zamandan bu yana yapılan çalışmalar, çok eski görüşlere dayandırılan adlandırmanın bir modifikasyonu olmakla beraber, polianilin için önerilen bir yapının formüle edilmesi ile sonuçlanmıştır. Syed ve Dinesan (1991)'in bildirdiğine göre, Green ve Woodhead (1910), polianilin için çeşitli anlamsız adlar vermişlerdir. Fakat onlar, o zamanlar polimerin yapısını bilmiyor, oktamerin bir molekül olduğunu sanıyorlardı. Daha sonraki yıllarda polianilin yapısı aydınlatılmaya başlanınca, literatürde başka adlar önerildi.

PANI, deneysel koşullara bağlı olarak istenilen molekül aralığında sentezlenebilir. PANI, başlıca iki birim içerir. Birincisi; benzenoid halka içeren tamamen indirgenmiş tekrarlanan birimlerden oluşan yapı (Şekil 1.10a) ve ikincisi; bir benzenoid halka ve bir kinonoid halka içeren tamamen yükseltgenmiş tekrarlanan birimlerden oluşan yapı (Şekil 1.10e). Şekilden de görüldüğü gibi PANI tamamen indirgenmiş, yarı indirgenmiş ya da tamamen yükseltgenmiş hali farklı şekilde adlandırılmaktadır. Bunlar sırasıyla leucoemeraldin, protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir. Eski adlandırma hala kullanımdadır; fakat tek fark, şimdi, önceki adlandırmanın önüne "poli" önekinin konmasıdır. Örneğin, eski terim emeraldin yerine şimdi poli-emeraldin kullanılmaktadır. Green ve ark. (1910), PANI için önerilen yapının önceden gördüğümüz sekizli yapı ile uyum içinde olduğunu açıklamışlardır (Syed ve Dinesan, 1991). PANI'da, polimer çözeltisinin pH'sına bağlı olarak bir birimde ardışık azot atomlarından biri ya da ikisi protonlanabilir. Huang ve ark. (1986), baz formunu, amin; protonlanmış formu ise tuz formu olarak adlandırmıştır (Şekil 1.11a ve 1.11b). Şekil 1.11'de görüldüğü gibi, amin ve tuz formu, hem indirgenmiş hem de yükseltgenmiş halde bulunabilir. Şekilde görüldüğü gibi, bu dönüşüm sırasında hem elektron hem de proton aktarımı vardır (Şekil 1.11c).



Şekil 1.11. Polianilinin kimyasal yapıları (Green ve ark., 1913)

### 1.2.5.3. Polianilinin Sentezi

PANI, başlıca iki yöntemle sentezlenir:

1. Kimyasal yükseltgenlerle anilinin doğrudan yükseltgenmesi
2. İnert bir elektrot üzerinde anilinin anodik olarak yükseltgenmesi

#### 1.2.5.3.1. Kimyasal Sentez

Polianilin, amonyum persülfat gibi bir yükseltgen ile sulu asit içeren (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, HClO<sub>4</sub>) çözeltilerde anilinin yükseltgenmesi ile kimyasal olarak elde edilebilir. Anilinin kimyasal olarak polimerleşmesinde orto ve meta süstitüe anilin türevlerinin oluşmadığı, para- pozisyonundan radikal birleşmesi ile polimerin oluştuğu belirlenmiştir. Kimyasal sentez kolay olmasına karşılık yükseltgenin aşırısı ve çözeltinin iyonik şiddetinin yüksekliğinin polianilini doğrudan etkilemesi önemli bir sorundur. Polianilin sentezini etkileyen diğer önemli parametreler, çözeltinin pH'sı, tepkime süresi ve sıcaklıktır. Kimyasal sentezde arzu edilen sonuçları elde etmek için iyonik şiddeti düşük, ayırma problemi ortaya çıkarmayan ve korozif olmayan bir ortam gereklidir. Bütün bu özelliklerin hepsini tam olarak taşıyan bir ortam mevcut değildir.

Sülfürük asitli ortamda polianilin tozlarının kurutulması sırasında tanecikler üzerinde ince bir asit filmi kalmaktadır. Sülfürük asitli ortamda karşılaşılan başka bir sorun, polianilin önemli bir teknolojik uygulaması olan doldurulabilir pillerde ortaya çıkmaktadır. Hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak sülfürük asitli ortamda elde edilen polianilin, özellikle propilen karbonat,  $\text{LiClO}_4$  ortamı gibi susuz çözücülerde pil malzemesi olarak kullanılırsa, polimer üzerinde kalan  $\text{SO}_4^{2-}$  iyonu nedeniyle  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  çökerek pilin kullanılmasını güçleştirmektedir. Hidroklorik asit, oldukça koroziftir. Korozif ve zehirli bir ortam olan  $\text{NH}_4\text{F}/\text{HF}$  ötektik karışımında ise polianilin filminin oldukça iyi bir verimle elde edildiği ileri sürülmüştür. Polianilin kimyasal sentezinde yükseltgen olarak amonyum persülfat, potasyum dikromat, seryum (IV) sülfat, sodyum vanadat, potasyum ferrisiyanür, potasyum iyodat ve hidrojen peroksit kullanılmaktadır. Kimyasal sentezde en çok kullanılan amonyum persülfatın derişiminin, elde edilen polimerin iletkenliğini büyük ölçüde etkilediği ve en uygun anilin/amonyum persülfat mol oranının 1,15 olduğu bulunmuştur. Bu oran 1,15'den büyük olduğunda polimerin iletkenliğinin ve veriminin düşük olması söz konusudur. Seryum (IV) sülfat, potasyum dikromat, sodyum vanadat, potasyum ferrisiyanür gibi yükseltgenler kullanılarak elde edilen polimerik ürünün yapısına metalin girdiği elementel analiz verileriyle gösterilmiştir. Hidrojen peroksit ve potasyum iyodat gibi yükseltgenler kullanıldığında oldukça iyi kalitede örneklerin elde edildiği ve özellikle koloidal polianilin örnekleri hazırlamak için potasyum iyodatın iyi bir yükseltgen olduğu belirtilmiştir.

#### 1.2.5.3.2. Elektrokimyasal Sentez

Elektrokimyasal polimerizasyon (EKP) işleminde iki ilginç nokta mevcuttur. Birincisi; EKP tepkimeleri, sonlanma ve başlama adımlarını iyi kontrol edebilen yeni bir polimerleşme yöntemi sağlar. İkincisi; EKP, teknolojik bir potansiyele sahiptir. Bunun yanı sıra, elektrokimyasal stokiometri ile uyuşan iletken polimerlerin EKP tepkimelerinde önemli bir özellik bulunmuştur. Bunun nedeni, kimyasal tepkimelerde olası kirliliklerle ilgili olarak elektrokimyasal tepkimelerin çok daha temiz olmasıdır. Bunun ötesinde, elektronlar dışında elektrokimyasal polimerizasyonda hiçbir kirlilik yoktur. Anilin EKP'sinde genellikle kullanılan elektrokimyasal yöntemler;



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

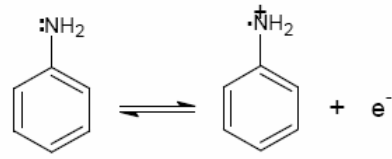
Sabit akım, esas olarak, monomeri içeren bir elektrolit çözeltisine monte edilmiş daldırılmalı iki elektrottan oluşur. Bir platin yapraklı elektrot yüzeyinde bir polianilin filmi çökebilmesi için,  $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$ 'lik bir akım yoğunluğunun geçmesi gerekir. Sabit potansiyel ile anilinin polimerizasyonunda, elektroda çok az yapışan bir toz elde edilir (Diaz ve Logan, 1980). Öte yandan, Genies ve ark. (1985), belirli potansiyeller arasına yerleştirilen anilinin elektroyükseltgenmesi sonucu, elektroda sıkıca yapışan düz bir polimerik film elde edildiğini açıklamışlardır. Bu ince film, indirgen ve yükseltgen haller arasında iletkenliği sağlar. Elektriksel iletkenliği olan ve elektrota üzerinden kolaylıkla sıyrılabilen daha kalın filmler 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;  $\text{F}^-$  (Genies ve ark., 1985),  $\text{Cl}^-$  (Huang ve ark., 1986),  $\text{ClO}_4^-$  (Kitani ve ark., 1984),  $\text{SO}_4^{2-}$  (Mermilliod, 1987) ve  $\text{BF}_4^-$  (Macdiarmid ve ark., 1985a)'dır.

Anilinin anodik yükseltgenmesi, genellikle inert bir elektrot üzerinde gerçekleşir. En alışılmış anot maddesi olarak platin ya da iletken cam yanında; Fe, Cu ve Au (Paul ve ark., 1985) gibi çeşitli metaller de kullanılmaktadır. Grafit, camsı karbon, paslanmaz çelik ve n- tipi silikon da kullanılmıştır (Noufi ve ark., 1982). Al ve Ag gibi metaller, anilin monomerinden çok daha kolay yükseltgendikleri için bunların kullanılması tercih edilmez. Yakın geçmişe kadar, polianilin  $\text{CH}_3\text{CN}$  gibi aprotik olan bir çözücünden çöktürülebileceği ve elektroaktif polianilinin yalnız sulu asidik çözeltilerden elde edilebileceğine inanılırdı. Bununla beraber, elektroaktif polianilinin, lityum perklorat (  $\text{LiClO}_4$  ) elektroliti ve bir organik asit olan trifloroasetik asiti (  $\text{CF}_3\text{COOH}$  ) içeren ve aprotik çözücü olan propilen karbonat çözeltisinden de sentezlenebileceği gösterildi (Osaka ve Naoi, 1988). Anilinin EKP'sinin, bir radikal katyon ara ürünü olan bimoleküler tepkime olduğu açıklandı. Syed ve Dinesan (1991)'ın bildirdiğine göre Mohilner ve ark. (1962), tepkimede,  $n = 2$  için  $\alpha$ n, 1,2-1,3'e eşit olduğu durumda tepkime entalpisinin,  $\Delta H = 121 \text{ kJ/mol}$  olduğunu açıklamıştır. Burada  $\alpha$ , taşıma katsayısı ve n, elektrokimyasal polimerizasyon sırasında tüketilen elektronların sayısıdır. n için literatürde rapor edilen değerler, 2,60-2,70 (Genies ve ark.

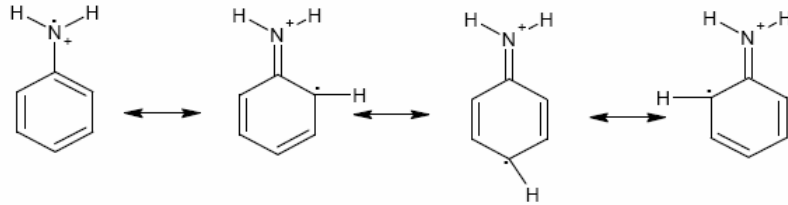
1985); 2,16 (Diaz ve Logan, 1980) ve 2,25-2,29 (Kitani ve ark., 1984)'dur. Özet olarak; polianilin sentezinde elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal yöntemlere göre daha belirgin avantajları vardır. Bunların en önemlisi, yöntemin güvenilirliğidir. Ayrıca, sonuçlar göstermiştir ki; stokiyometrik elektropolimerizasyon tepkimesi, elektroaktif özelliklere sahip ve iyi bir elektrot davranışı gösteren organik polimer filmlerinin hazırlanmasında genel bir yöntemdir. Bu özelliği sadece polianilin polimeri sağlar.

#### 1.2.5.4. Polianilin Oluşum Mekanizması

Polianilin sentezinde kullanılan birçok yöntem, farklı özellik ve yapıda ürünler vermektedir. Genellikle polimerizasyon işleminde monomerin bir radikal katyonu, bir diğer radikal katyon ile iki proton ayrılması sonucu bir dimer oluşturmaktadır. Monomerin yükseltgenmesi için gerekli olan potansiyelde, ortamda bulunan dimer ya da oligomerler de yükseltgenir ve bunlar anilin zinciri oluşturmak üzere daha sonra monomerin radikal katyonu ile reaksiyona girerler. Genies ve ark. (1985) ve Syed ve Dinesan (1991)'in bildirdiğine göre Mohilner ve ark. (1962); Bretienbach ve Heckner (1971); Hand ve Nelson (1974), anilin elektropolimerizasyonu için mekanizma önermişlerdir. Önerilen mekanizmalardaki ortak nokta, anilin yükseltgenmesinin ilk adım olduğu, yani radikal katyon oluşumudur. Bu radikal Şekil 1.12'de görüldüğü gibi, üç farklı rezonans formu verir. Bretienbach ve Heckner (1971), tarafından asidik ve bazik ortamda anilin anodik yükseltgenmesi için iki mekanizma rapor edilmiştir (Syed ve Dinesan, 1991). Mohilner ve ark. (1962), asidik ortamda önerilen mekanizmanın, başlangıçtaki yük transfer adımı için kinetik parametrelerin ölçülmesine ve anot üzerinde oluşan çökeğin infrared çalışmalarındaki özellikleriyle direkt olarak karşılaştırılmasına dayandığını açıklamışlardır (Syed ve Dinesan, 1991). Elde ettikleri deneysel bulgular ışığında, anilin elektrokimyasal yükseltgenmesinde p-aminodifenilaminin bir ara ürün olarak oluştuğunu söylemişlerdir. Onlar, p-aminodifenilaminin elektrokimyasal yükseltgenmesinin anilinden daha kolay olduğunu göstermişlerdir. Genelde polianilin oluşumu için uzlaşmaya varılan mekanizma Şekil 1.13'de verilmektedir.

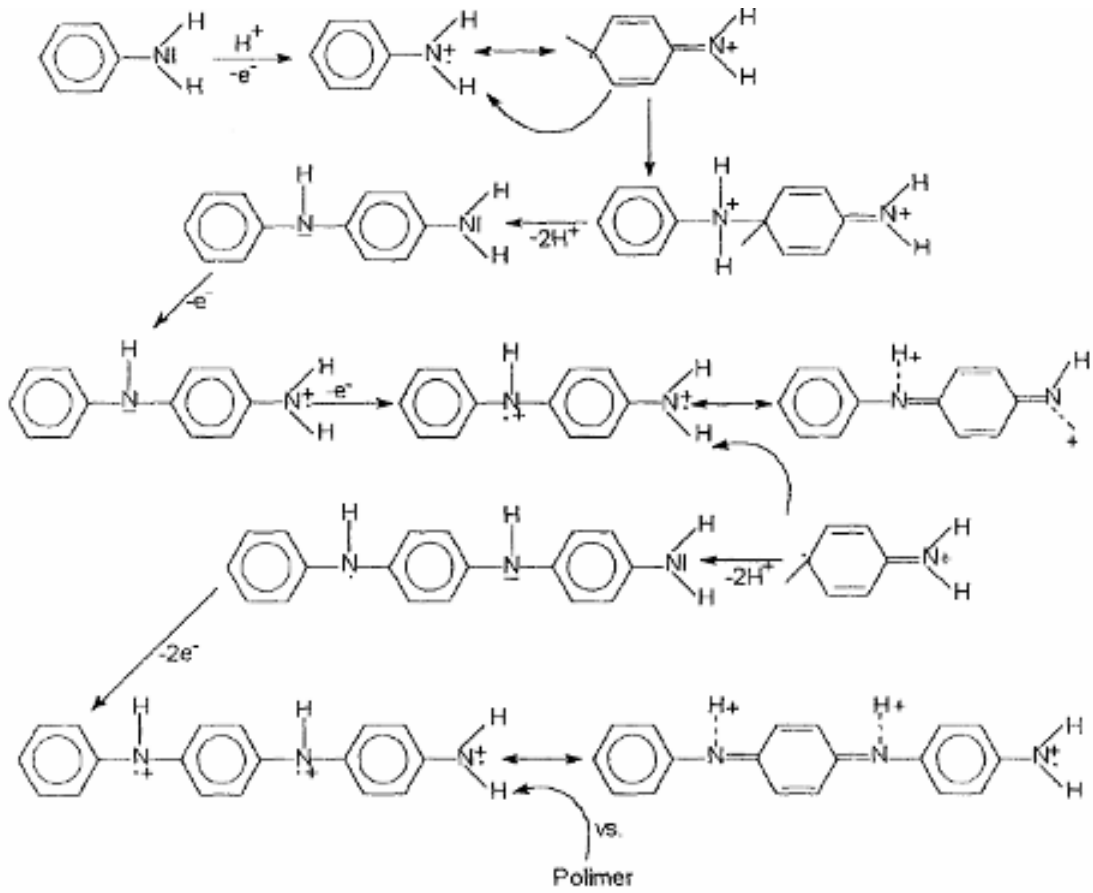


Anilin radikal kationunun oluşumu



Anilin radikal kationunun rezonans formları

Şekil 1.12. Anilin radikal kationunun oluşumu. Anilin radikal kationunun rezonans formları (Mohilner ve ark., 1962)



Şekil 1.13. İletken polianilininin oluşum mekanizması (Genies ve ark., 1985)

### **1.2.5.5. Polianilin Kullanım Alanları**

#### **1.2.5.5.1. Şarj Olabilen Pillerde**

Son yıllarda, polianilin-metal pilleri konusunda yoğun çalışmalar yapılmıştır. Bunun nedeni, diğer iletken polimerlerle karşılaştırıldığında polianilin kimyasal ve elektrokimyasal yolla kolay hazırlanması, neme ve havanın yükseltmesine karşı dayanıklı (dirençli) olmasıdır. Polianilin pillerinin diğer bir özelliği, sulu (Mengoli ve ark., 1987; Macdiarmid ve ark., 1985b) ve kuru (Genies ve ark., 1985; Genies ve ark., 1987; Taguchi ve Tanaka, 1987) pillere göre daha uzun ömürlü olmasıdır.

#### **1.2.5.5.2. Elektrokromik Cihazlarda**

Polianilin filmlerin optik karakteristikleri, iletkenliğin değişimi ile beraber değişir (Kobayashi ve ark., 1984; Akhtar ve ark., 1988; Habib, 1988; Gottesfeld ve Redondo, 1987). Polianilin filmlerin, indirgen halde optik geçirgenliği fazla olup iletkenliği düşük olduğu halde; yükseltgen halde renkli ve oldukça iletkenir. Kobayashi ve ark. (1984), ilk kez polianilin filmlerin elektrokromik reaksiyon mekanizmalarını ve bunların sıvı elektrolitlerle birlikte pratik olarak elektrokromik display cihazlara uygulanmasını rapor etmişlerdir.

#### **1.2.5.5.3. Fotoelektrokimyasal Hücrelerde**

Syed ve Dinesan (1991)'in bildirdiğine göre Candra ve Pandey (1982), güneş enerjisinin, kimyasal veya 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 sahip olan yarı iletkenler sınırlı bir kullanım alanına sahiptir. Şimdiye kadar polianilin filmlerin fotoelektrokimyasal hücrelerde iki ayrı uygulaması incelenmiştir (Noufi ve ark., 1982). Bu uygulamalardan ilki, anorganik yarı iletkenlerin fotokorozyonuna karşı korunması, ikincisi ise; polianilin filmlerinin birleşme noktalarında ışığa cevap vermesidir (Kaneko ve Nakamura, 1985).

#### 1.2.5.5.4. Elektronik Cihazlarda

Elektrokimyasal potansiyeldeki bir değişim ile polianilin elektronik iletkenliğinde büyük bir değişikliğin olması, 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,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  ve  $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$  gibi redoks maddeleri, polianiline dayalı bir transistörün açılıp kapatılmasında kullanılabilir (Paul ve ark., 1985).

#### 1.2.5.5.5. Katalizör Olarak

Polianilin ve modifiye edilmiş polianilin, üstün katalitik aktivite göstermektedir. Formik asitin yükseltgenmesinde, platinlenmiş platin elektrodu ile polianilin kaplanmış elektrot kullanıldığında (Gholamian ve ark., 1987), ikincisinin düşük potansiyelde formik asidi daha hızlı yükselttiği bulunmuştur. Bu davranış, modifiye polianilin 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, metanolün yükseltgenmesinde ve hidrojen elde edilmesinde katalitik aktivite göstermiştir.

#### 1.2.5.5.6. İndikatör Olarak

Değişik pH aralıklarında ister elektrotlar üzerindeki ister polianilin çözeltilerindeki polianilin filmlerin renk değiştirmesi (Jiang ve Dong, 1989a; Jiang ve Dong, 1989b), polianilin 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 elektrotu geliştirmişlerdir. 0,05-0,50 M NaOH'in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl,  $\text{HClO}_4$  veya  $\text{HNO}_3$  ile titrasyonunda çözünür polianilin

indikatör olarak kullanılabileceğini göstermişlerdir (Syed ve Dinesan, 1990). Redoks indikatörü olarak polianilin kullanımını da araştırılmaktadır.

#### 1.2.5.5.7. İyon Değişim Kromatografisinde

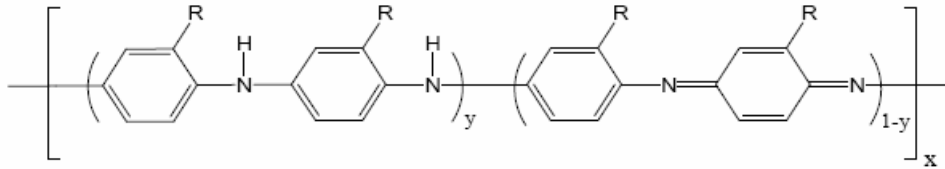
Polipirol ve politiyofen gibi diğer iletken polimerlerden farklı olan polianilin biricik özelliği, polimerdeki anyonları bir asit çözeltisi ile dengelenmeye zorlamasıdır. Bu özellik, polimerin anyon iyon değiştirici olarak kullanılmasına neden olmaktadır. Syed ve Dinesan (1990), halojen iyonları karışımının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

#### 1.2.5.6. Polianilin Türevlerinin Yapısı

PANI iskeletinde, halkaya ya da N atomuna bir yan grubun ( $R = -CH_3, -OCH_3, -C_2H_5, -OC_2H_5$  ve  $-SCH_3$  gibi elektron veren ya da  $Cl^-, Br^-, I^-, NO_2, -COCH_3$  ve  $-SO_3H$  gibi elektron alan gruplar) bağlanması, PANI'nın kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerini değiştirir. Polianilinler halka-yan gruplu ve N-yan gruplu olmak üzere iki farklı türev oluştururlar.

##### 1.2.5.6.1. Halka-Yan Gruplu Polianilinler

Halka-yan gruplu polianilinlerin genel formülü Şekil 1.14'te verilmiştir.



Şekil 1.14. Halka-yan gruplu polianilinler

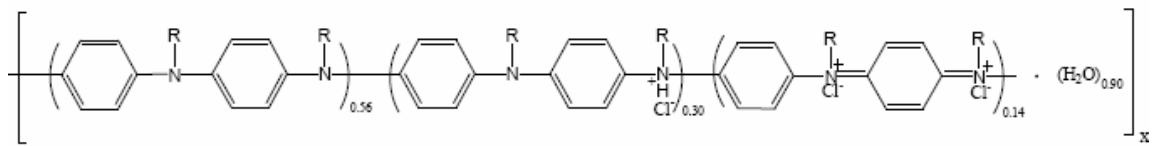
Polianilin ve türevlerinin (R-PANI) aynı kimyasal ya da elektrokimyasal yolla elde edilebilecekleri Macdiarmid ve Epstein (1989) tarafından bildirilmiştir. Macdiarmid ve Epstein (1989)'e göre, sentez sırasında PANI ve R-PANI'ların tuz yapıları kısmen elde edilebilir. Polimerin tuz yapısı istenirse uygun bir bazla ( $NH_3, NaOH$  gibi) muamele edilerek, baz yapısına dönüştürülebilir (Şekil 1.11). Bir asitle de

yeniden protonlanabilir. Macdiarmid ve Epstein (1989) tarafından protonlanmış PANI'nın tuz yapısının yeşil, baz yapısının ise ışık geçirgenliğinden dolayı mavi olduğu ve R-PANI'ların renklerinin ise PANI'ya benzediği belirtilmiştir. Macdiarmid ve Epstein (1989), R-PANI'ların iletkenliklerinin ( $10^{-1}$ - $10^{-3}$  S.cm<sup>-1</sup>), protonlanmış PANI'nın iletkenliğinden ( $10^{-5}$  S.cm<sup>-1</sup>) yaklaşık 100 kat daha küçük olduğunu belirterek, bu iletkenlik düşüşünün nedenini R-PANI'lardaki sterik engelle ve  $\pi \rightarrow \pi^*$  geçişlerine bağlamışlardır.

#### 1.2.5.6.2. N-Yan Gruplu Polianilinler

Polianilinler, heteroatom içeren ve iletken olan diğer polimerlerden (polipirol gibi) farklıdır. Bunun nedeni polianilindeki ilgili N atom orbitallerinin iletim mekanizmasından direkt sorumlu olmasıdır; örneğin polipirolde iletkenlik, karbon ana zincirinin dışında gerçekleşmektedir. Polianilinlerde ise N üzerindeki hidrojen atomu kısmen ya da tamamen organik ya da anorganik gruplarla değiştirilebilir. Buna bağlı olarak polimerin kimyasal ve fiziksel özellikleri büyük oranda değişmektedir.

Macdiarmid ve Epstein (1989) tarafından bildirildiğine göre, N-yan gruplu polianilinler, PANI ve halka-yan gruplu PANI'lara benzer yöntemlerle elde edilebilirler. N-yan gruplu polianilinlerin genel yapısı Şekil 1.15'de verilmiştir. Bu yapı, protonu alınmış polimerdeki amin azot (-NH-) atomlarının protonlanmış halini gösterir ve yapı ısıtıldığında su ve HCl uzaklaşır.

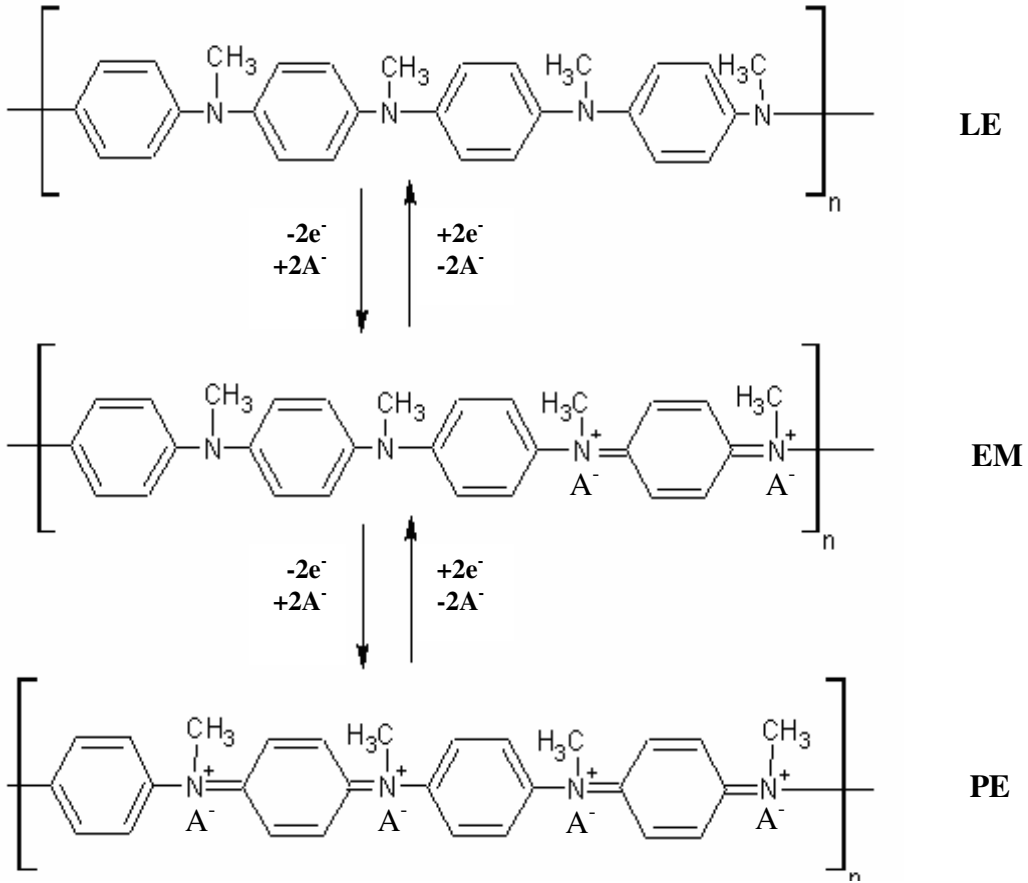


Şekil 1.15. N-yan gruplu polianilinler

#### 1.2.6. Poli (N-metilanilin)

Anilindeki N atomuna bir alkil olan metil (-CH<sub>3</sub>) grubu bağlanmasıyla oluşan yapıya N-metilanilin denir. N-metilanilin polimerleştirilmesiyle oluşan yapıya poli(N-metilanilin) denir. Poli(N-metilanilin), polianilin ve diğer türevleri gibi kimyasal ve elektrokimyasal olarak sentezlenebilmektedir. Poli(N-metilanilin) de polianilin gibi yükseltgenmiş ve indirgenmiş formları vardır. Bunlar tam indirgenmiş form olan

leucoemeraldin (LE), yarı yükseltgenmiş form olan emeraldin (EM) ve tam yükseltgenmiş form olan pernigranilindir (PE). Şekil 1.16 'da poli(N-metilanilin)'in redoks mekanizması verilmiştir.



Şekil 1.16. Poli(N-metilanilin)'in redoks mekanizması (Wei ve ark., 2005)

Yağan ve ark. (2006) yaptıkları bir çalışmada, sulu okzalik asit içinde yumuşak çelik üzerine poli(N-metilanilin)'in elektrosentezini potansiyodinamik sentez tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. Yumuşak çelik elektrot yüzeyinde poli(N-metilanilin) kaplamaların elektrokimyasal gelişimi üzerine monomer ve elektrolit konsantrasyonlarının etkilerini araştırmışlardır.

Bu çalışmada anilin ve anilin türevlerinden N-metilanilin kullanılacaktır. Bu çalışma ile paslanmaz çelik elektrot yüzeyine, okzalik asit, sülfamik asit ve bunların farklı derişimlerdeki karışımlarında elektrokimyasal yöntemle sentezlenen polianilin, poli(N-metilanilin) ve bunların kopolimerlerinin antikorozyf özellikleri incelenecektir.



Yüzeyleri bu polimerlerle kaplı elektrotlar % 3,5 NaCl'li korozif ortama bırakıldıktan sonra korozyon performansları incelenecektir.

