



T.C.

MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ

FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALAŞIM KAPLI KARBON ÇELİK YÜZEYİNDEKİ HOMOPOLİMER,
KOPOLİMER ve TERPOLİMER FİLMLEİN DAVRANIŞLARI**

Abdurrahman AKDAĞ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**HATAY
HAZİRAN-2014**



T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALAŞIM KAPLI KARBON ÇELİK YÜZEYİNDEKİ HOMOPOLİMER,
KOPOLİMER ve TERPOLİMER FİLMLEİN DAVRANIŞLARI**

Abdurrahman AKDAĞ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

**HATAY
HAZİRAN-2014**

T.C.
MUSTAFA KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

**ALAŞIM KAPLI KARBON ÇELİK YÜZEYİNDEKİ HOMOPOLİMER,
KOPOLİMER ve TERPOLİMER FİMLERİN DAVRANIŞLARI**

ABDURRAHMAN AKDAĞ

KİMYA ANABİLİM DALI

DOKTORA TEZİ

Doç. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ danışmanlığında hazırlanan bu tez **05/06/2014** tarihinde aşağıdaki jüri üyeleri tarafından **OYBİRLİĞİ** ile kabul edilmiştir.

Doç. Dr. Ali Tuncay ÖZYILMAZ
Başkan

Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN
Üye

Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK
Üye

Prof. Dr. Gülfeza KARDAŞ
Üye

Doç. Dr. Gül ÖZYILMAZ
Üye

Kod No:51

Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN
Enstitü Müdürü

Bu çalışma TÜBİTAK ve MKÜ Bilimsel Araştırma Projeleri Komisyonu tarafından desteklenmiştir.

TÜBİTAK Proje No: 110 T 745

MKÜ BAP Proje No: 1204 D 0107

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

05/06/2014

TEZ BİLDİRİMİ

Tez içindeki bütün bilgilerin etik davranış ve akademik kurallar çerçevesinde elde edilerek sunulduğunu, tez yazım kurallarına uygun olarak hazırlanan bu çalışmada bana ait olmayan her türlü ifade ve bilginin kaynağına eksiksiz atıf yapıldığını ve tez üzerinde Yükseköğretim Kurulu tarafından hiçbir değişiklik yapılamayacağı için tezin bilgisayar ekranında görüntülendiğinde asıl nüsha ile aynı olması sorumluluğunun tarafıma ait olduğunu beyan ederim.

Abdurrahman AKDAĞ

ÖZET

ALAŞIM KAPLI KARBON ÇELİK YÜZEYİNDEKİ HOMOPOLİMER, KOPOLİMER ve TERPOLİMER FİLMLERİN DAVRANIŞLARI

Bu çalışmada, ZnCo alaşımı kaplanmış karbon çelik yüzeyine sodyum okzalat ve sodyum tartarat çözeltilerinde dönüşümlü voltametri tekniği ile homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmler sentezlenmiştir. Bu kaplamaların yüzey ve yapı analizleri SEM ve FTIR teknikleri ile incelenmiş, karakterizasyonu doğrusal taramalı voltametri ile gerçekleştirilmiştir. Korozyon performansları elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS), anodik polarizasyon ve açık devre potansiyeli-zaman teknikleriyle incelenmiştir. Çalışma sonuçları, kopolimer filmlerin antikorozyon özelliğinin monomer oranlarıyla oldukça ilişkili olduğunu, homopolimer filmlerden yapısal ve antikorozyon özellik bakımından farklı olduğunu göstermiştir. Elektrolit türünün sentezlenen filmlerin yapısal ve bariyer özelliklerine önemli oranda etki ettiği belirlenmiştir. Sentezlenen homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin bariyer ve katalitik özellikleri ile ZnCo kaplı karbon çeliğin korozyonunu önlemede önemli ve etkili rol oynadıkları tespit edilmiştir.

2014, 217 sayfa

Anahtar Kelimeler: İletken polimerler, korozyon, alaşım, EIS, karbon çelik

ABSTRACT

BEHAVIOURS of HOMOPOLYMER, COPOLYMER and TERPOLYMER FILMS on THE ALLOY PLATED CARBON STEEL

In this study, homopolymer, copolymer and terpolymer films in sodium oxalate and sodium tartrate aqueous solutions were synthesized on the ZnCo alloy plated carbon steel surface using cyclic voltammetry technique. Surface and structure of these films were studied by SEM and FTIR techniques. Polymer films were characterized by linear sweep voltammetry technique. Corrosion performances of films were investigated using electrochemical impedance spectroscopy (EIS), anodic polarization and open circuit potential-time techniques. The results of the studies showed that anticorrosive properties of copolymer films were significantly related to monomer ratio. The synthesized copolymer films were different in aspect of structure and corrosion behavior when compared with homopolymer films. Electrolyte type was affected on the structural and barrier properties of films. It was shown that homopolymer, copolymer and terpolymer films provided significant and effective protection for the ZnCo plated carbon steel, in preventing corrosion by means of their barrier and catalytic behaviours.

2014, 217 pages.

Keywords: Conducting polymers, corrosion, alloy, EIS, carbon steel

TEŞEKKÜR

Doktora 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 en içten teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca değerli hocalarım Prof. Dr. Nureddin ÇOLAK, Prof. Dr. İsmail Hakkı KARAHAN ve Doç. Dr. Gül ÖZYILMAZ'a teşekkür ederim.

Fizikokimya grubu laboratuvar çalışma arkadaşlarımdan yüksek lisans öğrencileri olan Taşkın ÇAMURCU, Büşra AVŞAR, Fatma ÇOLAK ve Joel Natalie YASMİN'e teşekkür ederim.

SEM görüntülerinin alınmasına yardımcı olan MKÜ Fen Bilimleri Araştırma ve Uygulama Merkezi'nden Atilla ÇEKİÇ'e teşekkürlerimi sunarım.

Çalışmalarım süresince maddi ve manevi desteklerini esirgemeyen aileme özellikle kardeşlerim Tülay, Mehmet ve sevgili kuzenim Yunus'a en içten teşekkürlerimi sunarım.

İÇİNDEKİLER

ÖZET.....	I
ABSTRACT.....	II
TEŞEKKÜR.....	III
İÇİNDEKİLER.....	IV
ŞEKİLLER DİZİNİ.....	X
ÇİZELGELER DİZİNİ.....	XX
SİMGELER ve KISALTMLAR DİZİNİ.....	XXII
1.GİRİŞ.....	1
1.1. Korozyonun Tanımı.....	1
1.2. Korozyonun Önemi.....	2
1.3. Elektrokimyasal Teknikler Yardımı ile Korozyon Hızının Ölçülmesi.....	3
1.3.1. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi.....	4
1.3.2. Lineer Polarizasyon Yöntemi.....	5
1.3.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Yöntemi.....	7
1.3.4. Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemi...	10
1.4. Korozyonu Önleme Teknikleri.....	11
1.4.1. Tasarım.....	11
1.4.2. Ortamın Değiştirilmesi.....	11
1.4.3. Malzeme Seçimi.....	11
1.4.4. İnhibitör.....	12
1.4.5. Anodik Koruma.....	13
1.4.6. Katodik Koruma.....	13
1.4.7. Metalik Kaplamalar.....	15
1.4.7.1. Çinko kaplama.....	16
1.4.7.2. Alaşım Kaplama.....	17
1.4.7.2.1.Düzenli Birlikte Çökelme.....	17
1.4.7.2.2. Düzensiz Birlikte Çökelme.....	18
1.4.7.2.3. Eşit Birlikte Çökelme.....	18
1.4.7.2.4. Anormal Birlikte Çökelme.....	18
1.4.7.2.5. Etkileyerek Birlikte Çökelme.....	19
1.5. İletken Polimerler.....	20
1.5.1. İletken Polimerlerin Uygulamaları.....	22
1.5.1.1. Membran ve İyon Değiştirici Olarak Kullanımları.....	22
1.5.1.2. Enerji Teknolojisinde Materyal Olarak Kullanımları.....	22
1.5.1.3. İnce Tabaka Oluşturma ve İletken Materyallerin Mikro Yapılandırılmaları.....	23
1.5.1.4. Elektroluminisans ve Elektrokromik Cihazlar.....	23
1.5.1.5. Sensörler.....	23
1.5.1.6. Yapay Kaslar.....	24
1.5.1.7. Korozyondan Korunmaya Yönelik Kullanımları.....	24
1.5.2. Polianilin.....	24
1.5.2.1. Polianilinin Yapısı.....	26
1.5.2.2. Polianilinin Elektrokimyasal Sentezi.....	27
1.5.2.3. Polianilinin Oluşum Mekanizması.....	29
1.5.2.4. Polianilin Türevlerinin Yapısı.....	31

1.5.2.4.1. Halka-Yan Gruplu Polianilinler.....	31
1.5.2.4.2. N-Yan Gruplu Polianilinler.....	31
1.5.3. Polipirol.....	32
1.5.3.1. Polipirolün Sentezi, Özellikleri ve Uygulama Alanları.....	32
1.5.3.2. Polipirolün Elektrokimyasal Yöntemle Sentezi.....	34
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	38
3. MATERYAL ve YÖNTEM.....	49
3.1. Materyal.....	49
3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler.....	49
3.1.2. Kullanılan Cihazlar.....	49
3.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Elektrotlar.....	50
3.2. Yöntem.....	50
3.2.1. Elektrotların Hazırlanması.....	50
3.2.2. Sentez.....	50
3.2.3. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Ölçümleri.....	52
3.2.4. Korozyon Testleri.....	53
3.2.5. Spektroskopik Analizler.....	54
4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	55
4.1. Sentez.....	55
4.1.1. Çinko-Kobalt (ZnCo) Kaplama.....	55
4.1.2. MS ve MS/ZnCo Elektrotların Monomersiz Ortamlardaki Dönüşümlü Voltametri Bulguları.....	57
4.1.3. Homopolimer Film Sentezi.....	58
4.1.3.1. Sodyum Okzalat Ortamında Polianilin Film (PANI) Sentezi (MS/ZnCo/OX/PANI).....	59
4.1.3.2. Sodyum Tartarat Ortamında PANI Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PANI).....	60
4.1.3.3. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(o-anisidin) (POA) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/POA).....	60
4.1.3.4. Sodyum Tartarat Ortamında POA Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/POA).....	61
4.1.3.5. Sodyum Okzalat Ortamında Polipirol (PPy) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PPy).....	62
4.1.3.6. Sodyum Tartarat Ortamında PPy Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PPy) (MS/ZnCo/Tart/PPy).....	63
4.1.3.7. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(N-metilpirol) (PNMP) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PNMP).....	64
4.1.3.8. Sodyum Tartarat Ortamında PNMP Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PNMP).....	65
4.1.4. Kopolimer Film Sentezi.....	66
4.1.4.1. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-co-pirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy).....	66
4.1.4.2. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-pirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy).....	69
4.1.4.3. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA).....	72
4.1.4.4. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin) Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA).....	75

4.1.4.5. Sodyum Okzalrat Ortamında Poli(anilin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP).....	76
4.1.4.6. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP).....	78
4.1.4.7. Sodyum Okzalrat Ortamında Poli(pirol-co-o-anisidin) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA).....	80
4.1.4.8. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(pirol-co-o-anisidin) Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA).....	82
4.1.4.9. Sodyum Okzalrat Ortamında Poli(o-anisidin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP).....	84
4.1.4.10. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(o-anisidin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP).....	87
4.1.4.11. Sodyum Okzalrat Ortamında Poli(pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP).....	89
4.1.4.12. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP).....	91
4.1.5. Terpolimer Film Sentezi.....	93
4.1.5.1. Sodyum Okzalrat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/PANI-co-POA-co-PPy).....	93
4.1.5.2. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/PANI-co-POA-co-PPy).....	94
4.1.5.3. Sodyum Okzalrat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metil pirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/PANI-co-POA-co-PNMP).....	95
4.1.5.4. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metil pirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/PANI-co-POA-co-PNMP).....	96
4.1.5.5. Sodyum Okzalrat Ortamında Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/PANI-co-PPy-co-PNMP).....	97
4.1.5.6. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/PANI-co-PPy-co-PNMP).....	98
4.1.5.7. Sodyum Okzalrat Ortamında Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metil pirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/POA-co-PPy-co-PNMP).....	99
4.1.5.8. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metil pirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/POA-co-PPy-co-PNMP).....	100
4.2. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Bulguları.....	101
4.2.1. MS, MS/Zn ve MS/ZnCo Elektrotların LSV Bulguları.....	102
4.2.2. Homopolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların LSV Bulguları.....	103
4.2.2.1. MS/ZnCo/OX/PANI, MS/ZnCo/OX/POA, MS/ZnCo/OX/PPy ve MS/ZnCo/OX/PNMP Elektrotların LSV Bulguları.....	103
4.2.2.2. MS/ZnCo/Tart/PANI, MS/ZnCo/Tart/POA, MS/ZnCo/Tart/PPy ve MS/ZnCo/Tart/PNMP Elektrotların LSV Bulguları.....	104
4.2.3. Kopolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların LSV Bulguları.....	104
4.2.3.1. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy Elelektrotların LSV Bulguları.....	105
4.2.3.2. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy Elelektrotların LSV Bulguları.....	105
4.2.3.3. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA Elelektrotların LSV Bulguları.....	106
4.2.3.4. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA Elelektrotların LSV Bulguları.....	107
4.2.3.5. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP Elelektrotların LSV Bulguları.....	108
4.2.3.6. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP Elelektrotların LSV Bulguları.....	109
4.2.3.7. MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA Elelektrotların LSV Bulguları.....	110

4.2.3.8. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA Elektrotların LSV Bulguları.....	111
4.2.3.9. MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları.....	112
4.2.3.10. MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları.....	113
4.2.3.11. MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları.....	114
4.2.3.12. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları.....	115
4.2.4. Terpolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların LSV Bulguları.....	116
4.2.4.1. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/OX/PANI-co- POA-co-PNMP, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları.	117
4.2.4.2. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/Tart/PANI-co- POA-co-PNMP, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları.....	118
4.3. Korozyon Testleri.....	119
4.3.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri.....	119
4.3.1.1. MS ve MS/ZnCo Elektrotların EIS Bulguları.....	119
4.3.1.2. Homopolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların EIS Bulguları	122
4.3.1.2.1. MS/ZnCo/OX/PANI, MS/ZnCo/OX/POA, MS/ZnCo/OX/PPy ve MS/ZnCo/OX/PNMP Elektrotların EIS Bulguları.....	122
4.3.1.2.2. MS/ZnCo/Tart/PANI, MS/ZnCo/Tart/POA, MS/ZnCo/Tart/PPy ve MS/ZnCo/Tart/PNMP Elektrotların EIS Bulguları.....	124
4.3.1.3. Kopolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların EIS Bulguları.....	127
4.3.1.3.1. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy Elektrotların EIS Bulguları.....	128
4.3.1.3.2. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy Elektrotların EIS Bulguları.....	130
4.3.1.3.3. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA Elektrotların EIS Bulguları.....	133
4.3.1.3.4. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA Elektrotların EIS Bulguları.....	136
4.3.1.3.5. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları.....	139
4.3.1.3.6. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları.....	142
4.3.1.3.7. MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA Elektrotların EIS Bulguları.....	145
4.3.1.3.8. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA Elektrotların EIS Bulguları.....	148
4.3.1.3.9. MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları.....	151
4.3.1.3.10. MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları.....	153
4.3.1.3.11. MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları.....	156
4.3.1.3.12. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları.....	158
4.3.1.4. Terpolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların EIS Bulguları.....	160
4.3.1.4.1. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/OX/PANI- co-POA-co- PNMP, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları.....	161
4.3.1.4.2. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/Tart/PANI- co-POA-co- PNMP, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/Tart/ POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları.....	163
4.3.2. Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-Zaman (E_{ocp} -t) Eğrileri	166
4.3.2.1. MS ve MS/ZnCo Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	167
4.3.2.2. Homopolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	168

4.3.2.2.1. MS/ZnCo/OX/PANI, MS/ZnCo/OX/POA, MS/ZnCo/OX/PPy ve MS/ZnCo/OX/PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	168
4.3.2.2.2. MS/ZnCo/Tart/PANI, MS/ZnCo/Tart/POA, MS/ZnCo/Tart/PPy ve MS/ZnCo/Tart/PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	169
4.3.2.3. Kopolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	171
4.3.2.3.1. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	172
4.3.2.3.2. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	173
4.3.2.3.3. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	175
4.3.2.3.4. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	176
4.3.2.3.5. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	177
4.3.2.3.6. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	179
4.3.2.3.7. MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	180
4.3.2.3.8. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	182
4.3.2.3.9. MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	183
4.3.2.3.10. MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	184
4.3.2.3.11. MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	186
4.3.2.3.12. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	187
4.3.2.4. Terpolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	188
4.3.2.4.1. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/OX/ POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	188
4.3.2.4.2. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/Tart/ POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri.....	190
4.4. FTIR Bulguları.....	192
4.4.1. Homopolimer Filmlerin FTIR Bulguları.....	192
4.4.1.1. Anilin ve Polianilin'in FTIR Bulguları.....	192
4.4.1.2. o-anisidin ve Poli(o-anisidin)'in FTIR Bulguları.....	193
4.4.1.3. PiroL ve Poli(piroL)'ün FTIR Bulguları.....	194
4.4.1.4. N-metilpiroL ve Poli(N-metilpiroL)'ün FTIR Bulguları.....	195

4.4.2. Kopolimerler Filmlerin FTIR Bulguları.....	196
4.4.2.1. PANI-co-PPy Filmlerin FTIR Bulguları.....	196
4.4.2.2. PANI-co-POA Filmlerin FTIR Bulguları.....	197
4.4.2.3. PANI-co-PNMP Filmlerin FTIR Bulguları.....	199
4.4.2.4. PPy-co-POA Filmlerin FTIR Bulguları.....	200
4.4.2.5. POA-co-PNMP Filmlerin FTIR Bulguları.....	201
4.4.2.6. PPy-co-PNMP Filmlerin FTIR Bulguları.....	202
4.4.3. Terpolimer Filmlerin FTIR Bulguları.....	203
4.4.3.1. PANI-co-POA-co-PPy Filmlerin FTIR Bulguları.....	204
4.4.3.2. PANI-co-POA-co-PNMP Filmlerin FTIR Bulguları.....	204
4.4.3.3. PANI-co-PPy-co-PNMP Filmlerin FTIR Bulguları.....	205
4.4.3.4. POA-co-PPy-co-PNMP Filmlerin FTIR Bulguları.....	206
5. SONUÇ ve ÖNERİLER.....	207
KAYNAKLAR.....	210
ÖZGEÇMİŞ.....	217

ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 1.1.	Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri.....	5
Şekil 1.2.	Lineer polarizasyon yöntemiyle polarizasyon direncinin (R_p) bulunması.....	6
Şekil 1.3.	Sinüzoid AC voltaj ve akım sinyali (Gamry.com, 2014).....	8
Şekil 1.4.	I_{Real} (gerçek) ve I_{img} (hayali) akım değerlerinin bulunması (Gerengi, 2008).....	8
Şekil 1.5.	Z_{im} ve Z_{Re} arasındaki ilişkiden, empedans değerinin (Z) bulunması (Gamry, 2014).....	9
Şekil 1.6.	Korozyon sistemini gösteren Evans Diyagramı (Yalçinkaya, 2008)....	14
Şekil 1.7.	Leucomeraldinin ve yükseltgen formları (Green ve Woodhead, 1910)	26
Şekil 1.8.	Polianilinin kimyasal yapıları (Syed ve Dinesan, 1991).....	27
Şekil 1.9.	Anilin radikal katyonunun oluşumu. Anilin radikal katyonunun rezonans formları (Syed ve Dinesan, 1991).....	30
Şekil 1.10.	İletken polianilinin oluşum mekanizması (Genies ve ark., 1985).....	30
Şekil 1.11.	Halka-yan gruplu polianilinler.....	31
Şekil 1.12.	N-yan gruplu polianilinler.....	32
Şekil 4.1.	Karbon çelik elektrodun 1 mA (●), 2 mA (■), 3 mA (★), 4 mA (▲) ve 5 mA (○) akım değerlerindeki ZnCo kaplama eğrileri ve elde edilen ZnCo alaşımların fotoğrafları.....	55
Şekil 4.2.	MS ve MS/ZnCo elektrotların SEM fotoğrafları.....	56
Şekil 4.3.	ZnCo kaplamanın XRD grafiği.....	57
Şekil 4.4.	MS (-), MS/ZnCo (□) elektrotların 0,20 M (a) NaOX ve (b) 0,20 M NaTart çözeltilerinde elde edilen birinci dönüşümlü voltametri eğrileri.....	58
Şekil 4.5.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 0,20 M anilin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	59
Şekil 4.6.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 0,20 M anilin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	60
Şekil 4.7.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 0,075 M o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	61
Şekil 4.8.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 0,075 M o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	62
Şekil 4.9.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 0,20 M pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	63
Şekil 4.10.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 0,20 M pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	64

Şekil 4.11.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 0,15 M N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PNMP filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	65
Şekil 4.12.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 0,15 M N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PNMP filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	66
Şekil 4.13.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 1:9 anilin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	67
Şekil 4.14.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 5:5 anilin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	68
Şekil 4.15.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 9:1 anilin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	69
Şekil 4.16.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 1:9 anilin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	70
Şekil 4.17.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 5:5 anilin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-2 filmin gelişim eğrileri b) Fotoğrafi c) SEM görüntüsü.....	71
Şekil 4.18.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 9:1 anilin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	72
Şekil 4.19.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 1:9 anilin:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	73
Şekil 4.20.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 5:5 anilin:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	73
Şekil 4.21.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 9:1 anilin:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-3 filmin gelişim eğrisi b) Fotoğrafi c) SEM görüntüsü.....	74
Şekil 4.22.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 1:9 anilin:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	75

Şekil 4.23.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 5:5 anilin:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	75
Şekil 4.24.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 9:1anilin:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	76
Şekil 4.25.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 1:9 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-PNMP-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	77
Şekil 4.26.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 5:5 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-PNMP-2 filmin gelişim eğrileri b) Fotoğrafi c) SEM görüntüsü.....	77
Şekil 4.27.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 9:1 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-PNMP-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	78
Şekil 4.28.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 1:9 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-PNMP-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	79
Şekil 4.29.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 5:5 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-PNMP-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	79
Şekil 4.30.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 9:1 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-PNMP-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	80
Şekil 4.31.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 1:9 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy- co-POA-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	81
Şekil 4.32.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 5:5 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-co-POA-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	81
Şekil 4.33.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 9:1 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-co-POA-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	82
Şekil 4.34.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 1:9 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-co-POA-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	83

Şekil 4.35.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 5:5 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-co-POA-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	83
Şekil 4.36.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 9:1 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-co-POA-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	84
Şekil 4.37.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 1:9 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-co-PNMP-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	85
Şekil 4.38.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 5:5 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-co-PNMP-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	86
Şekil 4.39.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 9:1 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-co-PNMP-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	86
Şekil 4.40.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 1:9 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-co-PNMP-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	87
Şekil 4.41.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 5:5 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-co-PNMP-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	88
Şekil 4.42.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 9:1 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-co-PNMP-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	88
Şekil 4.43.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 1:9 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-co-PNMP-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	89
Şekil 4.44.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 5:5 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-co-PNMP-2 filmin gelişim eğrileri b) Fotoğrafı c) SEM görüntüsü.....	90
Şekil 4.45.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 9:1 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-co-PNMP-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	90
Şekil 4.46.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 1:9 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-co-PNMP-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	91

Şekil 4.47.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 5:5 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-co-PNMP-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	92
Şekil 4.48.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 9:1 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PPy-co-PNMP-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	92
Şekil 4.49.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 1:1:1 anilin:o-anisidin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PPy filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	94
Şekil 4.50.	MS/ZnCo elektrodu 0,20 M NaTart + 1:1:1 anilin:o-anisidin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PPy filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	95
Şekil 4.51.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 1:1:1 o-anisidin:anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-co-PANI-co-PNMP filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	96
Şekil 4.52.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 1:1:1 o-anisidin:anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-co-PANI-co-PNMP filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	97
Şekil 4.53.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 1:1:1 anilin:pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	98
Şekil 4.54.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 1:1:1 anilin:pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	99
Şekil 4.55.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaOX + 1:1:1 o-anisidin:pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	100
Şekil 4.56.	MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 1:1:1 o-anisidin:pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü.....	101
Şekil 4.57.	MS (●), MS/Zn (★) ve MS/ZnCo (■) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	102
Şekil 4.58.	MS/ZnCo/OX/PANI (●), MS/ZnCo/OX/POA (■), MS/ZnCo/OX/PPy (★) ve MS/ZnCo/OX/PNMP (▲) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	103
Şekil 4.59.	MS/ZnCo/Tart/PANI (●), MS/ZnCo/Tart/POA (■), MS/ZnCo/Tart/PPy (★) ve MS/ZnCo/Tart/PNMP (▲) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	104

Şekil 4.60.	MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1 (*), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 (●) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	105
Şekil 4.61.	MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1 (*), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 (●) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	106
Şekil 4.62.	MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-1 (*), MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-3 (●) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	107
Şekil 4.63.	MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-1 (*), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-3 (●) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	108
Şekil 4.64.	MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-1 (*), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNM-3 (●) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	109
Şekil 4.65.	MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-1 (*), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNM-3 (●) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	110
Şekil 4.66.	MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1 (*), MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 (●) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	111
Şekil 4.67.	MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1 (*), MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-3 (●) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	112
Şekil 4.68.	MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-1 (*), MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	113
Şekil 4.69.	MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-1 (*), MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-3 (●) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	114
Şekil 4.70.	MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-1 (*), MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-3 (●) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	115
Şekil 4.71.	MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-1 (*), MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3 (●) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	116
Şekil 4.72.	MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy (●), MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (■), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (*) ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP(▲) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	117

Şekil 4.73.	MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy(●), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (■), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (★) ve MS/ZnCo/ Tart/ POA-co-PPy-co-PNMP (▲) elektrotların 0,50 M Na ₂ SO ₄ + 0,05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri.....	118
Şekil 4.74.	MS (●) ve MS/ZnCo (■) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	120
Şekil 4.75.	MS/ZnCo/OX/PANI (●), MS/ZnCo/OX/POA (■), MS/ZnCo/OX/PPy (★) ve MS/ZnCo/OX/PNMP (▲) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	124
Şekil 4.76.	MS/ZnCo/Tart/PANI (●), MS/ZnCo/Tart/POA (■), MS/ZnCo/Tart/PPy (★) ve MS/ZnCo/Tart/PNMP (▲) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	127
Şekil 4.77.	MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1 (★), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	130
Şekil 4.78.	MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	133
Şekil 4.79.	MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-1 (★), MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	136
Şekil 4.80.	MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	139
Şekil 4.81.	MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNM-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	142
Şekil 4.82.	MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNM-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	145
Şekil 4.83.	MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1 (★), MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	148
Şekil 4.84.	MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	151

Şekil 4.85.	MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-1 (*), MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	153
Şekil 4.86.	MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-1 (*), MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	156
Şekil 4.87.	MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-1 (*), MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	158
Şekil 4.88.	MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-1 (*), MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	160
Şekil 4.89.	MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy (●), MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (■), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (*) ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP(▲) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	163
Şekil 4.90.	MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy(●), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (■), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP(*) ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP(▲) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri.....	166
Şekil 4.91.	MS (●) ve MS/ZnCo (■) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri.....	167
Şekil 4.92.	MS/ZnCo/OX/PANI (●), MS/ZnCo/OX/POA (■), MS/ZnCo/OX/PPy (*) ve MS/ZnCo/OX/PNMP (▲) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri.....	169
Şekil 4.93.	MS/ZnCo/Tart/PANI (●), MS/ZnCo/Tart/POA (■), MS/ZnCo/Tart/PPy (*) ve MS/ZnCo/Tart/PNMP (▲) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri.....	171
Şekil 4.94.	MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1 (*), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri.....	173
Şekil 4.95.	MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1 (*), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri.....	174
Şekil 4.96.	MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-1 (*), MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri.....	175

Şekil 4.97. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-1 (*), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp-t} eğrileri.....	177
Şekil 4.98. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-1 (*), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNM-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp-t} eğrileri.....	178
Şekil 4.99. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-1 (*), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNM-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp-t} eğrileri.....	180
Şekil 4.100. MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1 (*), MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp-t} eğrileri.....	181
Şekil 4.101. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1 (*), MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp-t} eğrileri.....	183
Şekil 4.102. MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-1 (*),MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp-t} eğrileri.....	184
Şekil 4.103. MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-1 (*), MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp-t} eğrileri.....	185
Şekil 4.104. MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-1 (*), MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp-t} eğrileri.....	186
Şekil 4.105. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-1 (*), MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/ Tart/PPy-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp-t} eğrileri.....	187
Şekil 4.106. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy (●), MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (■), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (*) ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (▲) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp-t} eğrileri.....	189
Şekil 4.107. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (●), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (■), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (*) ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (▲) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp-t} eğrileri.....	191

Şekil 4.108.	Anilin (-), PANI-OX (-) ve PANI-Tart (-) filmlerin FTIR spektrumları.....	193
Şekil 4.109.	o-anisidin (-), POA-OX (-) ve POA-Tart (-) filmlerin FTIR spektrumları.....	194
Şekil 4.110.	Pirol (-), PPy-OX (-) ve PPy-Tart (-) filmlerin FTIR spektrumları..	195
Şekil 4.111.	N-metilpirol (-), PNMP-OX (-) ve PNMP-Tart(-) filmlerin FTIR spektrumları.....	196
Şekil 4.112.	(a) NaOX ve (b) NaTart ortamlarında sentezlenen PANI-co-PPy-1 (-), PANI-co-PPy-2 (-) ve PANI-co-PPy-3 (-) filmlerin FTIR spektrumları.....	197
Şekil 4.113.	(a) NaOX ve (b) NaTart ortamlarında sentezlenen PANI-co-POA-1 (-), PANI-co-POA-2 (-) ve PANI-co-POA-3 (-) filmlerin FTIR spektrumları.....	198
Şekil 4.114.	(a) NaOX ve (b) NaTart ortamlarında sentezlenen PANI-co-PNMP-1 (-), PANI-co-PNMP-2 (-) ve PANI-co-PNMP-3 (-) filmlerin FTIR spektrumları.....	199
Şekil 4.115.	(a) NaOX ve (b) NaTart ortamlarında sentezlenen PPy-co-POA-1 (-), PPy-co-POA-2 (-) ve PPy-co-POA-3 (-) filmlerin FTIR spektrumları.....	200
Şekil 4.116.	(a) NaOX ve (b) NaTart ortamlarında sentezlenen POA-co-PNMP-1 (-), POA-co-PNMP-2 (-) ve POA-co-PNMP-3 (-) filmlerin FTIR spektrumları.....	202
Şekil 4.117.	(a) NaOX ve (b) NaTart ortamlarında sentezlenen PPy-co-PNMP-1 (-), PPy-co-PNMP-2 (-) ve PPy-co-PNMP-3 (-) filmlerin FTIR spektrumları.....	203
Şekil 4.118.	NaOX (-) ve NaTart (-) ortamlarında sentezlenen PANI-co-POA-co-PPy filmlerin FTIR spektrumları.....	204
Şekil 4.119.	NaOX (-) ve NaTart (-) ortamlarında sentezlenen PANI-co-POA-co-PNMP filmlerin FTIR spektrumları.....	205
Şekil 4.120.	NaOX (-) ve NaTart (-) ortamlarında sentezlenen PANI-co-PPy-co-PNMP filmlerin FTIR spektrumları.....	206
Şekil 4.121.	NaOX (-) ve NaTart (-) ortamlarında sentezlenen PANI-co-PPy-co-PNMP filmlerin FTIR spektrumları.....	206

ÇİZELGELER DİZİNİ

Çizelge 1.1.	Ortama göre malzemenin kullanımı.....	12
Çizelge 3.1.	Çalışmada kullanılacak elektrotların elementel bileşimi (% w/w)...	50
Çizelge 3.2.	Alaşım kaplama banyosunun kompozisyonu (% w/w).....	51
Çizelge 3.3.	ZnCo kaplı karbon çelik yüzeyine sentezlenen homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmler.....	52
Çizelge 4.1.	MS ve MS/ZnCo elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri.....	121
Çizelge 4.2.	MS/ZnCo/OX/PANI, MS/ZnCo/OX/POA, MS/ZnCo/OX/PPy ve MS /ZnCo/OX/PNMP elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri.....	123
Çizelge 4.3.	MS/ZnCo/Tart/PANI, MS/ZnCo/Tart/POA, MS/ZnCo/Tart/PPy ve MS/ZnCo/Tart/PNMP elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri.....	126
Çizelge 4.4.	MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-2 ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri	129
Çizelge 4.5.	MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-2 ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri	132
Çizelge 4.6.	MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-1, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-2 ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri.	135
Çizelge 4.7.	MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-1, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-2 ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri.	138
Çizelge 4.8.	MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-1, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri.....	141
Çizelge 4.9.	MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-1, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri.....	144
Çizelge 4.10.	MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1, MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-2 ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri.....	147
Çizelge 4.11.	MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-2 ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri.....	150
Çizelge 4.12.	MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-1, MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri.....	152

Çizelge 4.13.	MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-1, MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri.....	155
Çizelge 4.14.	MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-1, MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri	157
Çizelge 4.15.	MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-1, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3 elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri.	159
Çizelge 4.16.	MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri.....	162
Çizelge 4.17.	MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , I_{kor} , % E ve % P değerleri.....	165
Çizelge 4.18.	Korozyon performansı en iyi olan homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmler.....	192

SİMGELER ve KISALTMALAR DİZİNİ

SİMGELER

- ω : Açısal Frekans
 α : Yük Transfer Katsayısı
 β_a : Anodik Tafel Sabiti
 β_c : Katodik Tafel Sabiti
 η : Aşırı Gerilim
mpy : Yılda mil

KISALTMALAR

- PANI : Polianilin
POA : poli(o-anisidin)
PPy : Polipirol
PNMP : Poli(N-metilpirol)
NaOX : Sodyum Okzalat
NaTart : Sodyum Tartarat
SEM : Scanning Electron Microscopy
XRD : X Ray Diffraction
FTIR : Fourier Transform Infrared Spektroskopi
ATR : Attenuated Total Reflectance
EIS : Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi
LSV : Doğrusal Taramalı Voltametri
MS : Karbon Çelik
DC : Doğru Akım
AC : Alternatif Akım

Z	: İmpedans
R_{Re}	: Gerçek İmpedans
Z_{im}	: Hayali İmpedans
i_{kor}	: Korozyon Akım Yoğunluğu
E_{kor}	: Korozyon Potansiyeli
E_{ocp}	: Açık Devre Potansiyeli
R_p	: Polarizasyon Direnci
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
R_f	: Film Direnci
R_o	: Oksit Tabaka Direnci

1. GİRİŞ

1.1. Korozyonun Tanımı

Üneri (1998)'ye göre korozyon, genel olarak maddelerin, özel olarak metal ve alaşımlarının, çevrenin çeşitli etkileriyle kimyasal ve elektrokimyasal değişme ya da fiziksel çözünme sonucu aşınmasıdır. Doruk (1982)'a göre geleneksel anlamda korozyon, metal ve alaşımlarının çevre ile kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu bozunmalarını ifade eder. Erbil (2012) ise korozyonu metalik malzemelerin çevreleriyle etkileşerek doğadaki ilkel ve kararlı hallerine dönmesi sonucu metalik karakterlerin yitirilmesi şeklinde tanımlar.