## 2- ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

**SAZOU ve GEORGOLIOS (1997)**, sulu çözeltilerde bir demir disk elektrot üzerine anilin elektropolimerizasyonunu, potansiyodinamik, potansiyostatik ve galvanostatik şartlar altında farklı inorganik ve organik asitleri kullanarak gerçekleştirmişlerdir. Düzgün, iyi yapışkan polianilin kaplamaları -0,60/1,50 V potansiyel aralığında potansiyodinamik şartlar altında oksalik asit çözeltisinde elde etmişlerdir. Polianilin gelişimini ve elektroaktivitesini dönüşümlü voltamogramların her taraması esnasında gözlemlemişlerdir. Kaplamaları elektrokimyasal, mikroskopik ve spektroskopik olarak karakterize etmişlerdir. Polianilin kaplanmanın metal oksit film üzerinde oluştuğunu, fakat polimer ile metal arasında elektron transferi olduğunu belirtmişlerdir. Demir üzerindeki polianilin kaplamaların, korozif ortamda metale anodik koruma sağladığını belirtmişlerdir.

**CAMALET ve ark. (1998)**, polianilin filmleri oksalik asit ortamında yumuşak çelik ve demir yüzeyine anilin yükseltgenmesi ile sentezlemişlerdir. Kontrol edilebilir kalınlıktaki filmleri potansiyodinamik ve galvanostatik yöntemler ile elde etmişlerdir. Bu filmlerin platin yüzeyine kaplanan filmler ile benzer yapıya sahip olduğunu IR, X-Ray fotoelektron spektroskopisi, jel geçirgenlik kromatografisi (GPC) ve matrix-assisted UV-laser desorption ionization (MALDI) teknikleri ile bulmuşlardır. Ayrıca demir yüzeyine kaplanan polianilin filmlerin asidik ortamda (0,40 M NaCl + 0,10 M HCl) korozyona karşı dayanımının polipirolle kaplanan örneklerle göre daha iyi olduğunu gözlemlemişlerdir. Ayrıca izole tabakaların oluşumunun elektrokimyasal polimerizasyonu önlemesinden dolayı, çinko veya çinko-nikel alaşımların yüzeylerinde polianilin sentezinin başarısızlıkla sonuçlandığını belirtmişlerdir.

**MAZEIKIENE ve MALINAUSKAS (2000)**, anilin ve p-fenildiamin, ve N-(3-sülfopropil)anilin ve parafenildiaminin elektrokimyasal kopolimerizasyonunu dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. Elektropolimerizasyon hızının, anilin ve parafenildiaminin belirli molar oranda bulunmasıyla mümkün olacağını belirtmişlerdir. Anilin ve parafenildiaminin kopolimeri ile kaplı elektrotlarda, 0,035 ile 0,045 V kadar düşük olan pik ayrılma değerinin, elektropolimerizasyon şartlarının optimize edilmesiyle incelenen redoks çifti için elde edilebilir olduğunu anlamışlardır.

N-(3-sülfopropil)anilin ve parafenildiaminin kopolimeri ile kaplı elektrotların daha az etkili elektrokataliz gösterdiğini belirtmişlerdir.

**SAZOU (2001)**, anilin, o-toluidin, m-toluidin, o-anisidin ve o-kloroanilin elektrokimyasal polimerizasyonlarını pasifleştirilmiş yumuşak çelik yüzeyinde gerçekleştirmiştir. İnce polimer filmleri, okzalik asit çözeltisinde demir disk elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri, potansiyostatik ve galvanostatik teknikleri kullanarak sentezlemiştir. Bu tekniklerden dönüşümlü voltametri tekniğinin, polimer film gelişimi ve elektroaktifliği açısından en uygun teknik olduğunu tespit etmiştir. Kaplanan polimer filmlerin yüzey morfolojilerini incelemiş ve anilin ile anilin türevlerini karşılaştırmıştır. Ayrıca sülfürik asit çözeltisinde polimer film kaplı elektrotların korozyon dayanımını incelemiş ve korozyon dayanımının çok az kararlı ve en az iletkenliğe sahip olan o-kloroanilin için en düşük olduğunu bulmuştur.

**SAMUI ve ark. (2002)**, polianilin-maleik asit tuzlarını farklı maleik asit konsantrasyonlarında hazırlamışlar ve bu tuzları infrared, UV/VIS Spektroskopisi, termogravimetrik analiz ve iletkenlik ölçümlerini kullanarak karakterize etmişlerdir.

**KILMARTIN ve ark. (2002)**, polianilin ve poli(o-metoksianilin) kaplamaları 304 ve 316 paslanmaz çelik elektrotların yüzeyine 0,10 M monomer içeren 0,50 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlemiştir. Bu kaplamaların korozyon dayanımlarını ise HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinde AC empedans tekniğini kullanarak incelemiştir. Her iki kaplamanın da, polimer filmlerin kalınlıklarına bağlı olacak şekilde 3-4 güne kadar koruma sağlayabildiklerini belirtmişlerdir. HCl içerisinde her iki kaplamanın da çukur korozyonunu önemli ölçüde azalttığını gözlemlemiştir.

**BOROLE ve ark. (2002)**, organik ve anorganik çözeltilerde dönüşümlü voltametri tekniği ile sentezlenen polianilin, poli (o-toluidin) ve poli (anilin-co-o-toluidin) homo ve kopolimerlerin elektrokimyasal, optik ve iletkenlik özelliklerini incelemiştir. Elektrokimyasal olarak sentezlenen filmleri, dönüşümlü voltametri ve UV-visible spektroskopisi ile karakterize etmişler ve iletkenlik ölçümü için four-probe tekniğini kullanmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre, akım yoğunluğunun anyonun türüne ve büyüklüğüne bağlı olduğunu belirtmişlerdir. Organik asitlerden sadece okzalik asit ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile elde edilen polimer filmde iletken form olan emeraldin tuzunu (ET) gözlemlemiştir. Bu yüzden bu ince filmin

iletkenliğinin elektrolit çözeltideki anyonun büyüklüğü ve doğası ile alakalı olduğunu belirtmişlerdir.

**SIVAKUMAR ve SARASWATHI (2003)**, homojen yapışkan poli(N-metilanilin) filmlerin, 1,00 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içeren sulu çözeltide elektrokimyasal olarak sentezlenebildiğini belirtmişlerdir. Mevcut çalışmada kullanılan galvanostatik sentezde, poli(N-metilanilin) için şimdiye kadar kaydedilen en yüksek değer olan 10<sup>-1</sup> Scm<sup>-1</sup>'lik bir iletkenlik elde edildiğini belirtmişlerdir. Redoks özelliklerinin, dönüşümlü voltametri ve spektral ölçümler kullanılarak geniş bir pH aralığında incelenildiğini belirtmişlerdir. Polianilin üzerine birkaç paralel denemeyi karşılaştırmayı kolaylaştırmak için yapmışlardır. Sonuçlarında, poli(N-metilanilin)'in deprotonlanmasının pH=1'in altında gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Artan pH'a oranla redoks aktivitesinin kısmi kaybı ve oksidatif bozunması, polianilin ile kıyaslandığında poli(N-metilanilin) için daha az olduğunu belirtmişlerdir. Bunun Zn-poli(N-metilanilin) için tekrar şarjedilebilir hücrelerin yapımında bir avantaj olacağını belirtmişlerdir. Poli(N-metilanilin)'in susuz çözeltilerden sentezlenebildiğini ve onun elektrokimyasal kararlılığının sulu çözeltilerde hazırlanmış filmlerle karşılaştırıldığında daha az olduğunu belirtmişlerdir.

**RAJAGOPALAN ve IROH (2003)**, polianilin-polipirol kompozit kaplamaları, sulu ortamda düşük karbon çeliği yüzeyine elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Kaplamaları X-ray fotoelektron spektroskopisi ve infrared spektroskopisi kullanarak karakterize etmişlerdir. Kaplamaların yapısına elektrokimyasal kaplama parametrelerin (monomerlerin molar oranı ve reaksiyon zamanı) etkisini araştırmışlardır. Infrared spektroskopik analizlere göre demir (II) okzalat pasif tabakasının kısa reaksiyon zamanında oluştuğunu gözlemlemişlerdir. Bu inorganik tabakanın, çelik bileşenlerin yüzeyinde oluşmuş olan polimerik kaplamaların izin verdiği oranda çözünmeye uğradığını belirtmişlerdir. Aynı zamanda infrared spektroskopisinin, homopolimerik kaplamalarla karşılaştırıldığında kompozit kaplamaların kimyasal yapısında önemli değişiklikler gösterdiğini gözlemlemişlerdir. X-ray fotoelektron spektroskopisini, kaplamaların kimyasal bileşimini ve aynı zamanda polimerik kaplamalarda birleşmemiş dopantların (okzalat iyonları) miktarını incelemek için kullanmışlardır.

**PATİL ve ark. (2004)**, poli(o-anisidin) kaplamaları o-anisidinin elektrokimyasal polimerizasyonu ile bakır yüzeyine sentezlenmişler ve % 3'lük NaCl

sulu çözeltilisinde korozyon performanslarını potansiyodinamik polarizasyon tekniği ile incelemişlerdir. Bakır bileşen yüzeyine yapışkan ve homojen poli(o-anisidin) kaplamaları, sulu sodyum okzalat ortamında dönüşümlü voltametri tekniği ile gerçekleştirmişlerdir. Bu kaplamaları dönüşümlü voltametri, UV-vis absorpsiyon spektroskopisi, FTIR spektroskopisi SEM ve X-ray difraksiyon ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Optiksel absorpsiyon spektroskopisi çalışmasıyla poli(o-anisidin)'in, emeraldin tuz formu ve pernigranilin baz yapısından oluştuğunu göstermişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon eğrilerinden, poli(o-anisidin) kaplamanın korozyon potansiyelini arttırdığını ve bakırın korozyon hızını azalttığını gözlemlemişlerdir. Poli(o-anisidin) kaplı bakırın korozyon hızının çıplak bakırından 100 kat daha az olduğunu gözlemlemişlerdir.

**MARTYAK (2004)**, sodyum hidroksitli ortamda, polianilin kaplı ve kaplamasız çeliğin davranışını göstermiştir. dc polarizasyon eğrilerinden, çeliği sodyum hidroksit çözeltilisinde klorür iyonlarının da bulunduğu ortamda pasif oksit tabakası oluşumuyla korozyondan koruduğunu belirtmiştir. Anilinin polimerizasyonundan önce çelik yüzeyinde oluşmuş demir (II) okzalat tabakasının klorürsüz korozif ortamda çıplak çeliğe göre çok daha yavaş bir şekilde bozunduğunu belirtmiştir. Klorür iyonunun, bariyer oksit tabakasından önce okzalat tabakasının korozyonunu hızlandırdığını belirtmiştir. Polianilin kaplı çeliğin en düşük korozyon hızı sergilediğini ve klorür iyonunun korozyon performansı üzerine önemsiz bir etkiye sahip olduğunu belirtmiştir.

**ÖZYILMAZ ve ark. (2004)**, monomer içeren okzalik asit çözeltilisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile paslanmaz çelik (316L) yüzeyine polianilinin elektrokimyasal sentezini gerçekleştirmişlerdir. Sentez için uygulanan iki farklı potansiyel aralığında farklı kalınlıklarda homojen ve yapışkan filmler elde etmişlerdir. Bu kaplamaların korozyon performanslarını AC empedans spektroskopisi ile araştırmışlardır. 0,10 M HCl çözeltilisinde uzun süre bekletilen polianilin filmlerin daha iyi bir koruma sağladığını belirlemişlerdir. Polimer filmlerin korozif ortama karşı önemli bir bariyer özelliğine sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. 0,25/1,00 V potansiyel aralığının, -0,20/1,65 V potansiyel aralığı ile karşılaştırıldığında iyi koruyucu kaplamalar elde etmek için daha uygun potansiyel bir aralığı olduğunu bulmuşlardır.

**TÜKEN ve ark. (2004)**, çok yapışkan polipirol ve polianilin filmlerin elektrokimyasal sentezini, 1 µm kalınlığındaki nikel kaplı yumuşak çelik elektrot

yüzeyine yapmışlardır. Yumuşak çelik yüzeyindeki nikel tabakasını, uygun bir banyo çözeltisinde galvanostatik teknik ile elde etmişlerdir. Monomer içeren okzalik asit çözeltisinde sentezlenen polimer kaplamalı ve polimer kaplamasız nikel kaplı yumuşak çelik elektrotların korozyon performanslarını elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve anodik polarizasyon eğrilerini kullanarak % 3,5 NaCl çözeltisi içinde incelemişlerdir. Elektrokimyasal olarak kaplanan 1 µm kalınlığındaki nikel tabakasının oldukça porlu yapıya sahip olduğunu, bu nedenle sınırlı bariyer özelliğe sahip ve koruma etkinliğinin zamanla azaldığını belirtmişlerdir. Polimer üst tabakanın varlığının kayda değer bir şekilde nikel kaplamanın bariyer özelliğini artırdığını ve yumuşak çeliğin korozyonuna karşı daha iyi bir koruma sağladığını gözlemlemişlerdir. Polipirol filminin nikel kaplı yumuşak çelik üzerinde üst tabaka olarak polianilin filmine kıyasla daha etkili olduğunu belirtmişlerdir.

**FENELON ve BRESLIN (2004)**, demir yüzeyinde polianilin oluşumu esnasında film bozunma boyutunu belirlemek amacıyla okzalik asit çözeltisinde demir yüzeyine ve sülfürik asit çözeltisinde platin yüzeyine polianilini elektrokimyasal olarak sentezleyerek karşılaştırmışlardır. Okzalik asitte gelişen polianilinin, okzalit iyonlarının koruyucu etkisinden dolayı bozunmaya karşı daha dirençli olduğunu belirtmişlerdir. Platin yüzeyinde polianilin sentezinin 1,30 V/SCE üst potansiyel eldesinde benzokinon/hidrokinon redoks çiftini tespit etmişlerdir. Bununla beraber anilinin elektropolimerizasyonu esnasında bu redoks çiftinin 1,50 V/SCE potansiyelde polarize edilen demir yüzeyinde görülmediğini belirtmişlerdir.

**BRESLIN ve ark. (2005)**, polianilin ve polipirolin kopolimerlerini tosilik asit çözeltisinde alüminyum yüzeyine, yapışkan ve homojen polianilin ve polipirol filmlerini okzalik asit ve fosforik asit çözeltilerinde demir yüzeyine elektropolimerize etmişlerdir. Polimer filmlerin bütün durumlarda korozyon karşı koruma özelliklerine sahip olduklarını belirtmişlerdir. Bunu demir yüzeyinde polipirol-fosfat sisteminin, polianilin-okzalit sisteminden daha üstün koruma özellikleri gösterdiğini belirtmişlerdir.

**WEI ve ark. (2005)**, N-metilanilinin elektropolimerizasyonunu, camsı karbon ve optik olarak transparan kalay oksit elektrotları üzerine 0,10 M metansülfonik asit ve 0,10 M triflorometansülfonik asit içeren dimetil sülfoksit ve dimetil formamid organik çözücülerinde yapmışlardır. Çalışmalarının sonucunda, reaksiyon ürününün tam

çözülebilir olmasına rağmen dimetil sülfoksit ve dimetil formamid içinde poli(N-metilanilin)'in ince bir filminin elde edilebildiğini görmüşlerdir. Poli(N-metilanilin) filmi ve reaksiyon ürününün çözülebilir kısmını dönüşümlü voltametri, kütle spektroskopisi, UV-Vis ve Raman spektroskopi teknikleri ile analiz ve karakterize etmişlerdir.

**YAĞAN ve ark. (2005)**, çelik disk elektrot yüzeyine poli(N-metilanilin)'i okzalik asit çözeltisinde potansiyodinamik, potansiyostatik ve galvanostatik teknikleri kullanarak elektrokimyasal olarak başarılı bir şekilde sentezlemişlerdir. Potansiyodinamik sentez için poli(N-metilanilin) kaplamaların üst potansiyel sınırına ve tarama hızına önemli oranda bağlı olduğunu bulmuşlardır. Homojen ve kuvvetli yapışkan poli(N-metilanilin) kaplamaları  $10 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında  $-0,50/1,00 \text{ V}$  potansiyel aralığında elde etmişlerdir. Poli(N-metilanilin) kaplamaları dönüşümlü voltametri, FT-IR ve UV-Vis spektroskopisi ve SEM teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Poli(N-metilanilin) elektrokimyasal olarak sentezi esnasında repassivasyon pikine karşılık gelen Fe(III)'ün Fe(II)'ye kimyasal olarak dönüşümünü gösteren pikin akım değerinde bir azalma gözlemlemişlerdir. Polimer kaplı çelik elektrotların korozyon davranışını anodik potansiyodinamik polarizasyon tekniği ve Tafel testi ile incelemişlerdir. Poli(N-metilanilin) kaplı çeliğin korozyon direncinin çıplak çeliğin direncinden dikkate değer bir şekilde daha yüksek ve korozyon hızının çok daha az olduğunu belirtmişlerdir.

**SARI ve ark. (2006)**, alkilanilinleri, pirolü ve onların iletken kompozitlerinin iletken polimerlerini oksidasyon polimerizasyonu ile sentezlemişlerdir. Polialkilanilinler ve polipirol için sırasıyla  $\text{KIO}_3$  ve  $\text{FeCl}_3$  oksidantlarını kullanmışlardır.  $\text{KIO}_3$  ile sentezlenen polialkilanilinler arasında en yüksek iletkenliği  $4,10 \times 10^{-5} \text{ S/cm}$  değeri ile poli (2-etilanilin)'de elde etmişlerdir. En yüksek verimi % 87'lik değer ile poli(N-metilanilinde)'de elde etmişlerdir. Poli (2-etilanilin) ve polipirol'ün sentez sırasını değiştirerek iletken kompozitleri (PPy/P2EAn) hazırlamışlardır. Elektriksel iletken polimerleri IR spektroskopisi, UV-vis spektroskopisi, termogravimetrik analiz ve X-Ray difraksiyon spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Sonuçlardan kompozitlerin özelliklerinin polimerlerin sentez sıralarına bağlı olduğu anlamışlardır. Polipirolün termal azalma sıcaklığının, diğer polimer ve kompozitlerinkinden daha yüksek olduğunu tespit etmişlerdir. Bu homopolimer ve kompozitlerin yapılarının amorf

bölgeler (% 88-95) ve kristal bölgeler (% 5-12)'e sahip olduğunu X-ray sonuçlarından belirlemişlerdir. Gouy terazisi manyetik ölçümlerinden, polimer ve kompozitlerin bipolar iletken mekanizmalara sahip olduğunu anlaşıldığını belirtmişlerdir.

**ÖZYILMAZ ve ark. (2006a)**, polianilin kaplamaları 0,10 M anilin içeren 0,30 M okzalik asit çözeltisinde iki farklı tarama hızını ( 10 ve 50 mVs<sup>-1</sup>) kullanarak paslanmaz çelik elektrot yüzeyine sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimer filmlerin her iki durumda da iyi yapışkan ve homojen olduğunu gözlemlemişlerdir. Polianilin kaplamaların korozyon performanslarını 0,10 M HCl çözeltisinde elektrokimyasal empedans spektroskopisi kullanarak araştırmışlardır. Aynı zamanda açık devre potansiyelini zamanla takip etmişlerdir. Düşük tarama hızında kaplanan polimer filmin yüksek tarama hızında kaplanan polimer filminden daha iyi bir bariyer özelliğe sahip olduğunu gözlemlemişlerdir. Böyle agresif ortamda, daha uzun periyotlarda düşük tarama hızı ile kaplanmış polianilin filmin paslanmaz çeliğe önemli bir koruyuculuk sağladığını görmüşlerdir. Düşük tarama hızında kaplanmış polimer filmin, katalitik etkisi ile demir ve krom oksit tabakaların oluşumu üzerine korozyon hızını azalttığını bulmuşlardır.

**ÖZYILMAZ ve ark. (2006b)**, elektrolit çözelti olarak okzalik asit kullanarak paslanmaz çelik yüzeyine polianilin kaplamaları, dönüşümlü voltametri tekniği ile elde etmişlerdir. Polianilin kaplı paslanmaz çelik elektrotların korozyon performanslarını, 0,05 M sülfürik asit ve 0,10 M hidroklorik asit çözeltilerinde elektrokimyasal impedans spektroskopi tekniği ve anodik polarizasyon eğrileri ile belirlemişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre, polianilin kaplı paslanmaz çelik elektrotların sülfürik asitte, hidroklorik asite göre daha iyi bir koruma sağladığını belirtmişlerdir. Ayrıca polianilin kaplamaların 0,05 M sülfürik asitteki uzun bekleme sürelerinde daha koruyucu ve kararlı olduğunu bulmuşlardır.

**BLOMQUIST ve ark. (2006)**, poli(N-metilanilin) ve poli(N-bütilanilin)'in elektropolimerizasyonunu su ve organik çözücülerin karışımlarında camı karbon ve optik olarak transparan kalay oksit elektrotları yüzeyinde incelemişlerdir. Dimetil formamid, dimetil sülfoksit, tetrahidrofuran, propilen karbonat ve asetonitril gibi beş farklı organik çözücüye 1 M sulu HClO<sub>4</sub> çözeltisi ile karıştırmışlardır. Elde ettikleri sonuçlara göre sırasıyla % 30 ve % 50 (v/v) su-organik çözücü karışımlarında elektropolimerizasyonun gerçekleştiğini belirtmişlerdir. Organik çözücü seçiminin film



oluşumuna güçlü bir şekilde etki ettiğini belirtmişlerdir. Tetrahidrofuran, asetonitril ve propilen karbonatın % 10-20'sinin sulu polimerizasyon çözeltilisine ilavesinin film oluşumunu yüksek bir şekilde geliştirdiğini belirtmişlerdir. Poli(N-metilanilin) ve poli(N-bütlanilin) filmleri dönüşümlü voltametri, UV-vis spektroskopisi, size exclusion kromatografi ve elektriksel iletkenlik ölçümleri ile karakterize etmişlerdir.

**WEI ve ark. (2006)**, poli(N-metilanilin) filmini dimetil formamid içeren 0,5 M sülfürik asit içinde kalay oksit yüzeyine kronoamperometri tekniği ile elde etmişlerdir. Poli(N-metilanilin) film oluşumunu UV-vis spektroskopisi ile gözlemlemişlerdir. N-metilanilin ayrıntılı elektropolimerizasyon mekanizmasını kütle spektroskopisi ve NMR analizine dayalı olarak sunmuşlardır. Tekrarlanan N-metilanilin birimlerinden (hem film hem de çözülebilir kısımda) elektropolimerizasyon esnasında kısmi olarak alkil ayrıldığı tespit etmişlerdir. N-metilanilini aynı zamanda propilen karbonat ve asetonitril gibi farklı çözücülerde elektropolimerize etmişlerdir. Elde ettikleri sonuçlara göre protonlamanın N-metilanilin elektropolimerizasyonunu başlatmak için gerekli bir şart olmadığı yönünde olmuş, fakat protonlamanın, daha uzun konjuge olmuş zincirlerin çoğalması için anahtar bir rol oynayabileceğini belirtmişlerdir.

**YAĞAN ve ark. (2006a)**, sulu okzalik asit içinde yumuşak çelik yüzeyine poli(N-metilanilin) ve poli(N-etilanilin)'in elektrokimyasal sentezini potansiyodinamik teknik ile gerçekleştirmişlerdir. Yumuşak çelik elektrot yüzeyine poli(N-metilanilin) ve poli(N-etilanilin) kaplamaların elektrokimyasal gelişimi üzerine monomer ve elektrolit konsantrasyonlarının etkilerini araştırmışlardır. 0,1 M monomer ve 0,1 M elektrolit içeren çözeltilerden poli(N-metilanilin) ve poli(N-etilanilin) kaplamaların elektrokimyasal sentezi esnasında repassivasyon pikinin görülmediğini gözlemlemişlerdir. Kaplanmamış ve polimer kaplı yumuşak çelik substratların korozyon performanslarını DC polarizasyon ve elektrokimyasal impedans spektroskopi teknikleri ile yapmışlardır. Korozyon testlerinden, poli(N-metilanilin) ve poli(N-etilanilin) kaplamaların etkileyici anti-korozif özelliklerinin bulunduğunu gözlemlemişlerdir. Polimerizasyon çözeltilisinin asitliğinin, polimer kaplamanın anti-korozif davranışını etkilediğini bulmuşlardır.

**YAĞAN ve ark. (2006b)**, yumuşak çelik elektrot yüzeyine poli(N-etilanilin) kaplamaları, okzalik asit çözeltilisi kullanarak N-etilanilin elektrokimyasal oksidasyonu ile sentezlemişlerdir. Elektriksel kaplamayı potansiyodinamik, potansiyostatik ve

galvanostatik sentez teknikleri ile yapmışlardır. Yumuşak çelik yüzeyinde homojen, yapışkan ve kalın poli(N-etilanilin) kaplamaları, SCE'ye karşı  $20 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızıyla  $-0,50/1,40 \text{ V}$  potansiyel aralığında sentezlemişlerdir. Elektriksel olarak kaplanmış kaplamaları dönüşümlü voltametri, FT-IR ve UV-vis teknikleri ile karakterize etmişlerdir. Poli(N-etilanilin) kaplı çeliklerin korozyon davranışlarını lineer anodik potansiyodinamik polarizasyon tekniği ve Tafel testi ile incelemişlerdir. Anodik potansiyodinamik polarizasyon sonuçları poli(N-etilanilin) kaplı çeliğin elektriksel çözünme akım değerinin  $0,50 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ 'ün sulu çözeltisinde kaplanmamış çeliğe kıyasla % 90 azaldığını gözlemlemişlerdir. Tafel eğrilerinden, % 3 NaCl'li korozif ortamda kaplanmamış çelik elektrotla karşılaştırıldığında poli(N-etilanilin) kaplı elektrotun korozyon akımının azaldığını belirtmişlerdir.

**ROKOVIC ve DUIC (2006)**, poli(o-etoksianilin)'in çekirdekleşme mekanizmasının gelişimini dönüşümlü voltametri ve potansiyostatik tekniklerle incelemişlerdir. Poli(o-etoksianilin)'in fosforik asit çözeltisiyle karşılaştırıldığında, sülfürik asit çözeltisinde daha hızlı geliştiğini gözlemlemişlerdir. Farklı hızdaki eğilimlerin tarama hızının artırılmasıyla arttığını belirtmişlerdir. Dönüşümlü voltammogramlardan elde edilen polimerin polianilin için daha önceki çalışmalara benzer bir davranışa sahip olduğunu, fakat etoksi grubun elektronik ve sterik etkisinden dolayı piklerin akım değerlerinin bir farklılık gösterdiğini belirtmişlerdir. Farklı anyonların varlığında farklı bir çekirdekleşme mekanizmasını elde ettiklerini belirtmişlerdir. Sülfürik asitteki çekirdek oluşumunun difüzyon kontrolü altında üç boyutlu olarak aniden çekirdekleştiğini, fosforik asitteki çekirdek oluşumunun ise difüzyon kontrolü altında üç boyutlu olarak yavaş yavaş çekirdekleştiğini belirtmişlerdir.

**ROKOVIC ve ark. (2007)**, poli(o-etoksianilin) ile kaplı paslanmaz çeliğin (% 13 Cr) korozyon performansını incelemişlerdir. Poli(o-etoksianilin) tabakaları, dönüşümlü voltametri tekniği ile sülfürik asit ve fosforik asit çözeltilerinden sentezlemişlerdir. Tabakaların koruyucu özelliklerini, zamanla açık devre potansiyel değişimini ve elektrokimyasal impedans spektroskopisi ile incelemişlerdir. Polimer tabakaların korozyona karşı dayanımını, pasif potansiyel bölgesindeki metalin potansiyel kararlılığı ile gözlemlemişlerdir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi sonuçlarına göre, paslanmaz çelik yüzeyine elde edilen poli(o-etoksianilin)'in

davranışının platin elektrot üzerindeki poli(o-etoksianilin) için elde edilenden farklı olduğunu belirtmişlerdir. Paslanmaz çelik yüzeyindeki poli(o-etoksianilin) için kaydedilen direncin, polimer-çözelti ara yüzeyindeki yük transfer direncini yani polimer direncini gösterdiğini söylemişlerdir. Bu ölçümlerde, tabakanın bir kısmının indirgenliğini yani polimer tabakası ile paslanmaz çelik arasında bir etkileşimin olduğunu gözlemlemişlerdir.

**PAWAR ve ark. (2007)**, poli(anilin-co-o-toluidin) kaplamaları elektrokimyasal yolla anilin ve o-toluidin içeren sodyum tartarat çözeltisinde düşük karbon çeliği yüzeyine sentezlemişlerdir. Bu kaplamaları dönüşümlü voltametri, ultraviyole-visible spektroskopisi, Fourier dönüşümlü infrared spektroskopisi, nükleer magnetik rezonans spektroskopisi ve taramalı elektron mikroskobu ile karakterize etmişlerdir. Kopolimerin optik absorpsiyon spektrumunu hem polianilin hem de poli(o-toluidin)'in spektrumlarından oldukça farklı olduğunu tespit etmişlerdir. Poli(anilin-co-o-toluidin) kaplamaların korozyon performanslarını % 3'lük NaCl çözeltisi içerisinde açık devre potansiyel ölçümleri ve potansiyodinamik polarizasyon yöntemiyle araştırmışlardır. Potansiyodinamik polarizasyon ölçüm sonuçlarından poli(anilin-co-o-toluidin) kaplamaların düşük karbon çeliğine her iki homopolimerden de daha etkili bir koruma sağladığını bulmuşlardır. Korozyon hızının kopolimer sentezi için kullanılan o-toluidin monomer oranına bağlı olduğunu tespit etmişlerdir.

**YAĞAN ve ark. (2007)**, poli(N-metilanilin) kaplamaları 0,10 M N-metilanilin ve 0,30 M okzalik asit çözeltisinden potansiyodinamik, galvanostatik ve potansiyostatik teknikleri ile 304 paslanmaz çelik alaşımları yüzeyine elektropolimerize etmişlerdir. Poli(N-metilanilin) kaplamaların karakterizasyonunu dönüşümlü voltametri, UV-Vis ve FTIR spektroskopi teknikleri ile yapmışlardır. Poli(N-metilanilin) kaplı paslanmaz çelik elektrotların korozyon davranışlarını 0,50 M HCl çözeltilerinde lineer anodik potansiyodinamik polarizasyon, Tafel testi, kronoamperometri ve elektrokimyasal impedans spektroskopi tekniklerini kullanarak yapmışlardır. Korozyon test sonuçlarına göre poli(N-metilanilin) kaplamaların, paslanmaz çeliği korozyona karşı koruduğunu gözlemlemişlerdir.

### 3. MATERYAL VE YÖNTEM

#### 3.1. Materyal

##### 3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

**Sentez İçin:** Anilin (Fluka), N-metilanilin (Fluka), okzalik asit (Merck), sülfamik asit (Fluka)

**Korozyon Testleri İçin:** Sodyum klorür (J.T.Baker)

##### 3.1.2. Kullanılan Cihazlar

**Elektrokimyasal Empedans Spektrometresi (EIS):** Dönüştürümlü voltametri tekniği ile polianilin, poli(N-metilanilin) ve kopolimerlerinin sentezi, anodik polarizasyon eğrileri ve AC impedans ölçümleri CHI 660b Electrochemical Workstation cihazı ile gerçekleştirilmiştir.

**Parlatma Cihazı:** Elektrotların yüzeylerini parlatmak için kullanılmıştır.

##### 3.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Elektrotlar

**Çalışma Elektrot:** Paslanmaz çelik (316) elektrotları kullanılmıştır. Bu çalışmada kullanılan elektrotların bileşimleri Çizelge 3.1’de verilmiştir.

Çizelge 3.1. Çalışma elektrotu olarak kullanılan paslanmaz çelik elektrodun bileşimi (% w/w)

Elektrot	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
316	0,03	0,75	1,25-2	0,04	0,03	16-18	10-11	2-2,5

**Karşı Elektrot:** 1 cm<sup>2</sup> yüzey alanına sahip platin levha elektrot karşı elektrot olarak kullanılmıştır.

**Referans elektrot:** Potansiyel kontrolü amacıyla Ag/AgCl (3 M KCl) elektrotu referans elektrot olarak kullanılmıştır.

## 3.2. Yöntem

### 3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Silindirik paslanmaz çelik elektrotlar yalnızca taban alanlarından biri açıkta kalacak şekilde kalın bir polyester bloğu ile kaplanarak yüzey alanı  $0,30 \text{ cm}^2$  olan elektrotlar elde edilmiştir. Sentezden hemen önce çalışma elektrotlarının yüzeyleri mekanik bir parlaticıda değişik tanecik boyutlu (600-1200 grid) zımpara kağıtları kullanılarak parlatılmıştır. Daha sonra bu elektrotlar saf su ile temizlenerek kurutulmuş ve kullanılmıştır.

### 3.2.2. Elektrokimyasal Sentez

Polianilin, poli(N-metilanilin) ve bunların kopolimer filmlerinin sentezi paslanmaz çelik elektrot yüzeylerine oda koşullarında dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Bu yöntem tek hücreli üç elektrot sistemidir. Karşı elektrot olarak bir platin levha (yüzey alanı  $1 \text{ cm}^2$ ), referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M, KCl) elektrot kullanılmıştır. Bu amaçla anilin, N-metilanilin ve bunların karışımlarını içeren oksalik asit ve/veya sülfamik asit çözeltileri kullanılmıştır. Polianilin, poli(N-metilanilin) ve bunların kopolimerleri ile kaplanan paslanmaz çelik elektrotlar 24 saat süre ile oda sıcaklığında kurutulduktan sonra % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırılarak korozyon dayanımları belirlenmiştir.

### 3.2.3. Korozyon Testleri

**AC Empedans Ölçümleri:** Polianilin, poli(N-metilanilin) ve bunların kopolimerleri ile kaplı paslanmaz çelik elektrotlar, korozif ortama daldırıldıkları andan itibaren çeşitli daldırma süreleri (2, 48, 96, 168 saat) sonrasında AC impedans ölçümleri gerçekleştirilmiş ve bu ölçüm sonuçları Nyquist diyagramları şeklinde verilmiştir. Ölçümler  $10^5$  ile  $10^{-3}$  Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak ölçülen açık devre potansiyelinde (denge potansiyeli) gerçekleştirilmiştir.

**Anodik Polarizasyon Eğrileri:** Korozif ortama bırakıldıkları andan itibaren bütün elektrotlar için 168 saat sonunda anodik polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Anodik polarizasyon eğrileri ölçülen denge potansiyelinden ( $E_{kor}$ ) başlanarak anodik yönde 1,80 V'a kadar 4 mV/s tarama hızı ile taranarak elde edilmiştir.

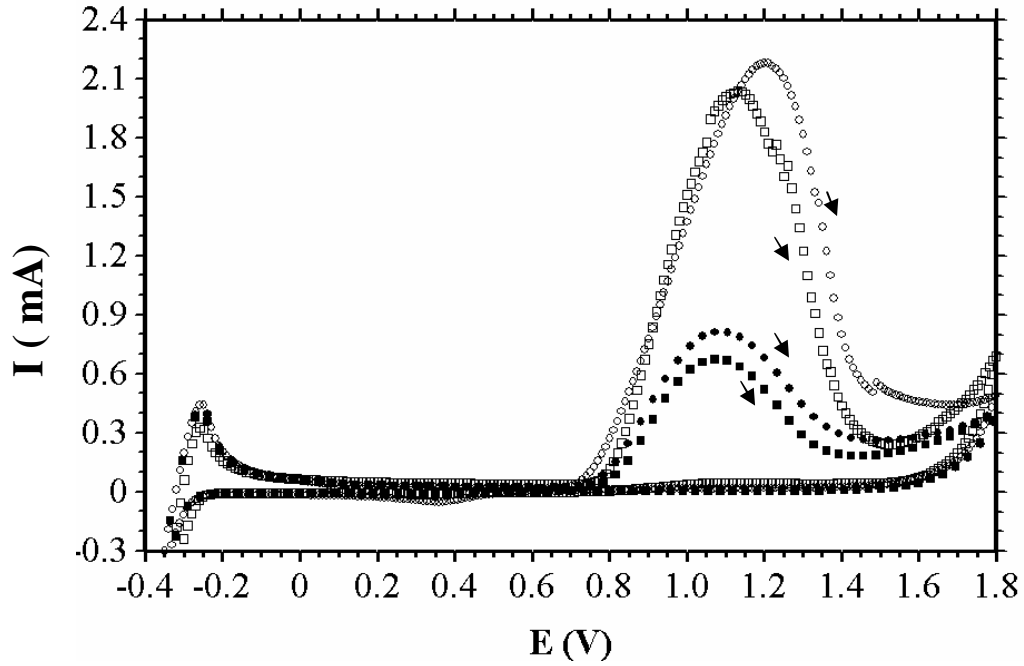
## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI VE TARTIŞMA

### 4.1. Dönüşümlü Voltametri (SV) Bulguları

#### 4.1.1. Platin Elektrot

Platin (Pt) elektrot için 0,30 M okzalik asit (OX), 0,30 M okzalik asit + 0,10 M anilin, 0,30 M okzalik asit + 0,10 M N-metilanilin ve 0,30 M okzalik asit + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltammogram eğrileri Şekil 4.1’de verilmiştir. Dönüşümlü voltammogram eğrileri -0,40 ile 1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile elde edilmiştir. Dönüşümlü voltammogram eğrilerinde yaklaşık -0,25 V dolaylarında görülen pik platin yüzeyindeki oksitlerin bozunması olarak değerlendirilmiştir. 0,00 ile 0,70 V potansiyel aralığında akımın sıfıra yakın bir değerde olduğu görülmüştür. Platin elektrodun okzalik asit çözeltisinde 1,10 V’de gözlenen pik okzalat iyonlarının oksidasyonundan kaynaklandığı düşünülmüştür. Platin elektrodun bulunduğu okzalik asit çözeltisine eklenen monomer olarak N-metilanilin için 1,20 V, anilin ve anilin + N-metilanilin için ise 1,10 V’de gözlenen pikler monomer ve okzalat iyonlarının oksidasyonundan kaynaklanmaktadır. Monomer olarak N-metilanilin içeren çözeltide elde edilen pikin akım değerlerinin, monomersiz okzalik asit çözeltisindekine göre yüksek olduğu gözlenmiştir. Anilin ve anilin + N-metilanilin içeren çözeltilerde elde edilen akım değerleri ise monomersiz okzalik asitli ortama göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Anilin içeren çözeltide en düşük akım değerleri elde edilmiştir. Anilin veya anilin + N-metilanilin içeren çözeltilerde elde edilen piklerin akım şiddetinin, monomersiz okzalik asitli ortama göre daha düşük olması, anilinin her iki ortamda da derişimi oranında platin elektrot yüzeyinde inhibitör etkisiyle açıklanabilir. Derişimin yüksek olduğu anilinli çözeltide en düşük akım değerlerinin elde edilmesi, anilinin platin yüzeyinde inhibitör özelliğine sahip olduğunu göstermektedir. Anilinin inhibitör özelliği, azot üzerindeki ortaklanmamış elektron çifti ile metal arasındaki etkileşimden kaynaklanmaktadır. Oysa N-metilanilindeki metil (-CH<sub>3</sub>) grubunun azota bağlı olması, metil grubunun sterik engel teşkil ederek ortaklanmamış elektron çifti ile metal etkileşimini engellediği sonucu ortaya çıkmaktadır. Her ortam için elde edilen eğrilerde görülen yaklaşık 1,50 V

potansiyellerden sonraki hızlı akım artışı ise oksijen çıkışını göstermektedir. Katodik tarama esnasında, monomersiz okzalik asit ortamında hiçbir elektrokimyasal tepkime gözlenmezken, monomer içeren her üç ortamda da yaklaşık 0,35 V dolaylarında görülen katodik pik, platin elektrot yüzeyinde oluşan çok ince homo ve kopolimer filmlerin indirgenmesini göstermektedir.

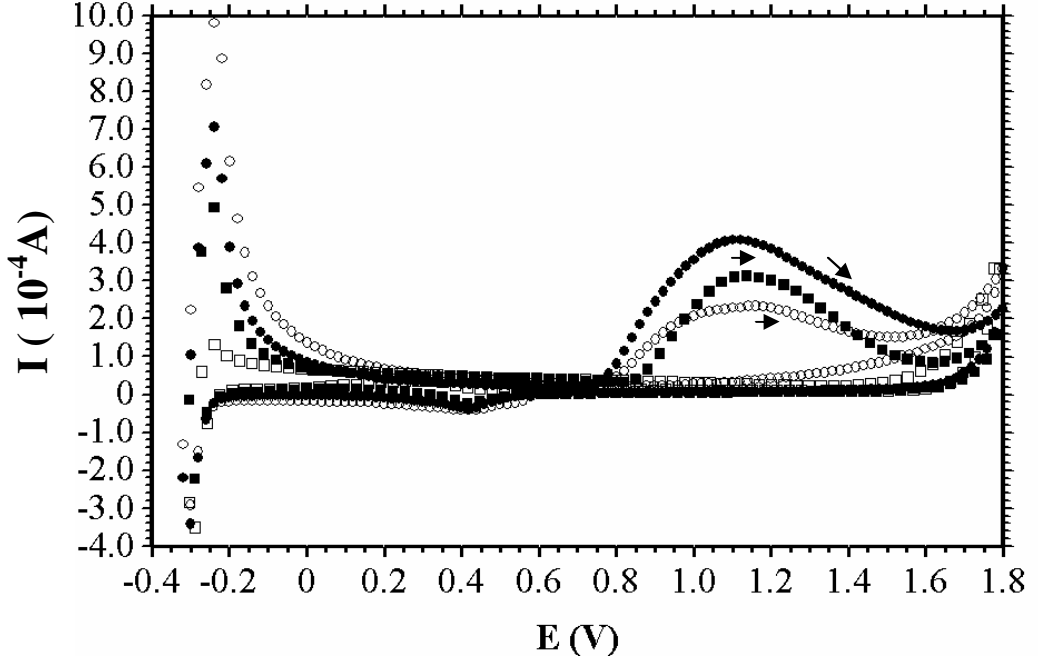


Şekil 4.1. Pt elektrot için OX ( $\square$ ), OX + 0,10 M anilin ( $\blacksquare$ ), OX + 0,10 M N-metilanilin ( $\circ$ ) ve OX + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin ( $\bullet$ ) çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s)

Platin elektrot için 0,50 M sülfamik asit (SA), 0,50 M sülfamik asit + 0,10 M anilin, 0,50 M sülfamik asit + 0,10 M N-metilanilin ve 0,50 M sülfamik asit + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltammogram eğrileri Şekil 4.2’de verilmiştir. Dönüşümlü voltammogram eğrileri -0,40 ile 1,80 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile elde edilmiştir. Bu eğrilerde yaklaşık -0,25 V dolaylarında görülen anodik pik platin yüzeyindeki oksitlerin bozunmasından kaynaklanmaktadır. Platin elektrodun sülfamik asitli ortamda -0,15 V ile 1,55 V, monomer içeren çözeltilerde ise yaklaşık 0,10 V ile 0,75 V arasında akım değerlerinin sifıra yakın olarak pasif seyrettiği gözlenmiştir. Monomerli ortamlarda yaklaşık 1,15 V dolaylarındaki pikler monomer oksidasyonunu göstermektedir. Anilin, N-metilanilin ve anilin + N-metilanilinli ortamlarda 1,60 V potansiyelden sonraki akım artışı oksijen



çıkışını göstermektedir. Bu piklerin akım değerlerinin, N-metilanilinli ortam için en düşük, anilin + N-metilanilin içeren çözelti için ise en yüksek olduğu görülmüştür. Katodik tarama esnasında, platin elektrot yüzeyinde polimer tabakanın varlığını gösteren 0,40 V dolaylarındaki akım artışları, çok ince homo ve kopolimer filmlerin indirgenmesini göstermektedir.



Şekil 4.2. Pt elektrot için SA ( $\square$ ), SA + 0,10 M anilin ( $\blacksquare$ ), SA + 0,10 M N-metilanilin ( $\circ$ ) ve SA + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin ( $\bullet$ ) çözeltilerinde elde edilen dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s)

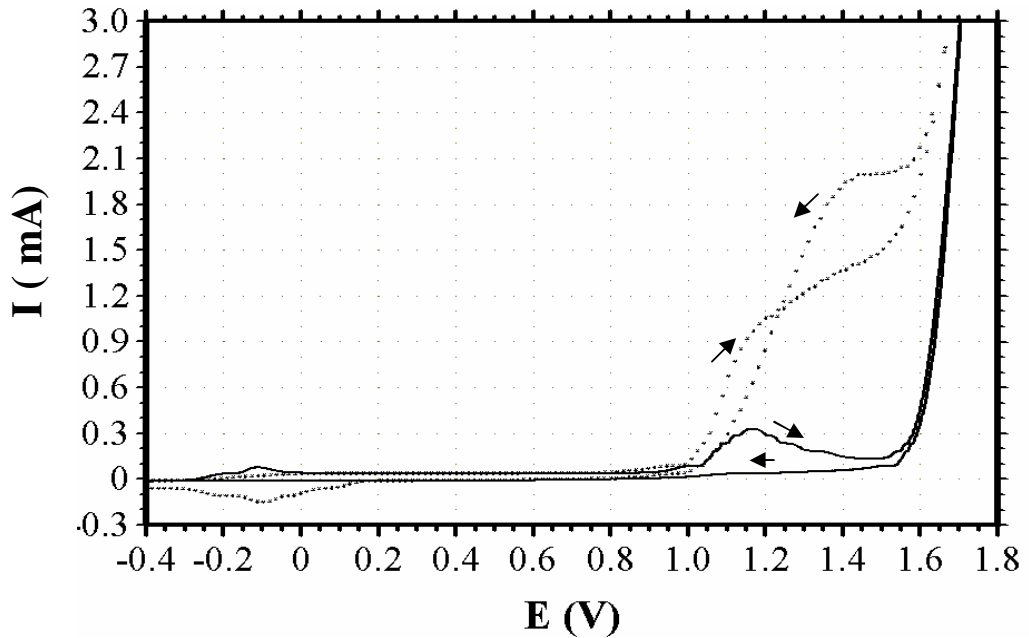
#### 4.1.2. Paslanmaz Çelik Elektrot

0,30 M okzalik asit (OX) ve 0,50 M sülfamik asit (SA) içerisinde, paslanmaz çelik (316) elektrot yüzeyinde elde edilen birinci dönüşümlü voltammogram eğrileri Şekil 4.3'de verilmiştir. Okzalik asit (OX) ve sülfamik asit (SA) çözeltilerinin farklı derişimlerdeki karışımları olan 70 ml okzalik asit + 30 ml sülfamik asit (OX-SA-1), 50 ml okzalik asit + 50 ml sülfamik asit (OX-SA-2) ve 30 ml okzalik asit + 70 ml sülfamik asit (OX-SA-3)'den elde edilen birinci dönüşümlü voltammogram eğrileri Şekil 4.4'de verilmiştir. Paslanmaz çelik (SS) elektrodun SEM fotoğrafı Şekil 4.5'de verilmiştir.

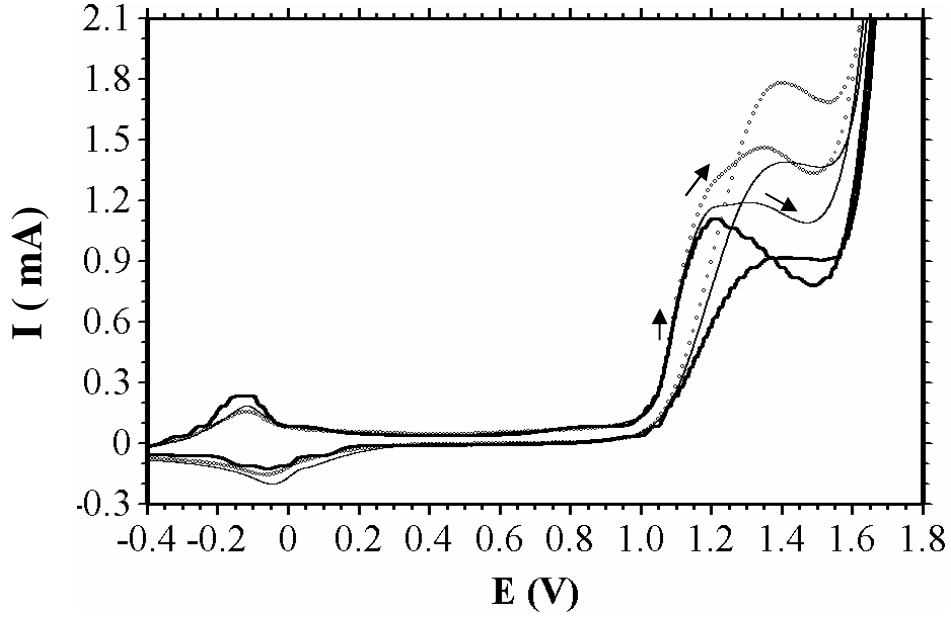
-0,40 ile 1,80 V potansiyel aralığında paslanmaz çelik için alınan bütün ortamlarda yaklaşık -0,12 V dolaylarındaki pik oksidasyon/pasivasyon piki olup elektrodun yüzeyinin pasifleşmesi hakkında bilgi vermektedir. Oksidasyon/pasivasyon pikinden sonra yaklaşık 0,00 ile 1,00 V arasında akım şiddetinin pek değişmediği görülmüştür. Daha pozitif anodik potansiyellerde yaklaşık 1,20 V dolaylarında akım değerlerindeki hızlı artış, elektrot yüzeyinde daha önceden oluşmuş olan krom oksit tabakalarının bozunmasını göstermektedir. Geri tarama esnasında yaklaşık 1,37 V dolaylarındaki pik, krom oksitlerin tekrar oluşumunu göstermektedir. Bütün ortamlarda anodik tarama esnasında 1,60 V dolaylarında gözlenen hızlı akım artışı oksijen çıkışını göstermektedir. Ortamın asidik koşullarda gerçekleştiği düşünülürse aşağıdaki tepkime gerçekleşiyor olmalıdır.



Geri tarama esnasında sülfamik asitli ortamda gözlenmeyen -0.08 V potansiyeldeki pik 4.2 nolu tepkime uyarınca nikel oksitlerin bozunması olarak düşünülmüştür (Pourbaix, 1966).

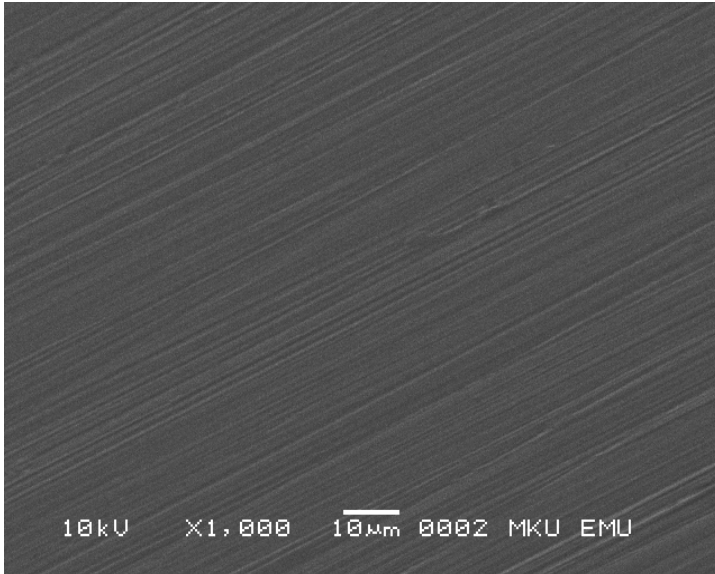


Şekil 4.3. SS elektrot için OX (\*) ve SA (-) çözeltilerinde elde edilen birinci dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s)



Şekil 4.4. SS elektrot için OX-SA-1 (○), OX-SA-2 (■) ve OX-SA-3 (-) çözeltilerinde elde edilen birinci dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50 mV/s)

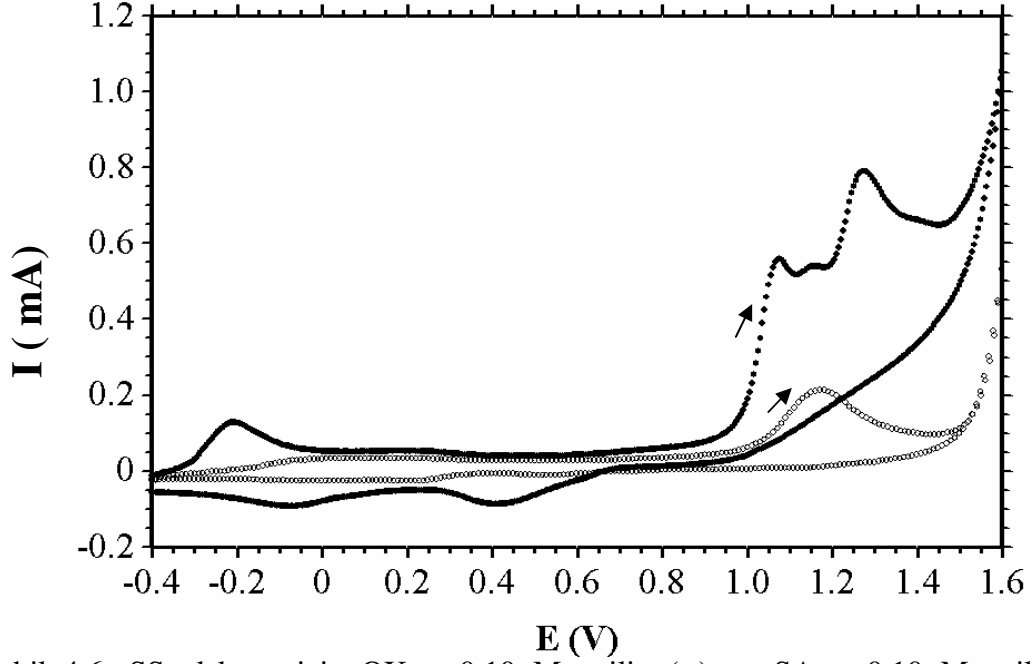
Bu eğrilere bakıldığında, krom oksit tabakaların bozunma ve tekrar oluşum pik akım değerlerinin en yüksek olduğu ortamın OX-SA-1 olduğu tespit edilmiştir. Oysa aynı pikler için en düşük akım değerleri OX-SA-2 ortamında gözlenmiştir. Bu davranış elektrolit karışımını oluşturan okzalik asit ve sülfamik asidin aynı oranda olması aktifliklerinin azalmasına neden olması ile ilişkilendirilebilir.



Şekil 4.5. Paslanmaz çelik elektrodun SEM fotoğrafı

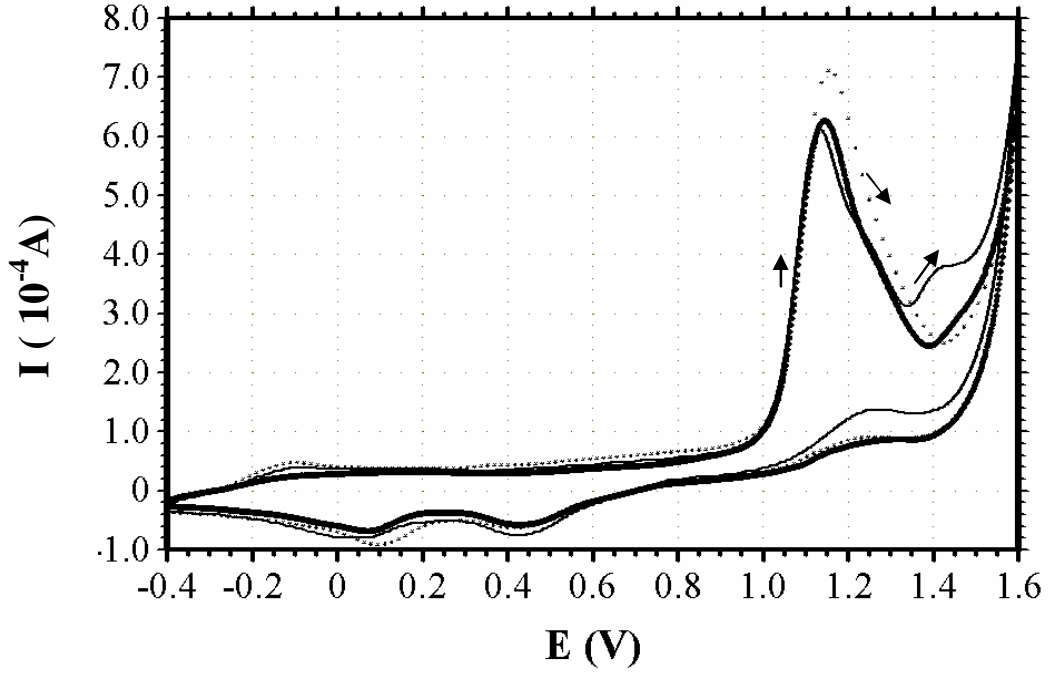
#### 4.1.2.1. Anilinin Elektropolimerizasyonu

Paslanmaz çelik (SS) elektrodun OX ve SA çözeltilerinin 0,10 M anilin içeren birinci dönüşümlü voltammogram eğrileri Şekil 4.6'da verilmiştir. Şekil 4.6'da görüldüğü gibi -0,40 V/1,60 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen eğrilere bakıldığında, oksidasyon/pasivasyon için geçen akım değerlerinin OX ortamında daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Oksidasyon/pasivasyon pikinden sonra her iki çözelti için elde edilen eğrilerde yaklaşık 0,90 V potansiyele kadar akım değerlerinin sifıra yakın olduğu gözlenmiştir. Bu potansiyelden sonra OX ortamında iki pik, SA ortamında ise bir pik gözlenmiştir. Anodik tarama esnasında gözlenen birinci pik anilinin oksidasyon piki olarak değerlendirilmiştir (Martyak, 2002). Daha sonraki anodik pik ise krom oksit tabakaların bozunmasına karşılık gelmektedir. Bu pikin akım değerleri, monomersiz ortamda elde edilen (Şekil 4.3) pik akım değerlerine göre düşük olduğu tespit edilmiştir. Paslanmaz çelik elektrodun bu davranışı krom oksit tabakasının bozunma pikinden önce yüzeyde sentezlenen ince polianilin tabakasının inhibitör özelliğinden kaynaklanmaktadır. Ayrıca elektrot yüzeyinde ince bir tabakanın varlığı, geri tarama esnasında monomersiz ortamdan farklı olarak +0,40 V dolaylarında gözlenen katodik pik, elektrot yüzeyinde oluşan polianilinin indirgenme piki ile desteklenmektedir. Paslanmaz çelik elektrodun 0,50 M SA ve 0,10 M anilin içeren çözeltisinden elde edilen birinci tarama esnasında OX ortamının aksine, 1,15 V'de tek bir anodik pik gözlenmiştir. Bu pik hem krom oksit tabakasının bozunma pikine hem de anilinin oksidasyon pikine karşılık gelmektedir. Bu pikin şiddetinin OX ortamına göre düşük olduğu gözlenmiştir. SA ortamında da geri tarama esnasında 0,20 V dolaylarında elektrot yüzeyinde oluşan polimer filmin indirgenmesini belirten akım artışı gözlenmiştir.



Şekil 4.6. SS elektrot için OX + 0,10 M anilin (●) ve SA + 0,10 M anilin (○) çözeltilerinde elde edilen birinci dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50 mV/s)

SS elektrodun farklı OX ve SA derişimlerinin (OX-SA-1, OX-SA-2 ve OX-SA-3) 0,10 M anilin içeren birinci dönüşümlü voltammogram eğrileri Şekil 4.7’de verilmiştir. -0,40/1,60 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile elde edilen eğrilere bakıldığında her üç ortamda da oksidasyon/pasivasyon davranışı yaklaşık -0,15 V potansiyelde küçük akım artışları olarak gözlenmiştir. Daha sonra yaklaşık 0,90 V potansiyele kadar akım değerlerinin sıfıra yakın değerlerde olduğu gözlenmiştir. Anodik tarama esnasında yaklaşık 1,15 V potansiyelde hem  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  bozunmasına hem de anilinin oksidasyonuna karşılık gelen bir pik, üç farklı elektrolit ortamında da gözlenmiştir. Bu pikin akım değerlerinin OX-SA-3 çözeltisi için en yüksek olduğu gözlenmiştir. Her üç ortamda da paslanmaz çelik yüzeyinde oluşan polianilin tabakasının indirgenmesini gösteren pik yaklaşık 0,42 V dolaylarında olduğu belirlenmiştir. Ayrıca elektrot yüzeyinde oluşan ince polianilin filmlerin gözenekleri boyunca 0,10 V dolaylarında nikel oksitlerin indirgenmesi gözlenmektedir.