Metaller korozyon olayları aracılığıyla, kendi doğal hallerine dönme eğilimi gösterirler. Mesela yağmur sularının etkisi ile demirin pası dönüşmesi olayı incelenecek olunursa, pasın demirin değişik değerlikli oksitleri olduğu görülür. Yani paslanma ile demir yeniden asıl kendi doğal haline dönüşmüştür. Bilindiği gibi teknik metaller doğada, cevher olarak adlandırılan oksitleri ve sülfürleri halinde bulunurlar ve doğada bulundukları halleri ile en düşük enerji ve en yüksek düzensizliğe sahiptirler. Yani doğada en kararlı hallerinde bulunurlar. Metal haline getirilirlerken uygulanan metalurjik işlemlerle doğaları değiştirilmiştir. Enerji kapasiteleri arttırılmış, entropileri küçültülmüş ve bu şekilde metalik yapıyı sağlamak üzere enerji sarf edilmiştir. 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, genel olarak üretimleri sırasında harcanan enerji ile doğru orantılıdır (Erbil, 1984).

Üneri (1998)'ye göre bir korozyon olayının yürüyebilmesi için bazı koşulların bir araya gelmesi gerekir. Bunları aşağıdaki şekilde özetlemek mümkündür.

1. Anot ve katot bölgeleri olmalı.
2. Anot ve katot arasında potansiyel bir fark bulunmalı.
3. Anot ve katodu birleştiren elektronik iletken bir yol bulunmalı.
4. Anot ve katot elektriksel iletken olan yani iyonlarına ayrılmış bulunan bir elektrolit ile temas halinde olmalıdır.

Metallerin korozyonuna 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 birleştirilirse kısa devre yapılmış bir galvanik pil meydana gelir ve daha aktif olan metal çözeltiye geçer.

Bir elektrolit, içinde iyon bulunduran sıvıdır. İyonlar artı ya da eksi yüklü atom ya da atom gruplarıdır. Elektrik akımı çözelti içinde iyonların göçleri ile taşınır. Asit, baz ve tuz çözeltileri 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 suyundan en kuvvetli asit ve baz çözeltisine kadar herhangi bir nemlilikte olabilir. Ortamın doğasını göz önüne almadan 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 arasında 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.

1.2. Korozyonun Önemi

Korozyon olayı endüstrinin her bölümünde kendini gösterir. Günümüzde, aşağıda belirtilen nedenlerle metalik korozyonun önemi gittikçe artmaktadır;

- ✓ Teknolojinin bütün alanlarında metallerin kullanılması
- ✓ İnşaat sektörünün hızlı bir şekilde çelik konstrüksiyona yönelmesi
- ✓ Dünya nüfustaki hızlı artışın metal üretimiyle paralellik göstermesi

- ✓ Korozyona uğrayan cihazların bozulması veya arızalanması sonucu endüstri üretiminin azalması
- ✓ Korozyon ürünü malzemelerin insan sağlığı ve çevre açısından son derece zararlı olduğunun iyice anlaşılması
- ✓ Yeraltı maden yataklarının hızla tükenmesi (Gerengi, 2008).

Atmosfer şartlarına açık tanklar, depolar, direkler, taşıtlar, yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, iskele ayakları, gemiler, fabrikalarda kimyasal madde doldurulan kaplar, borular, depolar ve birçok makine parçası korozyon olayı ile karşı karşıya kalmaktadır. 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. Örneğin 1970 yılında ABD’de korozyonun neden olduğu ekonomik kayıp 70 milyar dolar olarak hesaplanmıştır. 1982 yılında bu kayıp 126 milyar dolar seviyesine kadar yükselmiştir (Üneri, 1998). Son kırk yıl içinde değişik ülkelerde yapılan istatistiksel korozyon kaybı çalışmalarına göre, sanayisi gelişmiş ülkelerde korozyon sonucu oluşan ekonomik kayıplar ülkelerin gayri safi milli hasıllarının % 4-6’sı dolaylarında olduğunu göstermiştir (Erbil, 2012). Ülkemizde bu oran yaklaşık % 4.36 civarındadır (Çakır, 1994). Bu değer 2012 yılında eğitime ayrılan bütçenin yaklaşık iki katıdır. Ayrıca doğal kaynakların sonsuz olmadığı ve bir gün biteceği düşünülürse korozyonu önleme çalışmalarının ne kadar önemli olduğu ortaya çıkmaktadır.

1.3. Elektrokimyasal Teknikler Yardımı ile Korozyon Hızının Ölçülmesi

Son yıllara kadar korozyon hızının ölçülmesi birim zamandaki kütle kaybının belirlenmesine dayanıyordu. Bu yöntemle korozyon hızını belirleme hem uzun zaman alıyor hem de ortalama hızını veriyordu. Son yıllarda gelişen elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının ölçümü anodik ve katodik polarizasyon eğrileri, lineer polarizasyon yöntemi, elektrokimyasal impedans spektroskopisi yöntemi gibi bazı yöntemlere dayanmaktadır.

1.3.1. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi

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

$$i=i_0 [e^{aF\eta/RT} - e^{-(1-\alpha)F\eta/RT}] \quad (1.1)$$

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

$$i=i_{kor} [e^{aF\eta/RT} - e^{-(1-\alpha)F\eta/RT}] \quad (1.2)$$

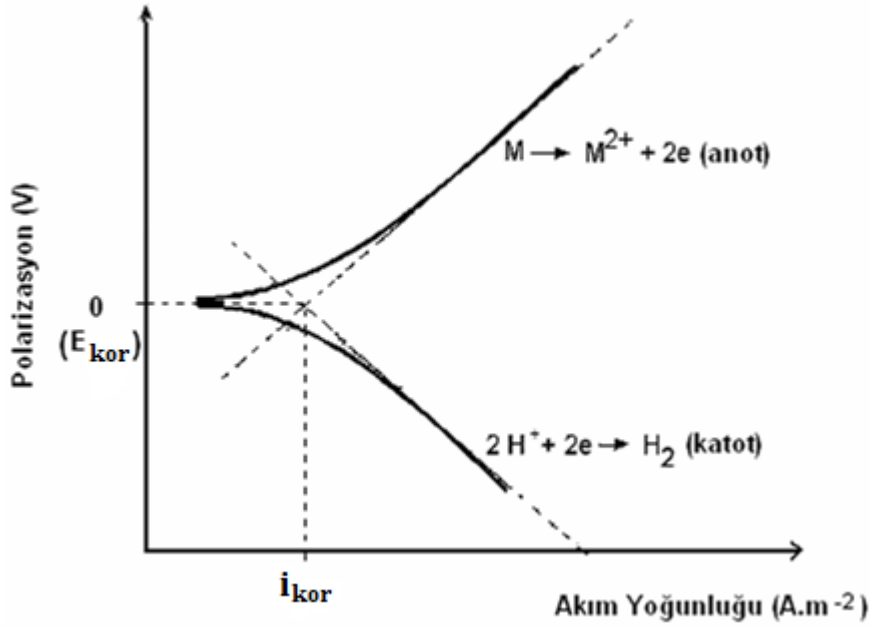
bağıntısı ile verilir. Burada i_{kor} korozyon akım yoğunluğunu, η , potansiyelin korozyon potansiyelinden sapan kısmını (aşırı gerilim) göstermektedir. Korozyon potansiyelinden itibaren yeterince yüksek anodik ya da katodik aşırı gerilimlerde, Tafel denklemi olarak bilinen,

$$\eta = \pm a \pm b \log i \quad (1.3)$$

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

Korozyon potansiyelinden başlayarak anodik veya katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğrileri olarak bilinir ve Tafel eğrilerinin çizgisel kısımları geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde kesişirler. Kuramsal olarak, korozyon potansiyelinde kesiştikleri noktanın belirlendiği akım korozyon akımıdır (Şekil 1.1). Tafel eğrilerinin ekstrapole edilecek doğrusal kısmı çok önemlidir ve bu bölgenin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden en az 40–50 mV sonra başlaması ve akımın 10 kat artmasına kadar sürmesi gerekir. Akımın 10 kat artmasını sağlayacak potansiyel aralığı eğrinin doğruluğu içindir. Korozyon potansiyeli dolayındaki potansiyel aralığı ise; anodik eğrideki katodik akımın ya da katodik eğrideki anodik akımın katkılarını içerir. Ancak pratikte Tafel eğrileri şekilde görüldüğü kadar düzgün olmazlar. Bu nedenle en uygun koşul araştırılır. Anodik ve

katodik Tafel eğrilerinin her ikisi de birbirini korozyon potansiyelinde kestiğine göre, düzgün elde edilen bir tanesinin ekstrapolasyonu da yeterlidir. Eğrinin ekstrapolasyonu ile korozyon akımını eğri üzerinden okumak olanaklıdır. Tafel eğrilerinin ekstrapolasyonu yöntemi; aktivasyon denetimli tepkimeler için geçerlidir. Difüzyon denetimli tepkimelerde, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğündedir. Metalin pasif olduğu koşullarda ise korozyon akımı pasiflik akımına eşittir. Sözü edilen son iki durumda korozyon hızının ölçülmesi için sırasıyla katodik sınır akımının ya da pasiflik akımının ölçülmesi yeterlidir.



Şekil 1.1. Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri

1.3.2. Lineer Polarizasyon Yöntemi

Stern and Geary (1957), aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeli dolayında uygulanan Δi akımı etkisiyle oluşan ΔE potansiyel farkı arasında çizgisel bir bağıntı olduğunu bulmuşlardır. Akım potansiyel eğrisinin korozyon potansiyeli dolayında oluşan doğrusal kısmın eğimi polarizasyon direnci (R_p) değerini verir.

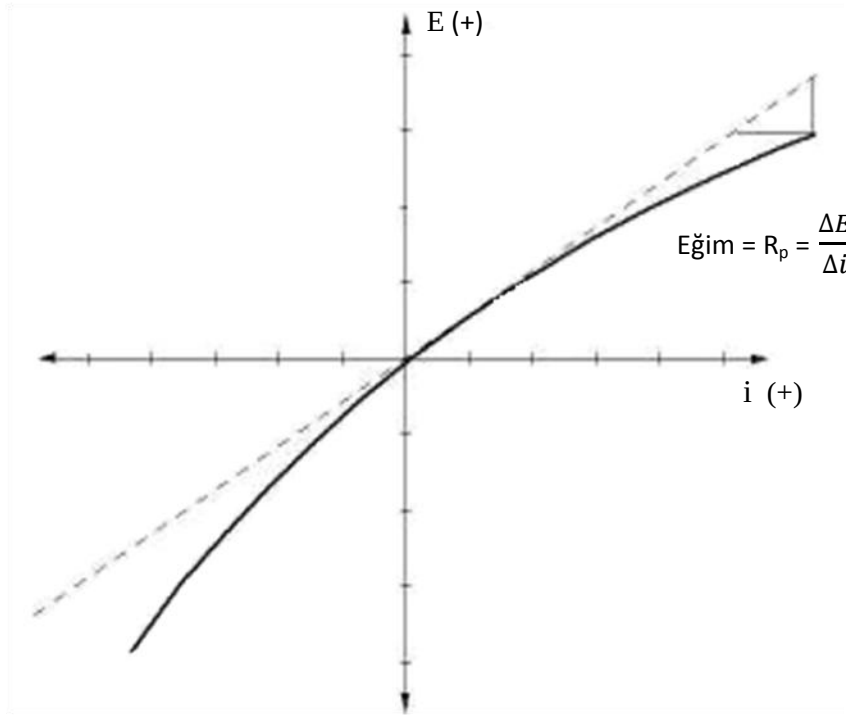
$$i_{kor} = \frac{\alpha\beta}{2.3(\alpha+\beta)} \frac{\Delta i}{\Delta E} = \frac{\alpha\beta}{2.3(\alpha+\beta)} \frac{1}{R_p} \quad (1.4)$$

Bu bağıntıda α ve β değerleri, β_a ve β_c olarak da ifade edilmektedir. Bu değerler sırasıyla anodik ve katodik tafel sabitleridir. i_{kor} korozyon akım yoğunluğudur. Ancak bu çizgisel bağıntı en çok 10 mV'a değin uygulanabilmektedir (Üneri, 1998). Yukarıda belirtilen Stern - Geary denklemi yardımıyla polarizasyon direnci değeri bulunur.

$$i_{kor} = B \frac{\Delta i}{\Delta E} \quad (1.5)$$

“B” değeri tafel sabitlerinden elde edilen, Stern- Geary sabitidir. Tafel sabitleri β_a ve β_c elde edilebilirse korozyon hızı formülden direk olarak hesaplanabilir. Bir sistemde β_a ve β_c değerleri bilinmiyorsa $\beta_a = \beta_c = 0.12$ V alınarak B katsayısı 0.026 V kabul edilebilir.

Polarizasyon direncinin tersi korozyon hızı ile orantılıdır ve orantı sabiti çizgisel E-logi polarizasyon eğimlerinin bir fonksiyonudur. Genellikle potansiyel değiştirilip akım değerleri okunarak veya akım değiştirilip potansiyel değerleri okunarak $\Delta E/\Delta i$ ölçülebilir. Elde edilen doğrunun eğiminden $\Delta E/\Delta i$ belirlenerek korozyon akımı bulunabilir. Şekil 1.2’de bu gösterilmiştir.



Şekil 1.2. Lineer polarizasyon yöntemiyle polarizasyon direncinin bulunması

Lineer polarizasyon yönteminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- ✓ Kütle kaybı yöntemi gibi zaman alan yöntemlere göre daha çabuk sonuç verir.
- Bulunan değerlerle korozyon hızı kolayca belirlenir.

- ✓ Diğer yöntemlere nazaran, uygulanan potansiyel sisteme az zarar vermektedir. Bu özellik sayesinde hızlı ve fazla miktarda ölçüm yapılabilir.
- ✓ Düşük korozyon hızına sahip (0.10 mpy değerinden daha küçük) malzemelerin korozyon hızını daha doğru ölçmede kullanılabilir (Mansfeld, 1986).
- ✓ Kütle kaybı yöntemiyle ölçülemeyecek kadar küçük parçaların korozyon değerlerini başarılı bir şekilde hesaplar (Bu avantaj tüm elektrokimyasal yöntemler için ifade edilebilir).

1.3.3. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Yöntemi

EIS, 30 yıldan beri korozyon hızı ölçümlerinde başarıyla kullanılan bir yöntemdir. Sistemin elektrokimyasal yapısı hakkında geniş bilgi verdiği için hemen her sektörde kullanılmaktadır. Doğru akım (DC) kaynakları kullanılarak yapılan ölçümlere nazaran elektrot üzerinde çok az etkide bulunur. Dolayısıyla daha güvenilir bilgiler verir (Cogger ve Evans, 1999).

Bu yöntem, Ohm yasası temeline bakılarak daha iyi anlaşılır. Ohm yasası, direnç değerinin, voltaj ile akım arasındaki oran olduğunu ifade etmektedir.

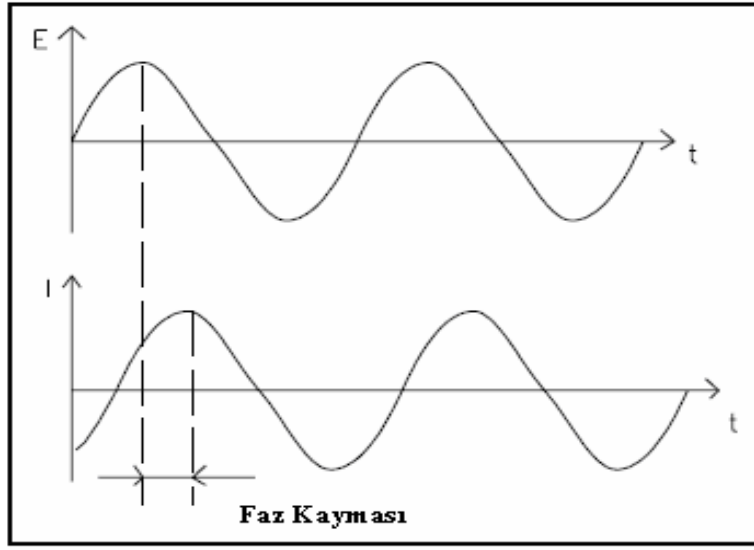
$$R = \frac{E}{I} \quad (1.6)$$

Fakat bu ideal koşullar için söz konusudur. Alternatif akım kullanımında, frekansın sıfır değerine eşit olmadığı durumlarda veya sistemde başka tür devre elemanlarının olması durumunda ortaya impedans (Z) kavramı çıkmaktadır.

$$Z = \frac{E}{I} \quad (1.7)$$

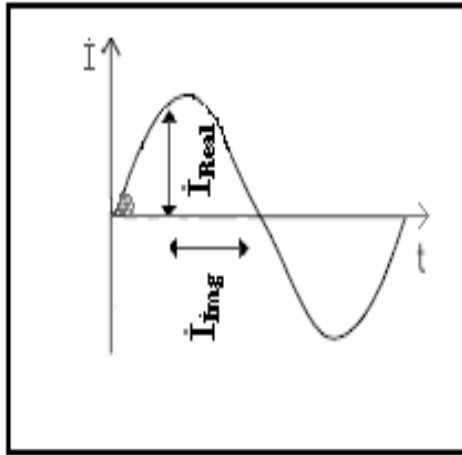
Elektrokimyasal impedans veya AC impedans yöntemi, genelde 0.001 Hz ile 100.000 Hz frekans, 5 ile 50 mV voltaj aralığında, hücreye ufak bir sinüzoidal sinyal gönderilmesiyle ölçülür. Sistem bu etkiye aynı frekansta fakat biraz geriden cevap verir. Bu etkileşim Şekil 1.3 üzerinde gösterilmektedir. Alternatif gerilimin frekans değeri f (hertz), açısal frekansı ω (rad.s⁻¹) ile gösterilir.

$$\omega = 2\pi f \quad (1.8)$$



Şekil 1.3. Sinüzoid AC voltaj ve akım sinyali (Gamry.com, 2014)

Frekansa bağlı olarak elde ettiğimiz sinüzoidal Şekil 1.3 incelendiğinde apsis ve ordinat eksenlerin karşılık geldiği noktaları bulmak son derece kolay olacaktır. Şekil 1.4’de bunun nasıl hesaplanacağı gösterilmiştir (Silverman, 1984).



Şekil 1.4. i_{Real} (gerçek) ve i_{img} (hayali) akım değerlerinin bulunması (Gerengi, 2008)

$$i_{Real} \text{ (gerçek akım)} = i_x = |i| \sin(\omega t) \quad (1.9)$$

$$i_{img} \text{ (hayali akım)} = i_y = |i| \cos(\omega t) \quad (1.10)$$

(1.9) ve (1.10) eşitlikleri kullanılarak;

$$|i|^2 = |i_x|^2 + |i_y|^2 \quad (1.11)$$

Akım için yazılan bu eşitlikler gerilim içinde aynen yazılabilir. Akım, gerilimden “ θ ” açısı kadar geride olduğunu varsayarsak, eşitlik (1.9) ve (1.10) benzer şekli olan;

$$E_x = |E| \sin(\omega t) \quad (1.12)$$

$$E_y = |E| \cos(\omega t) \quad (1.13)$$

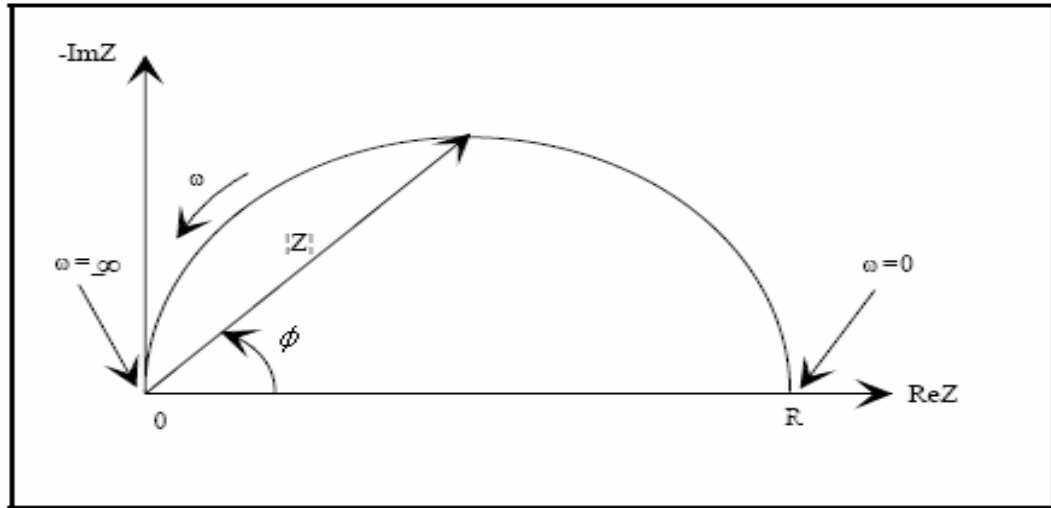
Eşitlik (1.7) de veriler yerine konursa;

$$Z = \frac{E}{I} \Rightarrow \frac{|E| \sin(\omega t)}{|i| \sin(\omega t + \phi)} \Rightarrow Z_{im} \quad (1.14)$$

$$Z = \frac{E}{I} \Rightarrow \frac{|E| \cos(\omega t)}{|i| \cos(\omega t + \phi)} \Rightarrow Z_{Re} \quad (1.15)$$

ϕ , burada Şekil 1.3.’de gösterilen, gerilim ve akım arasındaki faz kaymasıdır. Z_{im} ; hayali impedans, Z_{Re} ; gerçek impedans olarak tanımlanmaktadır. Z_{im} ve Z_{Re} arasındaki ilişki Şekil 1.5’de gösterilmiştir. Şekle bakılarak, Z_{im} ve Z_{Re} arasında yazılacak aşağıdaki eşitlik (1.16), impedans kavramının matematiksel mantığını açıklamaktadır.

$$|Z| = \sqrt{Z_{im}^2 + Z_{Re}^2} \quad (1.16)$$



Şekil 1.5. Z_{im} ve Z_{Re} arasındaki ilişkiden impedans bulunması (Gamry.com, 2014)

Elektrokimyasal impedans yönteminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- ✓ Boya ve kaplamalar gibi yüksek dirence sahip numunelerin dirençlerini bulmada son derece etkindir.

- ✓ Zamana bağılı olarak veri elde edilebilmektedir.
- ✓ Deney esnasında, diğer DC metotlarına göre numuneye çok daha az zarar vermektedir.
- ✓ DC metotlarına göre, sistemin elektrokimyasal yapısı ve reaksiyon mekanizması hakkında daha detaylı bilgi vermektedir.
- ✓ Korozyon süreci esnasında, numune üzerinde oluşacak muhtemel film hakkında detaylı bilgi vermektedir (Gerengi, 2008).

1.3.4. Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) Yöntemi

Gerengi (2008) tarafından bildirildiğine göre bu yöntem, günümüze kadar başta çukur korozyonun oluşum mekanizmasını açıklamak (Darowicki, ve ark., 2004), organik kaplamalarda zamanla oluşan hasarlardaki korozyon mekanizmasını incelemek (Darowicki ve ark., 2005), kavitasyon sonucu oluşan korozyonun tespiti (Darowicki ve Ray, 2008) olmak üzere bir çok çalışmada başarıyla kullanılmıştır. EIS yöntemiyle aynı çalışma prensibine sahiptir. Alternatif akım (AC) ile çalışan bu yöntemde, gönderilen sinüzoidal sinyale karşı okunan akım değeri, elektronik bir kart tarafından okunmaktadır. DEIS yönteminin en büyük özelliği, elektronik bir programda çizilen bir devre ile ölçümlerin son derece hızlı bir şekilde olmasına olanak sağlanmasıdır (Darowicki ve ark., 2005). Hızlı elde edilen verilerle, belirlenen zaman aralıkları kapsamında impedans eğrileri çizilir. Elektrokimyasal impedans yönteminde, yaklaşık 30 ila 45 dakika (belirlenen frekans aralığına göre değişir) arasında bir spektra elde edilirken, dinamik elektrokimyasal impedans yönteminde bu zaman aralığı içerisinde 100 adet spektra elde edilmektedir. Burada amaç, bir sinyalden daha fazla bilgi almaktır. Bunun için matematiksel dönüşüm işlemi uygulanır. Sinyallerin analiz edilmesi direk sinyalin kendisi veya sinyalin başka boyutlara (zaman, frekans vb) taşınarak gerçekleştirilmesiyle yapılmaktadır.

Dinamik elektrokimyasal impedans yönteminin avantajlarını aşağıdaki gibi sıralayabiliriz.

- ✓ EIS ile aynı zaman aralığında bir yerine, yüz adet spektrum veren bir yöntemdir.
- ✓ Zaman içerisinde sistemde nasıl ve daha önemlisi ne zaman bir değişiklik olduğu hakkında bilgi vermektedir.

- ✓ Korozyon ölçüm metotları uygulanmadan önce sistemin kararlı hale gelmesi için belli bir sürenin geçmesi beklenir. Bu sürenin belirlenmesi amacıyla her deney öncesi DEIS yöntemi kullanılabilir (Gerengi, 2008).

1.4. Korozyonu Önleme Teknikleri

1.4.1. Tasarım

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

1.4.2. Ortamın Değiştirilmesi

Bu teknikte; sıcaklığın değiştirilmesi, akış hızının azaltılması, oksijen ya da yükseltgeyicilerin uzaklaştırılması ve derişimin değiştirilmesi gibi uygulamalar sayılabilir.

1.4.3. Malzeme Seçimi

Korozyonu önlemenin en genel yolu kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların seçilmesidir. Çizelge 1.1’de hangi koroziif ortamlarda hangi malzemenin kullanılabileceğı özetlenmiştir.

Çizelge 1.1. Ortama göre malzemenin kullanımı

Metal	Korozif ortam
Paslanmaz Çelik	Nitrik Asit
Nikel ve Nikel Alaşımları	Kostik
Monel	Tuz Asidi
Hastelloylar	Sıcak Tuz Asidi
Kurşun	Sulu Sülfürik Asit
Alüminyum	Hava
Kalay	Damıtık Su
Titan	Sıcak Kuvvetli Oksitleyici Çözeltiler
Tantal	En Dayanımlı
Çelik	Derişik Sülfürik Asit

1.4.4. 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, metal temizleme banyolarında, çeşitli rafineri birimlerinde, petrol boru hatlarında, kimyasal işlemlerde, buhar jeneratörlerinde, dengeleme tanklarında, yağ ve gaz üretme ve depolama yerlerinde inhibitör kullanımı korozyonla mücadelede en ekonomik yöntemi oluşturmaktadır.

1.4.5. Anodik Koruma

Anodik koruma, metalin potansiyelini korozyon potansiyeline göre daha anodik değerlerde tutarak korozyon hızının azaltılması yöntemidir. Bu yöntemin uygulanabilmesi metalin pasifleşmesi ile bağlantılıdır. Pasiflik bölgesinde uygulanan potansiyel, metalin daha fazla aşınmasını önler. Metal başlangıçta bir miktar çözünerek yüzeyini kapatır ve pasif bir tabaka oluşturur. Uygulanan anodik pasif potansiyelde, oluşan pasif tabakanın sürekliliği sağlanır. Bu yöntemle çalışılırken koşulların çok iyi araştırılması gerekmektedir. Yapılacak bir hata korozyonu daha da hızlandırabilir.

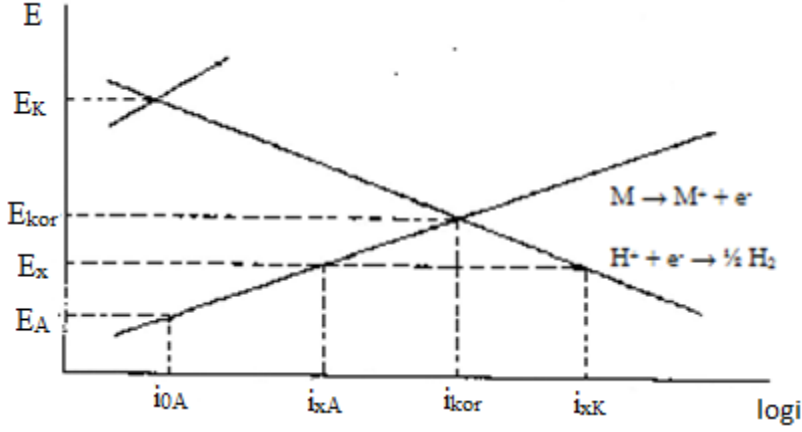
Anodik yükseltgenme sonucu metal yüzeyine kazandırılan özellikten dolayı, pasiflik en önemli elektrokimyasal olaylardan biridir. İyon haline gelen metal yüzeyden uzaklaşıp çözelti içine karışmak yerine, daha yüzeyde iken oksijenle birleşerek yüzeyde çökerirse, metal ile ortam arasındaki bağlantıyı keseceğinden korozyonun daha fazla sürmesini önler. Bu olaya pasiflik denir. Metal oksitler halinde yüzeyde oluşan film tabakası çeşitli kalınlıklarda ve çeşitli gözeneklerde olabilir. Gözenek yapılı oksitlerin koruyuculuğu çok olmadığından, yüzeyinde gözenekli oksit oluşan metal pasifleşmiş sayılmaz. Porozitesi en az olan koruyucu ve oldukça kalın (görülebilir) oksit tabakaları ya da metal yüzeyinde oksijen adsorpsiyonundan ibaret olan çok ince oksit tabakaları metale büyük korozyon direnci kazandırır.

Pasifleşen her metal için, pasiflik her zaman kararlı olmaz. Bu nedenle pasifliği kararlı ya da kararlı olmayan pasiflik diye düşünmek gerekir. Örneğin alüminyumun pasifliğini sağlayan $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ kimyasal maddelerde kolay çözülmez ve anodik ya da katodik akım uygulamasıyla indirgenemez. Bu nedenle kararlı bir oksittir. Yüzeyi son derece sıkı kapatarak korozyonu önler. Alüminyumun pasifliği kararlı bir pasifliktir. Bunun yanında, kimyasal maddelerden ve uygulanan dış akımdan kolayca etkilenen oksitlerin oluşturduğu pasiflik kararlı olmaz.

1.4.6. Katodik Koruma

Katodik koruma, metalin potansiyelini katodik yönde değiştirerek çözünmesini önleyen bir uygulamadır. Durumu kısa olarak özetleyebilmek için Şekil 1.6'da verilen Evans diyagramını ele alalım. Şekil 1.6'daki diyagrama göre korozyona uğrayan M

metali $M \rightarrow M^+ + e^-$ tepkimesine göre çözünürken, katotta H^+ iyonlarının indirgendiği varsayılmıştır. E_K , katodik tepkimenin, E_A 'da anodik tepkimenin denge potansiyelidir. E_{kor} , korozyon potansiyeli olup, bu potansiyelde metalin korozyon hızı i_{kor} dur.



Şekil 1.6. Korozyon sistemini gösteren Evans Diyagramı (Yalçınkaya, 2008)

Korozyon potansiyeli olarak tanımlanan ve sistemin karma potansiyelini temsil eden E_{kor} değeri bir dış etki ile aşağı doğru çekilirse, metalin çözünme hızı da küçülür. Örneğin E_{kor} değeri E_x 'e getirildiğinde, metalin çözünme hızı da i_{xA} olup bu potansiyelde katodik tepkime hızı i_{xK} büyüklüğündedir. i_{xA} ve i_{xK} arasındaki fark bir dış kaynaktan sağlanır. Metallerin korozyona karşı katodik olarak korunmalarını sağlamak üzere uygulanan “katodik koruma potansiyeli” iki yoldan sağlanır:

1. Bir dış enerji kaynağından potansiyel uygulayarak katodik koruma. Bu amaçla bir elektroliz devresi kurulur. Devrede korunacak metal katot olacak şekilde bağlantı yapılır. Anot olarak dayanıklı bir metal ya da alaşım seçilir. Değişken bir direnç aracılığı ile belirli bir miktar akım uygulayarak potansiyelin koruma potansiyeline gelmesi ve potansiyelin orada kalması sağlanır.
2. Kurban Anot ile katodik korumadır. Korunacak metalden daha aktif olan bir başka metal ya da alaşım, korunacak metale bağlanır. Aktif metal, çiftin anodu olacağından korunacak metal katot olur ve korozyona karşı korunmuş olur.

1.4.7. Metalik Kaplamalar

Bir İtalyan asilzadesi olan Giovanni Galvani 18. yy da elektrik akımı ile iyonların hareket ettiğini bulmuş ve bu yolla metal iyonlarını iki elektrot arasında transfer etmiştir. Bu nedenle metal kaplamanın temelini bulduğu kabul edilmiş ve birçok yerde kullanılan galvaniz kelimesi bu bilim adamının soyadından gelmiştir. Daha sonra bu konuda birçok bilim adamı çalışmış ancak temel teorisini Faraday bulmuştur. Faraday uygulanan akım değeri ile transfer edilen iyonlar arasındaki bağıntıları formüle etmiştir. Kendi adıyla anılan bu kanunlar ile artık tüm kaplama işlemleri günümüzde teorik olarak hesaplanabilmektedir.