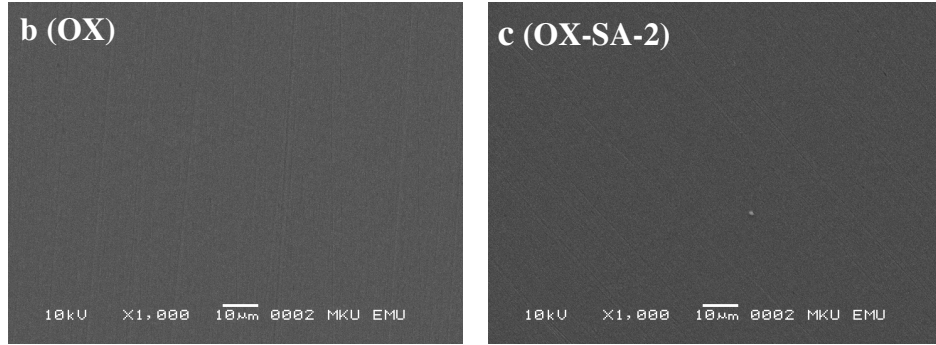
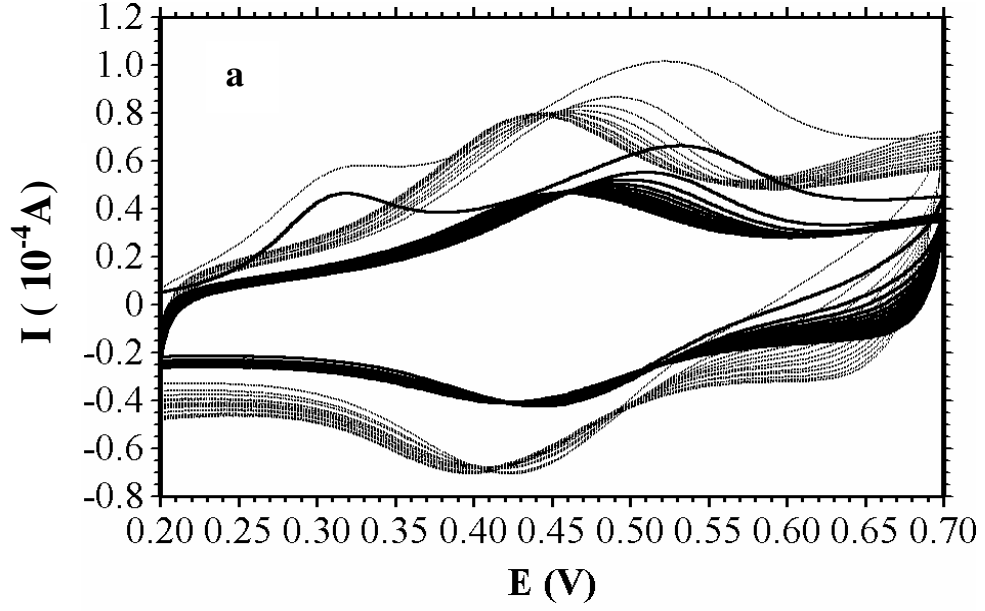


Şekil 4.7. SS elektrot için OX-SA-1 + 0,10 M anilin (-), OX-SA-2 + 0,10 M anilin (-), OX-SA-3 + 0,10 M anilin (\*) çözeltilerinde elde edilen birinci dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50 mV/s)

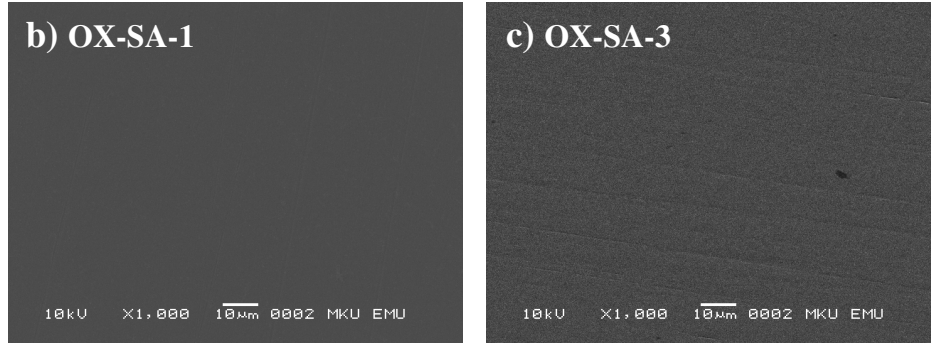
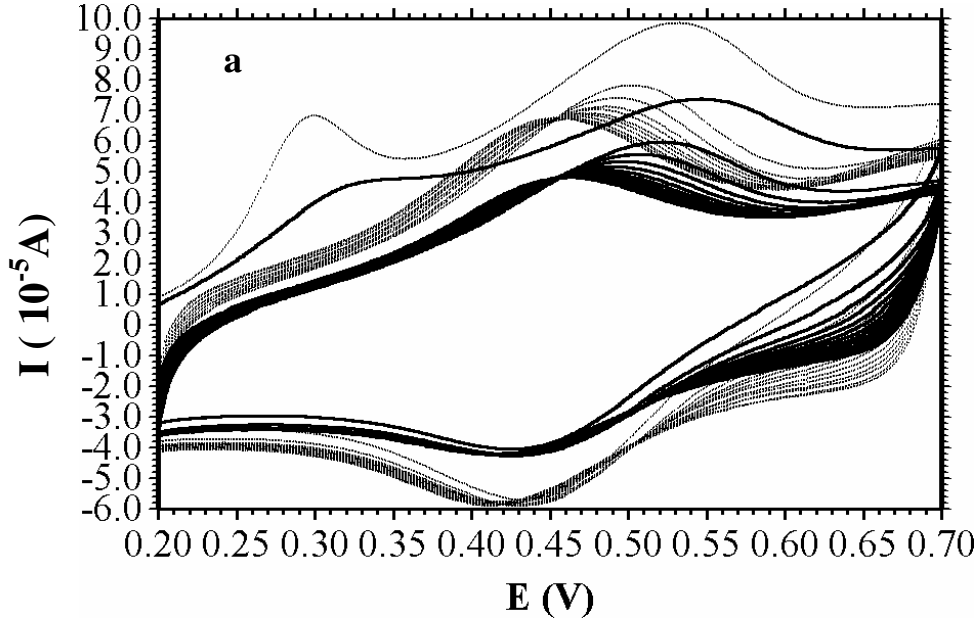
0,10 M anilinin bulunduğu dört farklı OX, OX-SA-1, OX-SA-2 ve OX-SA-3 elektrolit çözeltiden elektrot çıkartılmadan birinci taramadan sonra sadece potansiyel aralığı değiştirilerek 0,20/0,70 V potansiyel aralığında 50mV/s tarama hızı film gelişimi için 26 döngü uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltammogramlar ve SEM fotoğrafları Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da verilmiştir.

Şekil 4.8 ve Şekil 4.9’da görüldüğü gibi, her iki şekilde de anodik tarama esnasında bir pik, katodik tarama esnasında ise iki pik görülmüştür. Anodik tarama esnasında gözlenen pik LE formunun EM formuna yükseltgenmesi, geri tarama esnasında görülen keskin pik ise EM formunun LE formuna indirgenmesi olarak tanımlanmaktadır (Sazou ve Georgolios, 1997). Bahsedilen bu pikler birbirleriyle simetriklerdir. Simetrik olan bu pikler redoks tepkimesi gibi düşünülerek, piklerin alanlarını karşılayan yük miktarlarından polianilin filmlerin iletkenliği ve yalıtkanlığı hakkında yüzeysel olarak bir fikir edinilebilir. Çünkü elektrot yüzeyinde oluşmuş olan polianilinin EM yapısının asidik ortamda iletkenliğinin arttığı, indirgenmiş LE yapısının da yalıtkan olduğu bazı araştırmacılar tarafından belirtilmiştir (Sazou ve Georgolios, 1997; Camalet, 1998). Bu piklerin akım değerleri karşılaştırıldığında (OX ile OX-SA-2 ve OX-SA-1 ile OXSA-3) OX miktarının artması ile akım değerlerinin arttığı

gözlenmiştir. Bu durum OX ortamında sentezlenen polianilin filmlerin daha iletken bir yapıya sahip olması ile açıklanabilir. SEM fotoğraflarında da, sentezlenen filmlerin homojen bir yapıya sahip oldukları gözlenmektedir.



Şekil 4.8. SS elektrot için OX + 0,10 M anilin (-) ve OX-SA-2 + 0,10 M anilin (-) çözeltilerinde film gelişimi esnasında elde edilen dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s) (a) ve SEM fotoğrafları (b ve c)



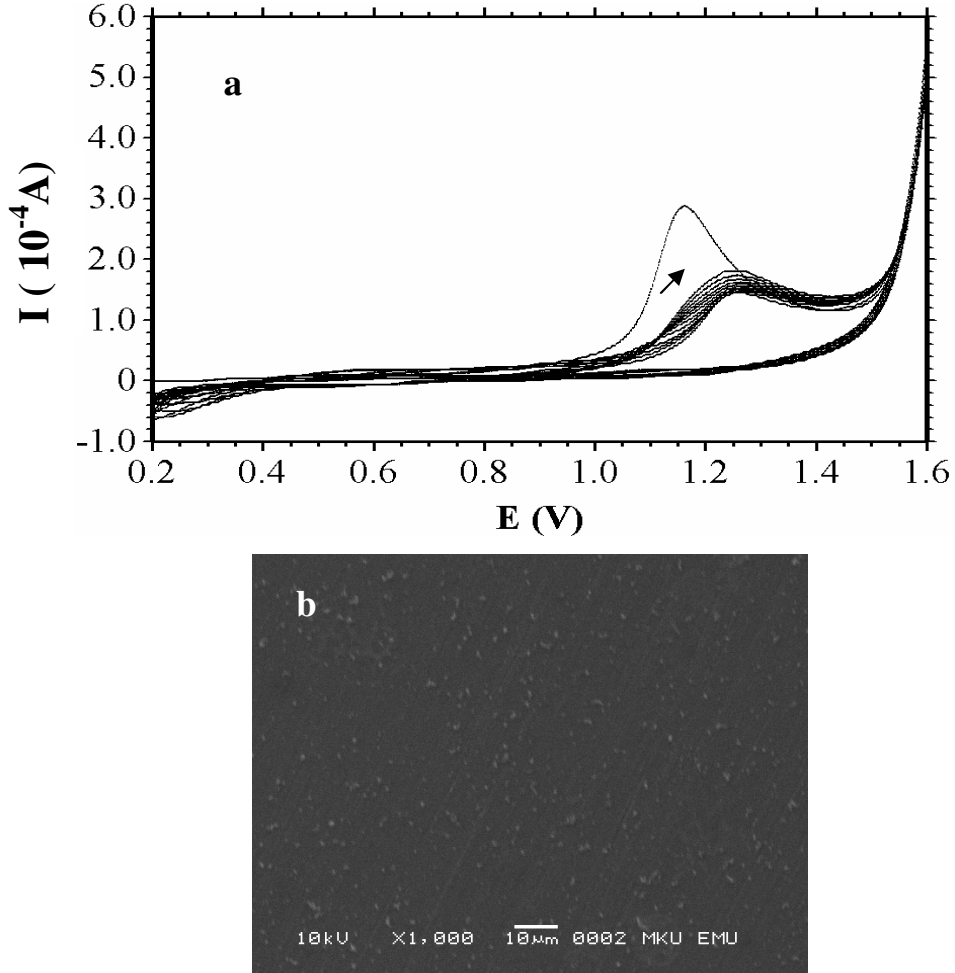
Şekil 4.9. SS elektrot için OX-SA-1 + 0,10 M anilin (-) ve OX-SA-3 + 0,10 M anilin (-) çözeltilerinde film gelişimi esnasında elde edilen dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s) (a) ve SEM fotoğrafları (b ve c)

SA + 0,10 M anilin çözeltilerinde film gelişimi için 0,20/0,70 V potansiyel aralığı uygulandığında polianilin filmlerin oluşmadığı gözlenmiştir. Bu yüzden potansiyel aralığı genişletilmiş ve 0,20/1,60 V potansiyel aralığında polimer film sentezlenebilmiştir.

SA + 0,10 M anilin çözeltilerinde film gelişimi esnasında elde edilen dönüşümlü voltammogramlar Şekil 4.10'da verilmiştir. Şekilde görüldüğü gibi anodik taramada 1,30 V dolaylarında görülen pik polimer filmin oksidasyonunu göstermektedir. Ayrıca anodik yönde tarama sayısının artmasıyla pik akım değerlerinin arttığı gözlenmiştir. 1,50 V dolaylarından sonra görülen akım artışı oksijen çıkışını göstermektedir. Katodik taramada 0,25 V dolaylarında görülen pik ise polimer filmin indirgenmesini



göstermektedir. Yüzeyinde tuz kalıntıları olan filmin homojen bir yapıya sahip olduğu SEM fotoğrafında görülmektedir.

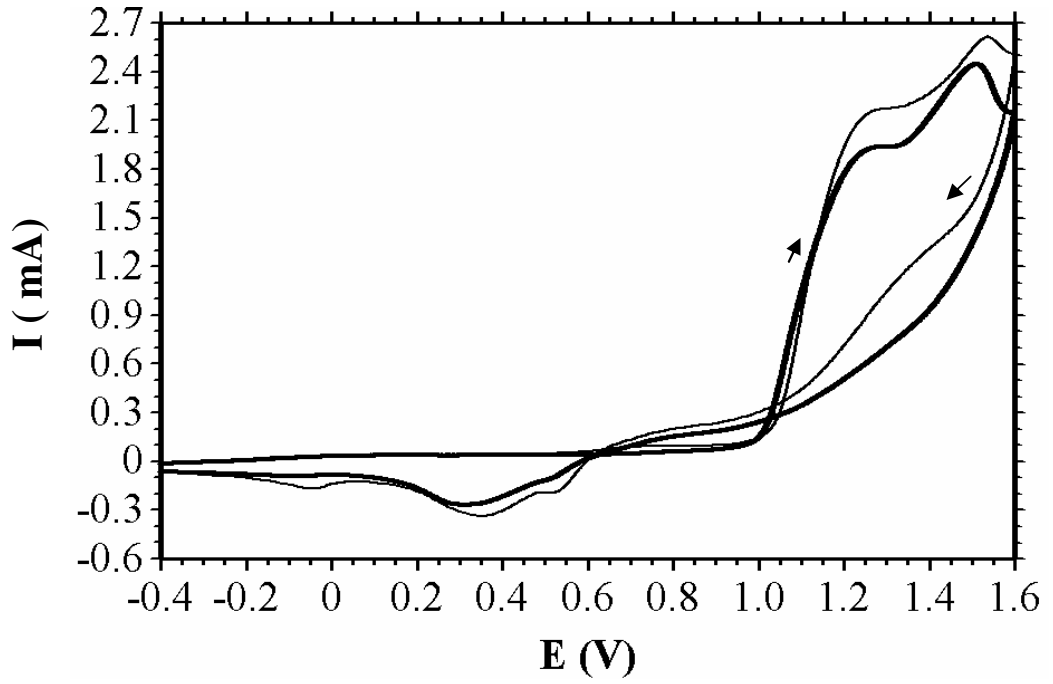


Şekil 4.10. SS elektrot için SA + 0,1 M anilin çözeltisinde film gelişimi esnasında elde edilen dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s) (a) ve SEM fotoğrafı (b)

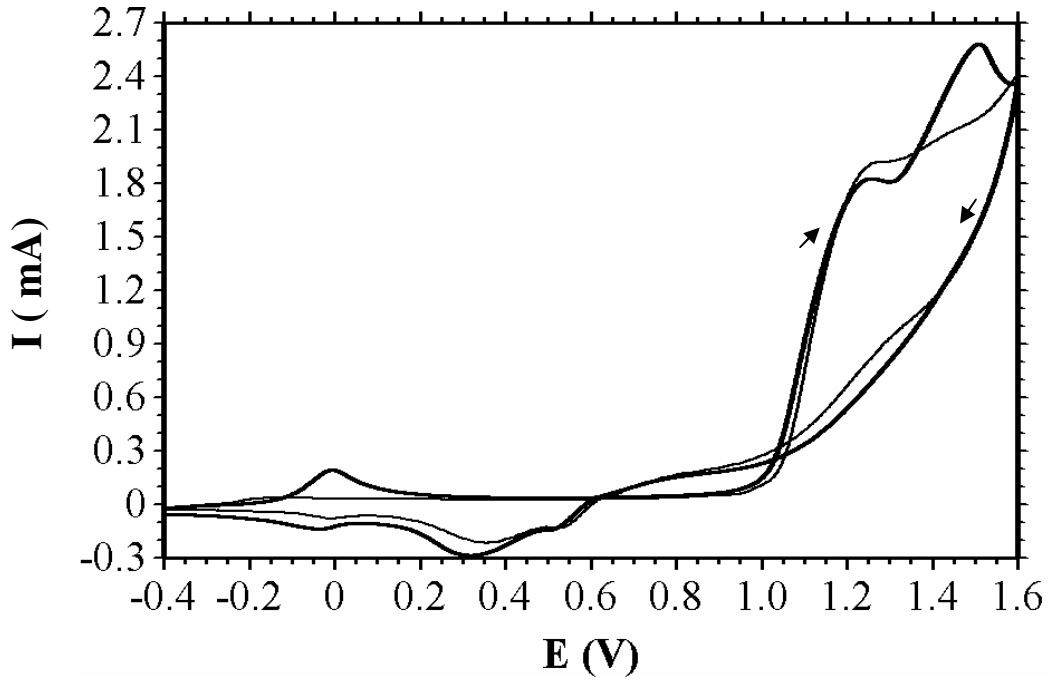
#### 4.1.2.2. N-metilanilin Elektropolimerizasyonu

OX, SA ve bunların farklı derişimlerindeki (OX-SA-1, OX-SA-2 ve OX-SA-3) çözeltilerine 0,10 M N-metilanilin eklendikten sonra potansiyodinamik teknik ile 50 mV/s tarama hızı uygulanarak paslanmaz çelik elektrot yüzeyine -0,40/1,60 V potansiyel aralığında sentezlenen kaplamaların birinci dönüşümlü voltammogramları Şekil 4.11 ve Şekil 4.12'de verilmiştir.

Paslanmaz çelik elektrodun OX-SA-1 + N-metilanilin içeren çözeltide elde edilen eğride 0,00 V dolaylarında belirgin, diğer ortamlarda -0,10 V dolaylarındaki akım artışı oksidasyon/passivasyon piki olarak değerlendirilmiştir. Daha sonraki anodik taramada 1,00 V potansiyele kadar akımın sıfıra yakın olduğu görülmüştür. 1,00 V potansiyelden sonraki anodik bölgede çıplak metalden farklı olarak iki pik görülmüştür. Her ortam için 1,20 V dolaylarında görülen birinci pik N-metilanilin radikal oluşumu ve oksidasyonuna karşılık gelen poli(N-metilanilin)'in emeraldin (EM) formunun oluşum piki olarak değerlendirilmektedir. Bu pikin anilinli ortamlara göre yaklaşık 0,05 V pozitif tarafa kaydığı görülmüştür. Pik akım değerlerinin ise anilinli ortamlara göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Anilinli ortamlara göre akım değerlerinin yüksek olması polianilin, poli(N-metilanilin)'e göre paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde daha yavaş polimerleştiği şeklinde değerlendirilmiştir. Yine bütün ortamlarda yaklaşık 1,50 V dolaylarında görülen pik ise  $Cr_2O_3$  tabakalarının bozunmasını göstermektedir. Bu pikin potansiyelinin çıplak metal ve anilinli ortamdakilere göre daha pozitif tarafa kaydığı görülmüştür. Geri dönüşüm esnasında 1,30 V dolaylarında OX-SA-2 ve OX-SA-3 ortamlarında görülen pik krom oksitlerin geri oluşum pikidir. Bu pik diğer ortamlarda gözlenmemiştir. Yine bütün ortamlarda katodik taramada yaklaşık 0,35 V dolaylarında görülen pik, polimer filmin emeraldin (EM) formunun leucoemeraldin (LE) formuna indirgenmesi olarak değerlendirilmektedir. Katodik taramada son olarak bütün ortamlarda görülen yaklaşık -0,05 V dolaylarındaki pik 4.2 nolu tepkime uyarınca nikel oksitlerin bozunması olarak düşünülmüştür.



Şekil 4.11. SS için OX + 0,10 M N-metilanilin (-) ve OX-SA-2 + 0,10 M N-metilanilin (-) çözeltilerinde elde edilen birinci dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50 mV/s)

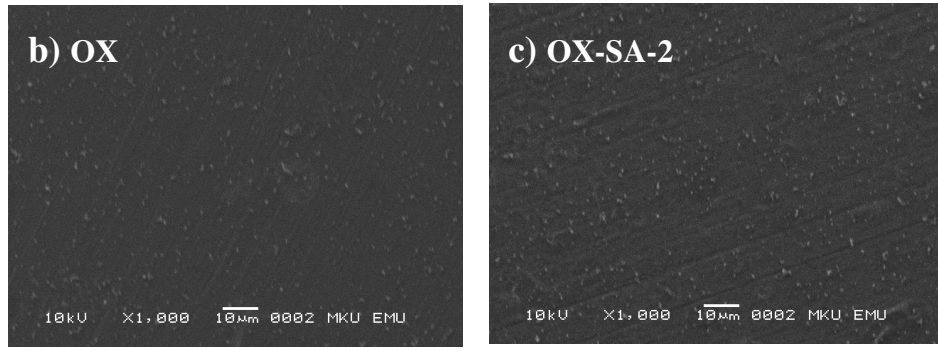
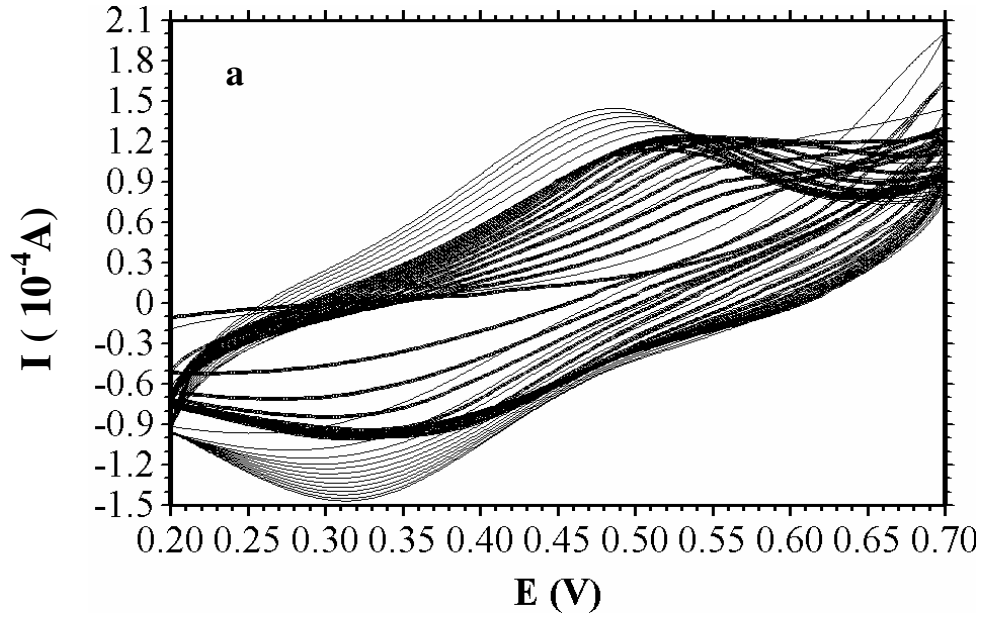


Şekil 4.12. SS elektrot için OX-SA-1 + 0,10 M N-metilanilin (-) ve OX-SA-3 + 0,10 M N-metilanilin (-) çözeltilerinde elde edilen birinci dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s)

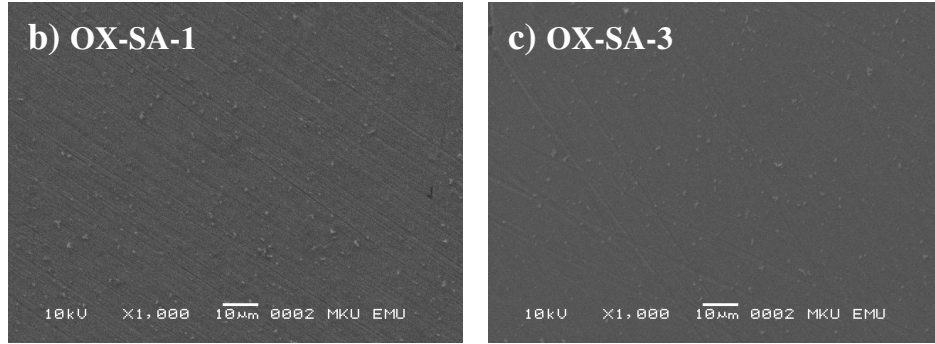
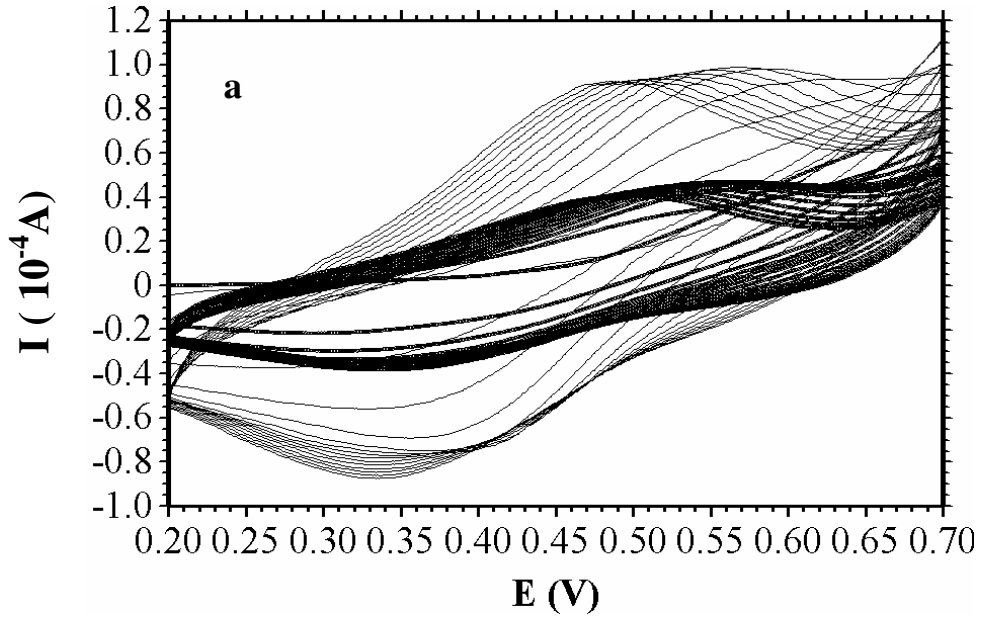
0,10 M N-metilanilin bulunduğu dört farklı OX, OX-SA-1, OX-SA-2 ve OX-SA-3 elektrolit çözeltiden elektrot çıkartılmadan birinci taramadan sonra sadece potansiyel aralığı değiştirilerek 0,20/0,70 V potansiyel aralığında 50mV/s tarama hızı film gelişimi için 26 döngü uygulanarak elde edilen dönüşümlü voltammogramlar ve SEM fotoğrafları Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de verilmiştir.

Şekil 4.13 ve Şekil 4.14’de görüldüğü gibi, her iki şekilde de anodik tarama esnasında bir pik, katodik tarama esnasında ise iki pik görülmüştür. Anodik tarama esnasında gözlenen pik LE formunun EM formuna dönüşümü, katodik tarama esnasında görülen keskin pik ise EM formunun LE formuna dönüşümü olarak düşünülmüştür. Şekil 4.13’de anodik taramada OX’da görülen pikin OX-SA-2’de görülen pike göre 0,05 V negatif tarafta olduğu ve geçen akım değerlerinin ise OX’da daha fazla olduğu görülmüştür. Şekil 4.14’de OX-SA-1’in, OX-SA-3’e göre akım değerlerinin fazla, pik potansiyellerinin ise aynı olduğu gözlenmiştir. Paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde polimer film sentezi esnasında elde edilen yüksek akım değerleri o ortamda polimerleşmenin daha iyi olduğuna işaret etmektedir. SEM fotoğraflarında, sentezlenen filmlerin homojen bir yapıya sahip oldukları, Şekil 4.13b haricindeki fotoğraflarda görülen filmlerin yüzeylerinde tuz kalıntılarının olduğu görülmektedir.

SA + 0,10 M N-metilanilin çözeltisinde poli(N-metilanilin) kaplanmamıştır. Monomer ve çözeltinin farklı derişimlerinin kullanılmasına, farklı potansiyel aralığı ve farklı tarama hızlarında elektropolimerize edilmeye çalışılmasına rağmen hiçbir durumda kaplama elde edilmemiştir. Elektropolimerizasyon esnasında çözeltideki paslanmaz çelik elektrodun yüzeyinin çevresinde yeşil renkli polimer görülmesine rağmen çözeltiden çıkarıldığında elektrot yüzeyine polimerin tutunmadığı tespit edilmiştir.



Şekil 4.13. SS elektrot için OX + 0,10 M N-metilanilin (-) ve OX-SA-2 + 0,10 M N-metilanilin (-) çözeltilerinde film gelişimi esnasında elde edilen dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s) (a) ve SEM fotoğrafları (b ve c)



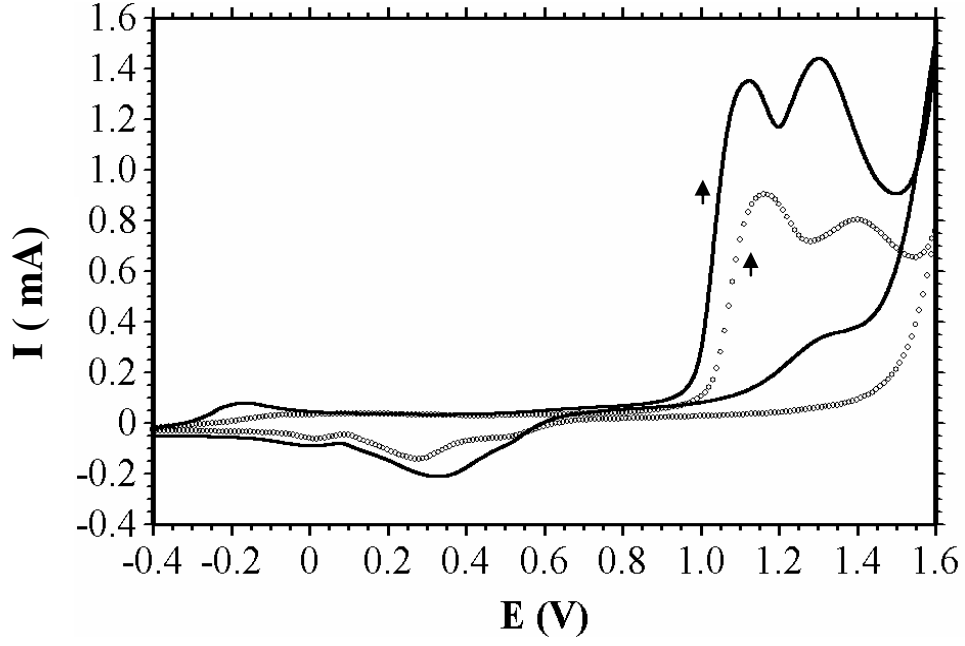
Şekil 4.14. SS elektrot için OX-SA-1 + 0,10 M N-metilanilin (-) ve OX-SA-3 + 0,10 M N-metilanilin (-) çözeltilerinde film gelişimi esnasında elde edilen dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s) (a) ve SEM fotoğrafları (b ve c)

#### 4.1.2.3. Anilin ve N-metilanilin Kopolimerinin Elektropolimerizasyonu

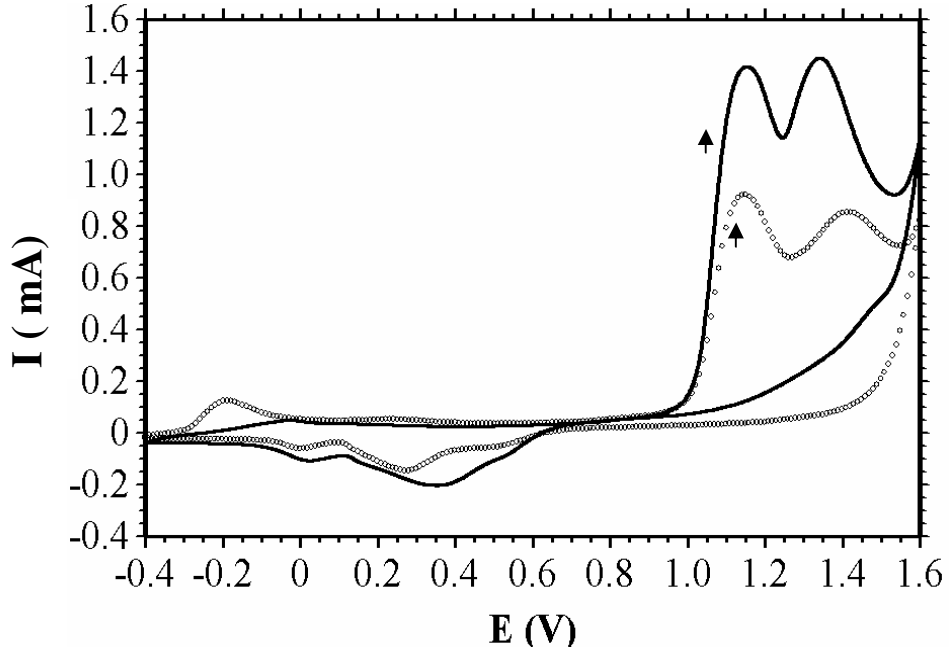
OX, SA ve bunların farklı derişimlerindeki (OX-SA-1, OX-SA-2 ve OX-SA-3) çözeltilerine 0,05 M anilin ve 0,05 M N-metilanilin eklendikten sonra potansiyodinamik teknik ile 50 mV/s tarama hızı uygulanarak paslanmaz çelik yüzeyine -0,40/1,60 V potansiyel aralığında sentezlenen kaplamaların birinci dönüşümlü voltammogramları Şekil 4.15 ve Şekil 4.16'da verilmiştir.

Paslanmaz çelik elektrotların oksidasyon/pasivasyon prosesi OX-SA-1 ve OX-SA-2 ortamları için -0,20 V, diğer ortamlar için yaklaşık -0,05 V dolaylarında

görülmüştür. Daha sonraki anodik taramalarda her ortam için 0,90 V'ye kadar akımın sifira yakın bir değerde olduğu görülmüştür. Çıplak metalden farklı olarak 0,90 V'den sonraki potansiyelerde iki pik görülmüştür. Yine bütün ortamlarda yaklaşık 1,15 V dolaylarında görülen birinci pik kopolimerin oksidasyonuna karşılık gelen pik olarak değerlendirilmiştir. Bu pikin akım değerlerinin N-metilanilinli ortamlardakilere göre daha düşük, anilinli ortamlardakilerden ise daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durum, N-metilanilinli ortamlara göre değerlendirildiğinde kopolimer filmin poli(N-metilanilin)'e göre elektrot yüzeyinde daha yavaş elektropolimerize olduğunu, anilinli ortamlara göre değerlendirildiğinde ise kopolimer filmin polianilin filmine göre daha hızlı elektropolimerize olduğunu düşündürmektedir. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bozunmasına karşılık gelen daha sonraki pik, her ortam için yaklaşık 1,40 V dolaylarında gözlenmiştir. Bu pikin potansiyelinin anilinli ortamlara göre biraz pozitif, N-metilanilinli ortamlara göre ise biraz negatif tarafa kaydığı görülmüştür. Geri dönüşüm esnasında sadece OX-SA-2 ve OX-SA-3 ortamlarında gözlenen sırayla 1,30 V ve 1,50 V dolaylarında krom oksitlerin geri oluşum piki gözlenmiştir. OX ve OX-SA-1'de 0,25 V, diğer ortamlarda 0,35 V dolaylarında görülen pik ise kopolimer filmin emeraldin (EM) formunun leucoemeraldin (LE) formuna dönüşümü olarak değerlendirilmiştir. Devam eden katodik taramada bütün ortamlarda 0,00 V dolaylarında görülen pik 4.2 nolu tepkime uyarınca nikel oksitlerin bozunması olarak değerlendirilmiştir.



Şekil 4.15. SS elektrot için OX + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (○) ve OX-SA-2 + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (-) çözeltilerinde elde edilen birinci dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s)

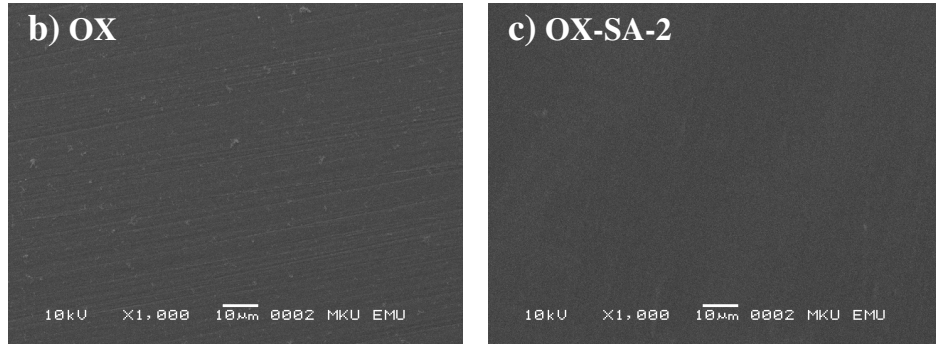
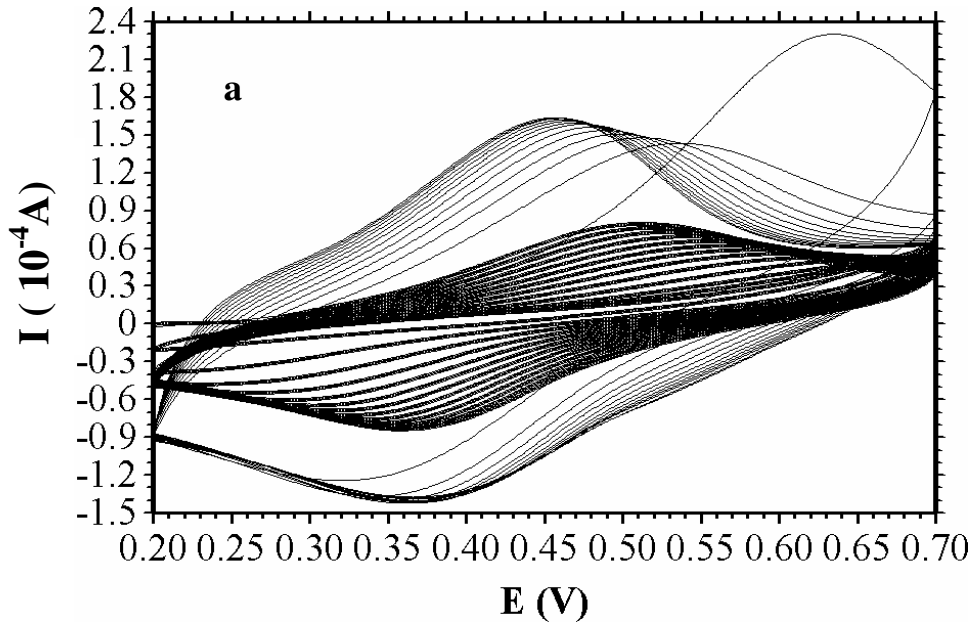


Şekil 4.16. SS elektrot için OX-SA-1 + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (○) ve OX-SA-3 + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (-) çözeltilerinde elde edilen birinci dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s)

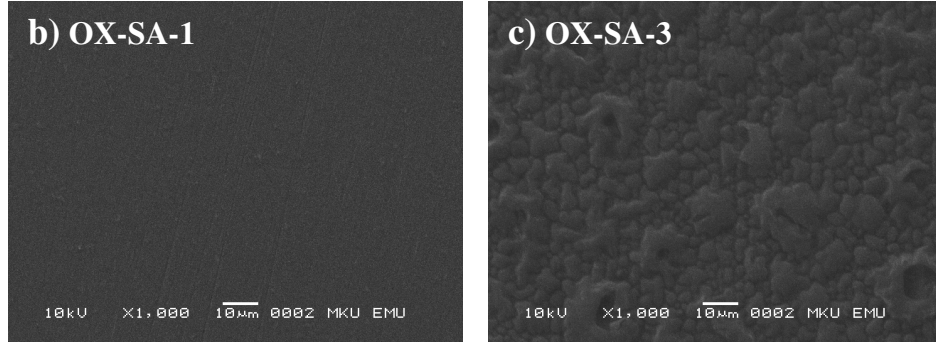
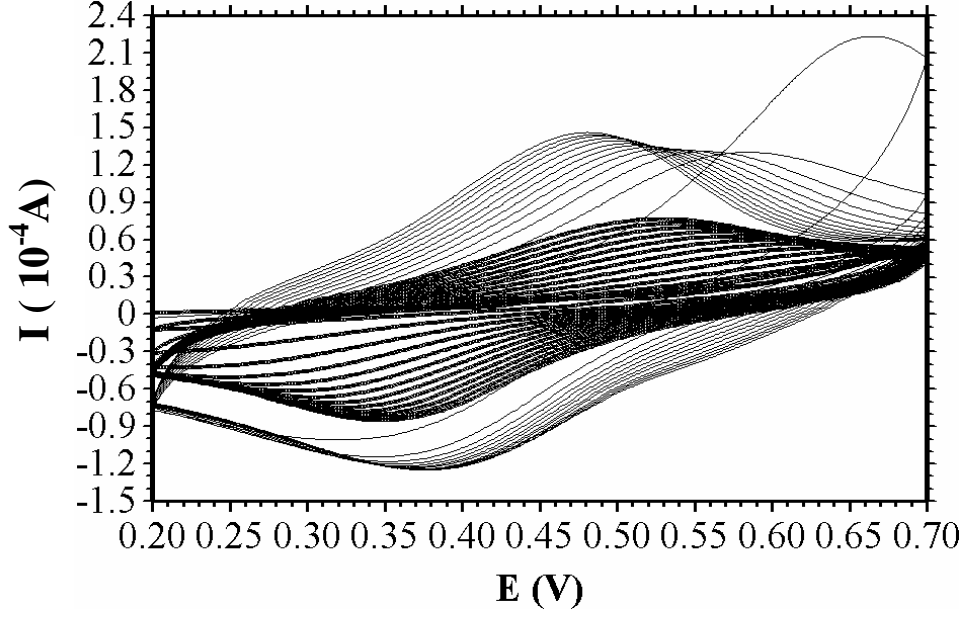


Birinci taramadan sonra elektrot OX + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin ve OX-SA-2 + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (Şekil 4.17) ile OX-SA-1 + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin ve OX-SA-3 + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (Şekil 4.18) çözeltilerinden çıkartılmadan sadece potansiyel aralığı değiştirilerek 0,20/0,70 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızı ile 26 döngü uygulanarak elde edilen kopolimer filmlerin dönüşümlü voltammogram eğrileri ve SEM fotoğrafları Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de verilmiştir.

Şekil 4.17 ve Şekil 4.18'de görüldüğü gibi, her iki şekilde de anodik tarama esnasında bir pik, katodik tarama esnasında ise iki pik görülmüştür. Anodik tarama esnasında gözlenen birinci pik LE formunun EM formuna dönüşümü, katodik tarama esnasında görülen keskin pik ise EM formunun LE formuna dönüşümü olarak değerlendirilmiştir. Anodik taramada OX-SA-2'de görülen pikin akım değerleri OX'dakinden, OX-SA-3'de görülen pik akım değerlerinin ise OX-SA-1'dekinden daha yüksek olduğu, pik potansiyellerinin ise yaklaşık olarak hemen hemen aynı değerlerde olduğu gözlenmiştir. Anodik taramada N-metilanilinli ortamlarla karşılaştırıldığında, OX-SA-2 ve OX-SA-3'de N-metilanilinli bulunduğu ortamdaki pik akım değerlerinin daha küçük, diğer ortamlarda görülen pik akım değerlerinin ise N-metilanilinli ortamlara göre daha düşük olduğu gözlenmiştir. Anilinli ortamlarla karşılaştırıldığında ise OX ve OX-SA-1'de yaklaşık olarak aynı olduğu, diğer ortamlarda ise anilinin bulunduğu ortamların pik akım değerlerinin daha düşük olduğu gözlenmiştir. SEM fotoğraflarında, sentezlenen filmlerin homojen bir yapıya sahip oldukları, ayrıca OX-SA-3 ortamında sentezlenen filmin karnabahar yapısında olduğu görülmüştür.



Şekil 4.17. SS elektrot için OX + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (-) ve OX-SA-2 + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (-) çözeltilerinde film gelişimi esnasında elde edilen dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50mV/s) (a) ve SEM fotoğrafları (b ve c)



Şekil 4.18. SS elektrot için OX-SA-1 + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (-) ve OX-SA-3 + 0,05 M anilin + 0,05 M N-metilanilin (-) çözeltilerinde film gelişimi esnasında elde edilen dönüşümlü voltammogramlar (tarama hızı: 50 mV/s) (a) ve SEM fotoğrafları (b ve c)

0,50 M sülfamik asit + 0,05 anilin + 0,05 M N-metilanilin çözeltisinde, 0,50 M sülfamik asit + 0,05 M N-metilanilin çözeltisinde olduğu gibi poli(anilin-co-N-metilanilin) kaplanmamıştır. Monomer ve çözeltinin farklı derişimlerinin kullanılmasına, farklı potansiyel aralığı ve farklı tarama hızlarında elektropolimerize edilmeye çalışılmasına rağmen paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde kaplama elde edilmemiştir. Elektropolimerizasyon esnasında çözeltideki paslanmaz çelik elektrodun yüzeyinin çevresinde yeşil renkli polimer görülmesine rağmen çözeltiden çıkarıldığında elektrot yüzeyine kopolimer filmin tutunmadığı gözlenmiştir.

## 4.2. Alternatif Akım (AC) Empedans Yöntemiyle Korozyon Dirençlerinin Belirlenmesi

### 4.2.1. Kaplamasız Paslanmaz Çelik Elektrot

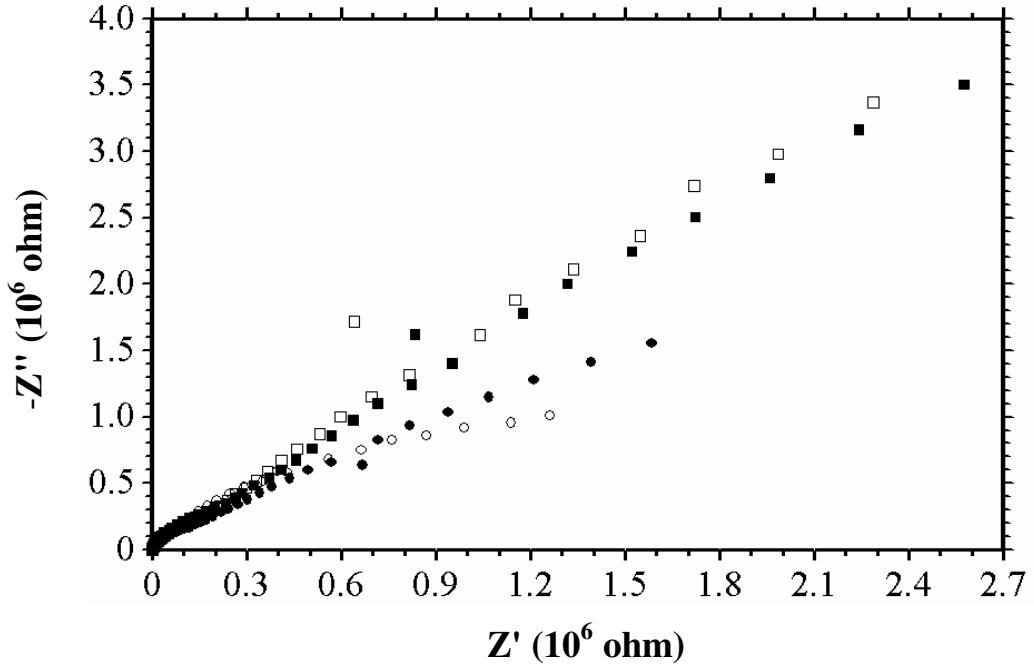
Paslanmaz çelik elektrodun (SS) % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saatlik daldırma süreleri sonunda 7 mV genlik uygulanan  $10^5$ - $10^{-3}$  Hz frekans aralığında elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.19'da verilmiştir.

Şekil 4.19'da görüldüğü gibi Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesinde ve düşük frekans bölgesinde birer tane kısmen yarım daire gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesinde gözlenen yarım daire, paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde oluşmuş krom ve nikel oksit tabakaların gözeneklerinin tabanında gerçekleşen korozyona karşılık gelen yük transfer direncini ( $R_{ct}$ ) göstermektedir. Düşük frekans bölgesinde oluşmuş olan yarım daire ise paslanmaz çelik elektrot yüzeyindeki kararlı krom ve nikel oksit tabakaların direncini ( $R_o$ ) belirtmektedir. Bu her iki direncin toplamı polarizasyon direncini ( $R_p$ ) vermektedir.

Çizelge 4.1'den çıplak paslanmaz çelik elektrodun  $R_p$  değerlerinin zamanla arttığı gözlenmiştir. Ayrıca elektrot yüzeyinde zamanla kararlı oksit tabakaların oluşumunu belirten korozyon potansiyelinin ( $E_{kor}$ ) de 48 saatten sonra arttığı gözlenmiştir. Bu durum elektrot yüzeyinin zamanla pasifleştiğini göstermekte olup, bu pasifleşme  $E_{kor}$  değerlerinin daha pozitif değerlere kaymasına neden olmuştur.

Çizelge 4.1. SS elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen  $E_{kor}$  ve  $R_p$  değerleri

SS			
Saat	$E_{kor}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega.s^{-1/2}$ )
2	-0,093	2512000	-
48	-0,093	4470000	-
96	0,051	6900000	-
168	0,067	7500000	-



Şekil 4.19. SS elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

#### 4.2.2. Kaplamalı Paslanmaz Çelik Elektrot

##### 4.2.2.1. Polianilin (PANI) Kahlı Paslanmaz Çelik Elektrot

Dönüşümlü voltametri tekniği ile 0,10 M anilin içeren beş farklı ortamda paslanmaz çelik (SS) elektrot yüzeylerine polianilin (PANI) film sentezlenmiştir. Bu ortamlar 100 ml OX + 0,10 M anilin (SS/PANI), 70 ml OX- 30 ml SA + 0,10 M anilin (SS/PANI-1), 50 ml OX-50 ml SA + 0,10 M anilin (SS/PANI-2), 30 ml OX-70 ml SA + 0,10 M anilin (SS/PANI-3) ve 100 ml SA + 0,10 M anilin (SS/PANI-4) şeklinde tanımlanmıştır. Bu ortamlarda yüzeylerine PANI sentezlenen SS elektrotların alternatif akım (AC) empedans yöntemiyle % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saatlik daldırma süreleri sonunda 7 mV genlik uygulanarak  $10^5$ - $10^{-3}$  Hz frekans aralığında elde edilen Nyquist eğrileri ile korozyon dirençleri belirlenmiştir.

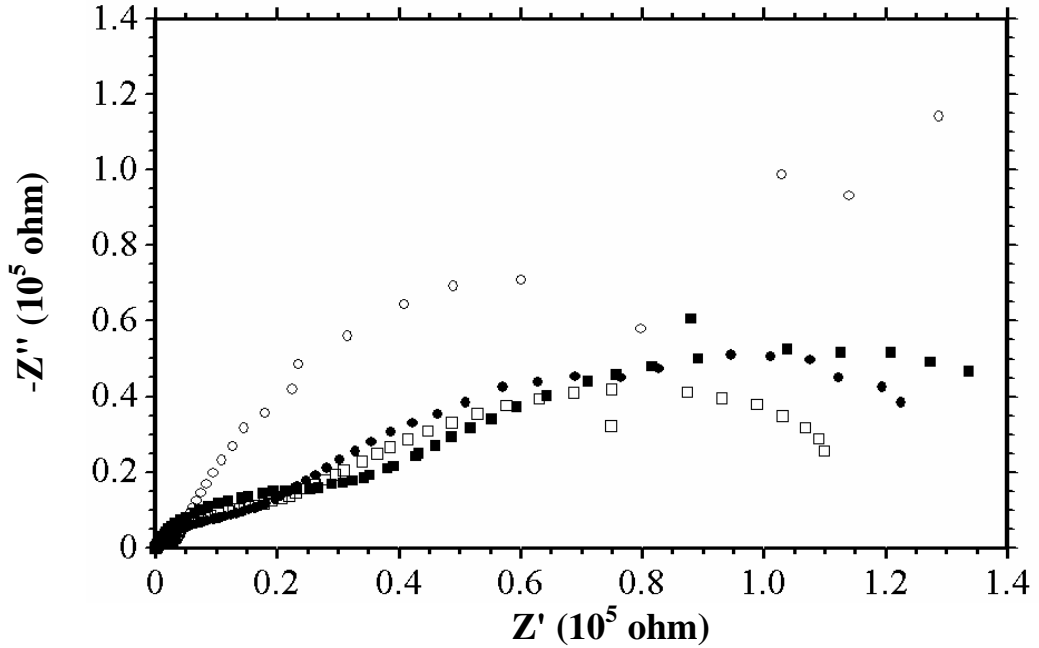
Şekil 4.20'de SS/PANI elektrodun Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesinde kısmen bir yarım daire ve düşük frekans bölgesinde de kısmen bir yarım daire olmak üzere toplam iki lup gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesindeki lup, yük transfer direncini ( $R_{ct}$ ) gösterirken, ikinci lup ise elektrot yüzeyindeki oksit tabaka direnci ( $R_o$ ) ve polimer film direncinin ( $R_f$ ) toplamından oluşmaktadır. Bu dirençlerin

toplamı polarizasyon direncini ( $R_p$ ) vermektedir ( $R_p = R_{ct} + R_o + R_f$ ).

Çizelge 4.2’de görüldüğü gibi SS elektrodun % 3,5’lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 2 saat sonraki  $E_{kor}$  değeri -0,049 V,  $R_p$  değeri ise 113 k $\Omega$  olarak belirlenmiştir.  $E_{kor}$  değerinin çıplak elektroda göre 44 mV artı değerde olduğu,  $R_p$  değerinin ise çıplak metale göre yaklaşık 20 kat düştüğü görülmüştür. SS/PANI elektrodun  $R_p$  değerlerinin daha düşük olması elektrot yüzeyinde sentezlenen PANI filmin iletkenliğinin yüksek olmasından kaynaklanmaktadır. Bu değer 48 saat sonra bir miktar arttığı gözlenirken 96 saat sonra düştüğü belirlenmiştir.  $E_{kor}$  değeri 2 saat sonra -0,049 V olarak ölçülürken, bu değer zamanla negatif bölgeye kaydığı belirlenmiştir. Dolayısıyla elektrot yüzeyindeki PANI film kararlı bir yapı sergilememekle birlikte bariyer etkisinin çok fazla olduğu söylenememektedir. 168 saat sonra  $R_p$  değerinde belirli bir artış gözlenmektedir.

Çizelge 4.2. SS/PANI elektrodun % 3,5’lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen  $E_{kor}$  ve  $R_p$  değerleri

SS/PANI			
Saat	$E_{kor}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega.s^{-1/2}$ )
2s	-0,049	113000	-
48s	-0,137	143000	-
96s	-0,161	119000	-
168s	-0,168	172000	-



Şekil 4.20. SS/PANI elektrodun % 3,5’lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 4.21'de SS/PANI-1 elektrodun Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesinde bir lup, düşük frekans bölgesinde ise doğrusal bir kısım gözlenmektedir. Yüksek frekans bölgesindeki lup polarizasyon direnci olup  $R_{ct}$ ,  $R_o$  ve  $R_f$  dirençlerinin toplamını içermektedir. Düşük frekans bölgesindeki Warburg empedansı, elektrot yüzeyindeki kaplamanın etkili bir bariyer özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. Warburg katsayısı ( $\sigma$ ), Warburg empedansının niteliğini belirleyici bir parametre olup aşağıdaki bağıntı ile hesaplanır.

$$\sigma = b.\omega^{1/2} \quad (4.3)$$

4.3 nolu eşitlikte b, doğrusal kısmın apsise ( $Z'$ )  $45^\circ$  açığa karşılık gelen hayali empedans direncini ( $Z''$ ) göstermektedir. Eşitlikteki  $\omega = 2\pi f$  dir. f ise ( $Z''$ ) değerindeki frekansı göstermektedir [ $(\sigma = \Omega.s^{-1/2})$  ve  $(\omega = \text{rad}.s^{-1})$ ] (Walter, 1986). Warburg katsayısının değeri korozyon ürünlerinin difüzyonu hakkında bize bilgi verir. Bu değer artması, metal/çözelti ve metal/polimer arayüzeyine doğru iyon difüzyonunun daha zor olacağını gösterir. Dolayısıyla bu tür sistemler difüzyon denetimli prosesler olarak bilinmekte olup, metal/çözelti arayüzeyinde sınırlı bir iyon difüzyonu olduğuna işaret etmektedir.

Çizelge 4.3'de görüldüğü gibi SS/PANI-1 elektrodun 2 saat sonra % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki  $E_{kor}$  değerinin 0,115 V olduğu gözlenmiştir. Bu değer aynı süre sonunda çıplak metal için elde edilen değerden yaklaşık 200 mV daha pozitif olduğu belirlenmiştir. Bu zaman sürecinde elde edilen Nyquist eğrisinden polarizasyon direncinin yaklaşık 530  $\Omega$  dolaylarında olduğu gözlenmiştir. SS/PANI-1 elektrodun  $R_p$  değerinin çıplak metalinkinden daha düşük olması, metal yüzeyindeki polimer filmin iletkenliğinin, çıplak metalin yüzeyindeki oksit tabakasından daha yüksek olması ile açıklanabilmektedir (Özyılmaz, 2006b). SS/PANI-1 elektrodun  $R_p$  değerlerinin zamanla arttığı gözlenmektedir.  $R_p$  değerlerindeki bu artış, elektrot yüzeyindeki PANI kaplamanın indirgenmesi ve metal/polimer arayüzeyinde oksit tabakaların gelişiminden dolayı olduğu düşünülmektedir. Elektrot yüzeyindeki polimer filmin bu davranışı metal/polimer arayüzeyinde polimer filmin katalitik özelliğinden kaynaklanmaktadır. Polimer filmin katalitik özelliği, polimer filmin gözeneklerinden metal yüzeyine iyon difüzyonunun sınırlı olması ile mümkündür. İyon difüzyonunun sınırlı bir şekilde gerçekleşmesi ancak polimer filmin ve oksit tabakaların gözenek yapısına bağlıdır. Dolayısıyla bu tabakaların gözeneklerinden sınırlı bir şekilde metal yüzeyine difüzyonun etkisi ile metal aynı hızda çözünecektir. Metal/polimer arayüzeyinde çözünme

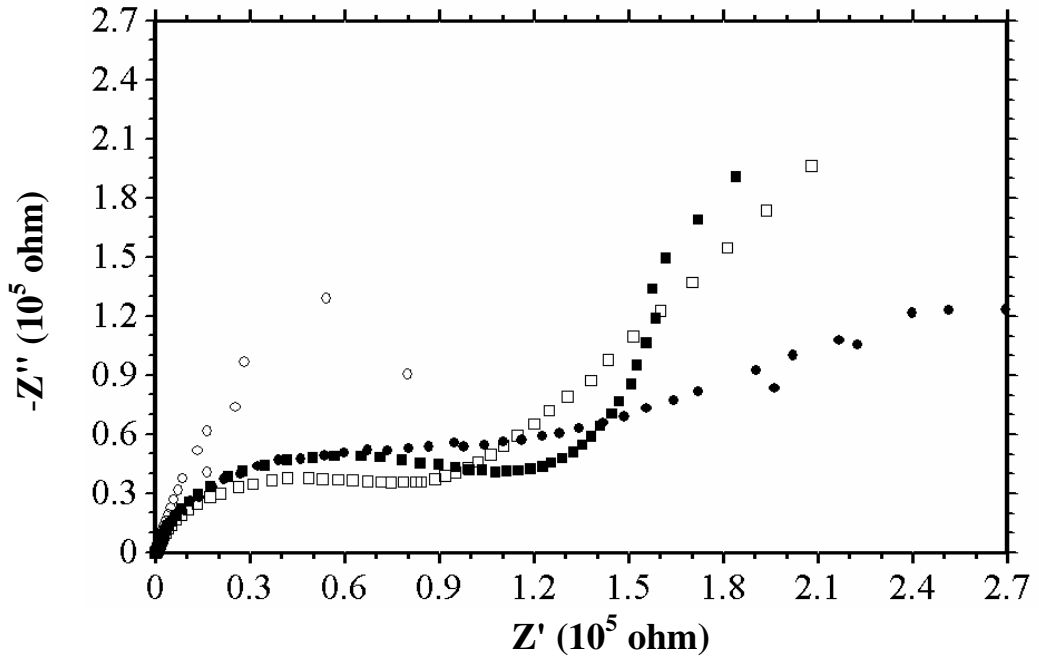
sonucu oluşan elektronları alan polimer film indirgenecektir. Sözü edilen bu elektrokimyasal reaksiyonlar metal/polimer/çözelti arayüzeyinde gerçekleşmekte olup aşağıda verilmiştir.



Metal/polimer/çözelti arayüzeyinde gerçekleşen bu elektrokimyasal tepkimeler sonucu elektrot yüzeyinde yeni oksit tabakaların oluşumu ve polimer filmin yalıtkan leucoemeraldin (LE) formuna dönüşümü  $R_p$  değerlerine ek bir katkı sağlamıştır. Elektrot yüzeyindeki bu reaksiyonların sonucunu,  $E_{kor}$  değerlerinin zamanla pozitif yöne kayması da teyit etmektedir.