Ancak metal kaplama işleminin kullanılmaya başlanması sanayi devriminden sonra 20. yy'da olmuştur. Fakat 20. yüzyılın üçüncü çeyreğinde ve özellikle de son çeyreğinde çok hızlı bir gelişim sağlanmıştır ve hala üzerinde çok yoğun bir biçimde çalışılmaktadır. Metallerin elektrokimyasal birikim ve çözünmesi, birçok sayıda metal işleme yöntemlerinde kullanılır. Bunlardan en yaygın kullanım alanı bulan ve en iyi bilineni, elektrolitik kaplamadır. İletken bir yüzey tabakası sağlanmak koşuluyla, kaplanan yüzey metal ya da metal olmayan bir maddedir (Saraç, 1995; Gezerman, 2007'den).

Metal kaplama genel olarak üç amaç için uygulanır:

- ✓ Korozyon ya da dış etkenlerden korumak
- ✓ Dekoratif görünüm kazandırmak
- ✓ Mühendislik (fonksiyonel)

Metal kaplama bu üç amaçtan birine ya da daha fazlasına hizmet etmek amacıyla uygulanır. Korozyondan koruma amacıyla uygulanan en yaygın kaplama çinkodur. Çinko kaplama parçalara aynı zamanda dekoratif görünüm de kazandırır. Dekoratif görünüm kazandırmak amacıyla en yaygın kaplama nikeldir, ancak korozyondan koruma amacıyla da uygulanmaktadır. Birçok sanayi kolunda kullanılmasına karşı, nikelin dermatolojik zararı nedeniyle Avrupa'da nikel kaplama yasaklanmıştır (Gezerman, 2007).

Elektrolitik metal kaplama, genel olarak bir elektrolit içinde metal iyonlarını elektrik akımı ile katot üzerine çöktürmektir. Çöktürülen metal iyonları, anot olarak kullanılan metal plakadan indirgenerek elektrolite geçebilir (çözünen anotlu), ya da elektrolit içine dışarıdan bu metalin tuzu olarak ilave edilirler (çözünmez anot). Bir metal kaplama banyosunun (elektrolit) solventi sudur. Elektrolit içinde kaplanacak metal iyonları, iletkenlik sağlayan tuzlar ve kaplanacak metal ile kompleks yapan tuzlar bulunur. Bazen iletkenliği sağlayan

tuzlar aynı zamanda metal ile kompleks yapabilirler. Ayrıca değişik amaçlara hizmet eden bazı organik kimyasallar bulunur. Bu organik katkıları, kaplanacak metalin kristal büyüklüğünü düzenler, yüzeyde akım yoğunluğu dağılımını düzenler, metalin örtücülüğünü artırır, kaplama sırasında çıkabilecek hidrojen gazını yüzeyden uzaklaştırarak yüzeyin elektrolit ile temasının kesilmesini önler. Bu organikler daha birçok özel amaca hizmet ederler (Koehler, 1944; San, 2012'den).

Kaplama sonucunda oluşan metal kristal haldedir. Kristal boyutu ve kristallerin birikim şekli, birikimin adhezyon (yapışma), süneklilik (işlenebilirlik), görünüş, sağlamlık ve diğer özelliklerini belirler. Kaplamanın kristal yapısı kaplama banyosunun özellikleri tarafından belirlenir. Bunlardan en önemlisi elektrolitin kimyasal bileşimi diğer akım yoğunluğudur. Banyonun fiziksel özellikleri de önemlidir. Özellikle sıcaklık, karıştırma, elektrotların büyüklüğü, şekli ve birbirine yakınlığı büyük önem taşır. Anodun kimyasal özellikleri önem taşırken bunun yanında katodun yüzey özellikleri de önemlidir. Bu değişkenlerin kontrolü, istenen standartta kaplama elde edilmesini sağlar (Saraç, 1995; Çetinkaya, 2006'dan).

1.4.7.1. Çinko kaplama

Demir esaslı parçaların çinko kaplanarak kullanılması, diğer kaplamalara göre (nikel, bakır, kalay, krom, vb) giderek önem kazanmaktadır. 1970'lerden önce elektrolitik kaplama yapılan ürünlerin % 20'si çinko iken, bu oran bugün için % 50'yi aşmıştır. Çinko kaplamanın giderek yaygınlaşmasının başlıca nedenleri şöyle sıralanabilir;

1. Çinko metalinin fiyatı diğerlerine göre (nikel, bakır, kalay vb) her zaman daha ucuzdur.
2. Yeni geliştirilen parlaticılar ile dekoratif amaçlı çinko kaplamaların parlaklıkları artırılarak nikel kaplamaya yaklaşmıştır.
3. Oluşturulan çinko tabakası, demir esaslı ana malzemeyi katodik koruma mekanizması ile korumaktadır. Böylece çinko kaplanmış ürünler, nemli ortamlarda çok daha iyi bir korozyon dayanımı sağlayabilmektedirler. Üstelik çinkonun bu elektrokimyasal avantajı, kaplama üzerine yapılan pasivasyon (kromat) tabakası ile arttırılmaktadır. Hatta pasivasyon üzerine pasivasyon koruma uygulanarak korozyon mukavemeti daha fazla arttırılabilir.

4. Ayrıca çinko-demir ve çinko-kobalt alaşım banyoları ile son yıllarda kullanılmaya başlayan çinko/nikel kaplamalar sayesinde yukarıda sözü edilen avantajların da üzerinde korozyon dayanımlarını sağlamak mümkün olabilmektedir (Çetinkaya, 2006).

1.4.7.2. Alaşım Kaplama

Alaşımalar, metallerin genel olarak metallerle bazen karbon gibi ametallerle oluşturdukları karışımlardır. Örneğin çelik, demire karbon katılmasıyla oluşan bir alaşımdır. Asıl metalin yapısına bir takım elementlerin eklenmesiyle oluşan alaşımların özellikleri asıl metalin özelliklerinden çok farklı olabilmektedir. Örneğin demire karbon eklenmesiyle oluşan karbon çeliği demirden daha sert olmakta, Cr, Ni eklenmesiyle oluşan paslanmaz çelikler demirin korozyon direncini önemli ölçüde artırmaktadır. Boshkov ve ark. (2002) yaptıkları bir çalışmada % 1-5 Co içeren Zn-Co alaşımının demirin korozyonuna karşı saf Zn metalinden daha iyi koruyucu etki gösterdiğini belirtmişlerdir. Alaşımların saf metallere göre bu gibi üstün özelliklerinden dolayı endüstride yoğun olarak kullanılmaktadırlar. Elektrot potansiyelleri birbirinden farklı iki veya daha fazla metal iyonunun, elektrot potansiyellerinden daha negatif bir potansiyelde birlikte indirgenmelerine alaşım kaplama denir. Aşağıda bazı elektrolitik alaşım kaplama prosesleri sunulmuştur.

1.4.7.2.1. Düzenli Birlikte Çökelme

Bu tür çökelme yayınma kontrollü çökelmeyi karakterize eder. Katot difüzyon tabakasındaki metal konsantrasyonu değişimi kaplama bileşimini etkiler. İndirgenen metalin yüzdesi katot difüzyon tabakasındaki metal iyon miktarının artışı ile artar. Ayrıca banyodaki toplam metal miktarının artması, akım yoğunluğunun azalması ve sıcaklığın yükselmesi, indirgenen asal metal miktarının artmasına neden olur. Bu çökelme kompleks iyon içeren banyolarda meydana gelir (Raub, 1967; Çetinkaya, 2006'dan).

1.4.7.2.2. Düzensiz Birlikte Çökelme

Farklı potansiyeldeki metallere asil olanın indirgenmesi olarak karakterize edilir. Düzensiz çökelme, kompleks iyon çözeltilerinde olur ve sistemdeki metallere statik potansiyelleri kompleks yapıcılarının miktarından belirli olarak etkilenir. Bu tür çökelmede difüzyon olayı fazla etkin değildir (Çetinkaya, 2006).

1.4.7.2.3. Eşit Birlikte Çökelme

Bu çökelme metallere kimyasal eşitlik ile indirgenmesini karakterize eder. Eşit alaşım kaplama sisteminde, çöken metal iyonlarının oranı ile banyodaki oran birbirine eşittir (Brenner, 1963).

1.4.7.2.4. Anormal Birlikte Çökelme

Daha asal metalin tercihli olarak çökmesi durumudur. Bu tür çökelme nadirdir. Özellikle bir veya birden fazla demir grubu içeren alaşımlarda rastlanır. Örneğin demir grubu elementleri olan Ni, Fe ve Co arasında termodinamik olarak en soy olanı Ni, en az soy olanı ise Fe elementidir. Bu üç metal arasında ikili ya da üçlü olarak gerçekleşecek alaşım kaplama reaksiyonları kinetik olarak karşılaştırıldığında Ni'in hem Co hem de Fe'e göre öncelikli olarak kaplanması beklenebilir. Ancak anormal kaplama davranışı gereği Ni kaplama, Co ve/veya Fe kaplama tarafından yasaklanmaktadır ki benzer durum Co ile Fe arasında da mevcuttur. Normal alaşım kaplamaya göre ilginç olan bu kaplama davranışı sonucunda endüstriyel anlamda istenilen manyetik özelliklere sahip ikili ve üçlü demir grubu alaşımlar üretilmektedir. Anormal kaplama olarak ifade edilen bu sıradışı kaplama olayının mekanizmasına açıklık getirebilmek adına günümüze kadar süregelen çalışmalar yapılmıştır. Yapılan çalışmalarda araştırmacıların hemfikir olduğu nokta termodinamik olarak soy olan metalin kaplanmasının daha az soy olan metal tarafından engellendiğidir (Yüksel ve Çakır, 2010).

1.4.7.2.5. Etkileyerek Birlikte Çökelme

Bu tür çökelme metallerin alaşımlarını içeren çökmelerde görülür. Buna karşın bu metaller demir grubu metallerle birlikte çok kolay indirgenirler. Çökelmeyi sağlayan metallere “etkileyen” metaller ismi verilir. Kendi başına çökmeyen metallere “nazlı” metaller ismi verilir (Brenner, 1963).

Yukarıda bahsedilen çökmelerden herhangi biri kompleks iyonu içeren banyolardan meydana gelir.

Genel olarak alaşım kaplamanın bileşimini kontrol eden beş etmen vardır. Bunlar; akım yoğunluğu, sıcaklık, karıştırma, kimyasal bileşim ve konsantrasyon. Bu etmenler aşağıdaki şekilde işlev görmektedir.

✓ Akım Yoğunluğu

Akım yoğunluğundaki bir artış genellikle daha az asal olan metalin kaplamadaki miktarını arttıracaktır. Bu yüzden örneğin pirinçte, akım yoğunluğunu yükseltmek kaplamadaki çinko yoğunluğunu yükseltecektir. Bu şu şekilde açıklanabilir. Daha asal bir metali kaplamak kolay olduğundan, az asal metallerin çok daha önünde kaplanmaya eğilimlidir. Akım yoğunluğunu yükseltmek daha asal metallerin katot çevresinden daha hızlı tükenmesine yol açar. Bu bölgede daha az asal olan metal konsantrasyonu yükselir ve dolayısıyla daha çok miktarda az asal metal kaplanır. Esas olarak akım yoğunluğunu arttırarak asal metal kıtlığı oluşturulmuştur. Bu yüzden daha az miktarda asal metal kaplanır. Buna karşılık, akım yoğunluğunu düşürmek asal metal miktarını artırır (galvanoteknik.org, 2013).

✓ Sıcaklık

Sıcaklık, alaşımın bileşimini şu şekilde kontrol eder. Alaşım banyolarının sıcaklığını arttırmak kaplamadaki asal metal miktarını arttırır. Bunun nedeni sıcaklıktaki bir artışın genellikle asal metalin iyonlaşma oranını daha az asal olan metallere göre daha hızlı arttırmasıdır. Daha fazla sayıda asal metal iyonu mevcut ise daha hızlı kaplanacaktır (galvanoteknik.org, 2013).

✓ Karıştırma

Bir alaşım kaplama banyosunda karıştırmayı arttırmak genellikle kaplamadaki daha asal olan metal miktarını artırır. Bunun sebebi, daha fazla sayıda asal metal iyonunun katot ile temas etmesi ve bunları kaplaması kolay olduğu için daha fazla metalin kaplanmasıdır (galvanoteknik.org, 2013).

✓ Kimyasal Bileşim

Kimyasal bileşim (kompozisyon) alaşım kaplama bileşimini çok açık şekilde kontrol eder, çünkü çeşitli kimyasal bileşikler kullanarak katottaki temel metal iyonlarının iyonlaşması veya üretimi artırılabilir ya da azaltılabilir. pH ya da banyonun göreceli olarak asidik veya bazik olması bu kategori dahilinde bulunur. Burada kesin bir genelleme yapılamamakla birlikte genelde bu katkı kimyasalları ya da katot tabakasında daha yüksek bir polarizasyon üretme eğiliminde olan durumlar, kaplamadaki asal metal miktarının azalmasına yol açar (galvanoteknik.org, 2013).

✓ Kimyasal Konsantrasyon

Kesin bir genelleme yapılamamakla birlikte çözeltideki bir metalin daha yüksek konsantrasyonda bulunması kaplamanın yapısında daha fazla miktarda bulunması ile sonuçlanacaktır. Ancak kontrol altında olan iyonlaşma oranı olduğundan bu her zaman doğru olmayabilir. Kolay iyonlaşmayan bir metal tuzunun çok yüksek konsantrasyonu, çok kolay iyonlaşan küçük miktarda bir metal tuzu kadar etkili olmayacaktır (galvanoteknik.org, 2013).

1.5. 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 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 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 paketlenme 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).

1.5.1. İletken Polimerlerin Uygulamaları

1.5.1.1. 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).

1.5.1.2. 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/polipirol (Varta-BASF) ya da Li/polianilin şeklinde idi. Asıl gelişme ise lityum bataryalar için yeni bir katot materyali üzerine odaklanmıştır. Sübstitüye 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).

1.5.1.3. 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, mikroelettronikte, 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 (Inzelt ve ark., 2000).

1.5.1.4. 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).

1.5.1.5. 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 SO₂ ve NO₂ vs. (Inzelt ve ark., 2000).

1.5.1.6. 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).

1.5.1.7. 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).

1.5.2. Polianilin

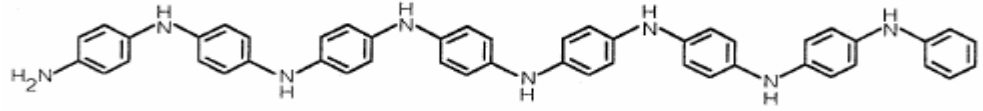
Syed ve Dinesan (1991)'ın bildirdiğine göre; polianilin ilk olarak 1835 yılında, anilinin yükseltgenmesiyle elde edilen ürünler için kullanılan bir terim olan “anilin siyahı” olarak bilinirdi. Daha sonra Fritzche (1840), bu aromatik aminin kimyasal

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 Woodhead (1910) anilinin kimyasal olarak yükseltgenmesi ile elde edilen ürün için, p-pozisyonunda kinon-imin modelinin, doğrusal oktametik bir yapı olduğunu ileri sürmüştür (Syed ve Dinesan, 1991). İleri sürülen oktametik yapıdaki baz, yükseltgenmenin dört açık halini gösteren leucoemeraldin yapısıdır. Ara yükseltgen haller, protoemeraldin, emeraldin, nigranilin ve pernigranilindir (Şekil 1.7).

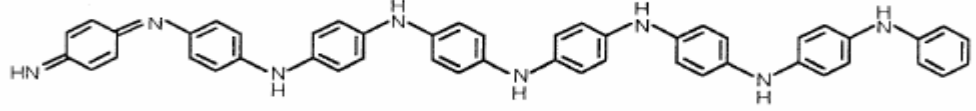
Porter ve ark. (1991)'nın bildirdiğine göre, PANI'nın yapısı için aşağıdaki genelleme yapılmıştır.

$$\{[-(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{NH}-(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{NH}]_{1-y} [-(\text{C}_6\text{H}_4) - \text{N} = (\text{C}_6\text{H}_4) = \text{N}-]_y\}_n \quad (1.17)$$

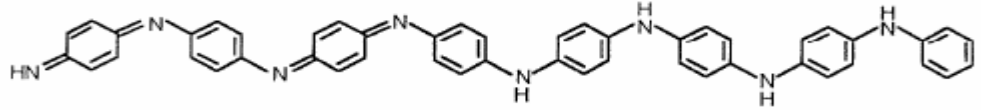
Bu genel formülde, $y = 0$ için leucoemeraldin, $y = 0.25$ için protoemeraldin, $y = 0.5$ için emeraldin, $y = 0.75$ için nigranilin ve $y = 1$ için pernigranilin yapıları oluşmaktadır, n ise polimerleşme derecesini göstermektedir.



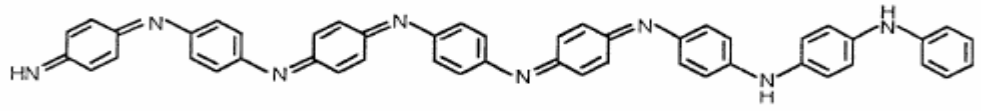
a) LEUCOEMERALDİN



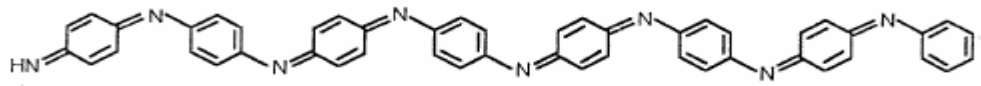
b) PROTOEMERALDİN



c) EMERALDİN



d) NİGRANİLİN



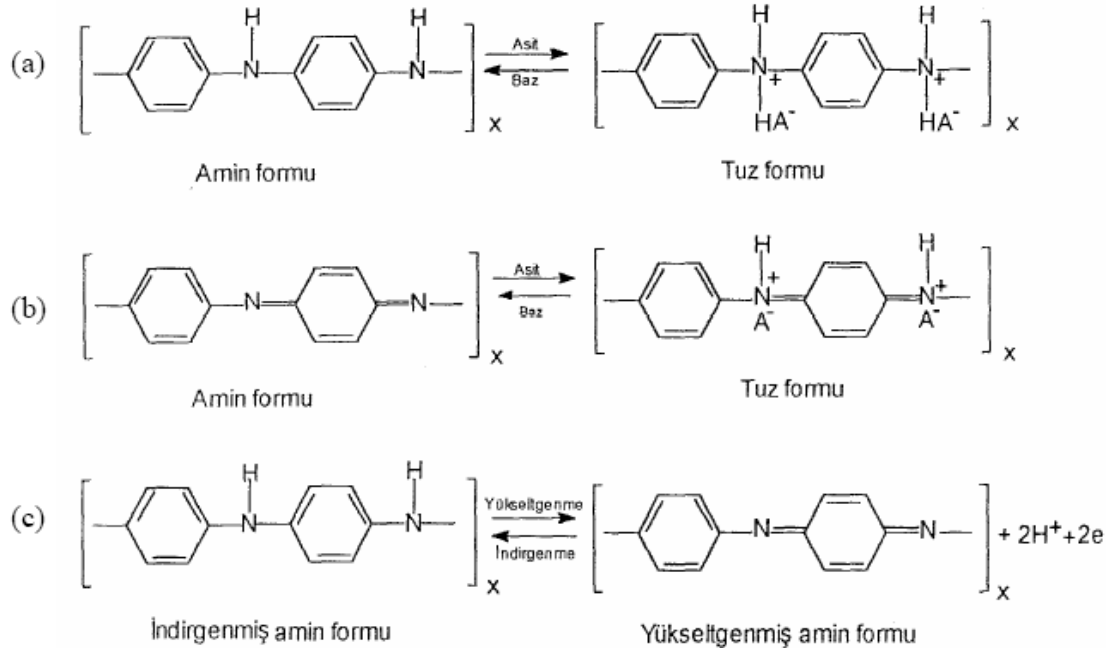
e) PERNİGRANİLİN

Şekil 1.7. Leucoemeraldin ve yükseltgen formları (Green ve Woodhead, 1910)

1.5.2.1. Polianilinin Yapısı

PANI, başlıca iki birim içerir. Birincisi; benzenoid halka içeren tamamen indirgenmiş tekrarlanan birimlerden oluşan yapı (Şekil 1.7a) ve ikincisi; bir benzenoid halka ve bir kinonoid halka içeren tamamen yükseltgenmiş tekrarlanan birimlerden oluşan yapı (Şekil 1.7e). 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 Woodhead. (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 1.8a ve 1.8b). Şekil 1.8'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 1.8c).



Şekil 1.8. Polianilinin kimyasal yapıları (Syed ve Dinesan, 1991)

1.5.2.2. Polianilinin Elektrokimyasal Sentezi

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. Anilinin EKP'sinde genellikle kullanılan elektrokimyasal yöntemler şunlardır.

- Sabit akım
- Sabit voltaj
- Voltaj taramalı.

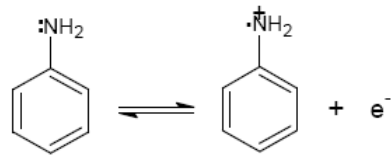
Sabit akım, esas olarak, monomeri içeren bir elektrolit çözeltisine monte edilmiş daldırılmalı iki elektrottan oluşur. Bir platin yapraklı elektrot yüzeyinde bir polianilin filmi çökebilmesi için, $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$ 'lik bir akım yoğunluğunun geçmesi gerekir. Sabit potansiyel ile anilinin polimerizasyonunda, 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 elektrot 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; F^- (Genies ve ark., 1985), Cl^- (Huang ve ark., 1986), ClO_4^- (Kitani ve ark., 1984), SO_4^{2-} (Mermilliod, 1987) ve 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, camı 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, polianilinin CH_3CN gibi aprotik olan bir çözücünden çöktürülebileceği ve elektroaktif polianilinin yalnız sulu asidik çözeltiye elde edilebileceğine inanılırdı. Bununla beraber, elektroaktif polianilinin, lityum perklorat (LiClO_4) elektroliti ve bir organik asit olan trifloroasetik asiti (CF_3COOH) 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 αn , 1.2-1.3'e eşit olduğu durumda tepkime entalpisinin, $\Delta H = 121 \text{ kJ/mol}$ olduğunu açıklamıştır. Burada α , 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; polianilinin sentezinde elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal yöntemlere göre daha belirgin avantajları vardır. Bunların en önemlisi, yöntemin güvenilirliğidir. Ayrıca, sonuçlar

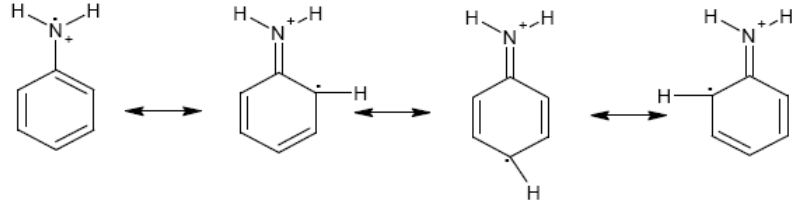
göstermiştir ki; stokiyometrik elektropolimerizasyon tepkimesi, elektroaktif özelliklere sahip ve iyi bir elektrot davranışı gösteren organik polimer filmlerinin hazırlanmasında genel bir yöntemdir (Özyılmaz, 2004).

1.5.2.3. Polianilinin Oluşum Mekanizması

Polianilinin 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)'ın bildirdiğine göre Mohilner ve ark. (1962); Bretienbach ve Heckner (1971); Hand ve Nelson (1974), anilinin elektropolimerizasyonu için mekanizma önermişlerdir. Önerilen mekanizmalardaki ortak nokta, anilinin yükseltgenmesinin ilk adım olduğu, yani radikal katyon oluşumudur. Bu radikal Şekil 1.9'da görüldüğü gibi, üç farklı rezonans formu verir. Bretienbach ve Heckner (1971) tarafından asidik ve bazik ortamda anilinin 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, anilinin elektrokimyasal yükseltgenmesinde p-aminodifenilaminin bir ara ürün olarak oluştuğunu söylemişlerdir. Onlar, p-aminodifenilaminin elektrokimyasal yükseltgenmesinin anilinden daha kolay olduğunu göstermişlerdir. Genelde polianilinin oluşumu için uzlaşmaya varılan mekanizma Şekil 1.10'da verilmektedir.

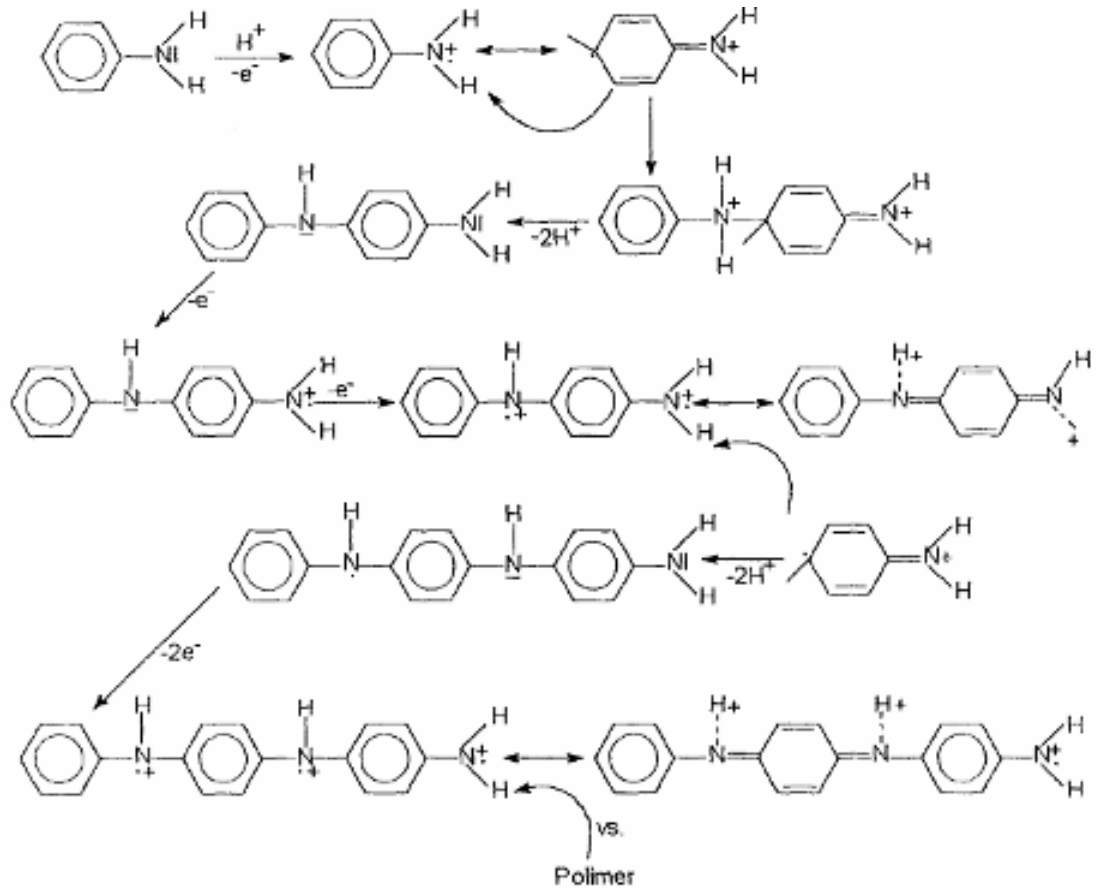


Anilin radikal katyonunun oluşumu



Anilin radikal katyonunun rezonans formları

Şekil 1.9. Anilin radikal katyonunun oluşumu. Anilin radikal katyonunun rezonans formları (Syed ve Dinesan, 1991)



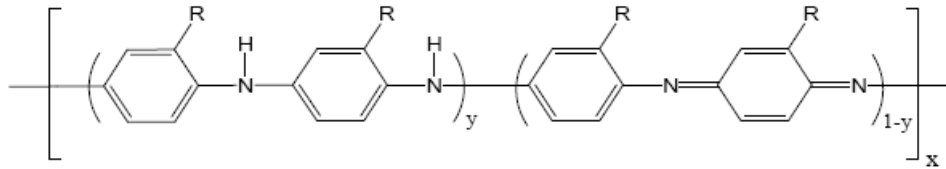
Şekil 1.10. İletken polianilininin oluşum mekanizması (Genies ve ark., 1985)

1.5.2.4. 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.

1.5.2.4.1. Halka-Yan Gruplu Polianilinler

Halka-yan gruplu polianilinlerin genel formülü Şekil 1.11'te verilmiştir.



Şekil 1.11. Halka-yan gruplu polianilinler

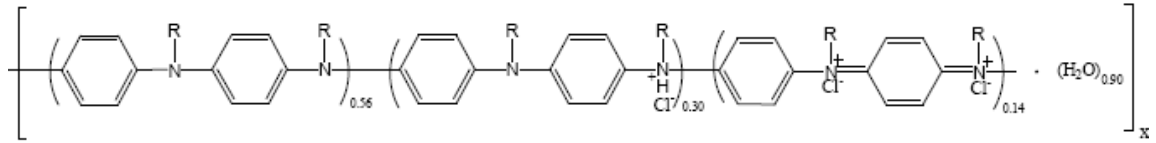
Polianilin ve türevlerinin (R-PANI) aynı kimyasal ya da elektrokimyasal yolla elde edilebilecekleri Macdiarmid ve Epstein (1989) tarafından bildirilmiştir. Macdiarmid ve Epstein (1989)'e göre, sentez sırasında PANI ve R-PANI'ların tuz yapıları kısmen elde edilebilir. Polimerin tuz yapısı istenirse uygun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

1.5.2.4.2. 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 1.12'de verilmiştir. Bu yapı, protonu alınmış polimerdeki amin azot (- NH-) atomlarının protonlanmış halini gösterir ve yapı ısıtıldığında su ve HCl uzaklaşır.



Şekil 1.12. N-yan gruplu polianilinler

1.5.3. Polipirol

1.5.3.1. Polipirolün Sentezi, Özellikleri ve Uygulama alanları

Geçtiğimiz yıllarda, konjuge çift bağlar içeren iletken polimerler üzerine yoğun bir ilgi ile çok sayıda araştırmalar yapılmıştır. Tansuğ (2004)'un bildirdiğine göre bu iletken polimerlerden özellikle polipirol (PPy) pratik uygulamalara yönelik olarak düşünüldüğünde diğer iletken polimerlerle kıyaslandığında bazı avantajlara sahiptir. Elektrik iletkenliği diğer polimerlere oranla daha yüksektir, elektrokimyasal ya da kimyasal yolla kolayca sentezlenebilir ve elde edilen ürünün termal kararlılığı ve mekanik özellikleri oldukça iyidir (Wang ve ark. 2001). Bu avantajlarından ötürü çok geniş bir uygulama alanına sahiptir. Bunlardan bazıları; biyosensörler, gaz sensörleri (NO₂, SO₂ gibi), iletim amaçlı kablolar, anti elektrostatik kaplamalar, kan elektrolitik kapasitörler, elektrokromik cihazlar ve ekranlar, polimerik esaslı bataryalar, elektronik cihazlar. Polipirol filmler pirolün kimyasal ya da elektrokimyasal oksidasyonu ile kolaylıkla sentezlenebilirler ancak kolaylıkla çözülerek ya da eritilerek biçimlendirilemiyor olmaları bir dezavantaj teşkil eder. Polipirolün ve kompozitlerinin nitrik asit ile muamele edilmiş çelik ve demir üzerine adhezyonu oldukça kuvvetlidir ve korozyona karşı koruyabilecek niteliktedir (Nguyen ve ark., 2004). Polipirolün korozyonun önlenmesine yönelik kullanımının diğer polimerlere kıyasla avantajları;

- ✓ Bu polimerin heterosiklik monomer yapısı demir esaslı malzemelerin korozyonu üzerinde inhibitör etkisine sahiptir.
- ✓ Polipirol bilinen bir çok çözücünde çözünmez ve bir çok kimyasal etkiye karşı oldukça karardır (Jang ve ark., 2004).
- ✓ Polipirolün iletken olması, polimer filmin üzerine koruyuculuğu artırıcı bir başka tabakanın elektrokimyasal yolla kaplanmasına olanak sağlar (Tan ve Blackwood, 2003).

Polipirol sentezi için elektrokimyasal ya da kimyasal yöntemlerden herhangi birisinden yararlanılabilir ancak elektrokimyasal sentezin kimyasal senteze göre bazı avantajları vardır. Kimyasal sentez sırasında genellikle kullanılan yükseltgeyiciler; $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, H_2O_2 ve Fe^{+3} , Cu^{+2} , Cr^{+6} , Ce^{+4} , Ru^{+3} ve Mn^{+2} gibi geçiş metallerini içeren çeşitli tuzlar kullanılmaktadır. Yine kimyasal sentez sırasında anyonik yüzey aktif maddelerin ortama eklenmesinin verimliliği artırdığı ancak aynı zamanda iletkenliğin düşmesine neden olduğu belirtilmektedir (Omastova ve ark., 2003). Kimyasal sentez ile elde edilen ürünün ortamda bulunan diğer maddelerden arındırılması için süzme ve filtrasyon gibi zaman gerektiren işlemlere gerek duyulmaktadır. Öte yandan kimyasal olarak sentezlenen polipirolün ihtiyaca göre biçimlendirilmesi ve istenilen boyuta getirilmesi ya da bir metal yüzeyine kaplanması başlı başına bir sorundur. Kimyasal yolla elde edilen polipirolün kimyasal ve mekanik özelliklerinin sentez sırasındaki yükseltgen/monomer derişimleri oranına bağlı olduğu bilinmektedir. Elde edilen polipirolün porozitesi oldukça düşük olup katı bir plaka halinde elde edilebilmektedir. Polipirol için termal bozunma sıcaklığı 180–273°C aralığında iken camsı geçiş sıcaklığı 160–170°C arasındadır (Mazeikiene ve Malinauskas, 2002). Filmin kararlılığına doğrudan etki eden bir özellik yapıdaki dallanmalardır. Sentez sırasında zincir uzunluğunun dallanma üzerine etkisinin olmadığı ancak sıcaklığın etkili olduğu bilinmektedir. Polipirolün yüzeyi, filmin kalınlığına ve polimer matrikste yer alan dopantın yapısına ya da büyüklüğüne bağlı olmaksızın farklı büyüklüklerde küreciklerden meydana gelmiştir (Wencheng ve Iroh, 1999).