Çizelge 4.3. SS/PANI-1 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen  $E_{kor}$ ,  $R_p$  ve  $\sigma$  değerleri

SS/PANI-1			
Saat	$E_{kor}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega \cdot s^{-1/2}$ )
2	0,115	530	2134
48	-0,133	470000	-
96	0,164	79000	22038
168	0,218	119000	20735



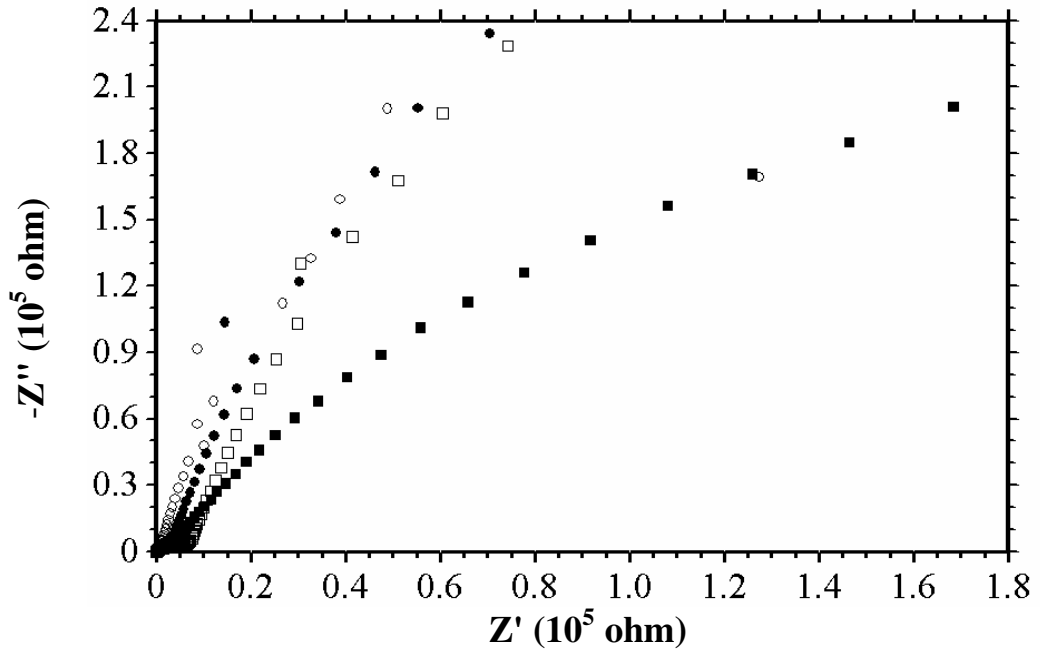
Şekil 4.21. SS/PANI-1 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri



Şekil 4.22’de SS/PANI-2 elektrodun 2, 48 ve 96 saat sonucu elde edilen Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesinde bir lup, düşük frekans bölgesinde ise doğrusal bir kısım gözlenmektedir. Yüksek frekans bölgesindeki lup polarizasyon direncini göstermekte olup bu direncin zamanla arttığı gözlenmiştir. Çizelge 4.4’de görülen  $R_p$  değerlerindeki bu artış elektrot yüzeyinde oluşan oksit tabakalar ve indirgenmiş polimer filmin oluşumu sonucu ortaya çıkmaktadır. Doğrusal kısım ise Warburg empedansını göstermekte olup, iyon difüzyon direncini belirleyen Warburg sabitinin 96 saat sonra yaklaşık 4 kat artması metalin sınırlı bir şekilde çözünmesi sonucu oluşan korozyon ürünlerinin oksit tabakası ve polimer film gözeneklerini tıkaması ile açıklanabilmektedir. Ayrıca  $E_{kor}$  değerleri de benzer bir artış sergilemekle birlikte elektrot yüzeyindeki polimer filmin etkili bir bariyer özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. 168 saat sonra ise  $E_{kor}$  değerinin oldukça düştüğü belirlenmiştir. Elektrot yüzeyindeki polimer filmin elektrolit çözeltiyi absorblaması ile alakalı olan bu davranış, Nyquist eğrilerinde elde edilen yüksek ve düşük frekans bölgesindeki iki kapasitif lupun gözlenmesi desteklemektedir. Bu süre içinde polimer ve oksit tabakaların gözeneklerinden metal yüzeyine iyon difüzyonunun arttığı gözlenmiştir. Dolayısıyla metal/polimer ve metal/çözelti arayüzeylerine karşılık gelecek şekilde iki farklı direnç elde edilmiştir.

Çizelge 4.4. SS/PANI-2 elektrodun % 3,5’lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen  $E_{kor}$ ,  $R_p$  ve  $\sigma$  değerleri

SS/PANI-2			
Saat	$E_{kor}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega \cdot s^{-1/2}$ )
2	0,118	700	2614
48	0,121	2800	6594
96	0,161	6500	10316
168	-0,050	730000	-



Şekil 4.22. SS/PANI-2 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

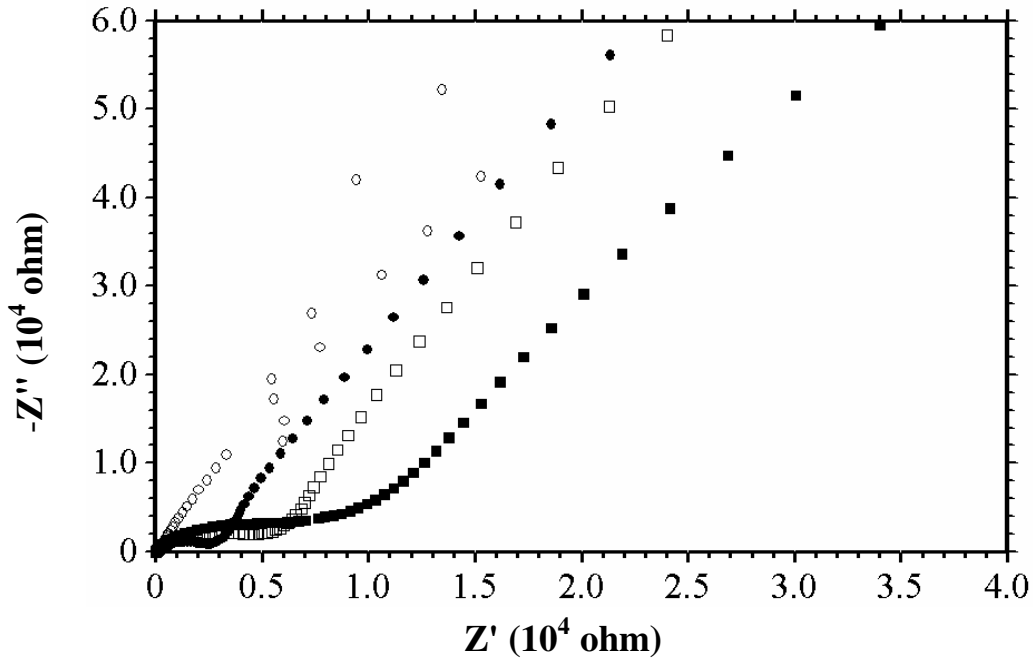
Şekil 4.23'deki SS/PANI-3 elektrodun Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesinde bir lup, düşük frekans bölgesinde ise Warburg empedansını tanımlayan doğrusal bir kısım gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesindeki lup,  $R_{ct}$ ,  $R_o$  ve  $R_f$  dirençlerinin toplamından oluşan  $R_p$  direncini vermektedir.

Çizelge 4.5'de görüldüğü gibi SS/PANI-3 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 2 saat sonra elde edilen Nyquist eğrisinden  $R_p$  değerinin  $70 \Omega$  olduğu belirlenmiştir. Bu esnada  $E_{kor}$  değeri ise  $0,142 \text{ V}$  olarak ölçülmüştür. SS/PANI-3 elektrodun  $E_{kor}$  değerinin çıplak metalinkine ( $-0,093 \text{ V}$ ) göre oldukça anodik bölgede olduğu görülmektedir. Kaplanmış elektrodun bu davranışı yüzeyinde bir tabakanın olduğunu göstermektedir. SS/PANI-3 elektrodun  $R_p$  değerlerinin çıplak metalinkine göre oldukça düşük çıkması, düşük frekans bölgesindeki doğrusal kısım ile açıklanabilir. Doğrusal kısım elektrot yüzeyindeki tabakaların sonsuz bir direnç sergilediğini işaret etmekle birlikte  $R_f$  ve  $R_o$  dirençlerinin büyük bir kısmını da içermektedir. Warburg empedans katsayısından elde edilen değerlerde bu açıklamaları desteklemektedir.  $R_p$  değerlerinin zamanla artması polimerin katalitik özelliği ile ilgilidir. 168 saat sonunda ise  $E_{kor}$  değeri  $-0,071 \text{ V}$ 'ye düşmüş olmasına rağmen polarizasyon direnci ve Warburg katsayısı artmıştır. Bu elektrot yüzeyinin çözünen kısmının krom/nikelce zengin kısımlar olmasından dolayı oluşan kararlı krom/nikel

oksit tabakalarından ve korozyon ürünlerinin oksit tabakaları ve polimer film gözeneklerini daha iyi tıkaşından kaynaklandığı düşünülmüştür. Polarizasyon direnci ve Warburg katsayısının 168 saat sonunda diğer zamanlara göre en yüksek değerde olması bu düşünceyi desteklemektedir. Bütün daldırma süreleri sonunda Warburg katsayılarının görülmesi ve  $E_{kor}$  değerlerinin çıplak elektroda göre daha pozitif çıkmasını, ancak yüzeyde iyi bir bariyer etkisi gösteren polimer filmin varlığı ile açıklamak mümkündür.

Çizelge 4.5. SS/PANI-3 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen  $E_{kor}$ ,  $R_p$  ve  $\sigma$  değerleri

SS/PANI-3			
Saat	$E_{kor}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega.s^{-1/2}$ )
2	0,142	70	1311
48	0,141	3130	6311
96	0,139	5600	9130
168	-0,071	8000	11208



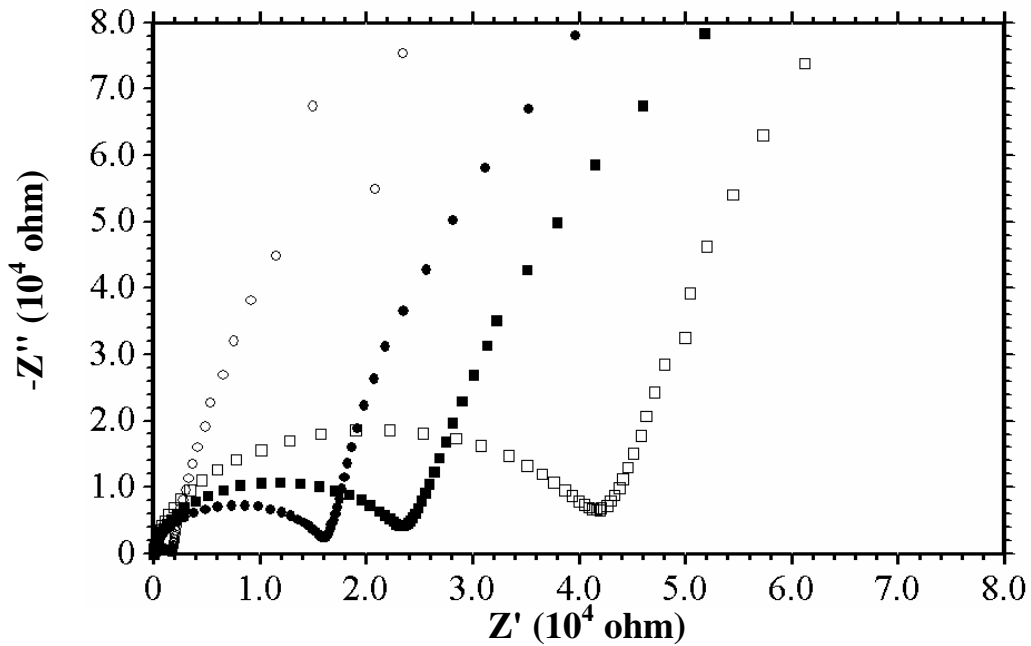
Şekil 4.23. SS/PANI-3 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 4.24'deki SS/PANI-4 elektrodun Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesinde bir lup ve düşük frekans bölgesinde ise doğrusal bir kısım gözlenmiştir. Çizelge 4.6'da görüldüğü gibi PANI kaplı bu elektrodun 2 saat sonra ölçülen  $E_{kor}$  değeri 0,082 V olup bu değer çıplak elektroda göre 175 mV pozitif tarafa kaydığı

gözlenmektedir. 48 saat sonunda  $E_{kor}$  değeri 0,164 V olup 2 saat sonundaki değere göre 2 kat arttığı tespit edilmiştir. Yüksek frekans bölgesindeki  $R_p$  değerlerinin ise 96 saate kadar arttığı gözlenmiştir.  $R_p$  değerlerindeki bu artışı  $E_{kor}$  değerleri de desteklemekte olup elektrot yüzeyindeki polimer filmin katalitik etkisinin bu süre içinde etkin olduğunu göstermektedir. 168 saat sonra elde edilen  $R_p$  değerinin oldukça düştüğü Çizelge 4.6'da görülmektedir.  $R_p$  değerindeki bu azalma polimer filmin tabanındaki oksit tabakaların bozunması ile açıklanabilir.  $E_{kor}$  değerindeki katodik yöne kayma polimer filmin elektrolit çözeltiyi absorpladığını göstermektedir. Elektrot yüzeyine bu süre içinde iyon difüzyonunun arttığını Warburg empedans katsayısının düşmesi de desteklemektedir. Buna rağmen bütün daldırma süreleri sonunda Warburg impedansının varlığı ve  $E_{kor}$  değerlerinin çıplak metale göre yüksek olması yüzeydeki polimer filmin bariyer etkisini göstermektedir.

Çizelge 4.6. SS/PANI-4 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen  $E_{kor}$ ,  $R_p$  ve  $\sigma$  değerleri

SS/PANI-4			
Saat	$E_{kor}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega.s^{-1/2}$ )
2	0,082	16000	2029
48	0,164	17300	6166
96	0,168	45700	9953
168	-0,028	24160	8584



Şekil 4.24. SS/PANI-4 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

#### 4.2.2.2. Poli(N-metilanilin) (PNMA) Kaplı Paslanmaz Çelik Elektrot

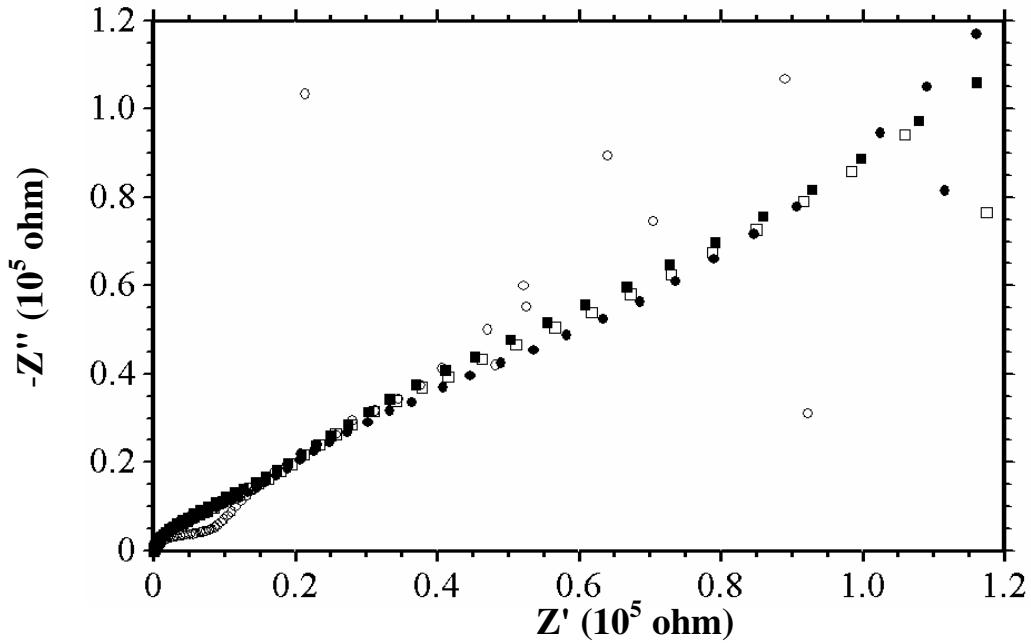
Dönüşümlü voltammetri tekniği ile 0,10 M N-metilanilin içeren dört farklı ortamda SS elektrot yüzeyine poli(N-metilanilin) (PNMA) sentezlenmiştir. Bu ortamlar 100 ml OX + 0,10 M N-metilanilin (SS/PNMA), 70 ml OX- 30 ml SA + 0,10 M N-metilanilin (SS/PNMA-1), 50 ml OX-50 ml SA + 0,10 M N-metilanilin (SS/PNMA-2) ve 30 ml OX-70 ml SA + 0,10 M N-metilanilin (SS/PNMA-3) şeklinde tanımlanmıştır.

Şekil 4.25’de SS/PNMA elektrodun Nyquist eğrilerinde yüksek frekans ve orta frekans bölgesinde birer kapasitif lup, düşük frekans bölgesinde ise doğrusal bir kısım gözlenmektedir. Yüksek frekans bölgesindeki kapasitif lup, polimer film ve krom/nikel oksit tabakaların gözeneklerinin tabanında gerçekleşecek metal/çözelti arayüzeyine karşılık gelen çözünmeye karşı oluşan yük transfer direncini ( $R_{ct}$ ) göstermektedir. Bu değer zamanla arttığı gözlenmiştir. SS/PNMA elektrodun bu davranışı, elektrot yüzeyinde zamanla kararlı nikel/krom oksit tabakaların oluştuğunu göstermektedir. PNMA kaplı elektrodun yüzeyinde kararlı nikel/krom oksit tabakaların oluşması, elektrot yüzeyine sınırlı iyon difüzyonu olduğunu göstermektedir. Nyquist eğrilerinde düşük frekans bölgesinde Warburg empedansının gözlenmesi bu düşüncüyü desteklemekte olup, böyle difüzyon denetimli sistemlerde polimer filmin bariyer etkisi gösterdiği anlaşılır.  $\sigma$  değerlerindeki zamanla artma, elektrot yüzeyindeki hem oksit tabakaların hem de polimer filmin etkili koruyucu tabaka gibi davrandığını göstermektedir. Orta frekans bölgesindeki kapasitif lup ise oksit tabaka direnci ( $R_o$ ) ve polimer film direnci ( $R_f$ ) toplamına eşittir. Nyquist eğrilerinden bu direncin de zamanla arttığı gözlenmiştir. Bu durum indirgenmiş forma (LE) dönüşen PNMA film ile yeni oluşan kararlı nikel/krom oksit tabakaların dirençlerinin katkılarından kaynaklanmaktadır. Yüksek frekans bölgesindeki  $R_{ct}$  ve orta frekans bölgesindeki  $R_o + R_f$  dirençlerinin toplamı Çizelge 4.7’deki  $R_p$  değerlerine eşittir.

Çizelge 4.7. SS/PNMA elektrodun % 3,5’lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen  $E_{kor}$ ,  $R_p$  ve  $\sigma$  değerleri

SS/PNMA			
Saat	$E_{kor}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega.s^{-1/2}$ )
2	0,085	49000	7134
48	0,104	108000	21744
96	0,118	120000	25669
168	0,125	128000	29148

SS/PNMA ile SS/PANI elektrotların korozyon dirençleri karşılaştırıldığında, her iki polimerin sentez ortamı aynı olmasına rağmen farklı davranışlar sergiledikleri gözlenmiştir. SS/PNMA elektrodun daha etkili bir bariyer özelliğine sahip olduğu ve difüzyon denetimli bir sistem oluşmasından dolayı gözenek yapısının daha küçük olduğu kanısını ortaya çıkarmaktadır.  $E_{kor}$  değerleri de bunu desteklemekte olup, bütün ölçümlerde SS/PNMA'nın değerlerinin, SS/PANI değerlerine göre oldukça daha pozitif olduğu gözlenmiştir.



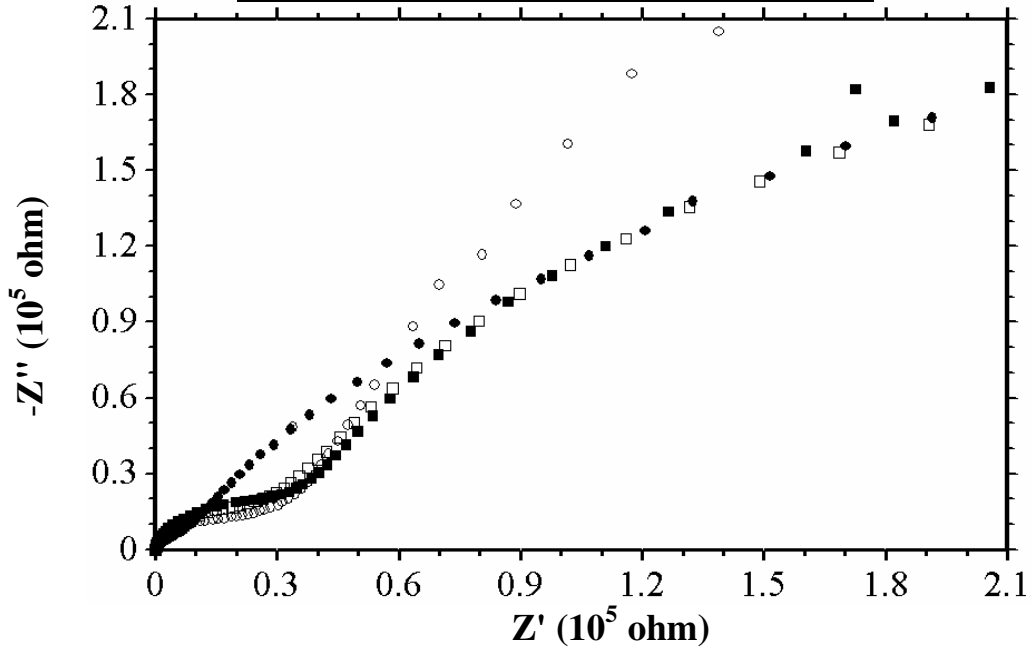
Şekil 4.25. SS/PNMA elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 4.26'daki SS/PNMA-1 elektrodun Nyquist eğrilerinin zaman içinde değişim gösterdiği tespit edilmiştir. 2 saat sonra elde edilen eğride yüksek frekans bölgesinde bir kapasitif lup, düşük frekans bölgesinde ise Warburg empedansını tanımlayan doğrusal bir kısım gözlenmiştir. Çizelge 4.8'de görüldüğü gibi PNMA kaplı elektrodun 2 saat sonra ölçülen  $E_{kor}$  değeri 0,023 V'dir. 48 saat sonunda bu değer -0,088 V, 96 saat sonunda -0,125 V ve 168 saat sonunda ise -0,115 V olduğu görülmüştür.  $R_p$  değerlerinn ise çıplak elektroda göre düşük, aynı ortamda PANI ile kaplanmış elektroda göre ise yüksek olduğu (Çizelge 4.8 ile Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.3'ün kıyaslaması) görülmüştür. 2 saat sonunda PNMA kaplı elektrot etkili bir korozyon davranışı sergilemesine rağmen 48 saat sonra bariyer etkisinin azaldığı gözlenmiştir. SS/PNMA-1 elektrodun 48 saat ve diğer ölçümlerde yüksek frekans ve

düşük frekans bölgelerine karşılık gelen birer kapasitif lupa sahip olduğu belirlenmiştir. SS/PNMA-1 elektrodun difüzyon denetimli prosesi sergilememesi metal yüzeyine iyon difüzyonunun arttığını göstermektedir. Her ne kadar  $R_p$  değerleri zamanla artmış olsa da bu artışın kısıtlı olduğu gözlenmiş olup bariyer özelliğinin çok etkili olduğunu söylemek mümkün değildir. Sözü edilen bu elektrodun  $E_{kor}$  değerleri de bu tespiti doğrulamakta olup elektrolit çözeltinin metal yüzeyine daha fazla difüzlendiğini elde edilen negatif değerler göstermektedir. Aynı şartlarda sentezlenen PNMA ile PANI filmlerin korozyon davranışları karşılaştırıldığında PANI kaplamanın bariyer etkisinin oldukça daha iyi olduğu gözlenmiştir. PANI filmin sentezine sülfamik asidin olumlu yönde etkisinin olduğu gözlenmiştir. Yukarıda da belirtildiği gibi sadece oksalik asidin bulunduğu ortamlarda sentezlenen PANI ve PNMA filmlerinden, sentezlenen PNMA kaplamanın daha etkili olduğundan bahsedilebilir.

Çizelge 4.8. SS/PNMA-1 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen  $E_{kor}$ ,  $R_p$  ve  $\sigma$  değerleri

SS/PNMA-1			
Saat	$E_{kor}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega.s^{-1/2}$ )
2	0,023	25000	17860
48	-0,088	580000	-
96	-0,125	640000	-
168	-0,115	670000	-



Şekil 4.26. SS/PNMA-1 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 ( $\circ$ ), 48 ( $\bullet$ ), 96 ( $\square$ ) ve 168 ( $\blacksquare$ ) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

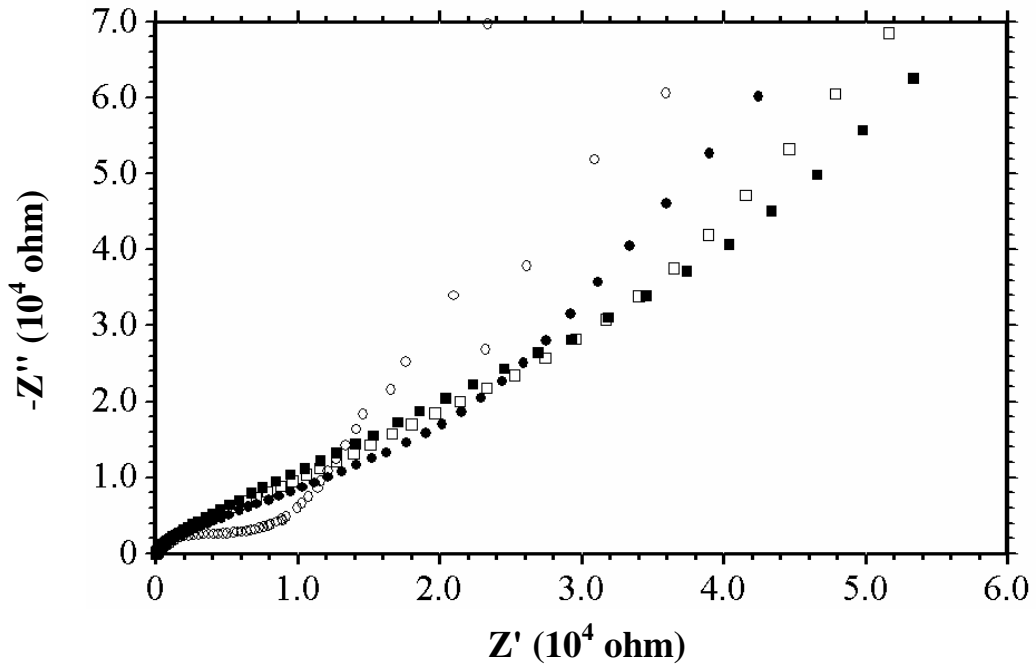
Şekil 4.27'deki SS/PNMA-2 elektrodun Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesinde  $R_{ct}$ ,  $R_o$  ve  $R_f$ 'den oluşan toplam dirence karşılık gelen  $R_p$  direncini belirten bir kapasitif lup gözlenmiştir. Düşük frekans bölgesinde ise Warburg empedansını tanımlayan doğrusal bir kısım görülmektedir.

Çizelge 4.9'da görüldüğü gibi PNMA kaplı SS elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 2 saat sonra ölçülen  $E_{kor}$  değeri 0,114 V'dir. 48 saat sonunda bu değer 0,144 V, 96 saat sonunda 0,155 V ve 168 saat sonunda ise 0,161 V olduğu görülmüştür. Yani  $E_{kor}$  değerlerinde zamanla bir artış söz konusudur. Bu değerlerin çıplak elektroda göre pozitif tarafta olması yüzeydeki polimer film ve kararlı oksit tabakalarından kaynaklanmaktadır. Aynı ortamda PANI ile kaplanmış elektrotla karşılaştırıldığında ise 2, 48 ve 96 saat sonunda  $E_{kor}$  değerlerinin benzer olduğu, ancak PNMA kaplı elektrodun 168 saatlik daldırma süresi sonundaki  $E_{kor}$  değerinin PANI kaplı elektroda göre yaklaşık 200 mV pozitif tarafta olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.9 ile Çizelge 4.4'ün kıyaslaması). Bu fark PNMA kaplı elektrot yüzeyinde oluşan oksit tabakaların daha kararlı ve PNMA film gözeneklerinin daha küçük olmasıyla açıklanabilir. SS/PNMA-2 elektrodun  $R_p$  değerleri zamanla artmakla birlikte SS/PANI-2 elektrodun (Çizelge 4.9 ile Çizelge 4.4'ün karşılaştırması)  $R_p$  değerlerinden daha yüksek olduğu gözlenmiştir. Ayrıca SS/PNMA-2 elektrodun daldırma zamanının artması ile bariyer etkisinin arttığını Warburg empedans katsayılarının artması ile açıklamak mümkündür. Aynı ortamda sentezlenen PANI filmi ile kıyaslandığında 2, 48 ve 96 saat sonundaki Warburg katsayılarının PNMA kaplı elektrotta daha büyük olması ve PANI kaplı elektrotta 168 saat sonunda Warburg empedansının görülmediği düşünülürse PNMA kaplı elektrodun korozyona karşı daha dayanıklı olduğu anlaşılır.