Polipirolün sulu ortamda gerçekleştirilen elektropolimerizasyonu ile metal yüzeylerinin kaplanması bazı avantajlara sahiptir.

- ✓ Sulu çözeltiler kullanılması hem maliyeti düşürür hem de çevre açısından tercih edilir çünkü bu yolla birçok organik çözücülerin kullanımı elimine edilmiş olur.

- ✓ Bu teknik polimerin oluşumu ve yüzeye kaplanması işlemlerinin bir tek basamakta gerçekleşmesine olanak sağlar.
- ✓ Sentez oda sıcaklığı, düşük akım ve potansiyel değerlerinde gerçekleştirildiğinden ekonomiktir.
- ✓ Kaplamanın özellikleri elektrokimyasal sürecin parametrelerinde değişiklikler yaparak kolayca değiştirilebilir.

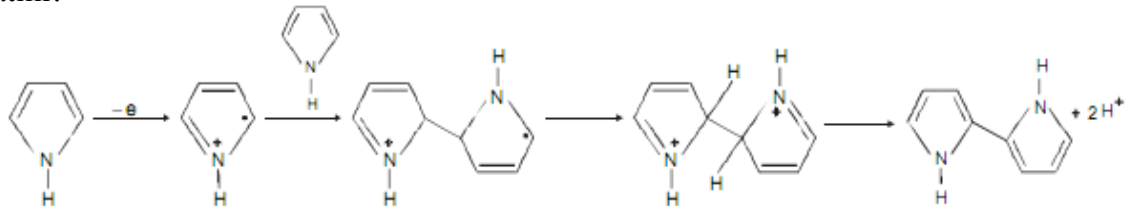
Polipirolün elektrokimyasal sentezi sırasında akım yoğunluğu oldukça önemli bir parametredir. Düşük akım yoğunluklarında polipirolün sentezi sırasında film henüz ince iken, tek boyutlu zincir yapıları şeklinde gelişir. Akım yoğunluğunun artırılması halinde ise iki boyutlu mikroskobik yapılar meydana gelir. Polimerin iletkenliği yapısı ile doğrudan ilişkilidir ve iki boyutlu yapının iletkenliği daha yüksektir. Aynı zamanda iletkenliği sıcaklık değişimlerinden pek etkilenmez, bu durum pratik uygulamalarda kullanılan polimerler için aranan bir özelliktir. Sonraları yapılan çalışmalar bu iki boyutlu adacıklar olarak adlandırılacak yapıların birbirlerine daha kısa zincir yapılar ile bağlı olduklarını göstermiştir (Wang ve ark., 2001).

1.5.3.2. Pirolün Elektrokimyasal Yöntemle Sentezi

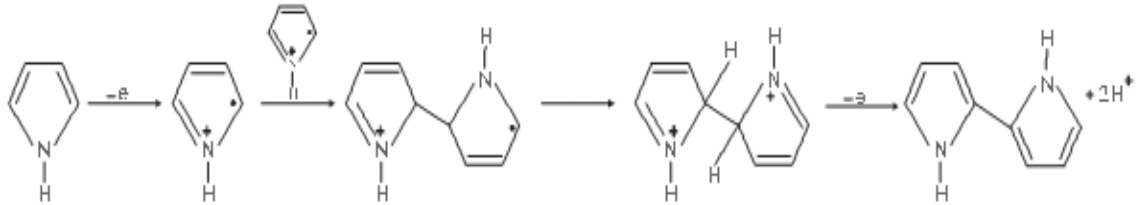
Polipirolün elektrokimyasal yolla sentezi ilk defa 1968 yılında Dall'Olio tarafından sülfirik asit ortamında yapılmıştır. Elde edilen filmlerin iletkenliği 8 S/cm olarak ölçülmüştür. 1979 yılında Diaz ve gurubu tetraetil amonyum tetrafloroborat destek elektroliti içeren % 1'lik sulu asetonitrilde pirolün elektroyükseltgenmesi ile iletkenliği yüksek polipirol filmlerini elde etmişlerdir. Elektrot yüzeyinden sıyrılabilen bu polimer filmlerinin iletkenliği 10–100 S/cm olarak bulunmuştur.

Elektrokimyasal sentez sırasında hücreye belirli bir potansiyel uygulanmasıyla çalışma elektrodu yüzeyine yakın çözelti içerisinde bulunan pirol monomerinin karbon atomları arasındaki bir π bağı koparak bir tane elektronunu dışarı verir. Böylece monomerin yapısında fonksiyonlu bir grup yani bir radikal ortaya çıkar. Ortaya çıkan bu radikaller çalışma elektrodu yüzeyine tutunurlar. Elektrot yüzeyine tutunan bu radikal artık polimerleşmenin başladığı ilk radikaldır ve kendisinden sonra gelen monomer veya radikaller hatta katkı anyonları ile bağ yapacaktır.

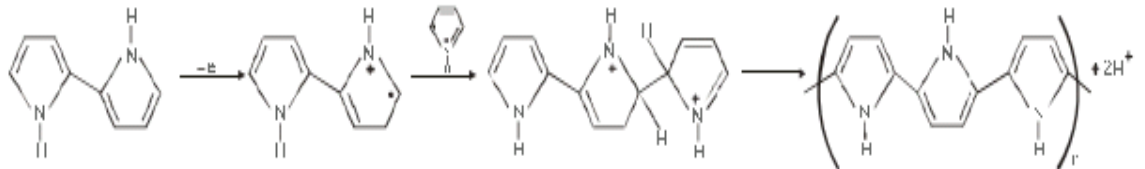
Eğer radikal monomer ile bağ yapacak ise, birinci basamakta monomerin karbon atomları arasındaki bir π bağı kopar ve monomerde bir fonksiyonlu grup ortaya çıkar. İkinci basamakta bu fonksiyonlu guruba sahip monomer ile elektrot yüzeyine tutunan pirol radikalinin fonksiyonlu gurubu arasında bir bağ oluşur. Üçüncü basamakta meydana gelen dimer yapıdaki fonksiyonlu grup çiftlenmemiş elektronunu azot ile π bağı yapmakta kullanır. Böylece azot N^+ durumuna gelir. Dördüncü basamakta ise, meydana gelen dimerde hidrojen atomu atılarak yüksüz bir dimer meydana gelir. Hidrojen iyonları karşıt elektrota (katoda) giderek hidrojen gazı olarak hücre dışına atılır.



Eğer elektrot yüzeyine yapışmış monomer, çözelti içerisindeki bir radikal ile polimerizasyon reaksiyonuna girerse, bu durumda, karbon atomları arasındaki π bağı kopmuş olan radikalın karbon atomu, elektrotta yapışmış olan monomerin π bağı kopmuş karbon atomuyla bağ yaparak bağlanır. Son olarak birbirlerine bağlanan karbonlardaki hidrojen atomları koparak yüksüz dimeri meydana getirirler.



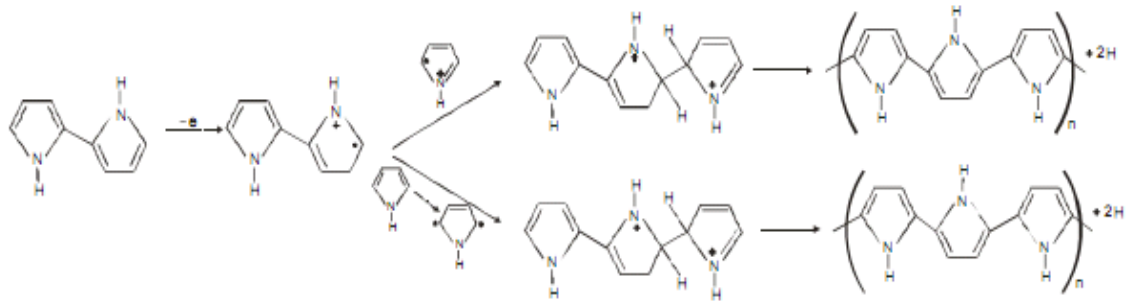
Açıklanan iki ayrı basamaktaki polimerizasyonların aynısı tekrarlanarak çalışma elektrotunda birikme devam eder. Elde edilen polimerlerin yapısı aşağıdaki gibi olacaktır.



Yukarıda iki farklı şekilde gerçekleşen reaksiyonlarla, polimerleşme işlemi çözelti tarafında devam eder. Herhangi bir zincirin büyümesinde radikal-monomer reaksiyonu

olabileceği gibi radikal-radikal reaksiyonu da olabilir. Görüldüğü gibi hem birinci yoldan hem de ikinci yoldan gidildiğinde sonuçta dimer oluşmaktadır. Bu dimer trimer olurken de yine ya pirol radikali ya da pirol monomeri ile reaksiyona girerek oluşur. Bu şekilde iki ayrı yoldaki polimerizasyon reaksiyonu tekrarlanarak çalışma elektrotu üzerinde polimer oluşur.

Aşağıda Genies ve arkadaşlarının (1983) polipirol için önerdikleri elektrokimyasal oluşum mekanizması gösterilmektedir.



Yukarıda iki farklı yolla gerçekleşen reaksiyonlarda, polimerleşme işlemi polimerlerin elektrot tutunmayan kısımlarında da devam eder. Burada oluşan polimerleşme elektrot yüzeyinde birikmeyip çözeltide kalmaktadır. Ancak bunun miktarı elektrot yüzeyinde birikene göre azdır. Bu nedenle çözeltinin rengi zamanla koyulaşmaktadır.

Bazı durumlarda polimerleşme reaksiyonu durabilir. Bunun iki sebebi olabilir. Birincisi, polimerleşme süresi yeterince uzun tutulduğunda ortamdaki monomerlerin tükenmesi ile ya da çözeltinin iletkenliği ve radikal oluşumu sağlayan destek elektrolitin tükenmesiyle, ikincisi ise herhangi bir zincirin reaktif ucuna destek elektrolit molekülünün bağlanmasıyla reaktif ucun sönmesi ile olur.

Zincirlerde polimerleşmenin durması her zincir için farklı zamanlarda olduğundan, polimerlerde standart bir zincir uzunluğundan bahsedilemez. Bu nedenle bu makro moleküllerin standart bir ağırlığından değil ortalama bir molekül ağırlığı dağılımından ya da ortalama zincir uzunluğundan bahsedilir.

Polipirol filmlerinin mekanik ve elektriksel özellikleri çözücüyeye, destek elektrolite ve polimerleşme ortamının sıcaklığına bağlı olarak değişmektedir (Ansari ve Wallace, 1994; Singh ve ark., 1996). Aynı zamanda PPy filmlerinin iletkenlik

özellikleri asidik veya bazik ortamda sentezlenmelerine göre değişiklik göstermektedir (Munstedt ve ark., 1985). Sulu çözeltide elektrokimyasal olarak biriktirilen anyon katkılı polipirol filmleri siyahtır ve yoğundur. Bunlar destek elektrolitten ayrıldıklarında elastiktir ve sıradan organik çözücülerde çözünmezler. Kimyasal olarak sadece hidrojen peroksit, sıcak kromik karışımı v.b. güçlü oksitleyici çözücülerde çözünürler. Polimerlerin sentezlenmeleri sonucunda çekilen mikroyapı fotoğraflarından, polimer zincirleri arasında boşlukların olduğu ve polimer zincirlerinin farklı yönlerde polimerleştikleri görülmüştür (Yiğitoğlu, 2009).

Bu çalışmadaki amaç;

- ✓ PANI, poli(o-anisidin) (POA), PPy, poli(N-metilpirol) (PNMP) ile bunların farklı kombinasyonlarındaki kopolimer ve terpolimer filmlerin ZnCo alaşımı kaplı karbon çelik yüzeyine sentezlemek,
- ✓ Polimer filmleri, yapısı birbirine yakın olan iki farklı elektrolit çözeltide (sodyum okzalat ve sodyum tartarat) sentezleyip, elektrolit çözeltinin sentezlenen filmlerin yapısına etkilerini incelemek,
- ✓ Farklı monomer derişimlerinde sentezlenen kopolimer filmlerin yapısına monomer derişiminin etkisini incelemek,
- ✓ Sentezlenen filmlerin antikoroziyon özelliklerini belirlemektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Iroh ve Su (2000), elektrokimyasal yöntemle düşük karbon çeliği yüzeyine sentezlenen polipirol ve poli(N-metilpirol)'ün korozyon performanslarını incelemişlerdir. Düşük karbon çeliği yüzeyine kaplanan polipirol ve poli(N-metilpirol)'ün korozyon performanslarını DC polarizasyon ve EIS ile değerlendirmişlerdir. Polipirol kaplamanın, düşük karbon çeliğinin korozyon potansiyelini önemli ölçüde artırdığı, korozyon akımı ve korozyon hızını önemli oranda düşürdüğünü tespit etmişlerdir. Poli(N-metilpirol) kaplı çeliğin korozyon direncinin, polipirol kaplı çeliğin korozyon direncinden daha düşük olduğunu görmüşlerdir.

Kilmartin ve ark. (2002), polianilin ve poli(o-metoksianilin) filmleri 304 ve 316 paslanmaz çeliği üzerinde elektrokimyasal yöntemlerle oluşturmuş ve çeliğin asidik ortamdaki korozyonunu önlemek için kullanmışlardır. Polianilin ve poli(o-metoksianilin) filmlerinin sentezleri 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde gerçekleştirerek korozyon performansları 0.5 M H_2SO_4 ve 0,5 M HCl çözeltilerinde test etmişlerdir. Potansiyel takibi yaparak kaplamaların performansı hakkında fikir sahibi olmuşlardır. Potansiyel salınımlarına göre HCl çözeltisi için iki farklı koruma mekanizması önermişlerdir. 0.15–0.25 V aralığında meydana gelen salınımların çözünmüş oksijenin indirgenmesiyle polimerin yükseltgenmesinden kaynaklandığını bildirmişlerdir. Yükseltgenen polimerin daha sonra tekrar indirgenmiş forma dönüşmesiyle potansiyelin düştüğünü gözlemlemişlerdir. 0.4-0.5 V aralığında gözlenen potansiyel salınımlarının pasif filmin bozunmasından kaynaklandığını ve korozyona uğrayan bölgedeki elektronları, yükseltgenmiş formdaki polimerin kullanmasıyla polimerin indirgendiğini ve böylece pasif filmin kendini yenilediğini belirtmişlerdir.

Tan ve Blackwood (2003), polianilin-polipirol (PANI/PPy) ve polipirol-polianilin (PPy/PANI) kaplamaları galvanostatik olarak karbon çelik ve paslanmaz çelik yüzeyine sentezlemişlerdir. Karbon çelik için bu üst tabaka kaplamaların, sadece polianilin kaplı elektrotlara göre iyi olmadığını, paslanmaz çelikte ise daha iyi olduğunu (özellikle çukurcuk korozyonuna karşı) belirtmişlerdir. Ayrıca üst tabaka kaplamalar içinde PANI/PPy kaplamanın korozyona karşı korumada en iyi sonuç veren kaplama olduğunu belirtmişlerdir.

Borole ve ark. (2004), Polianilin, poli(o-toluidin) homopolimerleri ve bunlardan oluşan poli(anilin-co-o-toluidin) kopolimerini dönüşümlü voltametri tekniği ile sülfürik asit, sülfamik asit ve p-toluen sülfonik asit çözeltilerinde oda sıcaklığında sentezlemişlerdir. Sentezledikleri filmleri dönüşümlü voltametri, UV-Vis spektroskopisi ve iletkenlik ölçümleri ile karakterize etmişlerdir. Asit ortamlarının elektrokimyasal, optik ve iletkenlik özelliklerini nasıl etkilediğini araştırmışlardır. Elektriksel iletkenliğin monomer ve elektrolite göre değiştiğini belirtmişlerdir. Yaptıkları spektroskopik çalışmaların sonucunda kopolimer örneği için bir mekanizma önermişlerdir.

Martins ve ark. (2004), çinko kaplı çelik yüzeyine polipirolü sitrat, süksinat, okzalit, malat ve tartarat tuzlarının oluştuğu çözeltilerde potansiyodinamik, galvanostatik ve potansiyostatik tekniklerle elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Homojen ve yapışkan polipirol kaplamaların yalnızca tartarat iyonlarının olduğu ortamda elde edildiğini tespit etmişlerdir. Yüzeyine polipirol sentelenmiş çinko kaplı çelik elektrotların korozyon davranışını NaCl, HCl ve H₂SO₄ çözeltilerinde açık devre potansiyeli ve DC polarizasyon teknikleriyle belirlemişlerdir. Sonuçta polipirol kaplamanın, korozyon potansiyelini artırdığı ve korozyon akımını düşürdüğünü görmüşlerdir. Salt sprey testlerinde, ultrasonik dalgalar altında hazırlanan polipirol kaplamanın normal koşullarda elde edilenden daha dirençli olduğunu tespit etmişlerdir.

Herrasti ve ark. (2005), PPy ve PANI polimerlerini ayrı ayrı ve birlikte karbon çeliği üzerine okzalik asitli ortamda sentezleyerek çeliğin korozyonuna karşı koruyucu tabaka olarak kullanmışlardır. Korozif ortam olarak NaCl ve Na₂SO₄ çözeltileri kullanılarak yapılan testlerde; bilayer kaplamalarda en iyi sonucu PANI/PPy kaplanmış çelik yüzeyinde elde etmişlerdir. Bilayer polimer tabakaların performansının, tek başına PPy veya PANI tabakalarına göre daha iyi olduklarını gözlemişlerdir. Ayrıca oluşturulan polimer filmlerinin performansını artırmak için, polimer filmlerinin üzerine Zn partikülleri çöktürmüşlerdir. En iyi sonucun PANI/PPy bilayer tabaka üzerinde Zn çöktürülmesiyle elde edilen kaplı yüzeyde elde edildiği bildirilmişlerdir.

Özyılmaz ve ark. (2005a), polianilinin elektrokimyasal sentezini Ni kaplı (1µm) yumuşak çelik (MS/Ni) ve kaplamasız yumuşak çelik yüzeyinde gerçekleştirmişlerdir. Sentez işlemini, 0.10 M anilin içeren okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniğiyle gerçekleştirmişlerdir. EIS ve anodik polarizasyon eğrilerini kullanarak % 3.5'lik NaCl içinde PANI kaplı ve kaplamasız elektrotların korozyon performanslarını

belirlemişlerdir. Ni kaplamanın, yumuşak çeliğin korozyon hızını belirgin bir şekilde düşürdüğünü ve etkili bir bariyer özelliği sergilediğini, ancak uzun periyotlarda gözenek miktarının arttığını belirtmişlerdir. Ni kaplı MS elektrot üzerinde sentezlenen PANI filminin, Ni kaplamanın pasivasyonunu katalizleyerek gözeneklerini tıkadığını bulmuşlardır. Aynı zamanda PANI kaplanan yumuşak çeliğin de koroziif ürünlere karşı koruyucu özellik gösterdiği ama bu özelliğin uzun zaman aralığında kısıtlı olduğunu belirtmişlerdir. Yüzeyine PANI sentezlenen nikel kaplı yumuşak çelik elektrodun korozyon direncinin uzun sürelerde oldukça yüksek olduğunu tespit etmişlerdir.

Özyılmaz ve ark. (2005b), Poli(anilin-co-o-anisidin) (PANI-co-POA) kopolimer filmleri bakır elektrot yüzeyinde iki farklı tarama hızı (20 ve 50 mV/s) uygulayarak ve yüksek tarama hızında iki farklı kalınlıkta elde etmişlerdir. Sentezleri sodyum okzalat içeren 0.075 M anilin ve 0.075 M o-anisidin çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile yapmışlardır. Her iki durumda da homojen kopolimer filmler sentezlemişlerdir. Kopolimer kaplanmış ve kaplanmamış elektrotların korozyon performanslarını % 3.5'lik NaCl çözeltisi içerisinde EIS, anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli-zaman eğrilerini kullanarak değerlendirmişlerdir. Düşük tarama hızında elde ettikleri kopolimer kaplamanın başlangıçta daha iyi antikoroziif özellik sergilediğini gözlemişlerdir. Fakat daha sonra bu kaplamanın uzun süreler sonunda korozyon ürünlerinin saldırılarına karşı direnç gösteremediğini ve bariyer özelliğinin ciddi bir şekilde azaldığını tespit etmişlerdir. Yüksek tarama hızında elde ettikleri ince kopolimer filmin göstermiş olduğu katalitik etki ve elektrot yüzeyinde yüksek derecede koruyucu bakır oksitlerin oluşumu sayesinde koroziif ortama maruz kalma süresi arttıkça daha iyi bir koruma sağladığını bulmuşlardır. Ayrıca yüksek tarama hızında ince kaplanmış kopolimer film ile ve düşük tarama hızında kaplanan kopolimer filmlerin korozyon dirençlerinin hemen hemen aynı olduğunu, her iki kopolimer kaplı elektrodun ise çıplak bakır elektrodun korozyon direncinden oldukça yüksek olduklarını belirtmişlerdir.

Özyılmaz (2005c), 1 µm kalınlığında nikel kaplanmış bakır yüzeyine dönüşümlü voltametri ile 0.15 M anilin içeren sodyum okzalat çözeltisinde PANI sentezlemiştir. PANI kaplı ve kaplamasız elektrotların korozyon performanslarını % 3.5'lik NaCl çözeltisinde AC impedans spektroskopisi (EIS) ve anodik polarizasyon eğrileri ile incelemiştir. Nikel kaplamanın bakırın korozyon direncini artırdığını, oksit tabakaları ile bakırın fiziksel korunmasında önemli rol oynadığını tespit etmiştir. Polimer filmin

katalitik etkisinin nikel oksitlerin oluşumunu hızlandığını görmüştür. PANI kaplamanın bakırın korozyon direncine önemli oranda katkı yaptığını, nikel kaplamanın ömrünü ve koruma etkinliğini artırdığını gözlemlemiştir.

Wankhede ark. (2006), o-anisidinin elektropolimerizasyonunu dönüşümlü voltametri tekniği ile düşük karbon çeliği yüzeyine salisilat çözeltisinde sentezlemişlerdir. Elde ettikleri homojen kaplamaları UV-vis absorpsiyon spektroskopisi, FTIR, X-ray difraksiyonu ve SEM ile karakterize etmişlerdir. Potansiyodinamik polarizasyon ölçümlerinden poli(o-anisidin) kaplamanın düşük karbon çeliğinin korozyon potansiyelini artırdığı ve korozyon hızını düşürdüğünü tespit etmişlerdir.

Shirale ve ark. (2006), poli(N-metilpirol)'ün elektropolimerizasyonunda elektrolit türü, elektrolit konsantrasyonu ve akım yoğunluğu gibi elektrokimyasal parametrelerin etkilerini incelemişlerdir. Bunun için platin yüzeyine poli(N-metilpirol)'ü potasyum nitrat, sodyum nitrat, nitrik asit, okzalik asit, sodyum salisilat, hidroklorik asit, potasyum klorür ve sodyum klorürlü çözeltilerde galvanostatik yöntemle sentezlemişlerdir. Sentezlenen filmleri FTIR, SEM ve elektrokimyasal tekniklerle karakterize etmişlerdir. Polimerizasyon potansiyelinin uygulanan akım yoğunluğu ve pH ile arttığını tespit etmişlerdir.

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, FTIR, 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 yöntemleriyle 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-toluidinin monomer oranına bağlı olduğunu belirtmişlerdir.

Yalçinkaya ve ark. (2008), Poli(o-anisidin) homopolimeri ve Poli(pirol-co-anisidin) kopolimerini elektrokimyasal olarak dönüşümlü voltametri tekniğini kullanarak yumuşak çelik elektrot yüzeyinde okzalik asitli ortamda sentezlemişlerdir. Farklı monomer mol oranlarındaki (pirol:o-anisidin; 9:1, 8:2, 6:4, 1:1,) çözeltiler kullanarak monomer oranlarının kopolimer filmin sentezine etkisini incelemişler. Sentez sırasında o-anisidin oranı arttıkça metal yüzeyinde polimerleşmenin ve film gelişiminin zorlaştığını belirlemişlerdir. Sentezledikleri kopolimer filmleri CV, FTIR, UV-Vis spektroskopik tekniklerini kullanarak karakterize etmişlerdir. Ayrıca bütün oranlardaki kopolimer kaplamaların % 3.5'lik NaCl çözeltisindeki korozyon performanslarını, EIS ve anodik polarizasyon eğrileri yardımı ile belirlemişlerdir. 6:4 oranındaki kopolimer filminin en etkin koruma sağladığını bildirmişlerdir.

Karahan (2008), potansiyostatik polarizasyon tekniği kullanarak paslanmaz çelik yüzeyine kaplanan Zn-Co'nun kalitesine sülfat banyosu pH'nın etkisini incelemiştir. En iyi kaplama pH'nı belirlemek için % 3'lük NaCl çözeltisinde anodik polarizasyon testlerini kullanmıştır. Taramalı elektron mikroskobu ve elektrokimyasal korozyon testlerinden, kaplama banyosu pH'nın kaplamaların homojenitesini ve korozyon direncini önemli ölçüde etkilediğini belirlemiştir. Kaplamaların homojenitesinin ve korozyon direncinin pH: 3'e kadar arttığı, ondan sonra artan pH değerleriyle azaldığını gözlemlemiştir.

Kumar ve ark. (2008), polianilin-çinko (PANI/Zn), çinko-polianilin (Zn/PANI), polianilin-nikel (PANI/Ni), nikel-polianilin (Ni-PANI) gibi polimer-metal, metal-polimer çift katmanlı kaplamaları yumuşak çelik yüzeyine sentezlemişlerdir. Kaplamaların korozif özelliklerini potansiyodinamik polarizasyon ve EIS ile, morfolojilerini ise SEM ile incelemişlerdir. Polianilin-çinko ve polianilin-nikel kaplamaların, çinko-polianilin ve nikel-polianilin kaplamalara göre korozyon dirençlerinin ve koruma performanslarının daha iyi olduğunu ayrıca polianilin-çinko kaplamasının maksimum koruma sağladığını belirtmişlerdir.

Karahan ve ark. (2009a), elektrokimyasal olarak sentezlenen Zn-Co alaşımlarının yapısal ve korozif özelliklerine nikel eklemenin etkisini incelemişlerdir. Bunun için düşük karbon çeliğine elektrokimyasal depolama tekniği ile Zn, Zn-Co ve Zn-Co-Ni filmleri sentezlemişlerdir. Alaşımların yapısal ve morfolojik özelliklerini XRD ve SEM teknikleriyle incelemişlerdir. Metal ve alaşımların elektrokaplama

süreçlerini dönüşümlü voltametri ile incelemişlerdir. Antikorozyf özellikte ve iyi yapışkan Zn-Co-Ni alaşımların elde edilebileceğini görmüşlerdir. Bütün filmlerin çinko gibi aynı yapıda fakat farklı kristalografik oryantasyonda olduklarını belirlemişlerdir. Bütün filmler arasında Zn-Co alaşımlarının düşük karbonlu çeliğin korozyonuna karşı en iyi korozyon direnci gösterdiğini tespit etmişlerdir. Ayrıca Zn-Co'nun nikel ile alaşımlandığında amorf yapıda alaşımlar elde edildiğini belirlemişlerdir.

Karahan ve ark. (2009b), çelik ve alüminyum yüzeylerine elektrokimyasal depolama yöntemiyle Zn-Co alaşımları sentezlemişler. Kaplamaların morfolojisi ve elementel kompozisyonunu SEM/EDX tekniğiyle, kristalografik oryantasyonlarını XRD tekniğiyle incelemişler. Kaplamaların morfolojisi, faz yapısı ve korozyon davranışlarına kaplama banyosunun etkilerini araştırmışlar. Zn-Co alaşımlarının korozyon stabilitesi ve yapısına kobalt içeriğinin önemli ölçüde etki ettiğini gözlemlemişler. Kobalt içeriği yüksek olan alaşımların amorf yapıda, çinko içeriği yüksek olan alaşımların ise kristal yapıda olduğunu belirlemişler.

Yalçinkaya ve ark. (2010), poli(piról-co-o-anisidin-co-o-toluidin) terpolimerini elektrokimyasal olarak düşük karbon çeliği yüzeyine sentezlemişler. Elektrokimyasal sentezi piról, o-anisidin ve o-toluidin monomer oranları sırasıyla 2:1:1 oranlarında okzalik asit çözeltisinde gerçekleştirmişler. Terpolimer filmi FTIR, UV-Vis, SEM ve DSC teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Terpolimer filmin kararlılığını % 3.5'lik NaCl çözeltisinde incelemişler. Terpolimer filmin su geçirgenliğinin düşük olduğunu, 72 saat sonra bile çelik yüzeyinde koruyucu bir davranış sergilediğini tespit etmişler. DSC sonuçlarından terpolimer filmin polipiról filme göre termal kararlılığının daha iyi olduğunu, morfolojisi ve diğer yapısal özelliklerinin de farklı olduğunu görmüşler. Böyle yüksek kararlılıkta ve oldukça ince (0.8 µm) bir terpolimer filmin antikorozyflik, elektrokataliz vb gibi farklı amaçlar için kullanılabileceğini belirtmişler.

Bajat ve ark. (2010), farklı kaplama koşullarında elektrokimyasal olarak ZnCo alaşımlarını kaplamışlar ve bu alaşımların kimyasal kompozisyonunu atomik absorpsiyon spektroskopisi ile, faz yapılarını X-ray difraksiyonu (XRD) ve anodik linear sweep voltametri (ALSV) ile, yüzey morfolojilerini SEM ve AFM ile, korozyon performanslarını polarizasyon ölçümleri ile incelemişlerdir. ZnCo alaşımların faz yapısı, morfolojisi ve korozyona karşı etkinlikleri üzerine kaplama banyosunun bileşimi ve akım yoğunluğunun etkisini araştırmışlardır. Çinkoya göre düşük kobalt içerikli

kaplama banyosunda yüksek akım yoğunluğunda elde edilen alaşımların ve çinkoya göre yüksek kobalt içerkli olan kaplama banyosunda orta şiddette bir akım yoğunluğunda elde edilen alaşımların korozyon hızlarının düşük olduğunu belirtmişlerdir.

Mert ve ark. (2011), asidik bakır sülfatlı ortamda alüminyum yüzeyine bakır kaplamışlardır. Al ve Al/Cu elektrotların yüzeyine 0.1 M pirol içeren 0.4 M okzalik asit çözeltisinde polipirol sentezlemişlerdir. Al, Al/Cu, Al/PPy ve Al/Cu/PPy elektrotların korozyon davranışlarını % 3.5'lik NaCl çözeltisinde incelemişlerdir. Sentezlenen polimer filmlerin yapısını FTIR ile, yüzey morfolojilerini SEM ve AFM ile karakterize etmişlerdir. EIS ve anodik polarizasyon eğrileri ile elektrotların korozyon davranışlarını incelemişlerdir. Yüzeyine polipirol sentezlenmiş bakır kaplamanın, alüminyumun korozyon direncini artırdığı ve korozif etmenlere karşı bariyer etkisi gösterdiğini belirtmişlerdir.

Özyılmaz ve Akdağ (2011), polianilin, poli(N-metilanilin) ve poli(anilin-co-N-metilanilin) filmleri okzalik asit çözeltisinde paslanmaz çelik yüzeyine sentezlemişlerdir. Bu filmlerin morfolojilerini SEM ile korozyon performanslarını EIS ve anodik polarizasyon eğrileri ile incelemişlerdir. Homopolimer ve kopolimer filmlerin uzun daldırma sürelerinde bile anodik koruma sağladıklarını ve etkili bir bariyer özellik sergilediklerini belirtmişlerdir. Ayrıca poli(N-metilanilin)'in metal yüzeyinde oksit tabakaların oluşması ile katalitik etkiyi artırdığı ve çok etkili korozyon performansı gösterdiğini tespit etmişlerdir.

Chaudhari ve Patil (2011), nikel kaplı yumuşak çelik yüzeyine elektrokimyasal olarak PANI sentezleyip korozyondan koruma özelliklerini incelemişlerdir. Bunun için yumuşak çelik yüzeyine galvanostatik olarak 1 µm kalınlığında nikel kaplamışlardır. Sonra salisilat çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile nikel kaplı yumuşak çelik yüzeyine polianilin sentezlemişler ve bunları dönüşümlü voltametri, UV-vis absorpsiyon spektroskopisi ve FTIR spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Nikel kaplı yumuşak çelik ve yüzeyine PANI kaplı olan nikel kaplı yumuşak çelik elektrotların korozyondan koruma özelliklerini % 3'lük NaCl çözeltisinde açık devre potansiyeli ölçümleri, potansiyodinamik polarizasyon tekniği ve EIS ile incelemişler. Polianilin kaplamanın düşük poroziteli olduğunu, nikel kaplı yumuşak çeliğin korozyon hızını azalttığını ve nikel kaplamanın ömrünü uzattığını tespit etmişlerdir.

Mahmoudian ve ark. (2011), poli(N-metilpirol) ve poli(N-metilpirol-co-o-toluidin) filmlerini dodesil benzen sülfonik asit ve okzalik asit karışımında dönüşümlü voltametri tekniği ile çelik yüzeyine sentezlemişlerdir. Kaplamaların morfoloji ve kompozisyonunu FESEM, FTIR, EDX ve EIS teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Kaplamaların morfolojilerinin benzer olduğu ancak kopolimerin karnabahar görünümündeki yapısının daha küçük olduğunu gözlemlemişlerdir. Çeliğin korozyonuna karşı kopolimerin koruyucu özelliğinin iyi olduğunu ancak polarizasyon direncinin homopolimerden daha düşük olduğunu belirtmişlerdir.