Çizelge 4.9. SS/PNMA-2 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen  $E_{kor}$ ,  $R_p$  ve  $\sigma$  değerleri

SS/PNMA-2			
Saat	$E_{kor}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega \cdot s^{-1/2}$ )
2	0,114	5000	5369,0
48	0,144	25000	13512
96	0,155	47000	17820
168	0,161	51000	22052





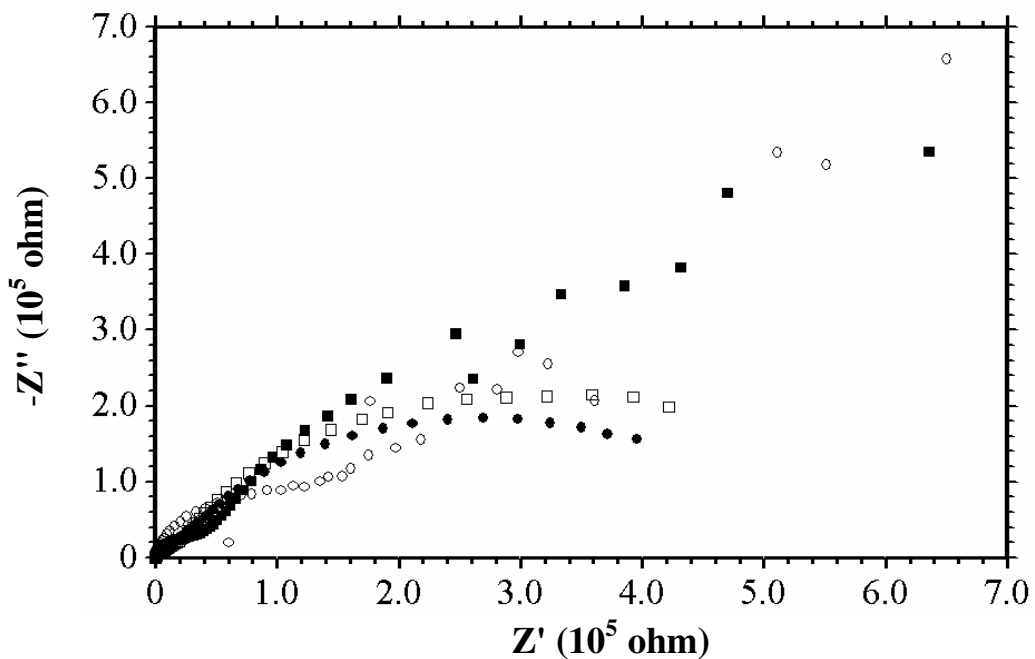
Şekil 4.27. SS/PNMA-2 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

Şekil 4.28'deki SS/PNMA-3 elektrodun Nyquist eğrilerinde 2 saat sonra yüksek frekans bölgesinde bir kapasitif lup, düşük frekans bölgesinde sınırlı difüzyon denetimli prosesi gösteren doğrusal bir kısım gözlenmektedir. % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırılan PNMA film kaplı elektrodun uzun daldırma süreleri sonunda, yüksek ve düşük frekans bölgelerinde birer kapasitif lup gözlenmiştir. SS/PNMA-3 elektrodun bu davranışı sınırlı bir bariyer etkisine sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.10'da görüldüğü gibi SS/PNMA-3 elektrodun ölçülen  $E_{kor}$  değerleri çıplak elektroda ve aynı ortamda SS/PANI-3 elektroda göre daha düşük olduğu görülmektedir.  $R_p$  değerleri kıyaslandığında ise, SS/PNMA-3 elektrodun polarizasyon dirençlerinin çıplak elektroda göre daha düşük, SS/PANI-3 elektroda göre ise daha yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 4.10 ile Çizelge 4.1 ve Çizelge 4.5'in kıyaslaması). Çizelge 4.10. SS/PNMA-3 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen  $E_{kor}$ ,  $R_p$  ve  $\sigma$  değerleri

SS/PNMA-3			
Saat	$E_{kor}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega \cdot s^{-1/2}$ )
2	0,007	170000	140736
48	-0,133	520000	-
96	-0,121	570000	-
168	-0,132	870000	-

SS/PNMA-3 elektrodun  $R_p$  dirençlerinin çıplak elektroda göre düşük olması yüzeydeki PNMA-3 filmin daha çok iletken (EM) formda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir. SS/PANI-3 elektrotta her ölçümde Warburg empedansının varlığı, SS/PNMA-3 elektrot için ise sadece 2 saat sonunda Warburg impedansının gözlenmesi SS/PANI-3 elektrodun korozyona karşı daha dayanıklı olduğunu göstermektedir. PANI ve PNMA homopolimer filmlerin sentez çözeltisine eklenen sülfamik asidin fazlasının PANI filmin katalitik etkisine olumlu katkı yaparken, PNMA film için ise genel olarak olumsuz katkı sağladığı gözlenmiştir.



Şekil 4.28. SS/PNMA-3 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

#### 4.2.2.3. Poli(anilin-co-N-metilanilin) (PANI-co-PNMA) Kaplı Paslanmaz Çelik Elektrot

Paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlenen PANI ve PNMA homopolimerler ile aynı monomerleri (anilin ve N-metilanilin) eşit miktarda içeren kopolimer filmler yine aynı elektrolit çözeltilerde sentezlenmiştir. Sentezlenen homopolimer ve kopolimer filmlerin korozyon dirençleri karşılaştırılarak, N-metil grubunun homopolimer ve kopolimer filmlerin metal/polimer arayüzeyinde gerçekleşen elektrokatalitik özelliğe etkisi incelenmiştir.

Dönüşümlü voltammetri tekniği ile 0,10 M anilin + 0,10 M N-metilanilin içeren beş farklı ortamda paslanmaz çelik elektrot yüzeylerine poli(anilin-co-N-metilanilin) (PANI-co-PNMA) sentezlenmiştir. Bu ortamlar 100 ml OX + 0,10 M anilin + 0,10 M N-metilanilin (SS/PANI-co-PNMA), 70 ml OX-30 ml SA + 0,1 M anilin + 0,1M N-metilanilin (SS/PANI-co-PNMA-1), 50 ml OX-50 ml SA + 0,1 M anilin + 0,1 M N-metilanilin (SS/PANI-co-PNMA-2) ve 30 ml OX-70 ml SA + 0,1 M anilin + 0,1 M N-metilanilin (SS/PANI-co-PNMA-3) şeklinde tanımlanmıştır.

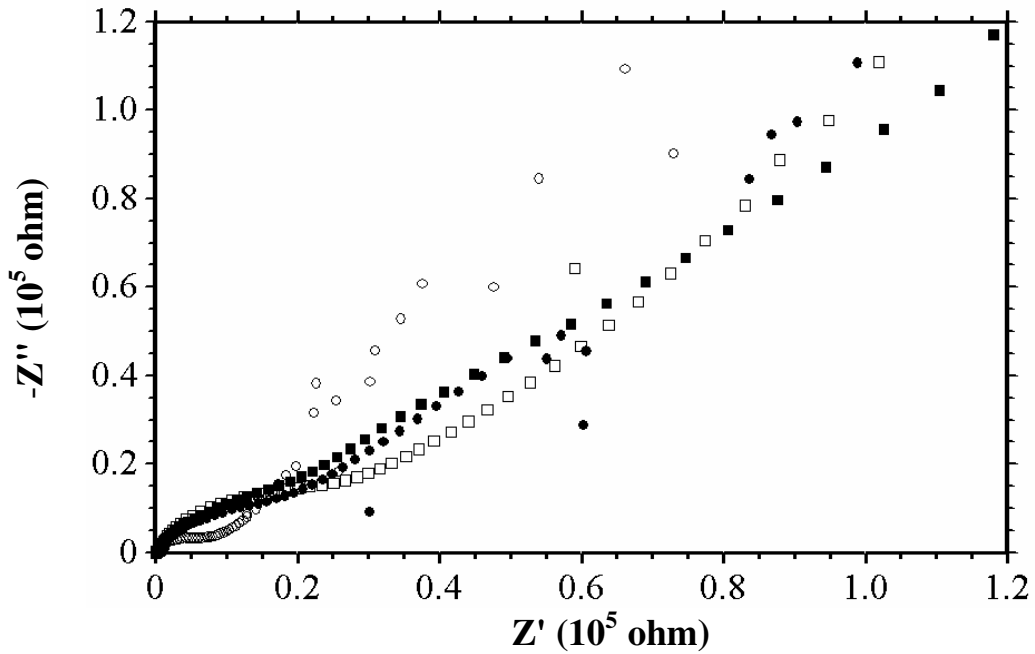
Şekil 4.29'da SS/PANI-co-PNMA elektrodun Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesinde bir lup, düşük frekans bölgesinde ise doğrusal bir kısım gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesindeki lup metal yüzeyindeki krom ve nikel oksit tabakaların direnci, yük transfer direnci ve elektrot yüzeyindeki polimer film direncinden oluşmaktadır. Düşük frekans bölgesindeki açılı doğru ise Warburg empedansıdır.

Çizelge 4.11'de görüldüğü gibi SS/PANI-co-PNMA elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan sonra ölçülen  $E_{kor}$  değerleri aynı ortamda kaplanan PANI ve çıplak elektroda göre daha pozitif değerlere sahip olduğu gözlenmektedir. Bu durum, elektrot yüzeyindeki kopolimer film ve oksit tabakaların çok küçük gözenekli yapıda olması ile açıklanabilir. SS/PNMA elektrodun  $E_{kor}$  değerleri ile karşılaştırıldığında çok büyük bir değişim olmamakla birlikte, PANI-co-PNMA kaplı elektrodun  $E_{kor}$  değerlerinin daha pozitif olduğu gözlenmektedir. SS/PANI-co-PNMA elektrodun Nyquist eğrilerindeki davranışlarının SS/PNMA elektrodunkine benzer, SS/PANI elektrodunkinden ise oldukça farklı olduğu gözlenmiştir. PANI-co-PNMA kaplı elektrotta Warburg empedansının varlığı, kopolimer filmin metali korozif ortama karşı etkili bir şekilde koruduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.11. SS/PANI-co-PNMA elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen  $E_{kor}$ ,  $R_p$  ve  $\sigma$  değerleri

SS/PANI-co-PNMA			
Saat	$E_{kor}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega \cdot s^{-1/2}$ )
2	0,112	10000	7475
48	0,099	31000	19534
96	0,139	36000	22057
168	0,139	40000	24896

Aynı ortamda kaplanan polianilin ve poli(N-metilanilin) polimerleri ile karşılaştırıldığında, SS/PANI elektrot için Warburg empedansının görülmemesi, SS/PANI-co-PNMA elektrot için elde edilen Warburg sabitlerinin SS/PNMA elektrottakilere göre daha düşük olması kopolimer kaplı elektrodun korozyona karşı bariyer özelliğinin SS/PANI'dan iyi, SS/PNMA'dan ise kötü olduğunu göstermektedir. PNMA ve PANI-co-PNMA filmlerindeki N-metil grubunun polimerin katalitik özelliğine katkı sağladığı ve ayrıca iyonların metal yüzeyine difüzyonunda, bu iyonlara karşı sterik engel teşkil ettiği düşünülmektedir. Yani N-metil grubunun polimer gözeneklerinin tıkanmasına ek bir katkı sağladığı söylenebilir.



Şekil 4.29. SS/PANI-co-PNMA elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

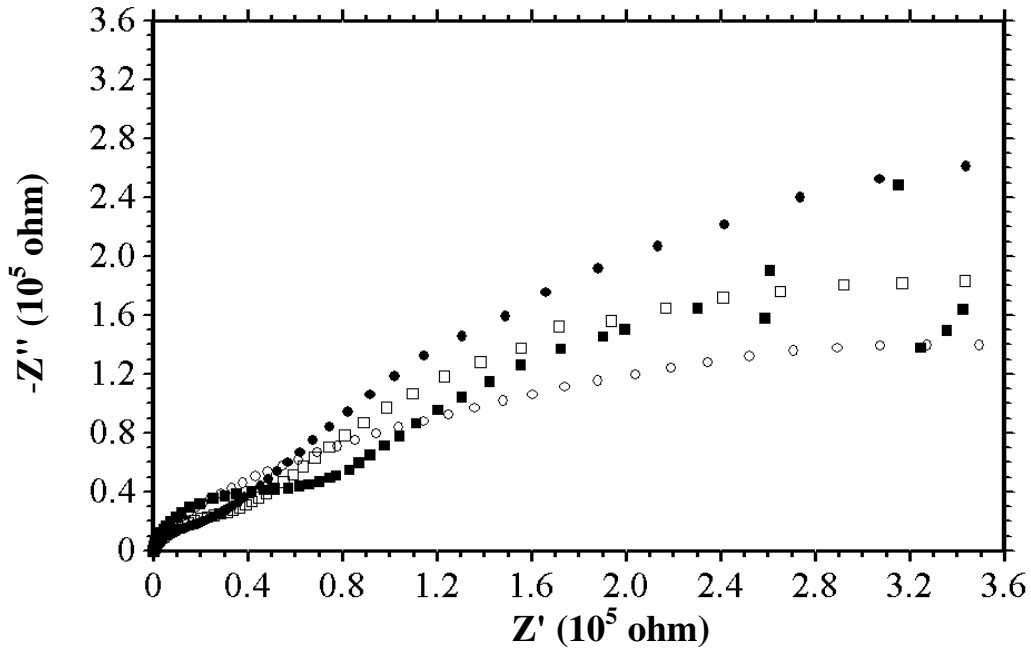
Şekil 4.30'da SS/PANI-co-PNMA-1 elektrodun Nyquist eğrilerinde 2 saat sonra yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan kapasitif bir lupa rastlanmaktadır. SS/PANI-co-PNMA-1 elektrodun bu davranışı elektrot yüzeyinde sentezlenen kopolimer filmin oldukça gözenekli ve homojen olmayan bir yapı sergilemesinden kaynaklanmaktadır. Daldırma süresi uzatıldığında yüksek ve düşük frekans bölgesinde farklı iki kapasitif lupun varlığı, metal/polimer arayüzeyinde oluşan kararlı krom/nikel oksit tabakalarına bağlanabilir.

Çizelge 4.12'den de gözlendiği gibi SS/PANI-co-PNMA-1 elektrodun  $E_{kor}$  değerleri oldukça katodik bölgede olup çıplak metalin  $E_{kor}$  değerlerini anımsatmaktadır.

Dolayısıyla elde edilen PANI-co-PNMA-1 kopolimer filmin metali korumadan çok, korozyon hızını artırdığı düşüncesi  $E_{kor}$  değerleri ile ortaya çıkmaktadır. Bu düşüncüyü SS/PANI-co-PNMA-1 elektrodun  $R_p$  değerlerinin çıplak metalin  $R_p$  değerlerinden oldukça düşük olması da desteklemektedir.

Çizelge 4.12. SS/PANI-co-PNMA-1 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen  $E_{kor}$  ve  $R_p$  değerleri

SS/PANI-co-PNMA-1			
Saat	$E_{kor}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega \cdot s^{-1/2}$ )
2	-0,128	465000	-
48	-0,096	663000	-
96	-0,137	520000	-
168	-0,186	700000	-



Şekil 4.30. SS/PANI-co-PNMA-1 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 ( $\circ$ ), 48 ( $\bullet$ ), 96 ( $\square$ ) ve 168 ( $\blacksquare$ ) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

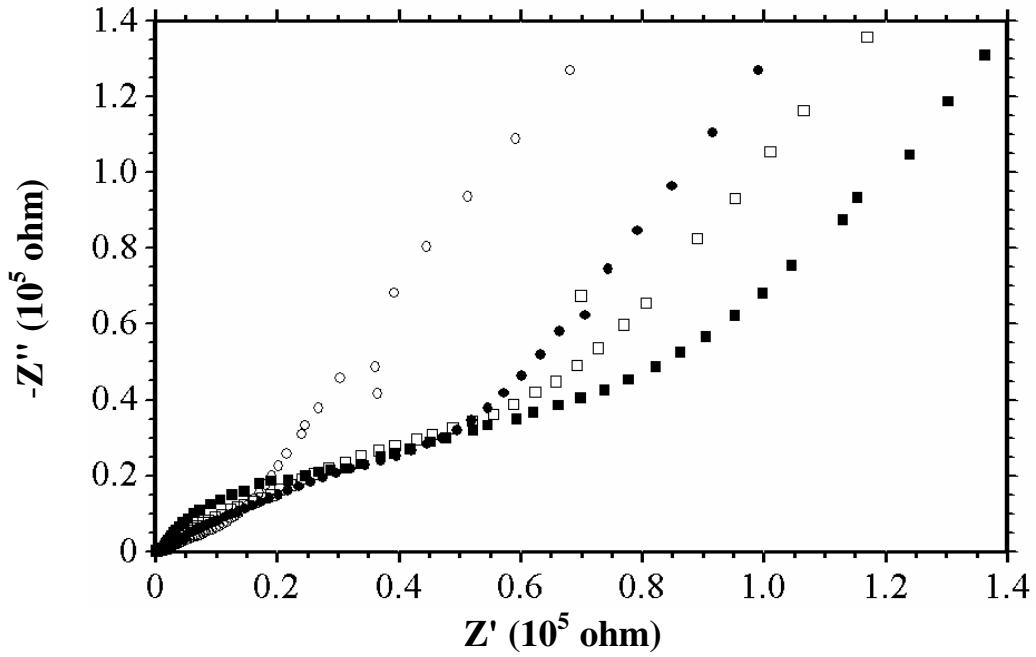
Şekil 4.31'deki SS/PANI-co-PNMA-2 elektrodun Nyquist eğrilerinde yüksek frekans bölgesinde bir lup, düşük frekans bölgesinde ise doğrusal bir kısım gözlenmektedir. SS/PANI-co-PNMA-2 elektrot için elde edilen  $R_p$  ve  $\sigma$  değerlerinden kopolimer filmin oldukça antikorozyf özelliğe sahip olduğu gözlenmektedir.

Çizelge 4.13'de görüldüğü gibi PANI-co-PNMA kaplı bu elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 2 saat sonra ölçülen  $E_{kor}$  değeri 0,077 V, 48 saat sonunda 0,124 V, 96 saat sonunda 0,116 V ve 168 saat sonra ise 0,094 V'dir. Bu değerlerin

çıplak metale göre pozitif değerlerde olması (Çizelge 4.13 ile Çizelge 4.1'in kıyaslaması) metal yüzeyinde bir tabakanın bulunduğunu göstermektedir. 48 saat sonra  $E_{kor}$  değerinin artması elektrodun çözünen kısımlarının krom ve nikelce zengin bölgelerin oksit tabakaları oluşturması, sonraki daldırma sürelerinde bu değer azalması ise polimer filmin kısmen elektrolit çözelti ile doygun hale gelmesi ile açıklanabilir. SS/PANI-co-PNMA-2 elektrodun  $R_p$  değerlerinin çıplak metale göre düşük olduğu gözlenmiştir. Fakat kopolimer kaplı elektrodun bütün daldırma süreleri sonunda Warburg empedansının görüldüğü düşünülürse elektrot yüzeyindeki kopolimer filmin korozyona karşı bir bariyer etkisi gösterdiği anlaşılmaktadır. Aynı ortamda kaplanan PANI ve PNMA filmler ile kıyaslandığında kopolimer filmin bu iki polimere göre korozyona karşı daha iyi koruma sağladığı düşünülebilir. Öyleyse sentez çözelti ortamına eklenen sülfamik asit, genel olarak kopolimer filmin daha homojen ve az gözenekli elde edilmesini sağlamaktadır. SS/PNMA-2 elektrot için bütün daldırma süreleri sonunda elde edilen Warburg katsayıları, SS/PANI-co-PNMA-2 elektrot için elde edilenlere oranla daha düşük olduğu gözlenmiştir. SS/PANI-2 elektrot ile kıyaslandığında ise, kopolimer kaplı elektrot için elde edilen Warburg katsayı değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir (Çizelge 4.13 ile Çizelge 4.4 ve Çizelge 4.9'un kıyaslaması).

Çizelge 4.13. SS/PANI-co-PNMA-2 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen  $E_{kor}$ ,  $R_p$  ve  $\sigma$  değerleri

SS/PANI-co-PNMA-2			
Saat	$E_{kor}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega \cdot s^{-1/2}$ )
2	0,077	21000	8148
48	0,124	90000	17016
96	0,116	105000	18374
168	0,094	130000	23303



Şekil 4.31. SS/PANI-co-PNMA-2 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri

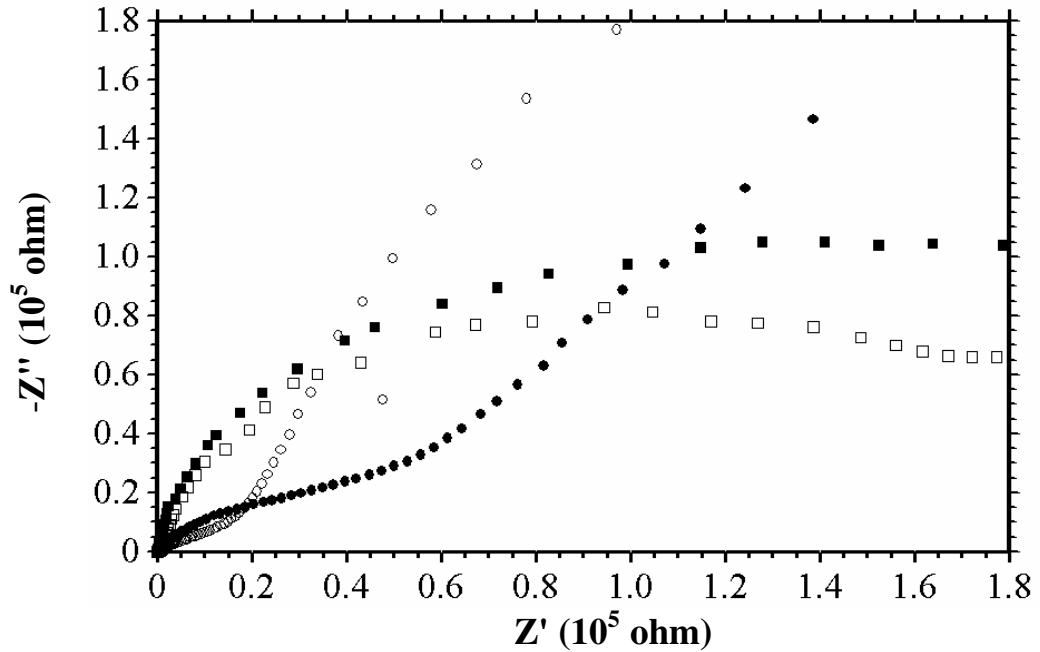
Şekil 4.32'de SS/PANI-co-PNMA-3 elektrodun Nyquist eğrilerinde zamanla farklı davranışlar gözlenmiştir. 48 saatlik daldırma sürecinde difüzyon denetimli etkili bir antikorozyon davranışı elde edilirken, 96 saat sonra yüksek ve düşük frekans bölgelerinde iki ayrı lupun gözlenmesi kopolimer filmin deforme olması ve gözenek yapısının büyümesi ile açıklanabilir. Kopolimer filmin sentezi esnasında, kopolimer film yapısı içinde tutuklanan sülfamat iyonlarının zamanla kopolimer film gözeneklerinin genişlemesine ve deforme olmasına neden olduğu söylenebilir.

Çizelge 4.14'de görüldüğü gibi SS/PANI-co-PNMA-3 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan sonra  $E_{kor}$  değerlerinin 2 ve 48 saatlik daldırma sürelerinde çıplak metale göre daha pozitif, sonraki daldırma sürelerinde ise daha negatif değerlerde olduğu görülmektedir (Çizelge 4.14 ile Çizelge 4.1'in kıyaslaması).

Çizelge 4.14. SS/PANI-co-PNMA-3 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisindeki Nyquist eğrilerinden elde edilen  $E_{kor}$ ,  $R_p$  ve  $\sigma$  değerleri

SS/PANI-co-PNMA-3			
Saat	$E_{kor}$ (V)	$R_p$ ( $\Omega$ )	$\sigma$ ( $\Omega.s^{-1/2}$ )
2s	0,038	29000	10311
48s	-0,055	48000	17176
96s	-0,107	700000	-
168s	-0,200	740000	-

İlk zamanlardaki  $E_{kor}$  değerlerinin çıplak metale göre pozitif tarafta olması elektrot yüzeyinde bir tabakanın varlığını göstermektedir. Sonraki zamanlarda  $E_{kor}$  değerlerinin çıplak metale göre negatif tarafta olması ise yüzeydeki kopolimer filmin iletken (EM) yapıda olmasından ve/veya elektrot yüzeyinin çözünen kısmının krom/nikel oranının düşük olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Polarizasyon dirençlerinin ise hem çıplak elektroda göre hem de aynı ortamda SS/PNMA-3 elektroda göre düşük, SS/PANI-3 elektroda göre ise yüksek olduğu görülmüştür (Çizelge 4.14 ile Çizelge 4.5 ve Çizelge 4.10'un kıyaslaması). Ancak SS/PANI-3 elektrot için her ölçümde Warburg empedansı gözlenmekte olduğundan, PANI kaplı elektrodun korozyona karşı daha dayanıklı olduğu anlaşılmaktadır. SS/PANI-co-PNMA-3 elektrot için 2 ve 48 saatlik daldırma sürelerinde metal yüzeyinin çözünmesi sonucu oluşan korozyon ürünlerinin kopolimer filmin gözeneklerini tıkadığı, bu sürelerde görülen Warburg empedansından da anlaşılmaktadır. Ancak daha sonraki daldırma sürelerinde kopolimer film iletken forma dönüşmüş ve zamanla su absorplayarak deforme olmuştur.



Şekil 4.32. SS/PANI-co-PNMA-3 elektrodun % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2 (○), 48 (●), 96 (□) ve 168 (■) saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri



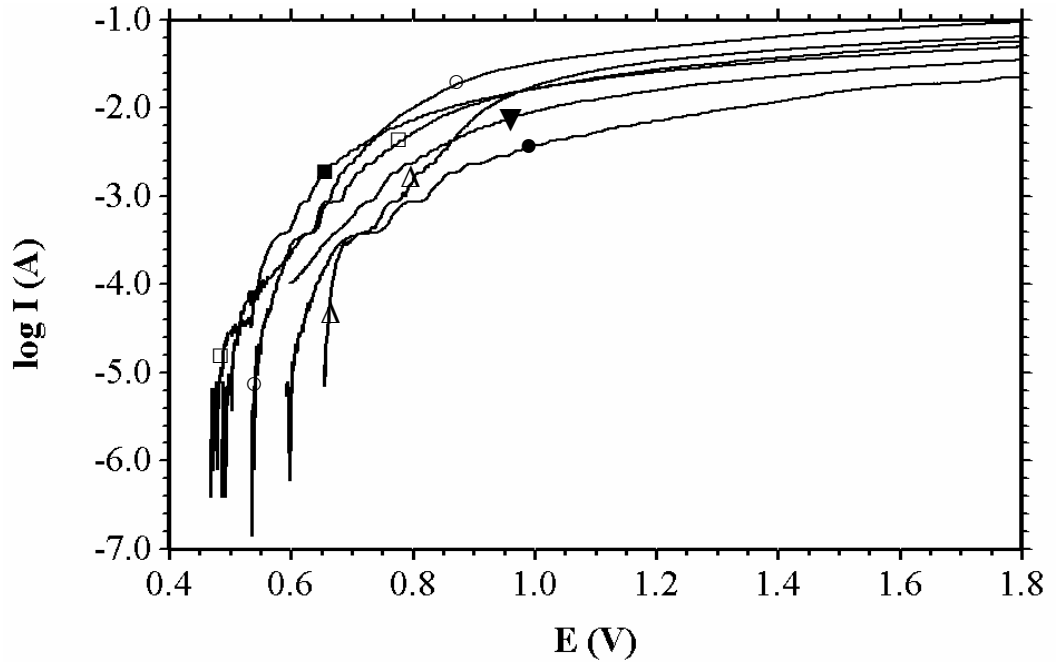
### 4.3. Anodik Polarizasyon Eğrileri

#### 4.3.1. Polianilin (PANI) Kaplı Paslanmaz Çelik Elektrot

SS, SS/PANI, SS/PANI-1, SS/PANI-2, SS/PANI-3 ve SS/PANI-4 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonraki anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.33'de verilmiştir.

Şekil 4.33'de görüldüğü gibi paslanmaz çelik elektrodun korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ) 0,652 V'dir. Korozyon potansiyeli elektrot yüzeyinin, elektrot yüzeyindeki oksit tabaka ve birikintilerin bir karma potansiyeli olduğuna göre, bu değer elektrot yüzeyinde krom/nikel oksit tabakaların varlığından dolayı pasif durumda olduğunu gösteren bir değere sahiptir.  $E_{kor}$ 'dan pozitif tarafa gidildikçe akım miktarlarının arttığı görülmektedir. Bu da elektrodun anodik olarak çözündüğünü göstermektedir.

PANI kaplı SS elektrotların korozyon potansiyelleri ( $E_{kor}$ ) SS/PANI için 0,535 V, SS/PANI-1 için 0,600 V, SS/PANI-2 için 0,466 V, SS/PANI-3 için 0,490 V ve SS/PANI-4 için ise 0,593 V'dir. Bu değerlerin hepsinin çıplak elektrodun korozyon potansiyeline göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum, polimer kaplı elektrotların yüzeylerindeki PANI filmlerin iletken yapısının, çıplak elektrot yüzeyindeki kararlı oksit tabakaların iletkenliğinden daha yüksek olması ile açıklanabilir. Çıplak elektrodun korozyon akım değerlerinin kaplı elektrotlarınkine göre yüksek olması elektrot yüzeyindeki PANI kaplamaların bariyer etkisinin olduğunu göstermektedir. PANI kaplı elektrotlar kıyaslandığında,  $E_{kor}$  değeri en düşük olan elektrodun SS/PANI-2, en yüksek ise SS/PANI-1 elektrot için gözlenmiştir. SS/PANI-1 elektrodun hem en yüksek  $E_{kor}$ , hem de bütün potansiyellerde en düşük akım değerlerine sahip olması bu elektrodun diğer kaplı elektrotlara göre daha kararlı oksit ve PANI filme sahip olduğunu ve yüzeydeki PANI filmin daha homojen olduğunu göstermektedir. SS/PANI elektrodun pozitif potansiyellere gidildikçe en yüksek akım değerlerine sahip olması daha gözenekli bir PANI film ve kararsız oksit tabakalarına sahip olduğunu göstermektedir. AC empedans yöntemiyle elde edilen bulgular da bunu desteklemektedir. SS/PANI-2 ve SS/PANI-3 elektrotların  $E_{kor}$  ve akım değerlerinin birbirine yakın olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.33. SS ( $\Delta$ ), SS/PANI ( $\circ$ ), SS/PANI-1 ( $\bullet$ ), SS/PANI-2 ( $\square$ ), SS/PANI-3 ( $\blacksquare$ ) ve SS/PANI-4 ( $\blacktriangledown$ ) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 168 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri (tarama hızı: 4 mV/s)

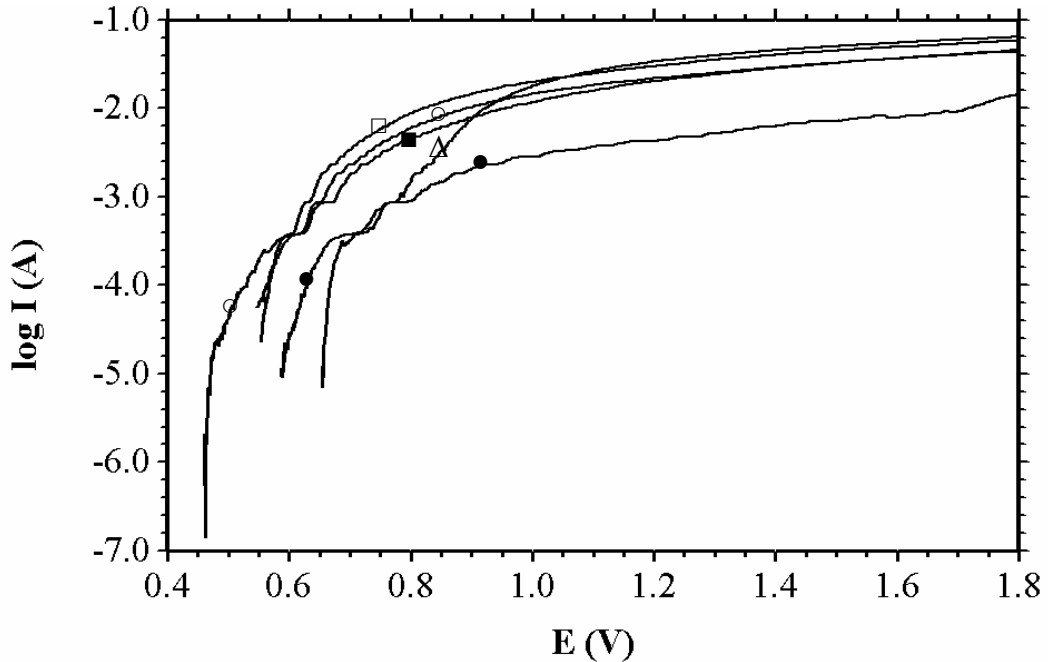
#### 4.3.2. Poli (N-metilanilin) (PNMA) Kaplı Paslanmaz Çelik Elektrot

SS, SS/PNMA, SS/PNMA-1, SS/PNMA-2 ve SS/PNMA-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonraki anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.34'de verilmiştir.