Mert ve Yazıcı (2011), pirol ve o-anisidin oranları sırasıyla 8:2 olan 0,1 M monomer içeren 0.4 M okzalik asit çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile poli(pirol-co-o-anisidin) kopolimerini alüminyum yüzeyine sentezlemişler. Sentezlenen kopolimeri FTIR spektroskopisi ile karakterize etmişler. Kopolimer filmin termal kararlılığını termogravimetrik analiz (TGA) ile, yüzey morfolojisini SEM ile incelemişler. Alüminyumun sıfır yük potansiyelini EIS ile belirlemişler. Örneklerin korozyon davranışlarını açık devre potansiyeli-zaman, EIS ve anodik polarizasyon teknikleriyle araştırmışlar. Kopolimer kaplı alüminyumun % 3.5'lik NaCl çözeltisinde korozyona karşı iyi bir bariyer özelliğinin olduğunu tespit etmişler.

Ghoreishi ve ark. (2012), alüminyum yüzeyine galvanostatik yöntemle poli(o-anisidin) sentezlemişlerdir. Sentezlenen polimeri UV-vis, SEM ve optik absorpsiyon spektroskopisi ile karakterize etmişlerdir. Optik absorpsiyon spektroskopisi ile poli(o-anisidin)'in emeraldin formunun oluştuğunu tespit etmişlerdir. Kaplamaların antikoroziv özelliğini % 3.5'lik NaCl çözeltisinde tafel ve EIS teknikleriyle incelemişlerdir. Poli(o-anisidin) kaplı elektrodun kaplamasız elektroda göre korozyon hızının 330 kat daha düşük olduğunu ve korozyon potansiyelinin -0.85 V'dan -0.65 V'a yükseldiğini gözlemlemişlerdir.

Sheng ve Ohtsuka (2012), sodyum tartarat çözeltisinde polipirolü çinko kaplı magnezyum yüzeyine elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Sentezlenen filmin yüzey morfolojisi ve tabaka yapısını SEM, EDX, XPS ve Raman spektroskopisi ile incelemişlerdir. Polipirol kaplamanın çinko kaplı magnezyumun sodyum klorürlü ortamdaki korozyonuna karşı koruyucu özellik gösterdiğini ve açık devre potansiyelini artırdığını belirtmişlerdir.

Özyılmaz ve ark. (2013), galvanostatik yöntemle karbon çelik yüzeyine ZnCo alaşımını kaplamışlar, ZnCo kaplı karbon çelik yüzeyine de 0.20 M anilin içeren 0,20 M sodyum tartarat çözeltisinde dönüşümlü voltametri tekniği ile PANI sentezlemişlerdir. Sentezledikleri PANI filmin yapısal analizini FTIR ile incelemişlerdir. Karbon çelik (CS), ZnCo kaplı karbon çelik (CS/ZnCo) ve yüzeyine PANI kaplanmış ZnCo kaplı karbon çelik (CS/ZnCo/PANI) elektrotların korozyon performanslarını anodik polarizasyon eğrileri, linear sweep voltametri ve EIS teknikleriyle incelemişlerdir. CS/ZnCo elektrodun korozyon performansının CS elektrottan daha iyi olduğunu, CS/ZnCo/PANI elektrodun korozyon performansının ise CS ve CS/ZnCo elektrotlardan daha iyi olduğunu tespit etmişlerdir. PANI filmin etkili bariyer özellik sergilediği ve anodik koruma sağladığını belirtmişlerdir.

Özkazanç ve Zor (2013), polipirolü elektrokimyasal olarak bakır yüzeyine sentezlemişlerdir. Sonra 0.01 M CuCl_2 , ZnCl_2 , FeCl_2 ve NiCl_2 çözeltilerinde polipirol kaplı elektrot yüzeyine metal katyonlarını elektrodepolamışlardır. Cu, Cu/PPy ve Cu/PPy/metal elektrotları 0.1 M H_2SO_4 çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon, kronoamperometri ve EIS ile incelemişlerdir. Ayrıca yüzey morfolojilerini SEM ile karakterize etmişlerdir. Cu/PPy/metal elektrotların yüksek korozyon direncine sahip olduklarını, Cu/PPy/Zn ve Cu/PPy/Ni elektrotların korozyon performanslarının diğerlerine göre daha iyi olduğunu belirtmişlerdir. SEM görüntülerinden PPy/Zn ve PPy/Ni kaplamaların PPy/Cu ve PPy/Fe kaplamalara göre daha homojen olduğunu gözlemlemişlerdir.

Lehr ve Saidman (2013), çinko ile modifiye edilmiş polipirol filmleri farklı sıcaklıklarda çelik yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniğiyle sentezlemişlerdir. Korozyona karşı koruyucu özelliklerini açık devre potansiyeli, lineer polarizasyon ve EIS ile incelemişlerdir. Polimer matrikste çinkonun bulunmasının polipirol filmlerin antikorozyon özelliklerini artırdığını gözlemlemişlerdir. Klorürlü ortamda uzun daldırma sürelerinde çeliğe anodik koruma sağlayan en antikorozyon özellikli kaplamaların 20 C'de modifiye edilmiş kaplamalar olduğunu belirtmişlerdir. Elektrokimyasal sentez sıcaklığı artırıldığı zaman katodik korumanın olduğunu tespit etmişlerdir. 5 C'de sentez yapıldığında antikorozyon özellikte keskin bir azalma olduğunu belirlemişlerdir.

Özyılmaz ve Akdağ (2013), 0.3 M okzalik asit ve 0.5 M sülfamik asitin farklı oranlardaki karışımlarının olduğu çözeltilerde dönüşümlü voltametri tekniği ile

paslanmaz çelik yüzeyine polianilin, poli(N-metilanilin) ve poli(anilin-co-N-metilanilin) filmlerini sentezlemişlerdir. Elektrolit çözeltilerin karışım oranlarının, sentezlenen filmlerin korozyona karşı korumada önemli olan yapısal ve redoks özelliklerine etki ettiğini belirtmişlerdir. En uygun kaplamaların elektrolit çözelti karışım oranlarının aynı olduğu çözeltilerde elde edildiğini belirtmişlerdir. Okzalik asit çözeltisine sülfamik asit eklenmesiyle elektropolimerizasyon hızının arttığını tespit etmişlerdir. Sentezledikleri homopolimer ve kopolimer filmlerin antikorozyon özelliklerini EIS ve anodik polarizasyon eğrileriyle incelemişlerdir. Polianilin kaplamaların uzun periyotlarda paslanmaz çeliğin korozyonuna karşı önemli bir fiziksel bariyer özellik sağladığını gözlemlemişlerdir.

Kozum ve Kannan (2013), polianilini galvanostatik yöntemle karıştırıcılı ve karıştırıcısız çözeltilerde sentezlemişlerdir. Karıştırıcısız çözeltilerde sentezlenen kaplamanın büyük defektleri olduğunu oysa karıştırıcılı çözeltide sentezlenen kaplamanın birkaç küçük defekti olduğunu gözlemlemişlerdir. Kaplamaların performansını klorürlü ortamda EIS ve potansiyodinamik polarizasyon teknikleriyle incelemişlerdir. EIS sonuçlarından karıştırıcılı çözeltide sentezlenen kaplamanın daha yüksek polarizasyon direncine sahip olduğunu, potansiyodinamik polarizasyon sonuçlarının da bunu desteklediğini belirtmişlerdir.

Çakmakçı ve ark. (2013), poli(piröl-co-N-metilpiröl) filmleri okzalik asit çözeltisinde farklı monomer oranlarında (PPy:NMP; 8:2, 6:4, 5:5, 4:6 ve 2:8) bakır yüzeyine sentezlemişlerdir. Bu filmlerin korozyon davranışlarını açık devre potansiyeli-zaman, anodik polarizasyon ve EIS teknikleriyle incelemişlerdir. Sentezlenen kopolimer filmlerin korozyona karşı önemli koruyucu etki gösterdiğini belirtmişlerdir. En iyi koruyucu kopolimer kaplamanın 8:2 PPy:NMP monomer oranlarında sentezlenen kopolimer olduğunu tespit etmişlerdir.

Özyılmaz ve ark. (2014), sodyum okzalat çözeltisinde ZnCo kaplanmış karbon çelik elektrotların yüzeyine 20, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında PANI sentezlemişlerdir. Alaşım kaplamayı X-Ray Difraksiyonu, kaplamalı ve kaplamasız elektrotları EIS, SEM, açık devre potansiyeli-zaman, anodik polarizasyon ve linear sweep voltametri teknikleriyle karakterize etmişlerdir. Alaşım kaplı elektrotların korozyonuna PANI kaplamaların etkili koruyucu özellik gösterdiklerini belirtmişlerdir.

En iyi antikoroziyon özellik gösteren kaplamanın 100 mV/s tarama hızında sentezlenen PANI film olduğunu belirtmişlerdir.

3. MATERYAL ve YÖNTEM

3.1. Materyal

3.1.1. Kullanılan Kimyasal Maddeler

Alaşım kaplama için; çinko sülfat (Merck), kobalt (II) sülfat (Alfa Aesar), sodyum sülfat (Merck), sodyum sitrat (Merck), borik asit (Merck) ve amonyum klorür (Merck) kullanılmıştır. Homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin sentezi için; sodyum okzalat (Merck), sodyum tartarat (Merck), anilin (Merck), o-anisidin (Merck), pirol (Merck) ve N-metilpirol (Merck) kullanılmıştır. Korozyon testleri ve karakterizasyon için; sodyum klorür (J. T. Baker), sodyum sülfat (Merck) ve EDTA (Bio-Optica) kullanılmıştır.

3.1.2. Kullanılan Cihazlar

Elektrokimyasal Analiz Cihazı: Homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin sentezi, doğrusal taramalı voltametri, korozyon potansiyeli-zaman, anodik polarizasyon ve EIS ölçümleri CHI 660b ve CHI 606c Electrochemical Workstation cihazları ile gerçekleştirilmiştir.

Fotoğraf makinası: Kaplamasız, metalik alaşım kaplı ve iletken polimer film kaplanmış alaşım kaplı karbon çelik elektrotların fotoğraflarını çekmede kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM): Kaplamasız, metalik alaşım kaplı ve iletken polimer film kaplanmış alaşım kaplı karbon çelik elektrotların yapı morfolojilerini belirlemek için JEOL JSM-5500 LV marka SEM cihazı kullanılmıştır.

Fourier Transform Infrared (FTIR) Spektroskopisi: Homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin yapısal özelliklerinin belirlenmesi için Perkin-Elmer spectrum 65 model FTIR cihazı kullanılmıştır.

X-Ray Diffraction (XRD) cihazı: Alaşım kaplamanın kristolografik yapısının belirlenmesinde Panalytical X'pert Pro XRD cihazı kullanılmıştır.

3.1.3. Elektrokimyasal Ölçümler İçin Kullanılan Elektrotlar

Çalışma Elektrotları: Çizelge 3.1'de elementel bileşimleri verilen yüzey alanı 0.05 cm² olan karbon çelik elektrotlar kullanılmıştır.

Çizelge 3.1. Çalışmada kullanılan karbon çelik elektrotların elementel bileşimi (% w/w)

C	Mn	Si	S	P	Fe
0.056	0.450	0.140	0.004	0.010	99.34

Karşı Elektrot: 0.09 cm² yüzey alanına sahip platin levha

Referans Elektrot: Ag/AgCl (3 M, KCl)

3.2. Yöntem

3.2.1. Elektrotların Hazırlanması

Silindirik karbon çelik elektrotlar yalnızca taban alanlarından biri açıkta kalacak ve yüzey alanı belli olacak şekilde kalın bir poliesterle kaplanarak oluşturulmuştur. Çalışma elektrotlarının yüzeyleri mekanik bir parlaticıda değişik boyutlu (600-1000-1200 grid) zımpara kağıtları kullanılarak parlatılmıştır. Daha sonra bu elektrotlar sırasıyla 1:1 oranında aseton/etanol karışımı ve saf su ile temizlenmiştir.

3.2.2. Sentez

Elektrolitik Kaplama

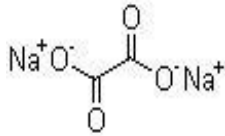
Karbon çelik elektrot yüzeyi galvanostatik olarak (2 mA) ZnCo alaşımı ile kaplanmıştır. pH'ı 5 olan alaşım kaplama banyosunun içeriği Çizelge 3.2'de verilmiştir.

Çizelge 3.2. Alaşım kaplama banyosunun kompozisyonu (% w/w)

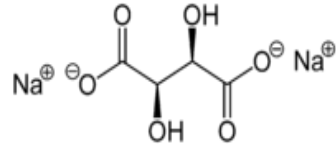
ZnSO ₄ .7H ₂ O	CoSO ₄ .7H ₂ O	Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	H ₃ BO ₃	NH ₄ Cl	Na ₂ SO ₄
53.72	10.53	9.36	9.36	16.84	0.19

İletken Polimer Film Sentezi

Alaşım kaplı karbon çelik yüzeyine polimer film sentezi tek hücreli üç elektrot sistemiyle dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Karşı elektrot olarak bir platin levha (yüzey alanı: 0.09 cm²) ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl (3M, KCl) elektrot kullanılmıştır. Alaşım kaplı karbon çelik yüzeyine polimer film sentezleri için kullanılan elektrolit çözeltiler;

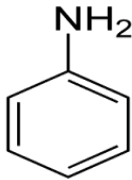


Sodyum okzalat (Na₂C₂O₄)

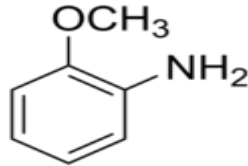


Sodyum tartarat (Na₂C₄H₄O₆)

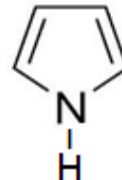
Sentezde kullanılan monomerler;



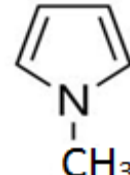
Anilin



o-anisidin



Pirol



N-metilpirol

Alaşım kaplı karbon çelik yüzeyine iki farklı elektrolit çözeltide sentezlenen homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmler Çizelge 3.3’de verilmiştir.

Çizelge 3.3. ZnCo kaplı karbon çelik yüzeyine sentezlenen homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmler

Homopolimer filmler
Polianilin
Poli(o-anisidin)
Polipirol
Poli(N-metilpirol)
Farklı Monomer Derişimli (1:9; 5:5; 9:1) Kopolimer Filmler
Poli(anilin-co-pirol)
Poli(anilin-co-o-anisidin)
Poli(anilin-co-N-metilpirol)
Poli(o-anisidin-co-pirol)
Poli(o-anisidin-co-N-metilpirol)
Poli(pirol-co-N-metilpirol)
Terpolimer Filmler (1:1:1)
Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol)
Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol)
Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol)
Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol)

3.2.3. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Ölçümleri

Sentezden sonra 5 mV/s tarama hızında 0,05 M EDTA içeren 0.50 M sodyum sülfat çözeltisinde -1.20 ile 1.80 V potansiyel aralığında LSV ölçümleri alınmıştır.

- Karbon çelik elektrot

- Alaşım kaplı elektrot

-İletken polimer film kaplanmış alaşım kaplı elektrotlar için elde edilen LSV eğrilerinden, polimer filmlerin altındaki alaşım tabakanın varlığı ve kısmen de sentezlenen filmlerin bariyer etkileri belirlenmiştir.

3.2.4. Korozyon Testleri

Korozyon performansları % 3.5'lik NaCl çözeltisi içinde EIS, anodik polarizasyon eğrileri ve korozyon potansiyeli-zaman ölçümleri değerlendirilerek belirlenmiştir.

EIS Ölçümleri

Açık devre potansiyelinde EIS ölçümleri 2, 48, 96 ve 168 saat sonra gerçekleştirilmiştir. Nyquist ve Bode diyagramları şeklinde verilen ölçümler 10^5 ile 10^{-3} Hz aralığında 7 mV genlik kullanılarak elde edilmiştir. Oda koşullarında gerçekleştirilen

- Karbon çelik elektrot
- Alaşım kaplı elektrot
- İletken polimer film kaplanmış alaşım kaplı elektrotların EIS ölçümleri karşılaştırılarak metal alaşımlı kaplamanın ve iletken polimer film kaplanmış metal alaşım kaplı elektrotların korozyon performansları belirlenmiştir.

Anodik Polarizasyon Ölçümleri

Korozif ortama bırakıldıkları andan itibaren 168 saat sonra ölçülen denge potansiyelinden başlayarak anodik yönde 4 mV/s tarama hızı ile +1800 mV potansiyele kadar taranmıştır.

- Karbon çelik elektrot
- Alaşım kaplı elektrot
- İletken polimer film kaplanmış alaşım kaplı elektrotlar için elde edilen anodik polarizasyon eğrilerinden korozyon potansiyeli (E_{kor}) ve akım değerleri kullanılarak metalik kaplamaların ve iletken polimer film kaplamaların korozyon performansları değerlendirilmiştir.

Açık Devre Potansiyeli (E_{ocp})- Zaman Takibi

Korozif ortama bırakıldıkları andan itibaren ilk yarım saat için açık devre potansiyeli takip edilmiştir.

- Karbon çelik elektrot
- Alaşım kaplı elektrot
- İletken polimer film kaplanmış alaşım kaplı elektrotlar için elde edilen açık devre potansiyeli-zaman eğrilerinden elektrotların korozyon performansları hakkında bilgi edinilmiştir.

3.2.5. Spektroskopik Analizler

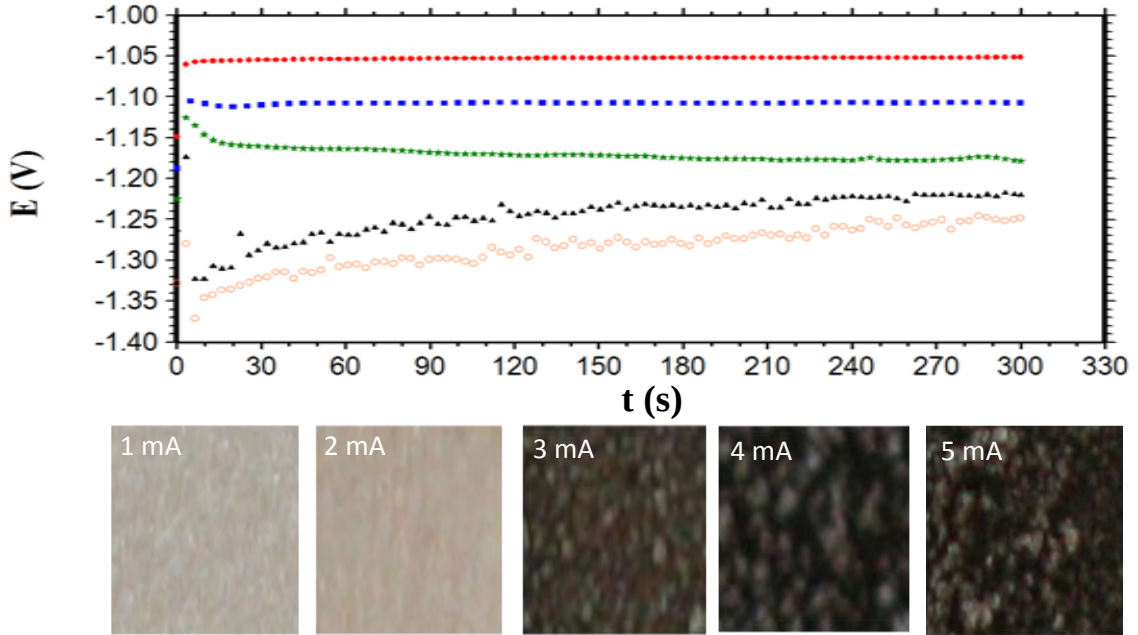
- Alaşım kaplamanın morfolojisi X-ışını difraksiyon metodu ile belirlenmiştir.
- Alaşım kaplamanın yüzey yapısı SEM ile incelenmiştir.
- Alaşım kaplama yüzeyinde sentezlenen homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin yüzey yapıları SEM ile incelenmiştir.
- Sentezlenen homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin yapısal analizi Fourier Transform Infrared Reflection Attenuated Total Reflectance (FTIR-ATR) ile gerçekleştirilmiştir.

4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Sentez

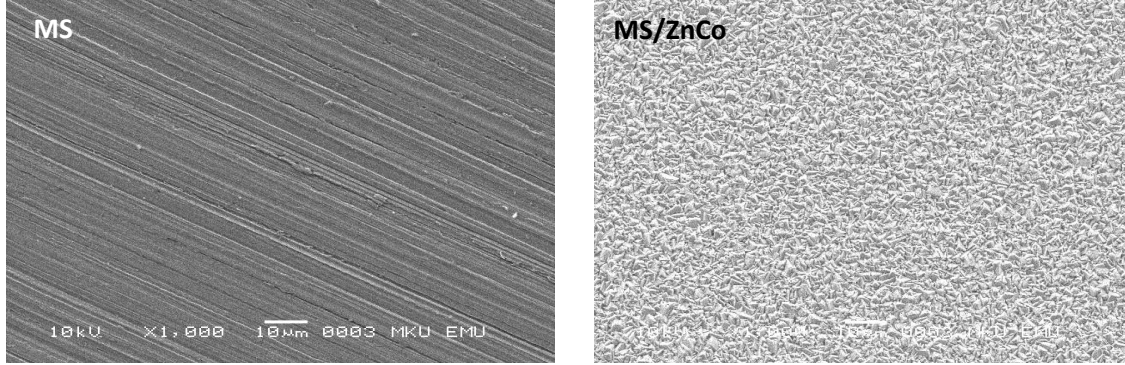
4.1.1. Çinko-Kobalt (ZnCo) Kaplama

Karbon çelik (MS) elektrot galvanostatik teknik ile ZnCo alaşımı ile kaplanmıştır. Karbon çelik elektrot yüzeyine kaliteli ve homojen ZnCo alaşım kaplamalar elde etmek için 1 mA, 2 mA, 3 mA, 4 mA, 5 mA gibi farklı akım değerlerinde 300 s boyunca kompozisyonu Çizelge 3.2’de verilen pH’ı 5 olan sülfat banyosunda farklı kaplamalar oluşturulmuştur. (Şekil 4.1). 2 mA ile yapılan kaplamanın daha homojen bir yapıya sahip olduğu belirlenmiştir. Ayrıca bu kaplamaların korozyon performansları % 3.5 NaCl çözeltisinde impedans ölçümleri ve anodik polarizasyon eğrileri ile belirlenmiştir. Bu ölçümlerden 2 mA ile ZnCo kaplanmış elektrodun diğerlerine göre daha iyi korozyon performansı sergilediği tespit edilmiştir. Çinko-kobalt kaplama için uygulanan yüzde yüz akım verimine karşılık gelen kaplama kalınlığı çinko için 2.97 μm ve kobalt için ise 2.14 μm olarak hesaplanmış olup ZnCo kaplamanın bu iki kalınlık arasında olduğu düşünülmektedir.



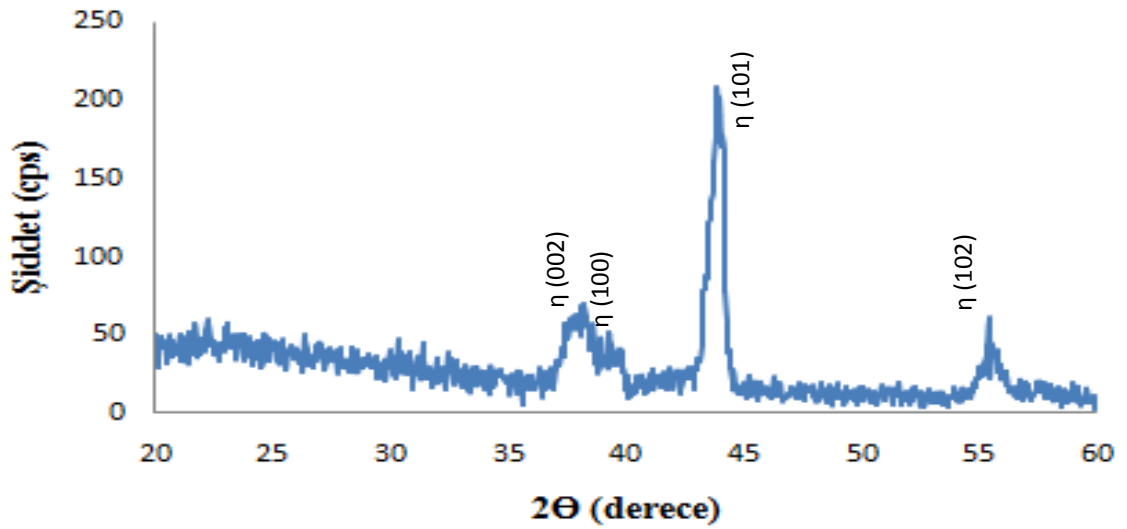
Şekil 4.1. Karbon çelik elektrodun 1 mA (●), 2 mA (■), 3 mA (★), 4 mA (▲) ve 5 mA (○) akım değerlerindeki ZnCo kaplama eğrileri ve elde edilen ZnCo alaşımların fotoğrafları

MS ve ZnCo kaplanmış MS elektrot (MS/ZnCo) yüzeyinin SEM görüntüleri Şekil 4.2’de verilmiştir. Bu görüntülere bakıldığında çıplak MS elektrot yüzeyinde zımpara izleri gözlenirken, ZnCo kaplamanın piramid benzeri yapıda olduğu görülmektedir.



Şekil 4.2. MS ve MS/ZnCo elektrotların SEM görüntüleri

Şekil 4.3’de ZnCo alaşımının kristalografik yapısı XRD yöntemi ile elde edilen spektrumda gözlenmektedir. Spektrum çinkoca zengin faz yapısı sergilemektedir. Şekilde $2\theta = 43$ değerinde çinkoya ait (101) piki baskın pik olarak gözlenmektedir (Karahan ve ark., 2009b). Spektrum filmlerin sıkı paketli hegzagonal yapıya sahip kristal yapılar halinde büyüdüğünü göstermektedir. Çinko piki alaşımda baskın pik olmakta, katılan kobalt elementinin çinko latis içerisinde yer bulduğu ve çinko esaslı büyümeye müsaade ettiği gözlenmektedir. Oluşan ana pikler (002), (100), (101) ve (102) doğrultularındadır.



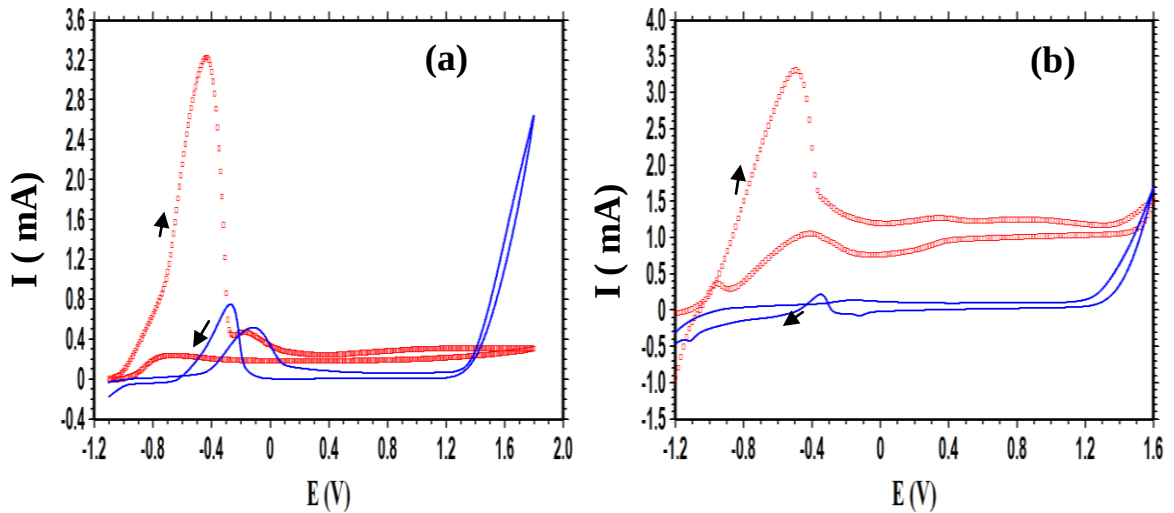
Şekil 4.3. ZnCo kaplamanın XRD spektrumu

4.1.2. MS ve MS/ZnCo Elektrotların Monomersiz Ortamlardaki Dönüşümlü Voltametri Bulguları

MS ve MS/ZnCo elektrotların 0.20 M sodyum okzalat (NaOX) çözeltisinde -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramları Şekil 4.4a’da verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında anodik tarama esnasında her iki elektrot yüzeylerinin pasifleştiğini gösteren oksidasyon/pasivasyon pikleri gözlenmiştir. MS elektrot için bu pik, elektrot yüzeyinin çözünmesiyle oluşan Fe (II) iyonlarının elektrolit çözeltideki okzalat iyonlarıyla birleşmesi sonucu çözünürlüğü düşük Fe (II) okzalat tabakasının oluşmasını ifade etmektedir. MS/ZnCo elektrot için ise bu pikteki akım artışı hem yüzeydeki çinko ve kobalt hem de bu alaşım kaplamanın gözeneklerinin tabanındaki demirin çözünmesini, akım azalması ise oluşan metal katyonlarının elektrolit çözeltideki okzalat iyonları ile birleşip elektrodun yüzeyinin pasifleşmesini göstermektedir (Özyılmaz ve ark., 2014). MS elektrot için 1.30 V potansiyelden sonra görülen keskin akım artışı oksijen çıkışını göstermektedir. Bu pikin MS/ZnCo elektrot için gözlenmemesi elektrot yüzeyindeki alaşım tabakasından kaynaklanmaktadır. Geri tarama esnasında ise -0.20 V dolaylarında MS elektrota özgü olan repasivasyon piki gözlenmiş olup bu pik Fe (III) iyonlarının Fe (II) iyonlarına dönüşümü ve okzalat iyonlarıyla birleşerek yüzeyin yeniden pasifleşmesini göstermektedir. Literatürde bu pikin 0.00 V’dan daha negatif potansiyellerde

gözlenmesinin, Fe (II) okzalot yapısının tekrar oluşması ile ilişkili olduğunu belirten görüşler mevcuttur (Martyak, 2002). Bu pik MS/ZnCo elektrot için gözlenmemiş olup bu da ZnCo alaşımının homojen ve küçük gözenekli olması ile ilişkilendirilebilir.