PNMA kaplı elektrotların  $E_{kor}$  değerlerinin SS/PNMA için 0,550 V, SS/PNMA-1 için 0,588 V, SS/PNMA-2 için 0,552 V ve SS/PNMA-3 için ise 0,462 V olduğu gözlenmiştir. PANI kaplı elektrotlarda olduğu gibi PNMA kaplı elektrotların  $E_{kor}$  değerleri de çıplak elektrodunkinden daha düşük olduğu gözlenmiştir. Bunun nedeni PANI kaplamalarda açıklanan nedenlerle aynı olduğu düşünülmektedir. PNMA kaplı elektrotlar kendi aralarında kıyaslandığında, SS/PNMA-3 elektrodun  $E_{kor}$  değerinin en düşük, SS/PNMA-1 elektrodun en yüksek, diğerlerinin ise yaklaşık olarak aynı değerlere sahip olduğu görülmüştür. Akım değerlerine bakıldığında ise, pozitif potansiyellere gidildikçe SS/PNMA, SS/PNMA-2 ve SS/PNMA-3 elektrotların akım değerlerinin hemen hemen benzer olduğu, SS/PNMA-1 elektrodun akım değerlerinin

ise en düşük olduğu görülmüştür. Bu durumda SS/PNMA-1 elektrodun diğer PNMA kaplı elektrotlara göre, korozyona karşı daha iyi bir performans sergilediği gözlenmiştir. Bu durumun, yüzeydeki polimer filmin gözenek boyutlarının diğerlerine göre daha küçük, yalıtkan leucoemeraldin (LE) forma dönüşümün ve kararlı oksit tabakaların ise daha yüksek miktarda olmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

PANI kaplamalarla kıyaslandığında, SS/PNMA elektrodun hem  $E_{kor}$  değerinin daha yüksek, hem de pozitif potansiyellere gidildikçe akım değerlerinin SS/PANI elektroda göre daha düşük olduğu görülmektedir. Bu durum SS/PNMA elektrodun SS/PANI elektroda göre korozyona karşı daha iyi bariyer özelliğe sahip olduğunu göstermektedir. SS/PNMA-1 elektrodun SS/PANI-1 elektroda göre  $E_{kor}$  değerinin düşük olması aynı ortamda sentezlenen PANI filmin PNMA filminden daha homojen ve az gözenekli olduğunu göstermektedir. Bu davranış AC empedans yöntemiyle elde edilen bulgularla da paralellik göstermektedir. SS/PNMA-2 elektrodun  $E_{kor}$  değerinin SS/PANI-2'ye göre daha yüksek, SS/PNMA-3'ün  $E_{kor}$  değerinin ise SS/PANI-3'e göre daha düşük olduğu görülmektedir. Pozitif potansiyellere gidildikçe akım değerlerinin ise SS/PNMA-2'nin SS/PANI-2 ile, SS/PNMA-3'ün de SS/PANI-3 ile benzer olduğu görülmektedir.



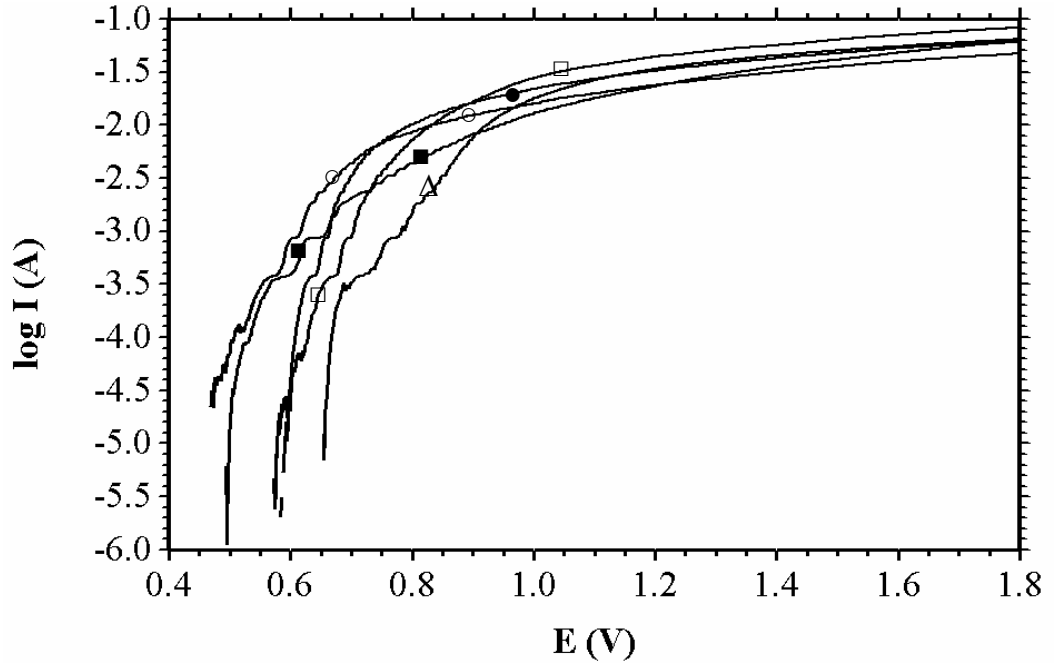
Şekil 4.34. SS ( $\Delta$ ), SS/PNMA ( $\circ$ ), SS/PNMA-1 ( $\bullet$ ), SS/PNMA-2 ( $\square$ ) ve SS/PNMA-3 ( $\blacksquare$ ) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 168 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri (tarama hızı: 4 mV/s)

### 4.3.3. Poli(anilin-co-N-metilanilin) Kaplı Paslanmaz Çelik Elektrot

SS, SS/PANI-co-PNMA, SS/PANI-co-PNMA-1, SS/PANI-co-PNMA-2 ve SS/PANI-co-PNMA-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 168 saat sonraki anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.35'da verilmiştir.

PANI-co-PNMA kaplı elektrotların  $E_{kor}$  değerleri SS/PANI-co-PNMA için 0,471 V, SS/PANI-co-PNMA-1 için 0,587 V, SS/PANI-co-PNMA-2 için 0,578 V ve SS/PANI-co-PNMA-3 için 0,495 V olarak belirlenmiştir. Bu  $E_{kor}$  değerlerinin çıplak elektroda göre düşük çıkması, elektrot yüzeyinde sentezlenen kopolimer filmlerin, çıplak metal yüzeyindeki oksit tabakalardan daha iletken olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. Kopolimer kaplı elektrotlar kendi aralarında değerlendirildiğinde, SS/PANI-co-PNMA-1 ve SS/PANI-co-PNMA-2'nin  $E_{kor}$  değerlerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. SS/PANI-co-PNMA'nın  $E_{kor}$  değerinin ise en düşük olduğu belirlenmiştir. Pozitif potansiyellere gidildikçe en düşük akım değerlerine SS/PANI-co-PNMA-3 elektrodun sahip olduğu gözlenmiştir. SS/PANI-co-PNMA-1 elektrodun  $E_{kor}$  değeri ve pozitif potansiyellere gidildikçe akım değerlerinin en yüksek olduğu görülmüştür. Bunun da elektrot yüzeyindeki oksit tabakaların zamanla bozunmasından kaynaklandığı düşünülmektedir.

Polianilin ve poli(N-metilanilin) kaplamalarla kıyaslandığında, SS/PANI-co-PNMA'nın pozitif potansiyellerdeki akım değerlerinin SS/PANI'ye göre düşük, SS/PNMA ile benzer,  $E_{kor}$  değerinin ise her ikisine göre düşük olduğu görülmüştür. SS/PANI-co-PNMA-1'in  $E_{kor}$  değerinin SS/PNMA-1 elektrot ile hemen hemen aynı, SS/PANI-1'e göre ise düşük olduğu, pozitif potansiyellerdeki akım değerlerinin ise her ikisinden daha yüksek olduğu görülmüştür. SS/PANI-co-PNMA-2'nin, SS/PNMA-2 ve SS/PANI-2'ye göre hem  $E_{kor}$  değerinin hem de pozitif potansiyellerdeki akım değerlerinin yüksek olduğu görülmüştür. SS/PANI-co-PNMA-3 elektrodun ise SS/PNMA-3 ve SS/PANI-3 ile benzer özellikler sergiledikleri belirlenmiştir.



Şekil 4.35. SS ( $\Delta$ ), SS/PANI-co-PNMA ( $\circ$ ), SS/PANI-co-PNMA-1 ( $\bullet$ ), SS/PANI-co-PNMA-2 ( $\square$ ) ve SS/PANI-co-PNMA-3 ( $\blacksquare$ ) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 168 saat sonra elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri (tarama hızı: 4 mV/s)

## 5. SONUÇ VE ÖNERİLER

Paslanmaz çelik elektrodun çözünme potansiyelinin altında ve oksijen çıkış potansiyelinin daha üstünde, sentez için bir potansiyel aralığının seçilmesi elde edilecek kaplamanın gözenekli olmasına neden olduğu tespit edilmiştir. Bu yüzden elektrodun çözünme potansiyelinin üstünde ve oksijen çıkış potansiyelinin altında bir potansiyel aralığında kaplama yapılmıştır.

SS elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği ile okzalik asit ortamında PANI kaplama yüzeyde ince bir film oluşumu sağlandıktan sonra, PANI filmin aşırı oksidasyonunu engellemek için film gelişimi daha dar potansiyel aralığında elde edilmiştir. Yapılan çalışmada film gelişimi için en ideal potansiyel aralığının 0,2/0,7 V aralığında olduğu tespit edilmiştir.

Sülfamik asit (SA) ortamında sadece PANI kaplanmıştır. SA ortamında monomer oksidasyonunun yüksek potansiyelde tekrarlamasından dolayı daha geniş potansiyel aralığı sentez için düşünülmüştür. PNMA ve PANI-co-PNMA sentezinin sülfamik asit ortamında gerçekleşmediği gözlenmiştir. Monomer ve çözeltilerin farklı derişimleri kullanılmasına, farklı tarama hızlarında ve farklı potansiyel aralıklarında PNMA ve PANI-co-PNMA sentezlenmeye çalışılmasına rağmen bunun gerçekleşmediği görülmüştür.

Farklı miktarlardaki elektrolitlerin karışımlarında (OX-SA-1, OX-SA-2 ve OX-SA-3) PANI, PNMA ve PANI-co-PNMA kaplamalar paslanmaz çelik elektrot yüzeyine sentezlenebilmiştir.

Farklı ortamlarda (OX, SA, OX-SA-1, OX-SA-2 ve OX-SA-3) paslanmaz çelik elektrot yüzeyine sentezlenen PANI, PNMA ve PANI-co-PNMA kaplamaların AC impedans spektroskopisi ve anodik polarizasyon tekniği ile incelenen korozyon performanslarının farklı olduğu tespit edilmiştir.

OX ortamında sentezlenen kaplamalardan, en iyi bariyer özellik gösteren kaplamanın PNMA olduğu, ancak PANI-co-PNMA kaplamanın da iyi bariyer özellik gösterdiği tespit edilmiştir.

SA ortamında sentezlenen PANI kaplamanın paslanmaz çelik elektroda anti korozif özellik sağladığı, ancak uzun daldırma süresinde bu özelliğin azaldığı tespit edilmiştir.

OX-SA-1 ve OX-SA-3 ortamlarında en iyi kaplamanın, yani antikorozyif özellik gösteren kaplamanın PANI olduğu tespit edilmiştir. Bu ortamlarda PNMA ve PANI-co-PNMA kaplamaların korozyona karşı bariyer özelliklerinin iyi olmadığı tespit edilmiştir.

OX-SA-2 ortamında ise PNMA ve PANI-co-PNMA kaplamaların antikorozyif özelliklerinin iyi olduğu, ancak aralarında kıyaslandığında korozyona karşı en iyi bariyer özelliği PANI-co-PNMA kaplamasının gösterdiği tespit edilmiştir. Bu ortamda PANI kaplaması belli bir daldırma süresine kadar paslanmaz çelik elektrodun korozyonuna karşı bariyer özellik gösterdiği, ancak uzun daldırma süresinde bariyer özelliğinin azaldığı tespit edilmiştir.

OX ve SA çözeltilerinin eşit miktardaki karışımları olan OX-SA-2 ortamında yapılan kaplamaların diğer ortamlarda yapılan kaplamalara göre paslanmaz çelik elektrodun korozyonuna karşı daha iyi bariyer özellik gösterdikleri tespit edilmiştir.

**KAYNAKLAR**

- Akhtar, M., Weakliem, H. A., Paiste, P. M. and Gaughan, K., 1988. Polyaniline Thin Film Electrochromic Devices. **Synthetic Metals**, 26 (3): 203-208.
- Azazi, S., 2007. **Yumuşak ve Paslanmaz Çelik Elektrot Yüzeylerinin Elektrokimyasal Olarak O-toluidin Polimeri ile kaplanması ve Korozyon Performanslarının Belirlenmesi**. Yüksek Lisans Tezi. Mustafa Kemal Üniversitesi, 105 s, Antakya.
- Basan, S., 2001. **Polimer Kimyası**. Cumhuriyet Üniversitesi Yayınları, 367 s, Sivas.
- Bidan, G., Genies, E. M. and Lapkowski, M., 1988. Modification of Polyaniline Films with Heteropolyanions Electrochemical Reduction of Oxygen and Protons. **Journal of the Chemical Society: Chemical Communications**, (8): 533-535.
- Blomquist, M., Lindfors, T., Vahasalo, L., Pivrikas, A. and Ivaska, A., 2006. Electropolymerization and Characterization of Poly(N-methylaniline) and Poly(N-butylaniline) in Mixtures of Aqueous and Organic Solvents. **Synthetic Metals**, 156: 549-557.
- Borole, D. D., Kapadi, U.R., Kumbhar, P. P. and Hundiware, D. G., 2002. Influence of Inorganic and Organic Supporting Electrolytes on the Electrochemical Synthesis of Polyaniline, Poly(o-toluidine) and Their Copolymer Thin Films. **Materials Letters**, 56: 685-691.
- Breslin, C. B., Fenelon, A. M. and Conroy, K. G., 2005. Surface Engineering: Corrosion Protection Using Conducting Polymers. **Materials & Design**, 26: 233-237.
- Camalet, J. L., Lacroix, J. C., Dung Nguyen, T., Aeiyaich, 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.
- Diaz, A. F. And Logan, J. A., 1980. Electroactive Polyaniline Films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 111 (1):111-114.
- Eker, A. A., 2008. **Korozyon ve Korozyondan Korunma**. [www.yildiz.edu.tr/~akdogan/lessons/malzeme2/Korozyon\\_ve\\_Korozyondan\\_Korunma.pdf](http://www.yildiz.edu.tr/~akdogan/lessons/malzeme2/Korozyon_ve_Korozyondan_Korunma.pdf).
- Erbil, M. and Lorenz, W. J., 1978. Inhibition of the Corrosion of Iron in Aqueous Solutions. **Materials and Corrosion/Werkstoffe und Korrosion**, 29 (8): 505-510.
- Erbil, M. Korozyon 1. Sınai Eğitim ve Geliştirme Merkezi Genel Müdürlüğü (SEGEM). Ankara
- Eyrik, M., 2007. **Poli(oksümetilen)/Politiyofen Kompozitlerin Elektroeolojik Özelliklerinin Araştırılması**. Yüksek Lisans tezi. Gazi Üniversitesi, 76 s, Ankara.
- Fenelon, A. M. and Breslin, C. B., 2004. An Investigation into the degradation of Polyaniline Films Grown on Iron from Oxalic Acid. **Synthetic Metals**, 144: 125-131.
- Genies, E. M. and Tsintavis, C., 1985. Redox Mechanizm and Electrochemical Behaviour of Polyaniline Deposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 195: 109-128.



- Genies, E.M., Lapkowski, M., Santier, C. and Vieil, E., 1987. Polyaniline, Spectroelectrochemistry, Display and Battery. **Synthetic Metals**, 18 (1-3): 631-636.
- Gholamian, M., Contractor, A. Q. and Sundaram, J., 1987. Oxidation of Formic Acid of Polyaniline Coated and Modified Polyaniline Coated Electrodes. **Langmuir**, 3 (5): 741-744.
- Gottesfeld, S. and Redondo, A., 1987. On the Mechanizm of Electrochemical Switching in Films of Polyaniline. **Journal of the Electrochemical Society**, 134 (1): 271-272.
- Görener, A., 2007. **Al-Si Matrisli Kompozit Malzemelerin Korozyon Davranışlarının İncelenmesi**. Yüksek Lisans Tezi. Yıldız Teknik Üniversitesi, 112 s, İstanbul.
- Habib, M.A., 1988. Electrogravimetric Characterization of Electrochromic Polyaniline Film Surface. **Langmuir**, 4 (6): 1302-1304.
- Huang, W. S., Humprey, B. D. and Macdiarmid, A. G., 1986. Polyaniline, a Novel Conducting Polymer: Morphology and Chemistry of Its Oxidation and Reduction in Aqueous Electrolytes. **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions I**, 82 (8): 2385-2400.
- Inzelt, G., Pineri, M., Schultze, J.W. and Vorotyntsev, M.A., 2000. Electron and Proton Conducting Polymers: Recent Developments and Prospects. **Electrochimica Acta**, 45: 2403-2421.
- Jiang, R. Z. and Dong, S. J., 1989a. Spectroscopy and Electrochemistry of Polyaniline in Non Aqueous Solution. **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions I**, 85 (JUL): 1575-1584.
- Jiang, R. Z. and Dong, S. J., 1989b. Choromatic Reaction of Polyaniline Film and Its Characterization. **Journal of the Chemical Society: Faraday Transactions I**, 85 (JUL): 1585-1597.
- Kaneko, M. and Nakamura, H., 1985. Photoresponse of a Liquid Junction Polyaniline Film. **Journal of the Chemical Society: Chemical Communications**, (6): 346-347.
- Karaçoban, Z., 2006. **Asit Katkılı Polianilin Katalizörleri ile DL-Mandelik Asitin Esterleşme reaksiyonları**. Yüksek Lisans Tezi. Sakarya Üniversitesi, 34 s. Sakarya.
- Kilmartin, P.A., Trier, L. and Wright, G.A., 2002. Corrosion Inhibition of Polyaniline and Poly(o-methoxyaniline) on Stainless Steels. **Synthetic Metals**, 131: 99-109.
- Kitani, A., Izumi, J., Yano, J., Hiromoto, Y. and Sasaki, K., 1984. Basic Behaviours and Properties of the Electrodeposited Polyaniline. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, 57 (8): 2254-2257.
- Kobayashi, T., Tamura, H. and Yonehama, H., 1984. Polyaniline Film Coated Electrodes As Electrochromic Display Devices. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 161 (2): 419-423.
- Kost, K. M., Bartak, D.E., Kazee, B. and Kuwana, J., 1988. Electrodeposition of Platinum Microparticles into Polyaniline Films with Electrocatalytic Applications. **Analytical Chemistry**, 80 (21): 2379-2384.
- Macdiarmid, A. G., Mu, S. L., Halpern, M., Chiang, J. C., Somasiri, N.L.D., Wu, W.Q., Yaniger, S.I. and Huang, W.S., 1985a. Polyaniline: Inter Conversion of Metallic and Insulating Forms. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 121 (1-4): 173-180.

- Macdiarmid, A.G., Somasiri, N. L. D., Wu, W. Q. and Mu, S. L., 1985b. Electrochemical Characteristics of Polyaniline Cathodes and Anodes in Aqueous Electrolytes. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 121 (1-4): 187-190.
- Macdiarmid, A.G. and Epstein, A. J., 1989. Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers. **Faraday Discussions**, (88): 317-332.
- Martyak, N. M., Mcandrew, P., Mccaskie, J. E. and Dijon, J., 2002. Electrochemical Polymerization of Aniline from an Oxalic Acid Medium. **Progress in Organic Coatings**, 45: 23-32.
- Martyak N. M., 2004. Accelerated Corrosion of Polyaniline-Coated Steel in High pH Media. **Materials Science & Engineering**, 371: 57-64.
- Mazeikiene, R. and Malinauskas, A., 2000. Electrocatalysis of the hidroquinone / benzoquinone Redox Couple at Electrodes Covered by a Film of Polyaniline-like Copolymers. **Reactive & Functional Polymers**, 45:45-54.
- Mengoli, G., Musiani, M. M., Pletcher, D. and Valcher, S., 1987. Studies of 2 Zn/ZnCl<sub>2</sub>, 2 Zn/ZnBr Polyaniline Batteries 1. **Journal of Applied Electrochemistry**, 17 (3): 515-524.
- Mermilliod, N., Hoclet, M., Syed, A. A. and Tanguy, J., 1987. Electrochemical Characterization of Chemically Synthesized Polyanilines. **Synthetic Metals**, 18 (1-3): 359-364.
- Noufi, R., Nozık, A. J., Warren, L. F. and White, J., 1982. Enhanced Stability of Photo Electrodes with Electrogenenerated Polyaniline Films. **Journal of the Electrochemical Society**, 129 (10): 2261-2265.
- Osaka, T. and Naoi, K., 1988. Electroactive Polyaniline Deposit from a Nonaqueous Solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, 135 (2): 539-540.
- Özyılmaz, A.T., 2004. **Elektrokimyasal Olarak Oluşturulacak Polianilin (PANI) Kaplamanın Demirli Malzemelerin Korozyon Davranışları Üzerine Etkilerinin İncelenmesi**. Doktora Tezi. Çukurova Üniversitesi, 178 s, Adana.
- Özyılmaz, A.T., Erbil, M. and Yazıcı, B., 2004. Investigation of Corrosion Behaviour of Stainless Steel Coated with Polyaniline via Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Progress in Organic Coatings**, 51: 47-54.
- Özyılmaz, A.T., Erbil, M. and Yazıcı, B., 2006a. The electrochemical Synthesis of Polyaniline on Stainless Steel and Its Corrosion Performance. **Current Applied Physics**, 6: 1-9.
- Özyılmaz, A.T., Erbil, M. and Yazıcı, B., 2006b. The Corrosion Behaviours of Polyaniline Coated Stainless Steel in Acidic Solutions. **Thin Solid Films**, 496: 431-437.
- Özyılmaz, A.T., Kardaş, G., Erbil, M. and Yazıcı, B., 2006c. The corrosion performance of polyaniline on nickel plated mild steel. **Applied Surface Science**, 252: 3092
- Patil, S., Sainkar, S. R. and Patil, P. P., 2004. Poly(o-anisidine) Coatings on Copper: Synthesis, Characterization and Evaluation of corrosion Protection performance. **Applied Surface Science**, 225: 204-216.
- Paul, E. W., Ricco, A. J. and Wrighton, M. S., 1985. Resistance of Polyaniline Films As a Function of Electrochemical Potential and the Fabrication of Polyaniline: Based Microelectronic Devices. **Journal of Physical Chemistry**, 89 (8): 1441-1447.

- Pawar, P., Gaikwad, A. B. and Patil, P.P., 2007. Corrosion Protection Aspects of Electrochemically Synthesized Poly(o-anisidine-co-o-toluidine) Coatings on Copper. **Electrochimica Acta**, 52: 5958-5967.
- Pourbaix, M., 1966. Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. **National Association of Corrosion Engineers**, Houston, Texas.
- Porter, T. L., Lee, C. Y., Wheeler, B. L. and Caple, G., 1991. Scanning Tunelling Microscopy Studies of Substituted Polyaniline Thin Films. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, 9 (3): 1452-1456.
- Rajagopalan, R. and Iroh, J. O., 2003. Characterization of Polyaniline- polypyrrole Composite Coatings on Low Carbon Steel: a SPS and Spectroscopy Study. **Applied Surface Science**, 218: 58-69.
- Rokovic, M. K., Kvastek, K., Radosevic, V. H. and Duic, L., 2007. Poly(orthoethoxyaniline) in Corrosion Protection of Stainless Steel. **Corrosion science**, 49: 2567-2580.
- Rokovic, M. K. and Duic, L., 2006. Electrochemical synthesis of poly(orthoethoxyaniline) from phosphoric and sulphuric acid solutions. **Electrochimica acta**. 51: 6045-6050.
- Saçak, M., 2004. **Polimer Kimyası**. Gazi Kitabevi, 525 s, Ankara.
- Samui, A. B., Patankar, R. S., Satpute, P. C. and Deb, P. C., 2002. Synthesis and Characterization of Polyaniline-Maleic Acid Salt. **Synthetic Metals**, 125: 423-427.
- Sarı, B., Gök, A. and Şahin, D., 2006. Synthesis and Properties of Conducting Polypyrrole, Polyalkylanilines and Composites of Polypyrrole and Poly(2-ethylaniline). **Journal of Applied Polymer Science**, 101: 241-249
- Sazou, D. and Georgolios, C., 1997. Formation of Conducting Polyanilin Coatings on Iron Surfaces by Electropolymerization of Aniline in Aqueous Solutions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 429: 81-93.
- Sazou, D., 2001. Electrodeposition of Ring-Substituted Polyanilines on Fe Surfaces from Aqueous Oxalic Acid Solutions and Corrosion Protection of Fe **Synthetic Metals**, 118: 133-147
- Sivakumar, R. and Saraswathi, R., 2003. Redox Properties of Poly(N-methylaniline). **Synthetic Metals**, 138: 381-390.
- Syed, A. A. and Dinesan, M. K., 1990. Polyaniline: Reaction Stoichiometry and Use as an Ions Exchange Polymer and Acid-Base Indicator. **Synthetic Metals**, 36 (2): 209-215.
- Syed, A. A. and Dinesan, M. K., 1991. Polyaniline: A Novel Polymeric Material: Review. **Talanta**, 38 (8): 815-837.
- Taguchi, S. and Tanaka, T., 1987. Fibrous Polyaniline As Positive Active Material in Lithium Secondary Batteries. **Journal of Power Sources**, 20 (3-4): 249-252.
- Tüken, T., Özyılmaz, A. T., Yazıcı, B., Kardaş, G. and Erbil, M., 2004. Polypyrrole and Polyaniline Top Coats on Nickel Coated Mild steel. **Progress in Organic Coatings**, 51: 27-35.
- Tüken, T., Özyılmaz, A. T., Yazıcı, B. and Erbil, M., 2004. Electrochemical synthesis of polyaniline on mild steel in acetonitrile–LiClO<sub>4</sub> and corrosion performance. **Applied Surface Science**, 236: 292-305
- Üneri, S., 1998. **Korozyon ve Önlenmesi**. Korozyon Derneği, 413 s, Ankara.
- Walter, G. W., 1986. A Review of Impedance Plot Methods Used for Corrosion Performance Analysis of Painted Metals. **Corrosion Science**, 26 (9): 681-703

- Wei, D., Lindfors, T., Kvarnstrom, C., Kronberg, L., Sjöholm, R. and Ivaska, A., 2005. Electrosynthesis and Characterization of Poly(N-methylaniline) in Organic Solvents. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 575: 19-26.
- Wei, D., Kvarnstrom, C., Lindfors, T., Kronberg, L., Sjöholm, R. and Ivaska, A., 2006. Electropolymerization Mechanism of N-methylaniline. **Synthetic Metals**, 156: 541-548.
- Yağan, G., Pekmez, N. Ö. and Yıldız, A., 2005. Electropolymerization of Poly(N-methylaniline) on Mild Steel: Synthesis, Characterization and Corrosion Protection. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 578: 231-238.
- Yağan, G., Pekmez, N. Ö. and Yıldız, A., 2006a. Effect of Electrolyte and Monomer Concentration on Anticorrosive Properties of Poly(N-methylaniline) and Poly(N-ethylaniline) Coated Mild Steel. **Synthetic Metals**, 156: 664-670.
- Yağan, G., Pekmez, N. Ö. and Yıldız, A., 2006b. Electropolymerization of Poly(N-ethylaniline) on Mild Steel: Synthesis, Characterization and Corrosion Protection. **Electrochimica Acta**, 51: 2949-2955.
- Yağan, G., Pekmez, N. Ö. and Yıldız, A., 2007. Poly(N-methylaniline) Coatings on Stainless steel by Electropolymerization. **Corrosion Science**, 49: 2905-2919.
- Yalçın, H., Koç, T. 1998. **Mühendisler İçin Korozyon**. 78 s, Ankara.  
[www.cheresources.com/corrosion.shtml](http://www.cheresources.com/corrosion.shtml)  
[www.corrosion-doctors.org/Forms-Uniform/uniform.htm](http://www.corrosion-doctors.org/Forms-Uniform/uniform.htm)  
[www.nmri.go.jp/fluids/topics/highspeedcamera/english/exphighspeedcamera.html](http://www.nmri.go.jp/fluids/topics/highspeedcamera/english/exphighspeedcamera.html)

**TEŞEKKÜR**

Yüksek lisans eğitimim süresince beni yönlendiren ve laboratuvar çalışmalarım sırasında her türlü konuda değerli fikir ve yardımlarını esirgemeyen değerli danışman hocam Doç. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ'a (MKÜ Fen-Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü) sonsuz teşekkür ederim. Ayrıca MKÜ Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi ve MKÜ Tıp Fakültesi Patoloji Anabilim Dalı çalışanlarına teşekkürlerimi sunarım.

Ayrıca çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini hiçbir zaman esirgemeyen sevgili kardeşlerim İbrahim, Tülay ve Mehmet, sevgili kuzenlerim Yunus, Yusuf ve Abdurrahman ve sevgili arkadaşlarım Ali Rıza, Mustafa, Rıdvan ve Onur'a sonsuz teşekkür ederim.

## ÖZGEÇMİŞ

1983 yılında Diyarbakır'da doğdum. İlk, orta ve lise öğrenimimi aynı ilde tamamladım. 2000 yılında girdiğim Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2004 yılında Kimyager ünvanıyla mezun oldum. 2006 yılında Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsünde Yüksek Lisans Öğrenimime başladım.