MS ve MS/ZnCo elektrotların 0.20 M sodyum tartarat (NaTart) çözeltisinde -1.20 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile alınan dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.4b’de verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında yine her iki elektrot için anodik tarama esnasında oksidasyon/pasivasyon pikleri gözlenmiştir. Okzalotlu ortama göre MS/ZnCo elektrot için bu pik benzer akım değerlerinde olmasına rağmen MS elektrot için daha düşüktür. Bu da okzalotlu ortamda yüzey pasifleşmesinin daha iyi olduğunu göstermektedir. Nitekim geri tarama esnasında ise repasivasyon pikinin hem MS hem de MS/ZnCo elektrotlar için gözlenmiş olması bunu desteklemektedir. Ayrıca MS/ZnCo elektrot için repasivasyon pikinin gözlenmesi alaşım kaplamanın kısmen gözenekli bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.4. MS (-), MS/ZnCo (□) elektrotların (a) 0,20 M NaOX ve (b) 0,20 M NaTart çözeltisinde elde edilen birinci dönüşümlü voltametri eğrileri, tarama hızı: 100 mV/s

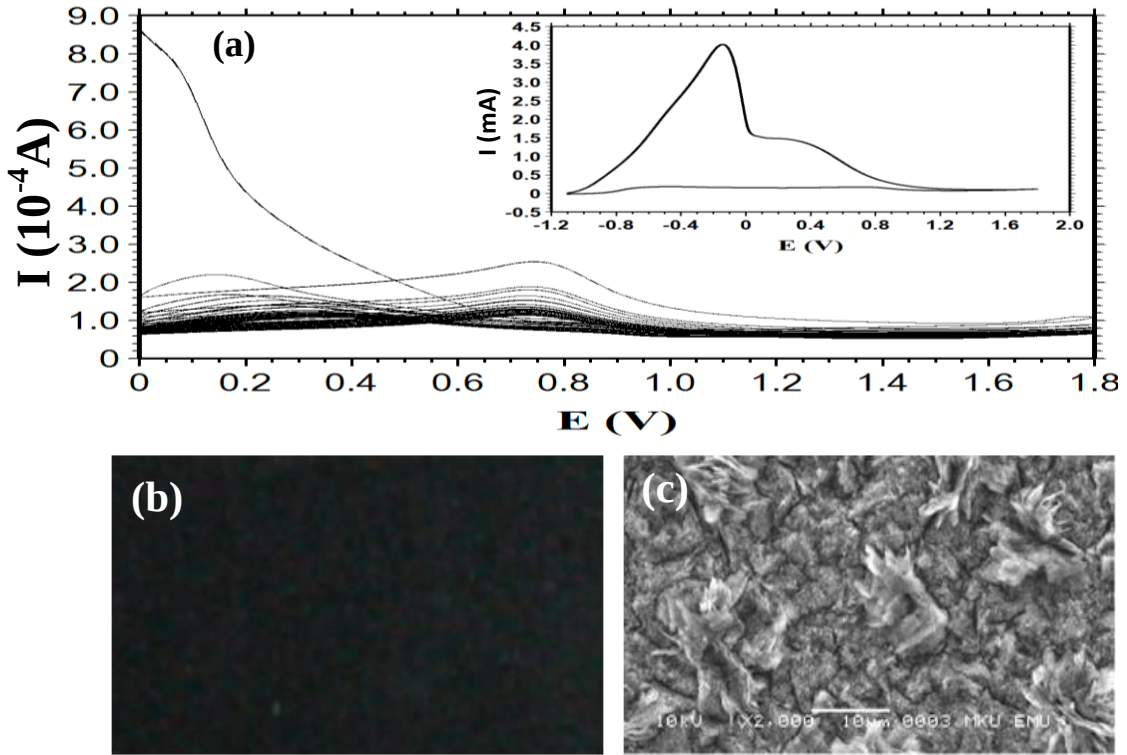
4.1.3. Homopolimer Film Sentezi

NaOX ve NaTart ortamlarında dönüşümlü voltametri tekniği ile MS/ZnCo elektrot yüzeyine polianilin, poli(o-anisidin), polipirol ve poli(N-metilpirol) homopolimerleri sentezlenmiştir. Homopolimer filmlerin sentezi için 20, 50 ve 100 mV/s tarama hızlarında farklı sayıda döngüler uygulanmış ve 100 mV/s tarama hızında

50 döngü uygulanmasıyla elde edilen filmlerin genel olarak daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

4.1.3.1. Sodyum Okzalat Ortamında Polianilin (PANI) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PANI)

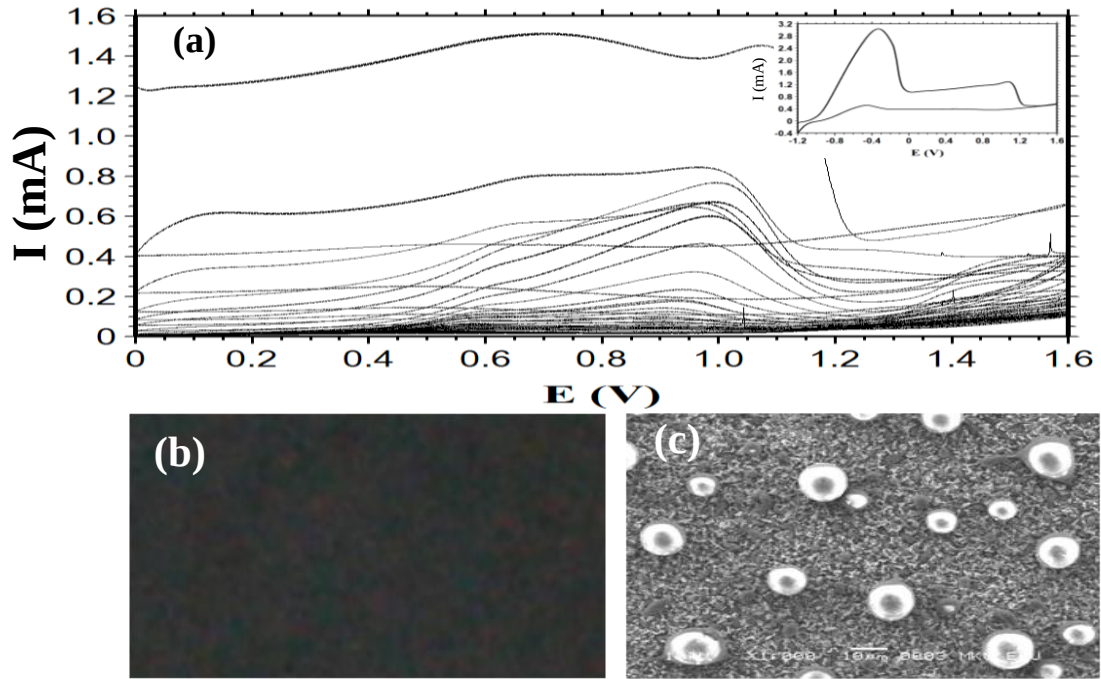
MS/ZnCo elektrot yüzeyine 0.20 M NaOX + 0.20 M anilin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında sentezlenen PANI filmin dönüşümlü voltamogramları, fotoğrafı ve SEM görüntüsü Şekil 4.5’de verilmiştir. -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında yüzey pasifleşmesi için elde edilen birinci taramadan sonra filmin sentez eğrileri daha dar potansiyel aralığında elde edilmiştir. Film gelişim eğrilerinde monomer oksidasyonuna karşılık gelen piklerin yaklaşık 0.80 V dolaylarında olduğu görülmüştür. Tarama sayısının artmasıyla film gelişim eğrilerinin akım değerlerinde düşme gözlenmiştir. Bu durum sentezlenen polianilin filmin iletkenliğinin azalması ile ilişkilendirilmiştir (Özyılmaz ve ark., 2014). Sentezlenen PANI filmin homojen olduğu Şekil 4.5’deki yüzey fotoğrafı ve SEM görüntüsünden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.5. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 0.20 M anilin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM fotoğrafı

4.1.3.2. Sodyum Tartarat Ortamında PANI Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PANI)

NaTart + 0.20 M anilin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında MS/ZnCo elektrot yüzeyine sentezlenen PANI filmin dönüşümlü voltamogram eğrileri, fotoğrafı ve SEM görüntüsü Şekil 4.6'da verilmiştir. Film gelişim eğrilerinde monomer oksidasyon pikleri yaklaşık 1.30 V dolaylarında görülmüş olup (Özyılmaz ve ark., 2013) okzalatl ortama göre anodik tarafa kaymıştır. Bu da elektrolit çözeltinin polimer sentezi üzerine etkisini göstermektedir. Okzalatl ortamda olduğu gibi tarama sayısının artmasıyla akım değerlerinde düşüş olduğu ancak film sentezi esnasındaki genel akım değerlerinin okzalatl ortama göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

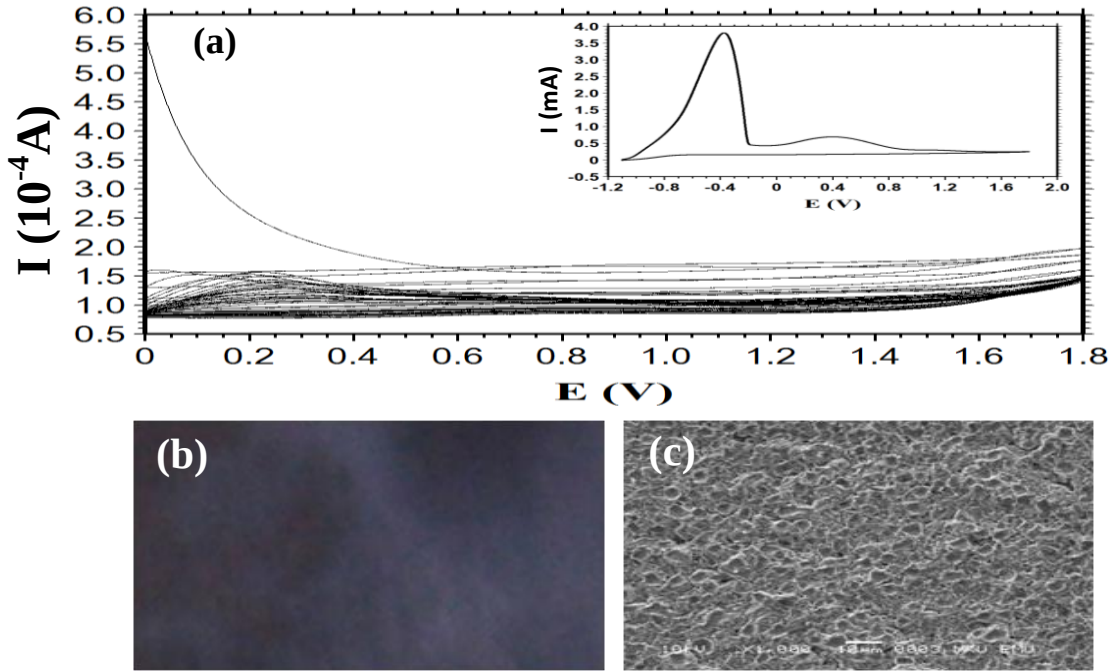


Şekil 4.6. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 0.20 M anilin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.3.3. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(o-anisidin) (POA) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/POA)

MS/ZnCo elektrot yüzeyine 0.20 M NaOX + 0.075 M o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında sentezlenen POA filmin dönüşümlü voltamogram eğrileri, fotoğrafı ve SEM görüntüsü Şekil 4.7'de verilmiştir. Film gelişim eğrilerinde

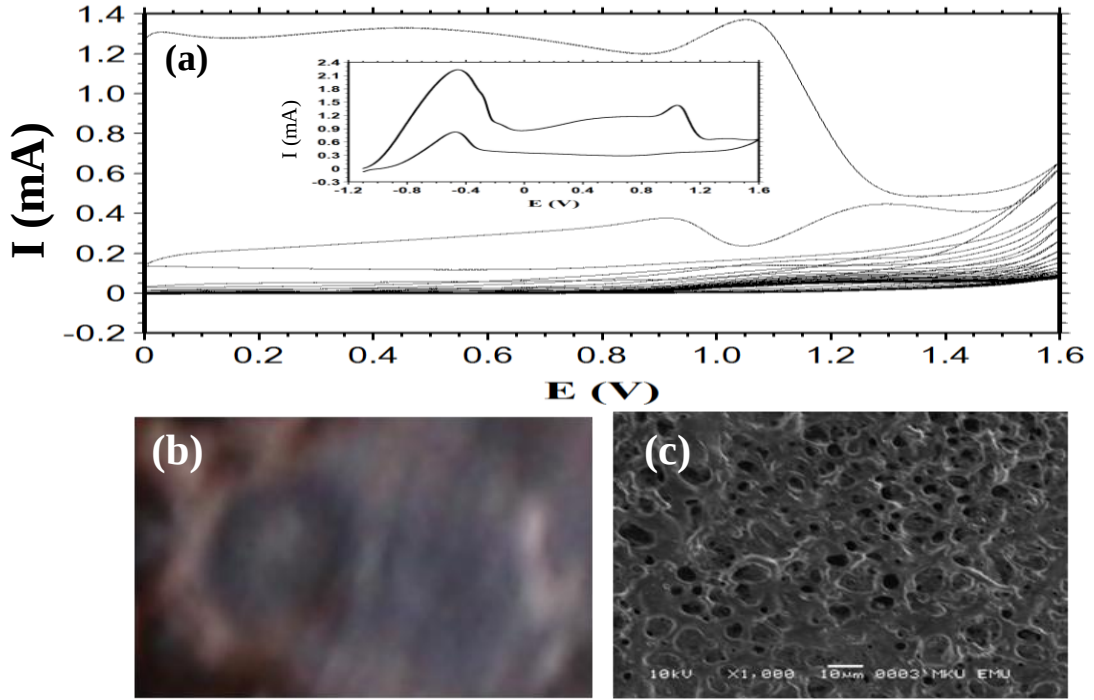
oksidasyon/pasivasyon davranışı kısmen görülmüştür. Bu da yüzey pasifleşmesinin tam olarak gerçekleşmediğini göstermektedir. Monomer oksidasyon akım artışları yaklaşık 1.50 V potansiyelden sonra başlamaktadır. Tarama sayısının artmasıyla ise akım değerlerinin azaldığı görülmüştür. Sentezlenen filmin mavimsi renkte olduğu fotoğraftan görülmektedir.



Şekil 4.7. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 0.075 M o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen POA filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.3.4. Sodyum Tartarat Ortamında POA Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/POA)

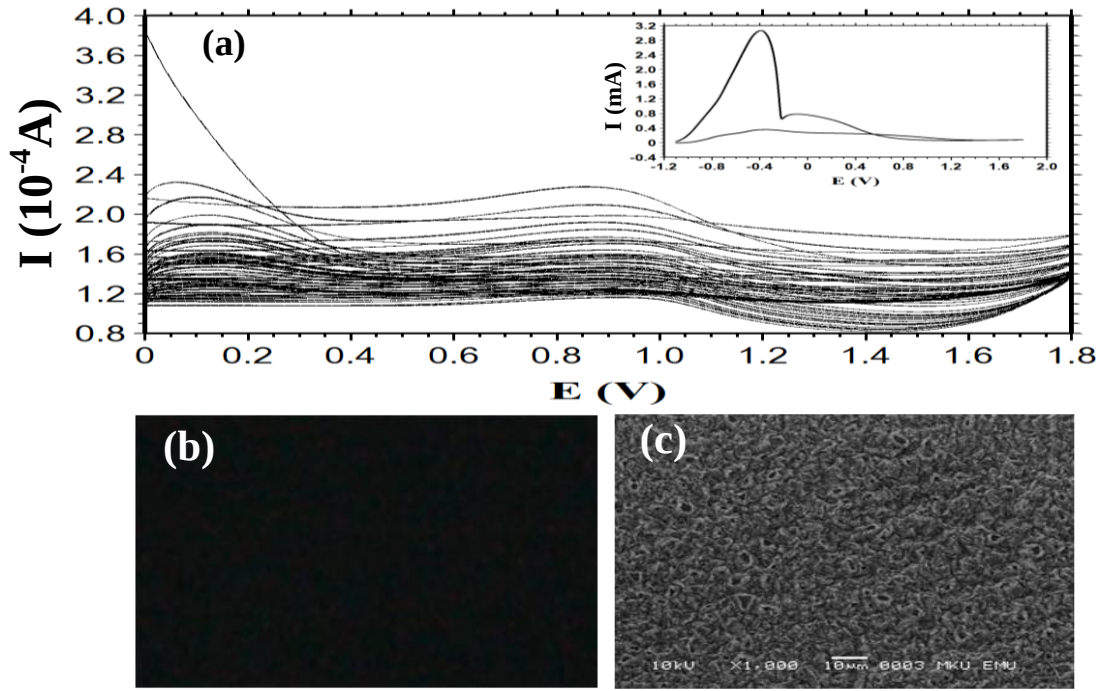
0.20 M NaTart + 0.075 M o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında MS/ZnCo elektrot yüzeyine sentezlenen POA filmin dönüşümlü voltamogram eğrileri, fotoğrafı ve SEM görüntüsü Şekil 4.8’de verilmiştir. Bu eğrilerde 1.10 V’dan sonra artan akım artışları monomer oksidasyonunu göstermekte olup okzalatl ortama göre bu değerler daha yüksektir. Anilinli ortamla karşılaştırıldığında ise daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durumun elektropolimerizasyon hızıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir. Geri dönüşüm esnasında yaklaşık 1.20 V dolaylarında yüzeyde oluşan polimerin form değiştirmesine karşılık gelen kısmen yayvan pikler görülmüştür.



Şekil 4.8. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 0.075 M o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen POA filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.3.5. Sodyum Okzalat Ortamında Polipirol (PPy) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PPy)

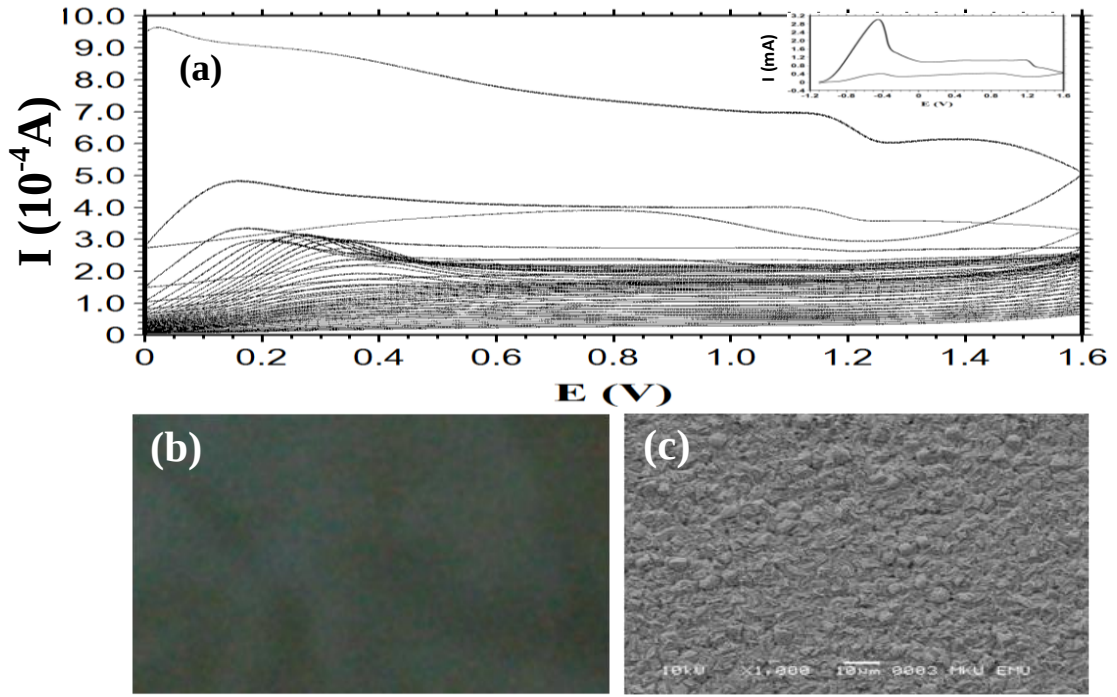
MS/ZnCo elektrot yüzeyine 0.20 M NaOX + 0.20 M pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında sentezlenen PPy filmin dönüşümlü voltamogram eğrileri, fotoğrafı ve SEM görüntüsü Şekil 4.9’da verilmiştir. 0.00 V ile 0.30 V arasında görülen pik kısmi oksidasyon/pasivasyon pikidir. Bu pik tarama boyunca devam etmiştir. 0.95 V dolaylarında hem anodik hem de katodik taramada gözlenen monomer oksidasyon piklerinin akım değerleri tarama sayısı ile azalmaktadır. Sentezlenen PPy filmin elektrot yüzeyini tamamen kapatan, homojen siyah renkte olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.9. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 0.20 M pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PPy filmin (a) gelişim eğrileri, (b) Fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.3.6. Sodyum Tartarat Ortamında PPy Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PPy)

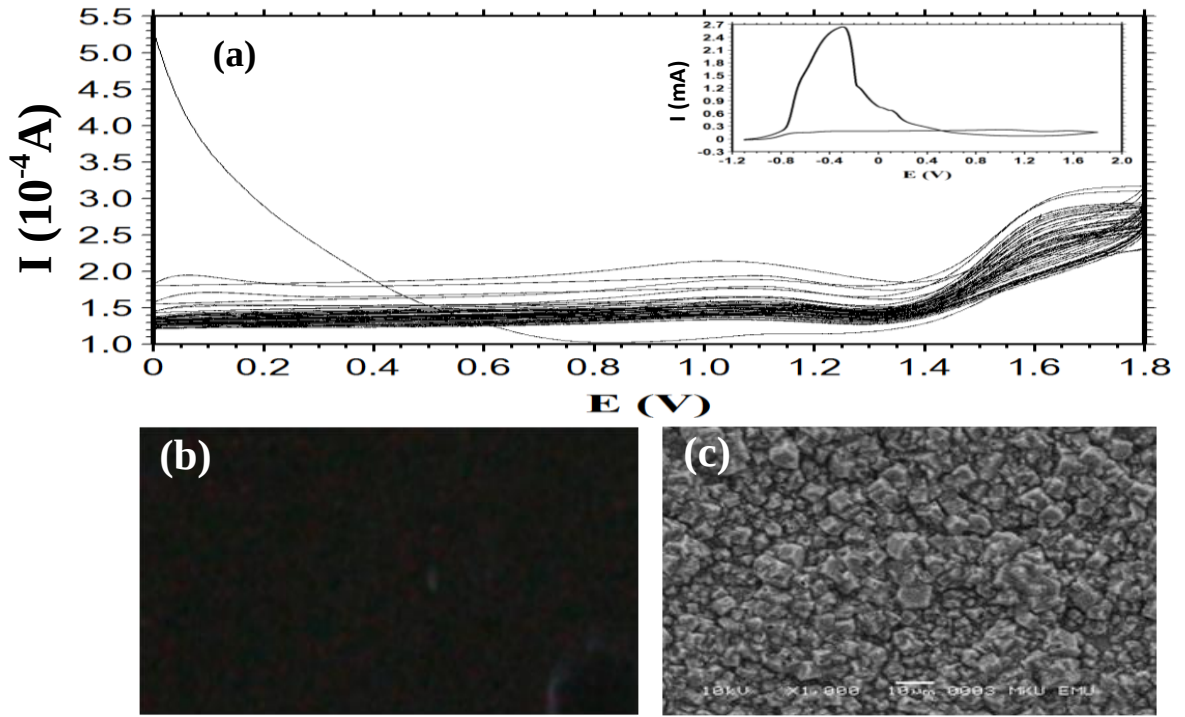
0.20 M NaTart + 0.20 M pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında MS/ZnCo elektrot yüzeyine sentezlenen PPy filmin dönüşümlü voltamogram eğrileri, fotoğrafı ve SEM görüntüsü Şekil 4.10'da verilmiştir. Bu eğrilerde de tarama sayısı akım değerleriyle ters orantılı olarak değişmektedir. Ancak okzalatl ortama göre akım değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür. Tartarat ortamındaki diğer sentezlerde de akım değerlerinin okzalatl ortamlara göre daha yüksek olduğu düşünülürse, tartaratlı ortamlarda sentezlenen polimer filmlerin daha kalın olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır. Nitekim sentezlenen polimer filmlerin fiziksel görünimleri de bu varsayımı desteklemektedir.



Şekil 4.10. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 0.20 M pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PPy filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.3.7. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(N-metilpirol) (PNMP) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PNMP)

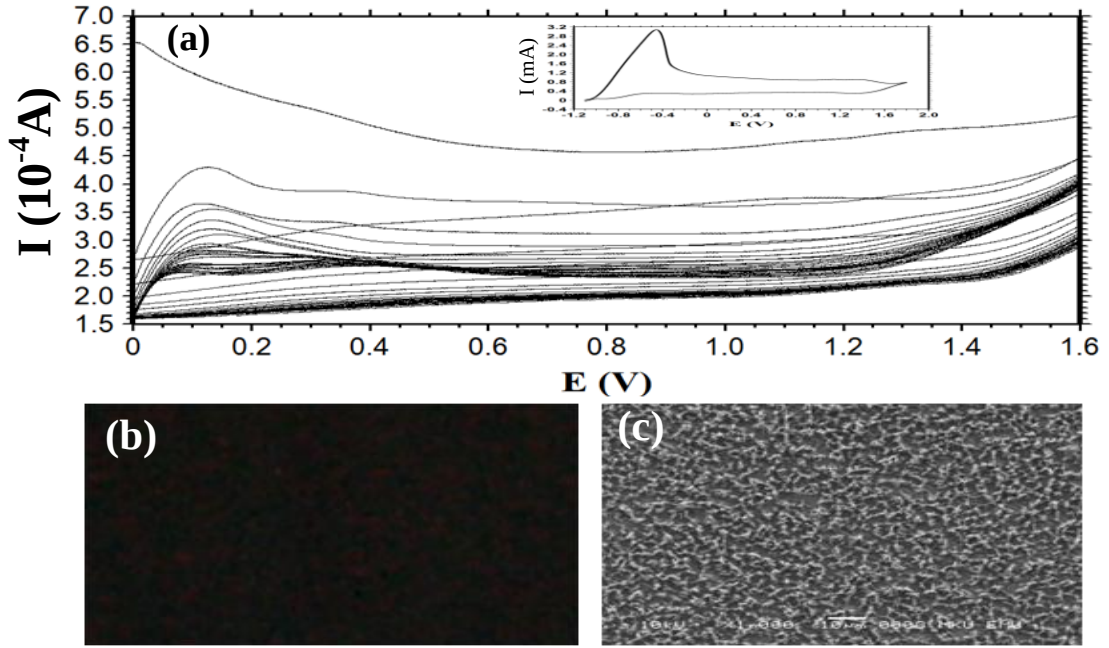
MS/ZnCo elektrot yüzeyine 0.20 M NaOX + 0.20 M N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında sentezlenen PNMP filmin dönüşümlü voltamogram eğrileri, fotoğrafı ve SEM görüntüsü Şekil 4.11’de verilmiştir. Monomer oksidasyon pik şiddetleri belirgin bir şekilde 1.40 V potansiyelden sonra artma göstermektedir. Pirollü ortamla kıyaslandığında bu piklerin daha anodik potansiyele kaydığı ve daha yüksek akım şiddetinde olduğu görülmüştür. Ayrıca tarama sayısının artmasıyla pik akım şiddetinin azaldığı tespit edilmiştir. Sentezlenen PNMP filmin homojen siyah renkte olduğu gözlenmiştir.



Şekil 4.11. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 0.15 M N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PNMP filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.3.8. Sodyum Tartarat Ortamında PNMP Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PNMP)

0.20 M NaTart + 0.20 M N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızında sentezlenen PNMP filmin dönüşümlü voltamogram eğrileri, fotoğrafı ve SEM görüntüsü Şekil 4.12’de verilmiştir. Bu eğrilerde monomer oksidasyonunun akım artışları şeklinde olduğu görülmüştür. Bu akım değerlerinin hem okzalatlı ortamdaki PNMP sentezine göre hem de tartaratlı ortamdaki PPy sentezine göre daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 3.12. MS/ZnCo elektrodun 0,20 M NaTart + 0,15 M N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 segment uygulanarak elde edilen PNMP filmin (a) gelişim eğrileri (b) fotoğrafı (c) SEM görüntüsü

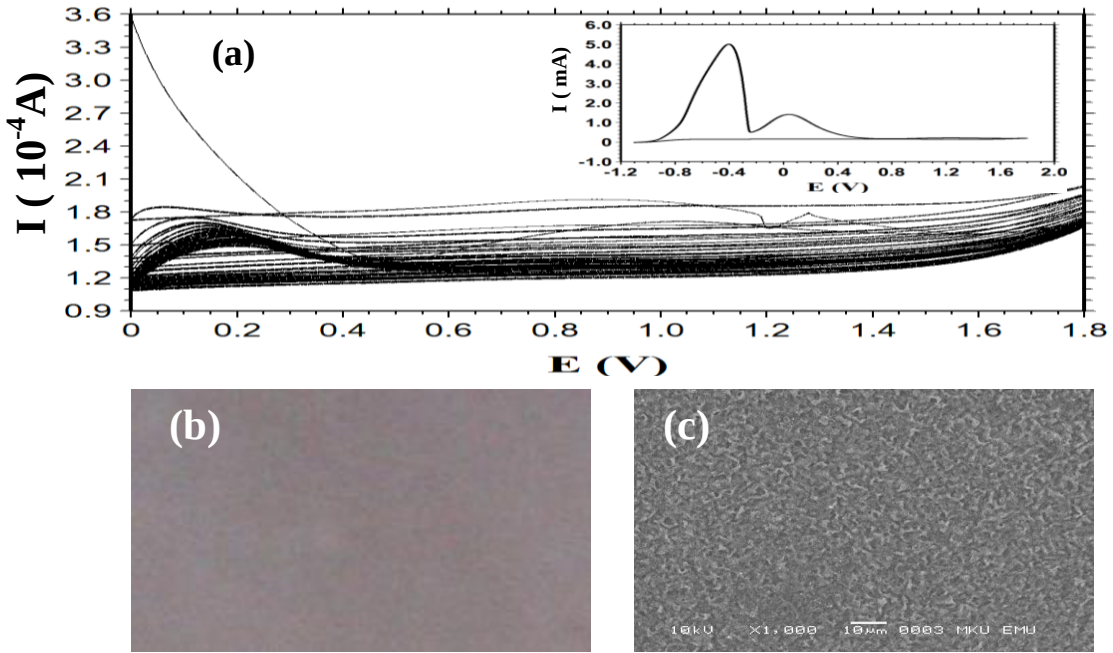
4.1.4. Kopolimer Film Sentezi

Sodyum okzalat ve sodyum tartarat ortamlarında MS/ZnCo elektrot yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği ile poli(anilin-co-pirol), poli(anilin-co-o-anisidin), poli(anilin-co-N-metilpirol), poli(o-anisidin-co-pirol), poli(o-anisidin-co-N-metilpirol) ve poli(pirol-co-N-metilpirol) kopolimer filmler sentezlenmiştir.

4.1.4.1. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-co-pirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy)

0.20 M NaOX elektrolit çözeltisinde monomer derişim oranları anilin:pirol; 1:9, 5:5 ve 9:1 olmak üzere üç farklı derişimde, toplam monomer derişimi 0,20 M olacak şekilde sırasıyla kopolimer filmler (PANI-co-PPy-1, PANI-co-PPy-2 ve PANI-co-PPy-3) sentezlenmiştir. Çinko-kobalt kaplanmış karbon çelik yüzeyine NaOX ortamında farklı monomer derişimlerinde sentezlenen poli(anilin-co-pirol) filmlerin dönüşümlü voltamogram eğrileri, yüzey fotoğrafları ve SEM görüntüleri Şekil 4.13, 4.14 ve 4.15’de verilmiştir.

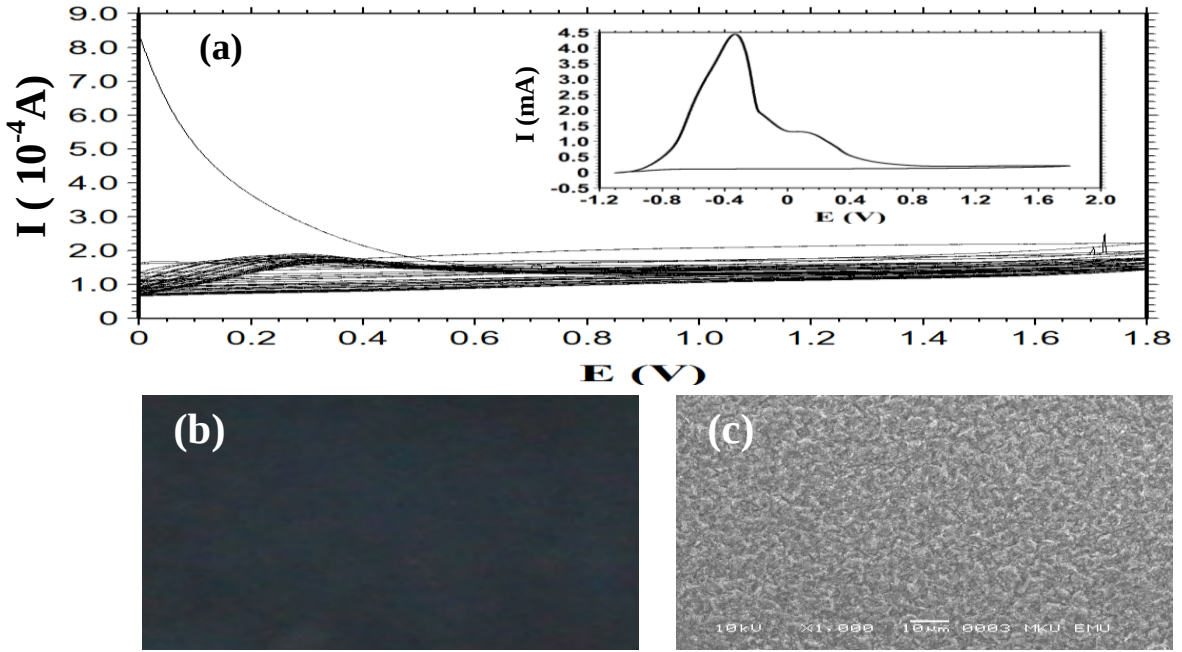
Şekil 4.13’de -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-1 filmin dönüşümlü voltamogramlarına bakıldığında, birinci anodik tarama esnasında görülen oksidasyon/pasivasyon piki, hem yüzeydeki çinko ve kobalt hem de bu alaşım kaplamanın gözeneklerinin tabanındaki demirin çözünmesi sonucu oluşan metal katyonlarının elektrolit çözeltideki okzalat iyonları ile birleşip MS/ZnCo elektrodun yüzeyinin pasifleşmesini göstermektedir. Film gelişim eğrilerinde tarama sayısı ile akım değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu düşüş 0.00 ile 0.40 V potansiyel aralığında gözlenen kısmi oksidasyon/pasivasyon davranışında da gözlenmekte olup her tarama esnasında yüzeyde oluşan kopolimer filmin elektrot yüzeyini yavaş yavaş kapattığını göstermektedir. Yaklaşık 1.30 V potansiyelden sonraki akım artışlarının monomer oksidasyonuna karşılık geldiği düşünülmektedir. SEM görüntüsüne bakıldığında MS elektrot yüzeyinde piramit şeklindeki ZnCo alaşım kaplamanın görüntüsü kaybolmuştur. PANI-co-PPy-1 kopolimer filmin ZnCo yüzeyinde homojen bir yapı sergilediği gözlenmiştir.



Şekil 4.13. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 1:9 anilin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

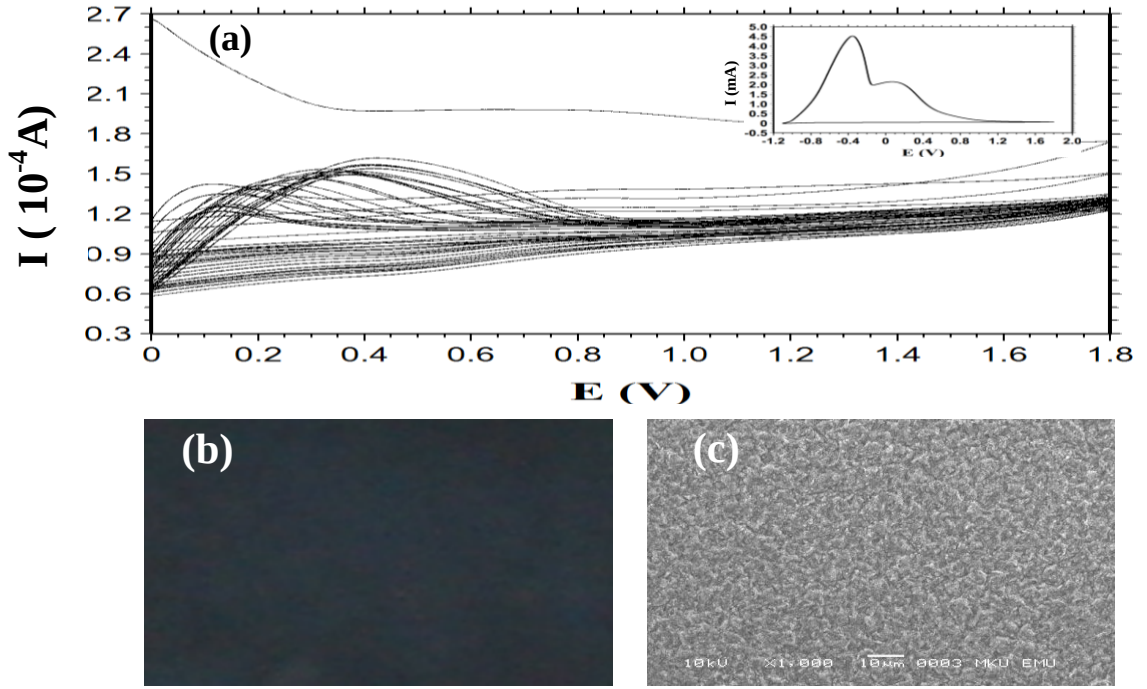
Şekil 4.14’de -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-2 filmin dönüşümlü voltamogramları

görülmektedir. Toplam derişim aynı kalmakla birlikte anilin miktarı arttığında monomerlerin oksidasyonlarına karşılık gelen akım değerlerinde çok fazla bir değişim olmamakla birlikte çok az bir azalma görölmektedir. Ancak PANI-co-PPy-2 kopolimer filmin renginin koyulaşarak değiştii görölmektedir. PANI-co-PPy-1 ve PANI-co-PPy-2 kopolimer filmlerin SEM görüntülerine bakıldığında benzer yapılarda olduğu görölmüştür.



Şekil 4.14. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 5:5 anilin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

Şekil 4.15’de -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında 0.20 M NaOX ile 0.20 M 9:1 anilin:pirol oranlı çözelti için elde edilen dönüşümlü voltammogramlara bakıldığında, yüksek akım artışları oksidasyon/pasivasyon pikine karşılık gelmekte olup, akım değerlerinin 1:9 ve 5:5 ortamlarından daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durumun monomer oksidasyon akım oranları için de aynı olduğu görölmüştür. Bu da ZnCo alaşımı kaplanmış elektrot yüzeyinde pirolün elektropolimerizasyon hızına olan katkısının anilinden daha yüksek olması ile ilişkilendirilmiştir. Bu ortamda sentezlenen PANI-co-PPy-3 kopolimer filmin renginin daha da koyulaştığı gözlenmiştir. PANI-co-PPy-3 kopolimer filmin SEM görüntüsü ise PANI-co-PPy-1 ve PANI-co-PPy-2 kopolimer filmlerle aynı morfolojiyi yansıttığı görölmektedir.



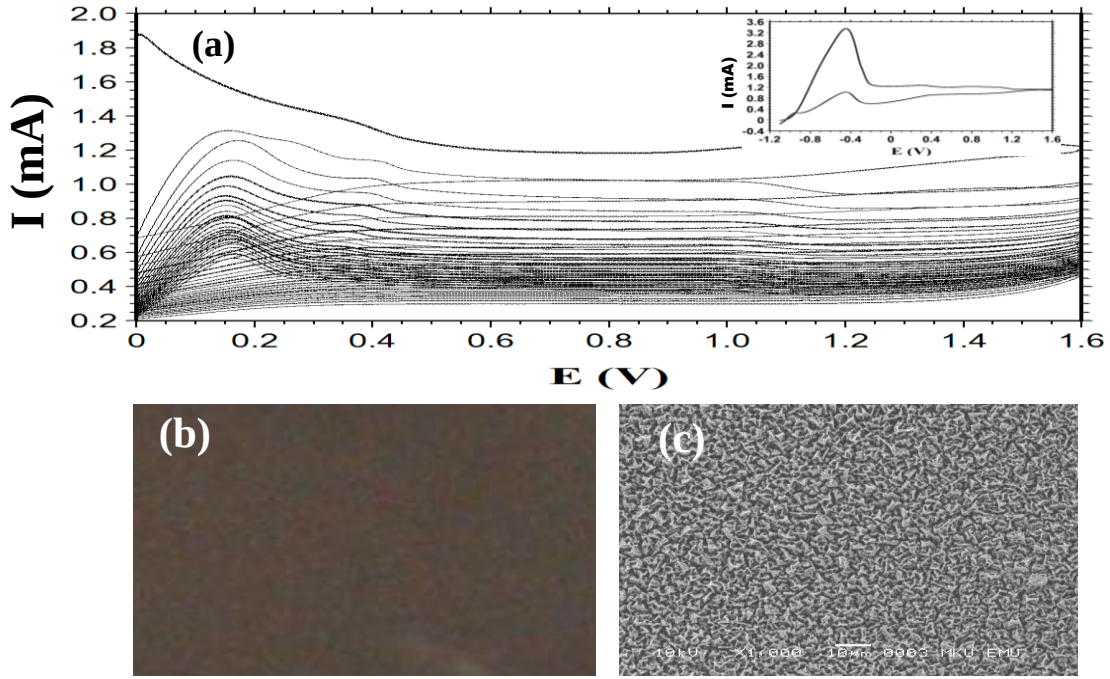
Şekil 4.15. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 9:1 anilin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.4.2. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-pirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy)

0.20 M NaTart elektrolit çözeltisinde monomer derişim oranları anilin:pirol; 1:9, 5:5 ve 9:1 olmak üzere üç farklı derişimde, toplam monomer derişimi 0.20 M olacak şekilde 100 mV/s tarama hızında 50 döngü uygulanarak sırasıyla kopolimer filmler (PANI-co-PPy-1, PANI-co-PPy-2 ve PANI-co-PPy-3) sentezlenmiştir. Çinko-kobalt kaplanmış karbon çelik yüzeyine NaTart ortamında farklı monomer derişiminde sentezlenen poli(anilin-co-pirol) kaplı elektrotların (MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy) dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.16, 4.17 ve 4.18’de verilmiştir.

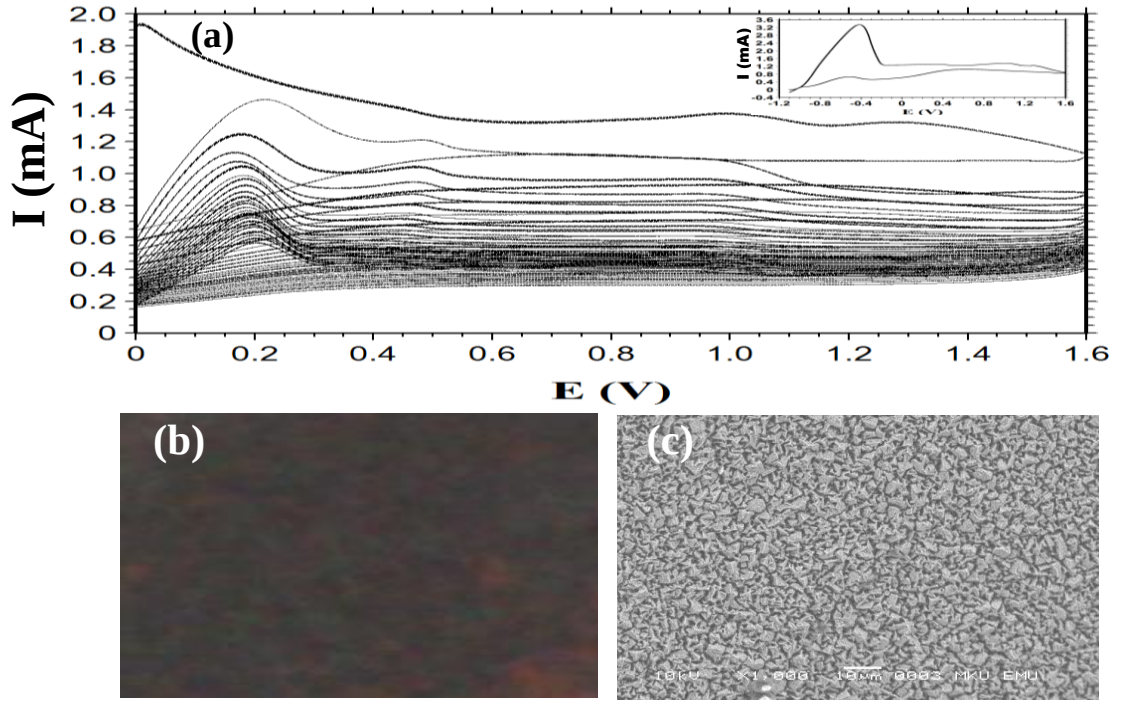
Şekil 4.16’daki MS/ZnCo/PANI-co-PPy-1 için birinci anodik tarama esnasında görülen oksidasyon/pasivasyon piki aynı oranlarda monomer içeren NaOX ortamında elde edilen akım değerlerine göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum alaşım kaplama yüzeyinin tartarat ortamında daha az çözündüğünü göstermektedir. Buna bağlı olarak tartarat ortamında yapılan sentezlerde monomer oksidasyonu için elde edilen akım değerlerinin daha yüksek olduğu belirlenmiştir. Bu durum tartarat ortamında

sentezlenen kopolimer filmin kalınlığının daha fazla olduğunu yansıtmaktadır. ZnCo yüzeyine sentezlenen PANI-co-PPy-1 kopolimer filmin kahverengi-siyah renkte ve homojen olduğu fotoğraflarından görülmektedir.



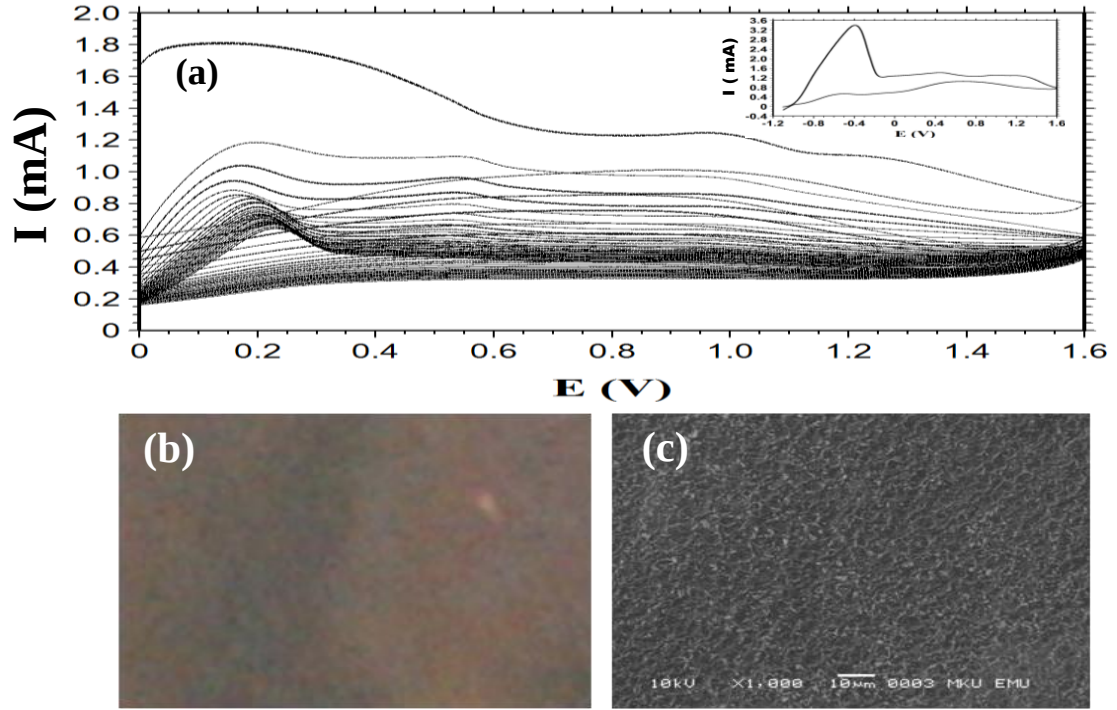
Şekil 4.16. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 1:9 anilin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı c) SEM görüntüsü

Şekil 4.17’de -1.10 ile 1.60 V potansiyel aralığında 0.20 M NaTart ile 0.20 M 5:5 anilin:pirol oranlı çözelti içinde elde edilen PANI-co-PPy-2 filmin dönüşümlü voltamogramlarının akım değerlerinin 1:9 monomer oranlı ortamda elde edilenlerle benzer değerlerde olduğu, 5:5 monomer oranlı okzalatlı ortama göre ise akım değerlerinin daha yüksek olduğu görülmüştür.



Şekil 4.17. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 5:5 anilin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

Şekil 4.18’de -1.10 ile 1.60 V potansiyel aralığında 0.20 M NaTart ile 0.20 M 9:1 anilin:pirol oranlı çözelti içinde elde edilen PANI-co-PPy-3 filmin dönüşümlü voltamogramlarına bakıldığında oksidasyon/pasivasyon davranışı tarama sayısının artmasıyla görülmeye devam etmesine rağmen, tarama sayısının artışıyla ters orantılı olarak akım değerlerinde düşüş gözlenmiştir. Bu durum, her tarama esnasında film oluşumunun devam etmesi ile açıklanabilir. PANI-co-PPy-3 filmin 1:9 ve 5:5 monomer oranlı ortamlarda sentezlenen PANI-co-PPy-1 ve PANI-co-PPy-2 filmleriyle benzer akım değerlerinde olmasına rağmen yüzey fotoğraflarında kopolimer filmin renginin anilin miktarının artmasıyla daha açık olduğu görülmektedir.

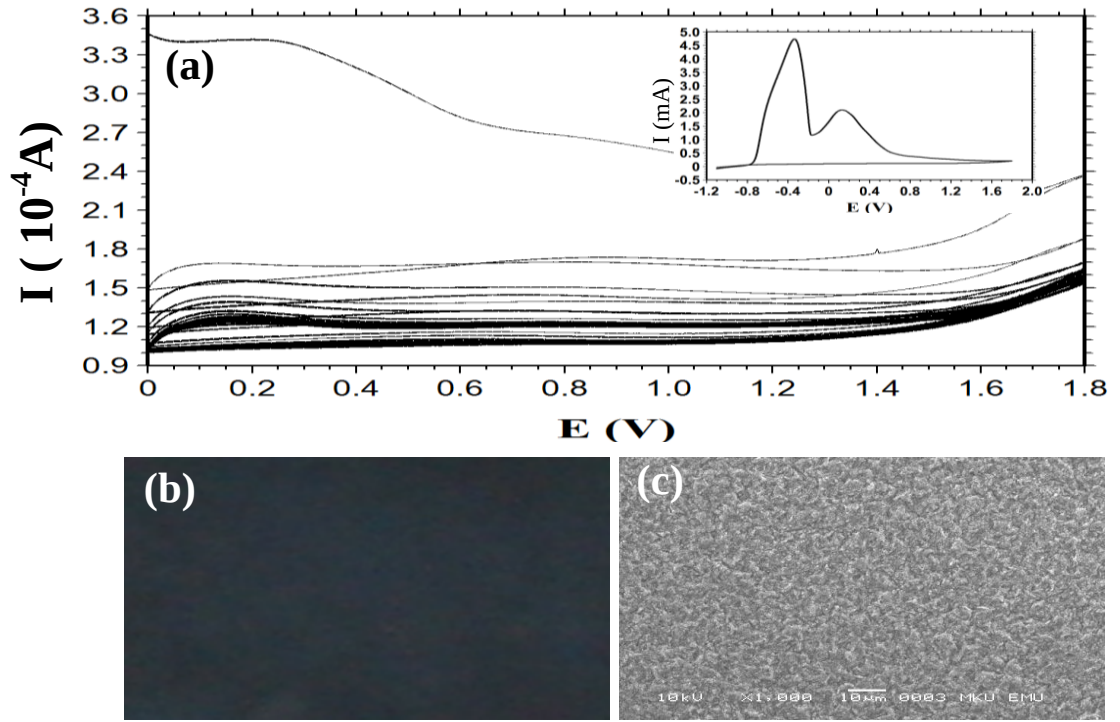


Şekil 4.18. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 9:1 anilin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

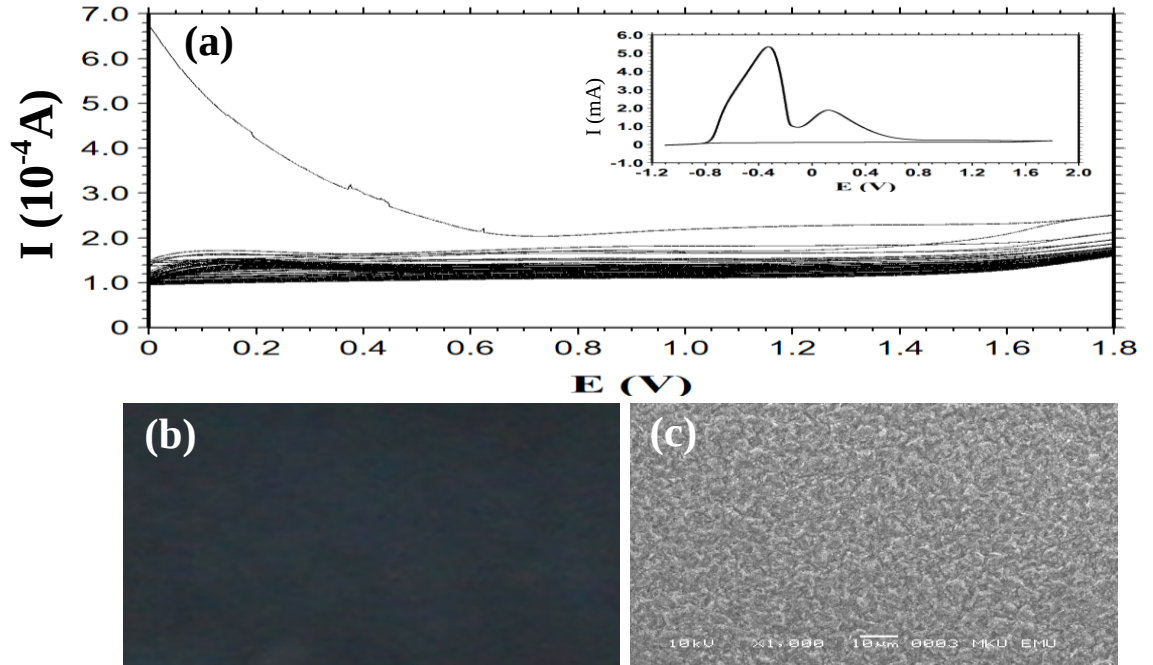
4.1.4.3. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA)

MS/ZnCo elektrot yüzeyine 0.20 M NaOX elektrolit çözeltisinde monomer derişim oranları anilin:o-anisidin; 1:9, 5:5 ve 9:1 olmak üzere üç farklı derişimde, toplam monomer derişimi 0.075 M olacak şekilde 100 mV/s tarama hızında 50 döngü uygulanarak sentezlenen sırasıyla kopolimer filmlerin (PANI-co-POA-1, PANI-co-POA-2 ve PANI-co-POA-3) dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.19, 4.20 ve 4.21’de verilmiştir.

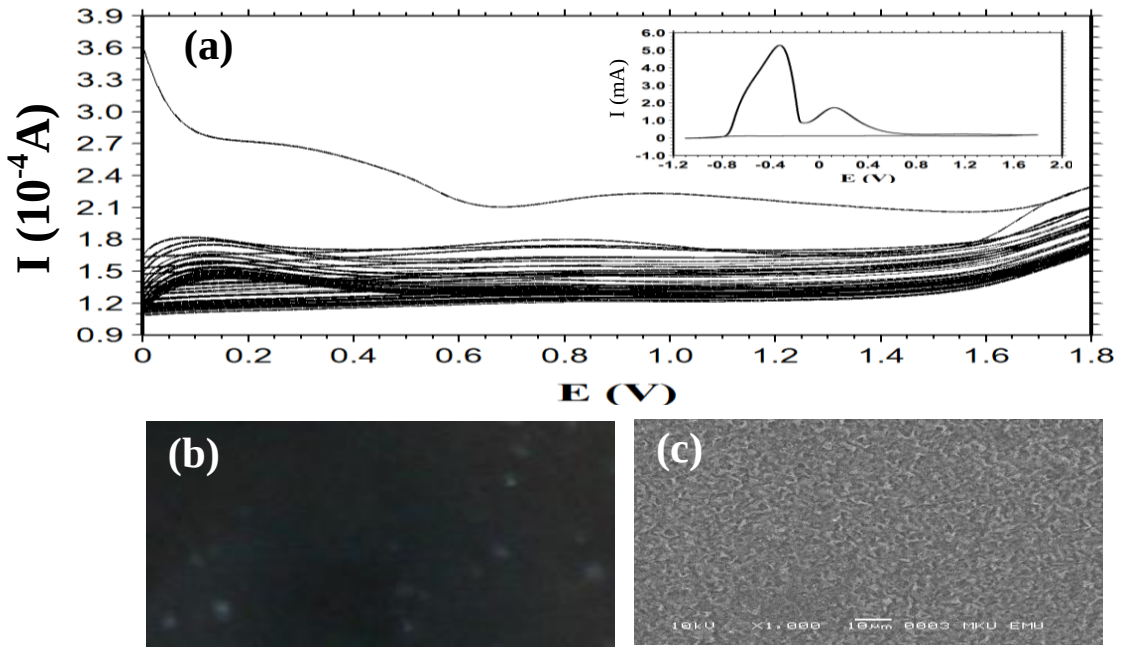
Şekil 4.19, 4.20 ve 4.21’de iki aşamada gerçekleştirilen PANI-co-POA-1, PANI-co-POA-2 ve PANI-co-POA-3 kopolimer filmler için elde edilen dönüşümlü voltamogram eğrilerine bakıldığında PANI-co-POA-2 ve PANI-co-POA-3 akım değerlerinin birbirine yakın olduğu, PANI-co-POA-1’in akım değerlerinin ise diğer ikisinden az da olsa daha düşük olduğu görülmüştür. Her üç kopolimer film için de artan döngü sayısı ile akım değerlerinin azaldığı görülmüştür. Bu durum da yüzeyde sentezlenen kopolimerler filmlerin yalıtkan formda olmalarıyla ilişkilendirilmiştir.



Şekil 4.19. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 1:9 anilin:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü



Şekil 4.20. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 5:5 anilin:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

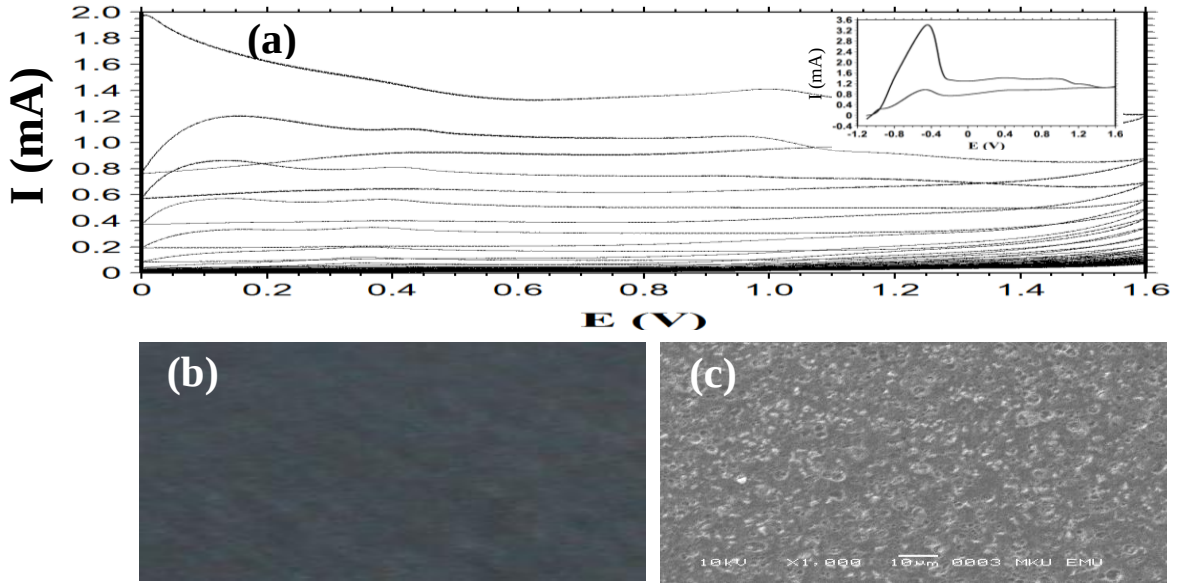


Şekil 4.21. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 9:1 anilin:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

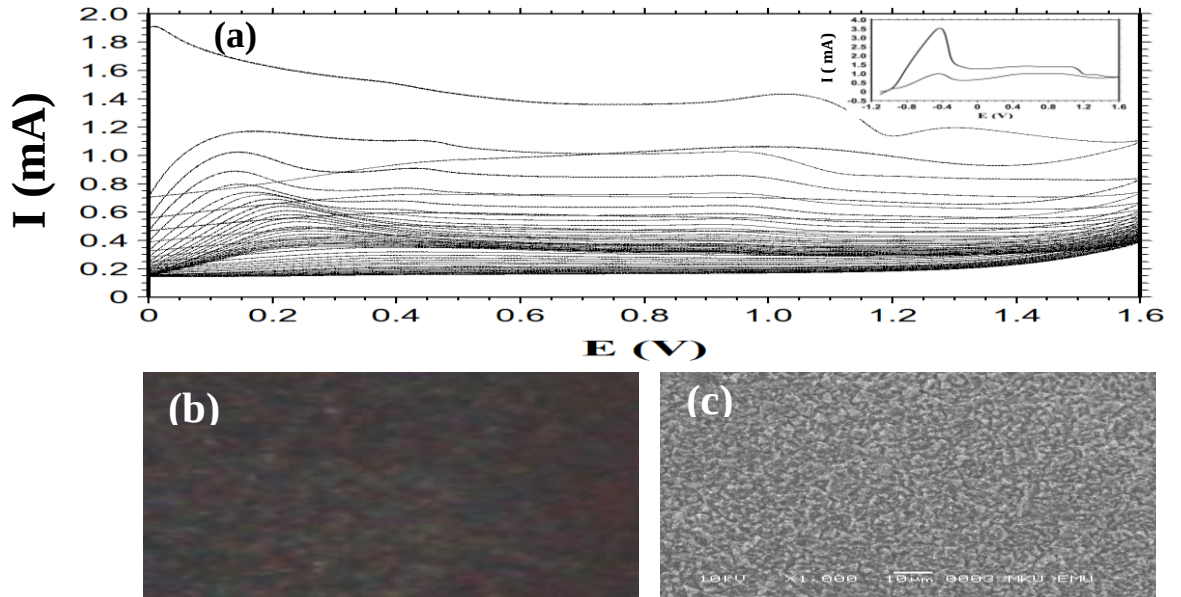
4.1.4.4. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin) Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA)

MS/ZnCo elektrot yüzeyine 0.20 M NaTart elektrolit çözeltisinde monomer derişim oranları anilin:o-anisidin; 1:9, 5:5 ve 9:1 olmak üzere üç farklı derişimde, toplam monomer derişimi 0.075 M olacak şekilde 100 mV/s tarama hızında 50 döngü uygulanarak sentezlenen sırasıyla kopolimer filmlerin (PANI-co-POA-1, PANI-co-POA-2 ve PANI-co-POA-3) dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24'de verilmiştir. Şekil 4.22, 4.23 ve 4.24'de iki aşamada gerçekleştirilen PANI-co-POA-1, PANI-co-POA-2 ve PANI-co-POA-3 kopolimer filmler için elde edilen birinci dönüşümlü voltamogram eğrilerine bakıldığında oksidasyon/pasivasyon davranışlarının okzalatl ortamlara göre daha düşük akım değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Kendi aralarında repasivasyon piki PANI-co-POA-1 için en yüksek, PANI-co-POA-3 için ise en düşük akım değerlerine sahiptir. Bu durum 1:9 ortamında sentezlenen filmin elektrot yüzeyini yeterince iyi kaplamadığını göstermektedir ki SEM görüntülerinden PANI-co-POA-1 filmde gözenekli yapılar görünmektedir. Sentezlenen filmlerin film gelişim

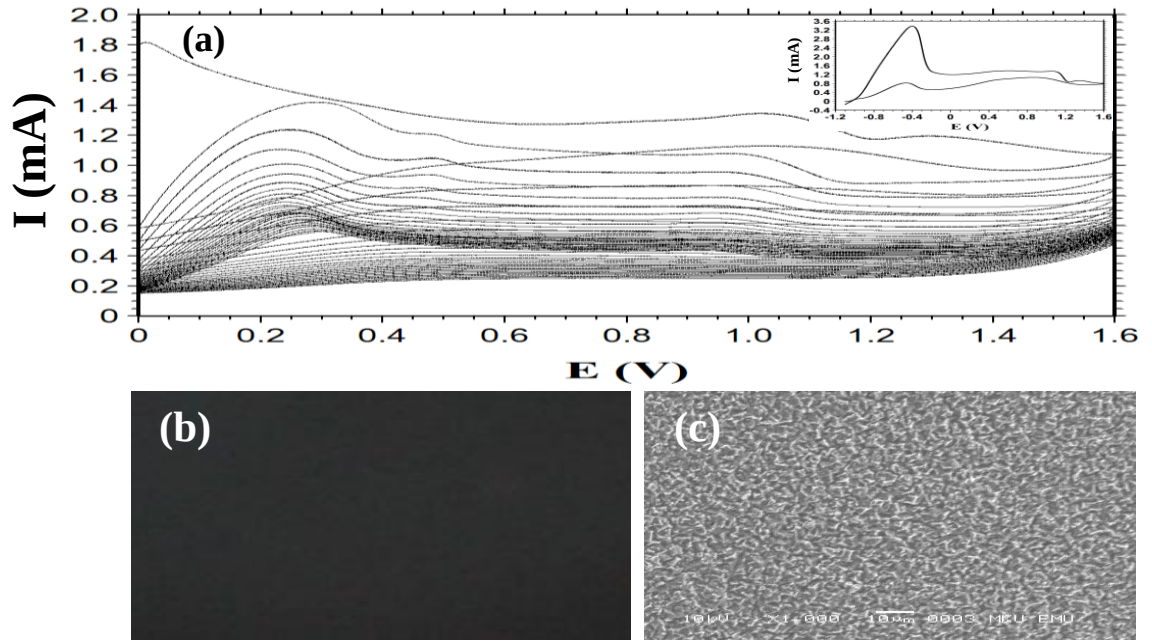
eğrilerinde akım değerlerinde büyük farklılıklar görülmemiştir. Ancak sentezlenen filmlerin farklı olduğu fotoğraflardan görülmektedir. PANI-co-POA-1, PANI-co-POA-2 ve PANI-co-POA-3 kopolimer filmlerin renkleri sırayla koyu yeşilden, kahverengi ve siyaha doğru kaymaktadır.



Şekil 4.22. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 1:9 anilin:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü



Şekil 4.23. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 5:5 anilin:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

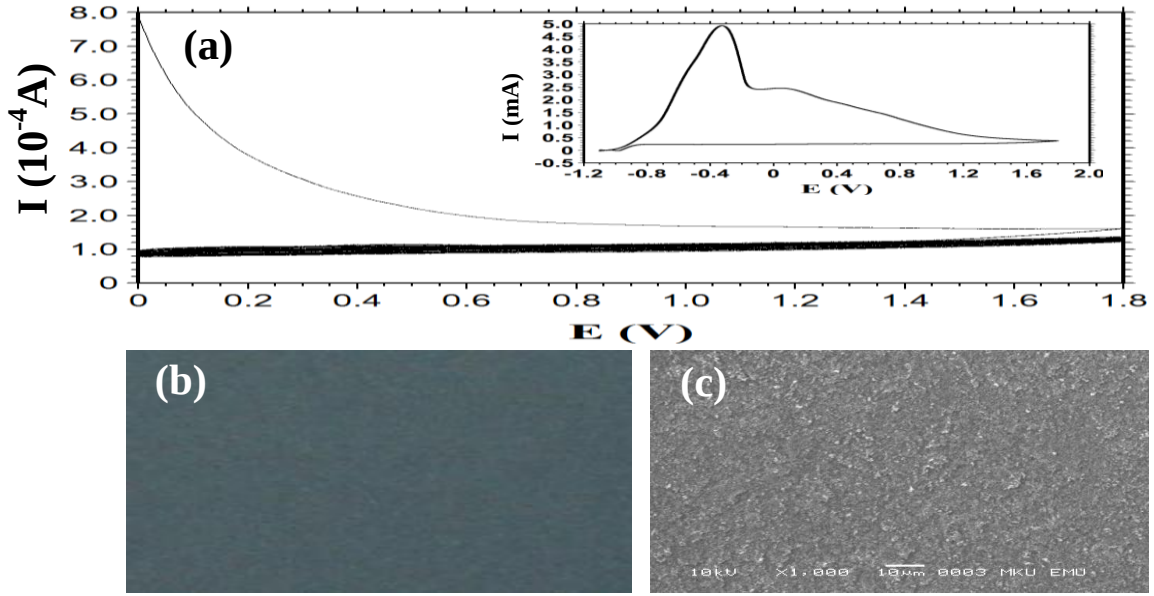


Şekil 4.24. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 9:1anilin:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

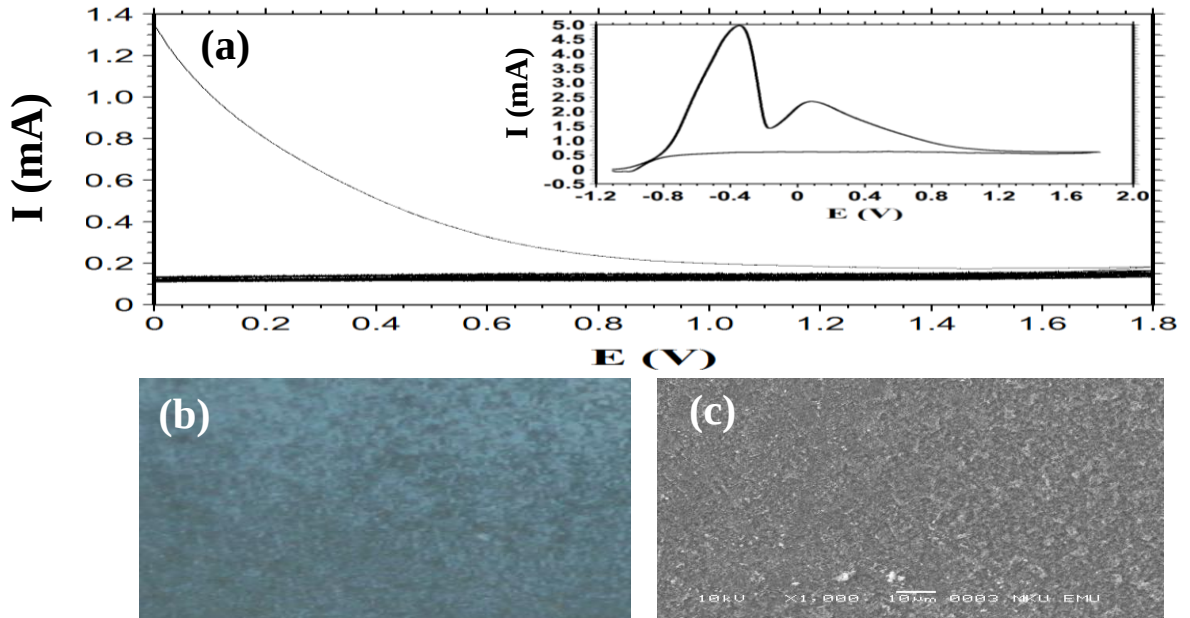
4.1.4.5. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP)

MS/ZnCo elektrot yüzeyine 0.20 M NaOX elektrolit çözeltisinde monomer derişim oranları anilin:N-metilpirol; 1:9, 5:5 ve 9:1 olmak üzere üç farklı derişimde, toplam monomer derişimi 0.15 M olacak şekilde 100 mV/s tarama hızında 50 döngü uygulanarak sentezlenen sırasıyla kopolimer filmlerin (PANI-co-PNMP-1, PANI-co-PNMP-2 ve PANI-co-PNMP-3) dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.25, 4.26 ve 4.27’de verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında ilk iki döngüde görülen oksidasyon/pasivasyon davranışlarının yüksek akım değerlerinde ve benzer oldukları görülmüştür. Film gelişim eğrilerinde her üç kopolimerde de ilk iki döngüden sonra oksidasyon/pasivasyon davranışı gözlenmemiştir. Bu da yüzeyin sentezlenen filmlerle iyi bir şekilde kaplandığına işaret etmektedir. PANI-co-PNMP-2 ve PANI-co-PNMP-3’ün film gelişim eğrilerindeki akım değerlerinin benzer olduğu PANI-co-PNMP-1’nin akım değerlerinin ise diğer ikisinden daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum PANI-co-PNMP-1 kopolimerinin PANI-co-PNMP-2 ve PANI-co-PNMP-3 kopolimerlerine göre nispeten daha ince olduğu sonucunu ortaya koymaktadır. Nitekim

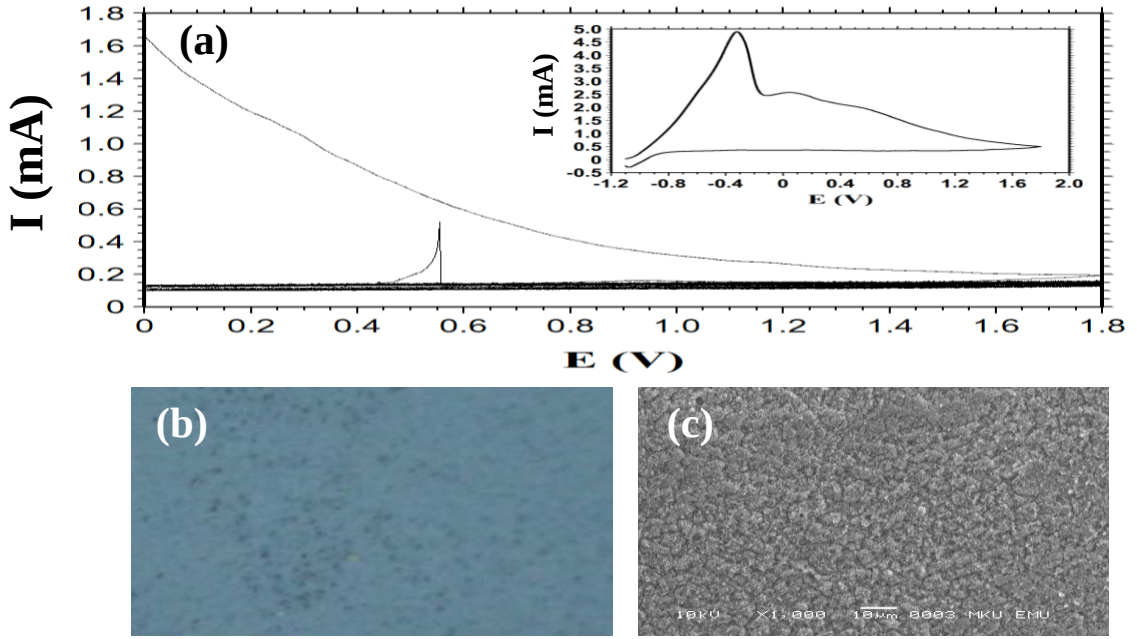
PANI-co-PNMP-3 kopolimerinin SEM görüntüsünde bu kalınlık göze çarpmaktadır. Ayrıca anilin miktarı arttıkça kopolimer filmlerin renginin siyahtan maviye doğru kaydığı görülmüştür.



Şekil 4.25. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 1:9 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-PNMP-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü



Şekil 4.26. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 5:5 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-PNMP-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

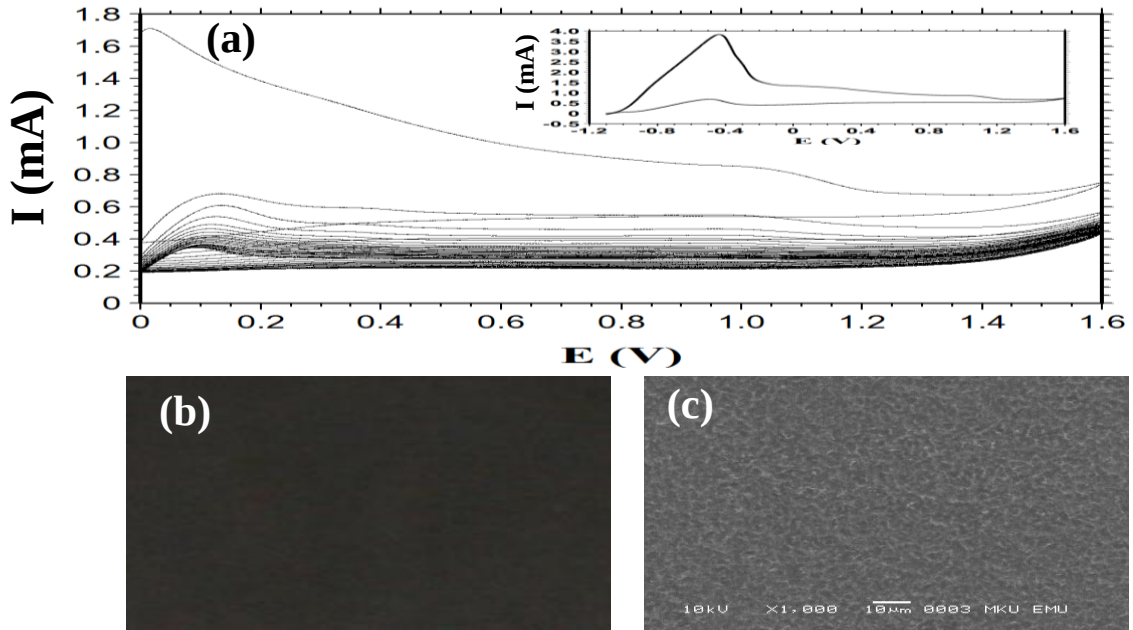


Şekil 4.27. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 9:1 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-PNMP-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

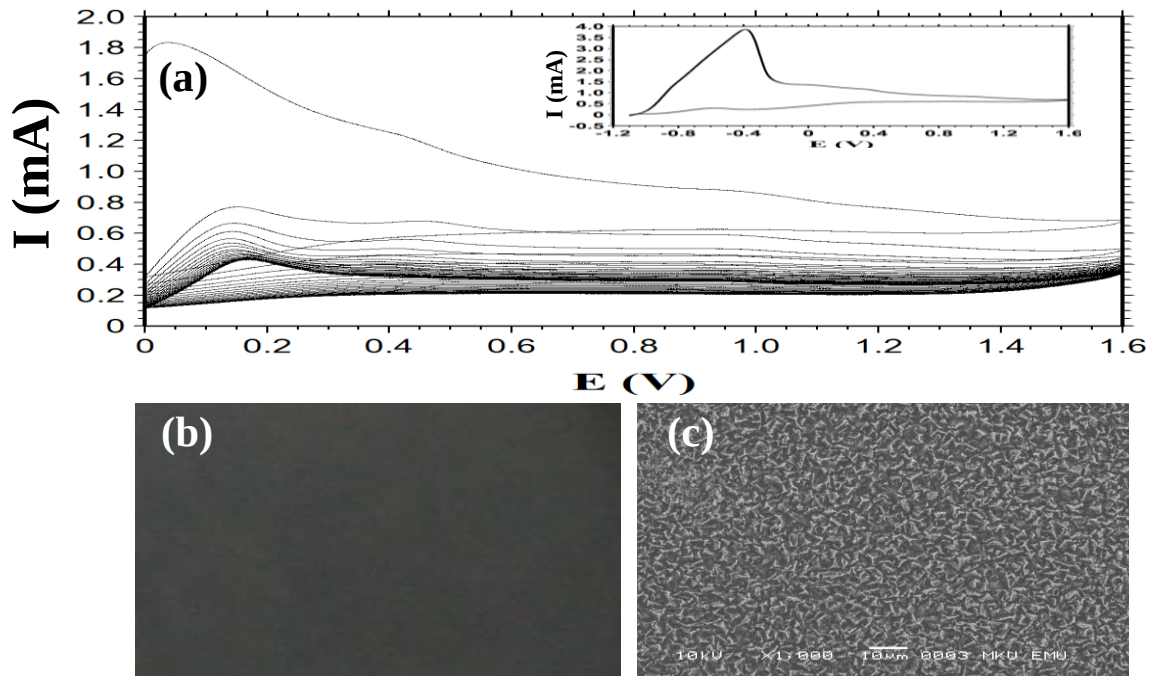
4.1.4.6. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP)

MS/ZnCo elektrot yüzeyine 0,20 M NaTart elektrolit çözeltisinde monomer derişim oranları anilin:N-metilpirol; 1:9, 5:5 ve 9:1 olmak üzere üç farklı derişimde, toplam monomer derişimi 0.15 M olacak şekilde 100 mV/s tarama hızında 50 döngü uygulanarak sentezlenen sırasıyla kopolimer filmlerin (PANI-co-PNMP-1, PANI-co-PNMP-2 ve PANI-co-PNMP-3) dönüşümlü voltamogram eğrileri Şekil 4.28, 4.29 ve 4.30'da verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında, ilk iki döngüdeki oksidasyon/pasivasyon davranışlarının akım değerleri benzerdir, ancak aynı derişimdeki okzalatl ortamlara göre daha düşüktür. Bu da tartaratlı ortamda elektrot yüzeylerinin daha az çözündüğünü göstermektedir. Katodik taramada -0.50 V civarında görülen repasivasyon piklerinin değerlerinin ise anilin:N-metilpirol oranı 1:9, 5:5 ve 9:1 sırasına göre yani anilin derişiminin artmasıyla azaldığı görülmüştür. Bu durum anilin derişiminin yüksek olduğu ortamda yüzeyin daha iyi kapandığını göstermektedir. Film gelişim eğrilerinin akım değerlerinin okzalatl ortamlara göre daha yüksek olduğu görülmüş olup, tartaratlı

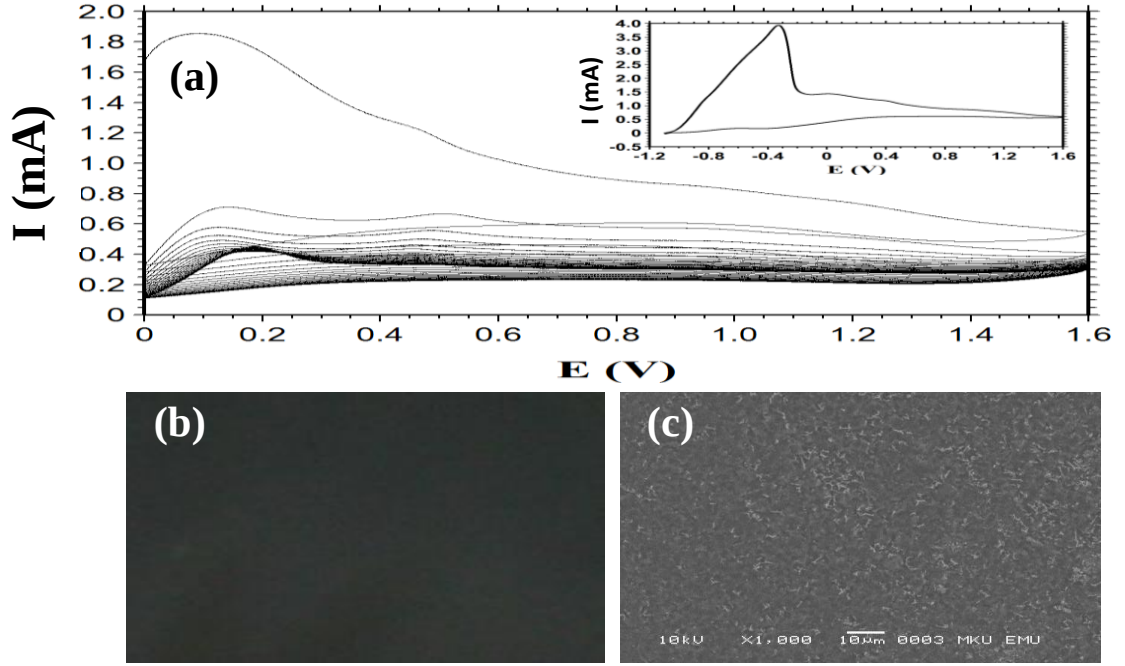
ortamda sentezlenen filmlerin daha iletken olduğuna işaret etmektedir. Sentezlenen filmlerin homojen yapıda oldukları elde edilen yüzey görüntülerinden anlaşılmaktadır.



Şekil 4.28. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 1:9 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-PNMP-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü



Şekil 4.29. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 5:5 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-PNMP-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

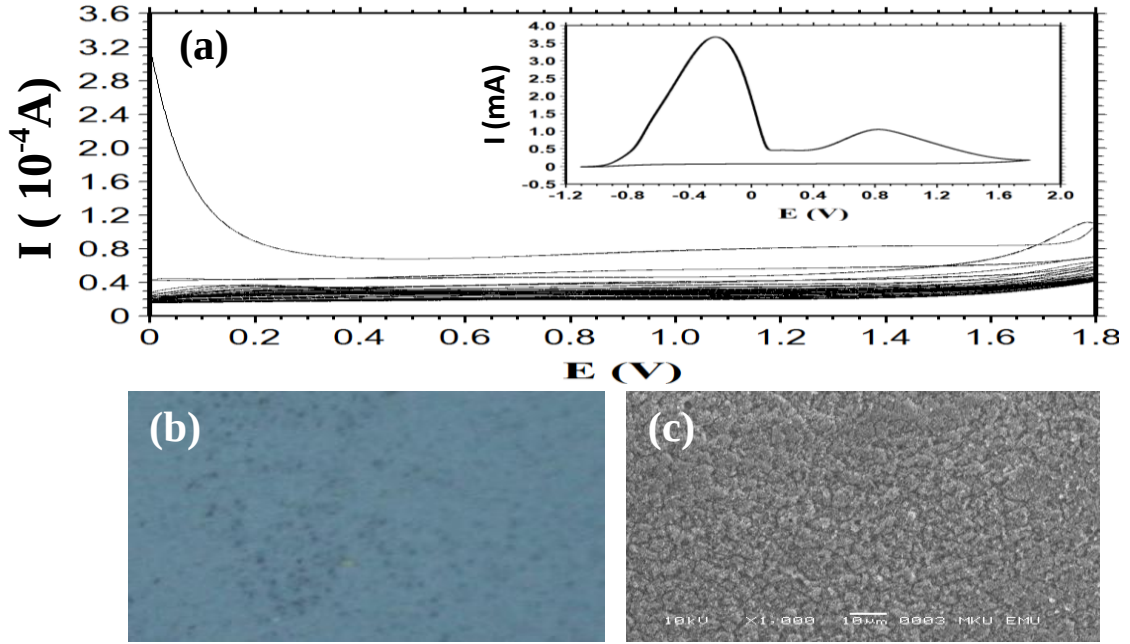


Şekil 4.30. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 9:1 anilin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-PNMP-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

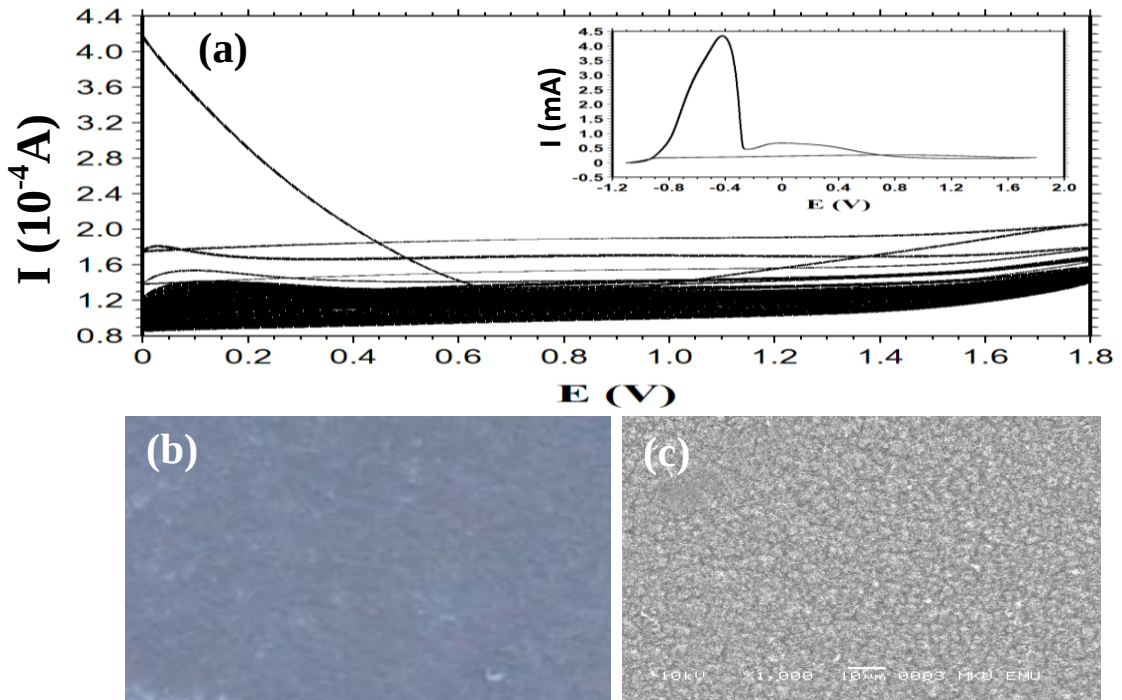
4.1.4.7. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(pirol-co-o-anisidin) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA)

MS/ZnCo elektrot yüzeyine 0.20 M NaOX elektrolit çözeltisinde monomer derişim oranları pirol:o-anisidin; 1:9, 5:5 ve 9:1 olmak üzere üç farklı derişimde, toplam monomer derişimi 0.075 M olacak şekilde 100 mV/s tarama hızında 50 döngü uygulanarak sırasıyla kopolimer filmler (PPy-co-POA-1, PPy-co-POA-2 ve PPy-co-POA-3) sentezlenmiştir. Bu kopolimerlerin Şekil 4.31, 4.32 ve 4.33’de verilen eğrilerinde tarama sayısının artmasına paralel olarak yüzeyin yalıtkanlığının artmasına işaret olan akım değerlerinde düşme gözlenmiştir. Film gelişim eğrilerindeki en düşük akım değerlerinin 1:9 oranlı olan PPy-co-POA-1 kopolimerinde olduğu görülmüştür. Bu durum PPy-co-POA-1 kopolimerinin kalınlığının PPy-co-POA-2 ve PPy-co-POA-3 kopolimerlerine göre daha düşük olduğuna işaret etmektedir. En yüksek akım değerleri ise PPy-co-POA-3 filminde görülmüş olup bu iki durum birlikte değerlendirildiğinde bu ortamlarda pirolün elektropolimerizasyon hızına katkısının o-anisidinden fazla olduğu

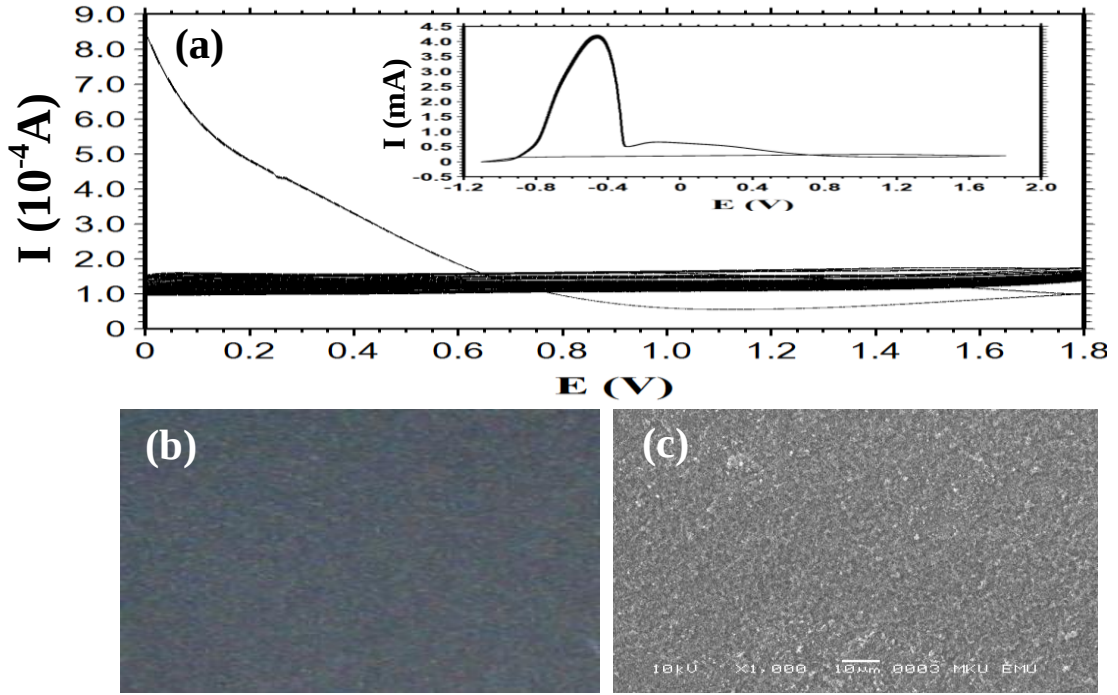
sonucunu ortaya çıkarmaktadır. Ayrıca sentez ortamındaki pirol derişimi arttıkça sentezlenen kopolimer filmlerin renginin koyuya kaydığı fotoğraflardan görölmüştür.



Şekil 4.31. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 1:9 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PPy-co-POA-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü



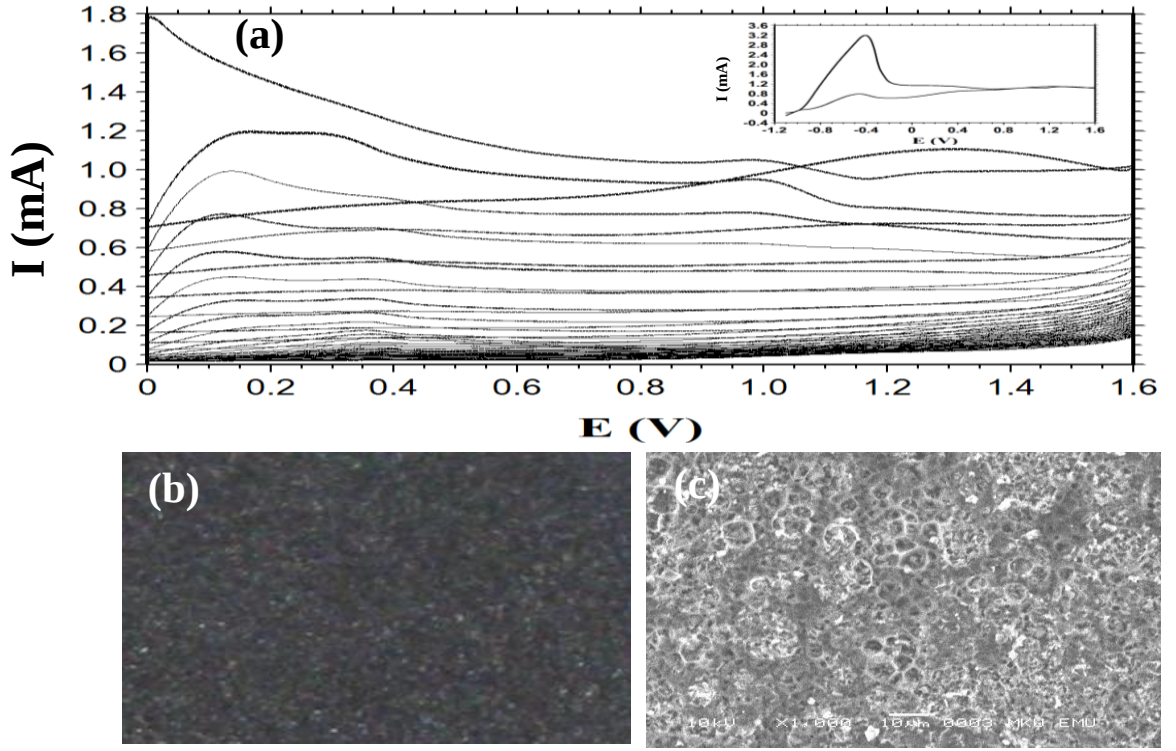
Şekil 4.32. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 5:5 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PPy-co-POA-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü



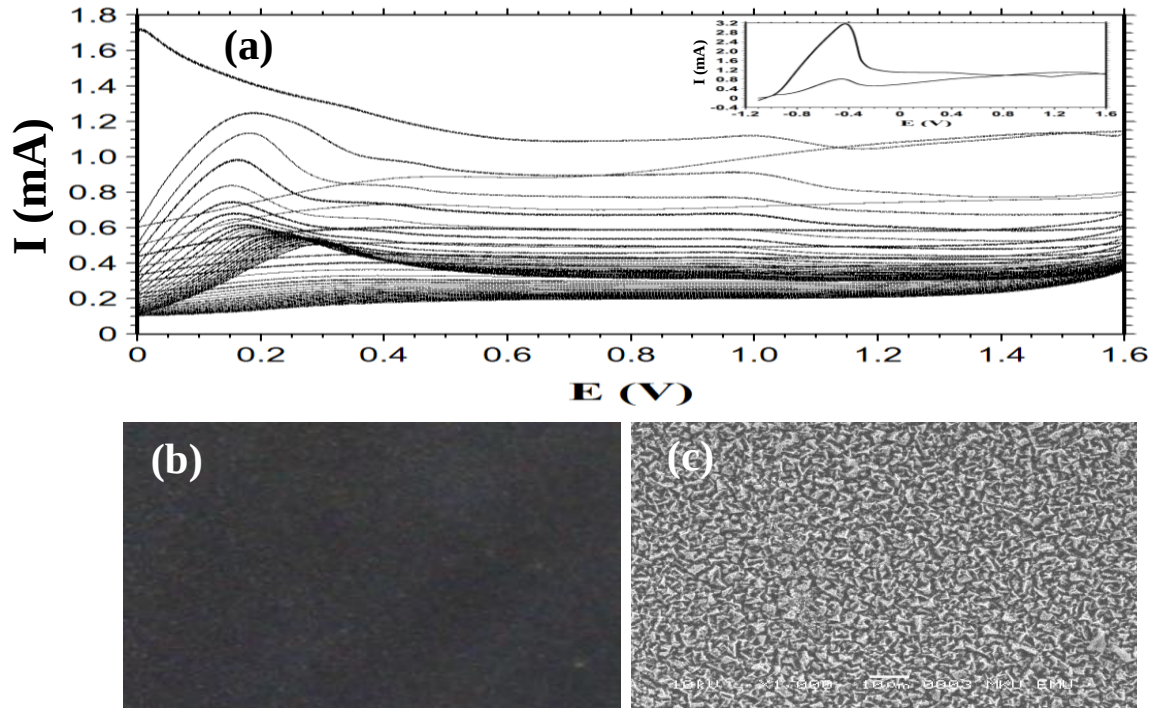
Şekil 4.33. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 9:1 pırol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PPy-co-POA-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.4.8. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(pırol-co-o-anisidin) Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA)

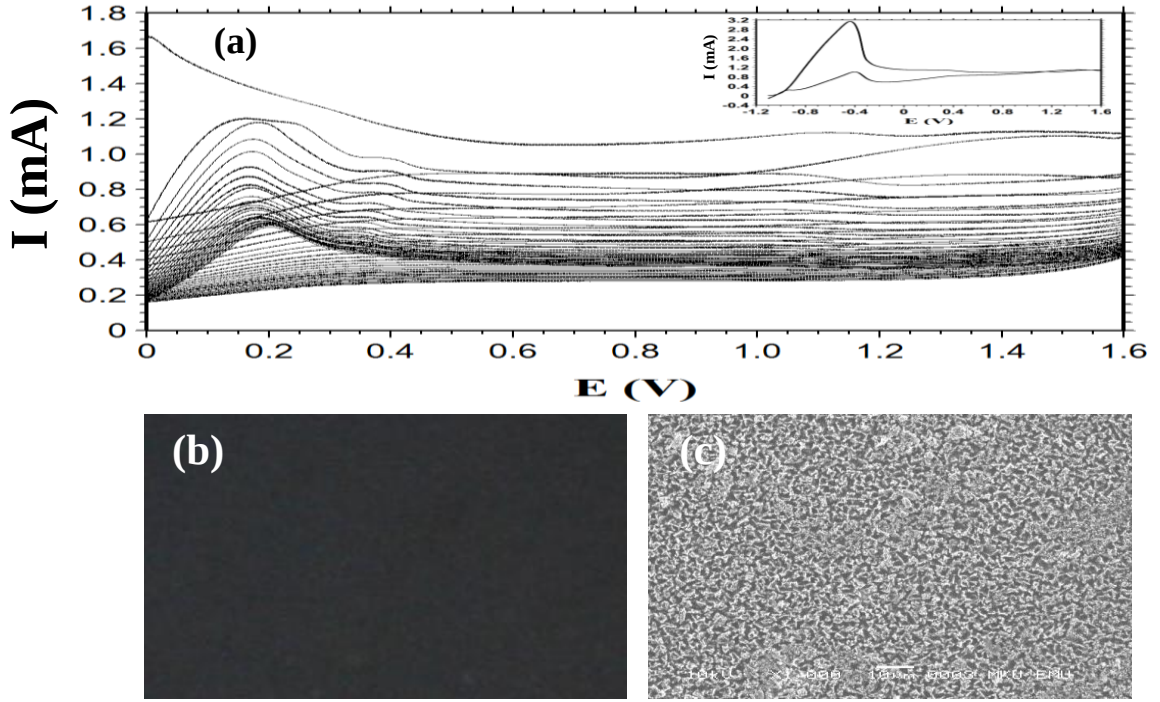
MS/ZnCo elektrot yüzeyine 0.20 M NaTart elektrolit çözeltisinde monomer derişim oranları pırol:o-anisidin; 1:9, 5:5 ve 9:1 olmak üzere üç farklı derişimde, toplam monomer derişimi 0.075 M olacak şekilde 100 mV/s tarama hızında 50 döngü uygulanarak sırasıyla kopolimer filmler (PPy-co-POA-1, PPy-co-POA-2 ve PPy-co-POA-3) sentezlenmiştir. Bu kopolimerlerin sentez grafikleri Şekil 4.34, 4.35 ve 4.36’da verilmiştir. Bu grafiklere bakıldığında, aynı derişimlerdeki okzalatlı ortamlara göre kaplamaların kalınlığına işaret eden daha yüksek akım değerlerinde olduğu görülmüştür. Artan döngü sayısı ile oksidasyon/pasivasyon akım değerlerinde yüzeyin zamanla daha iyi kapanmasına işaret olarak azalma gözlenmiştir. SEM görüntülerinden PPy-co-POA-1 kopolimerinin gözenekli bir yapıya sahip olduğu görülmektedir.



Şekil 4.34. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 1:9 pırol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PPy-co-POA-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü



Şekil 4.35. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 5:5 pırol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PPy-co-POA-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

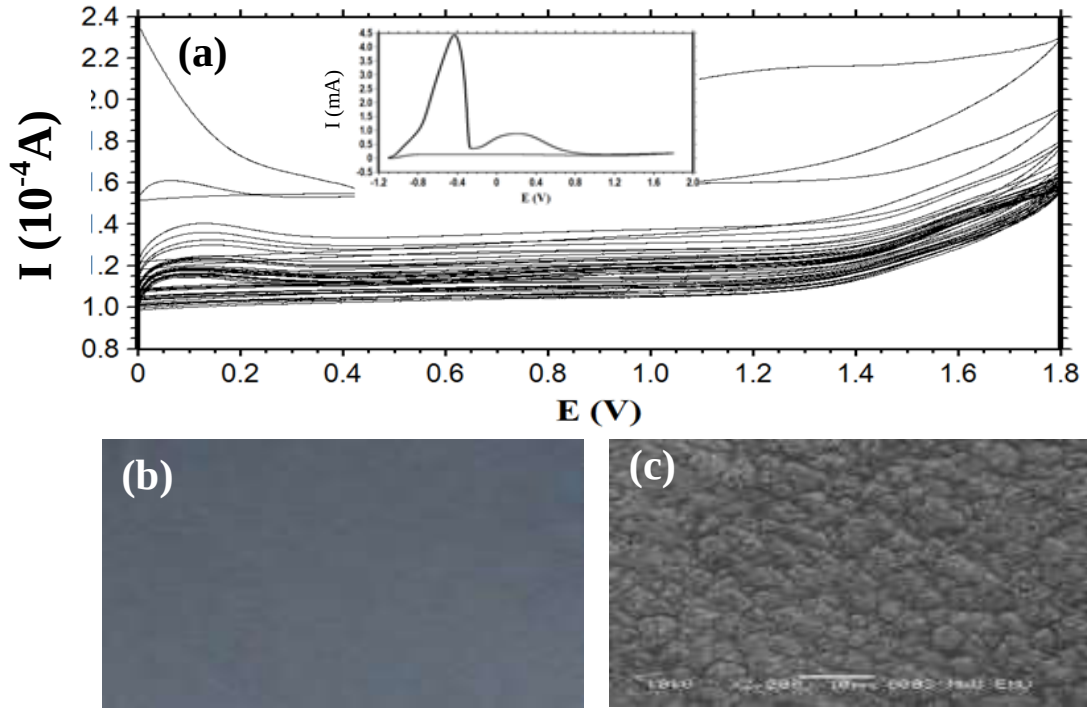


Şekil 4.36. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 9:1 pirol:o-anisidin çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PPy-co-POA-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

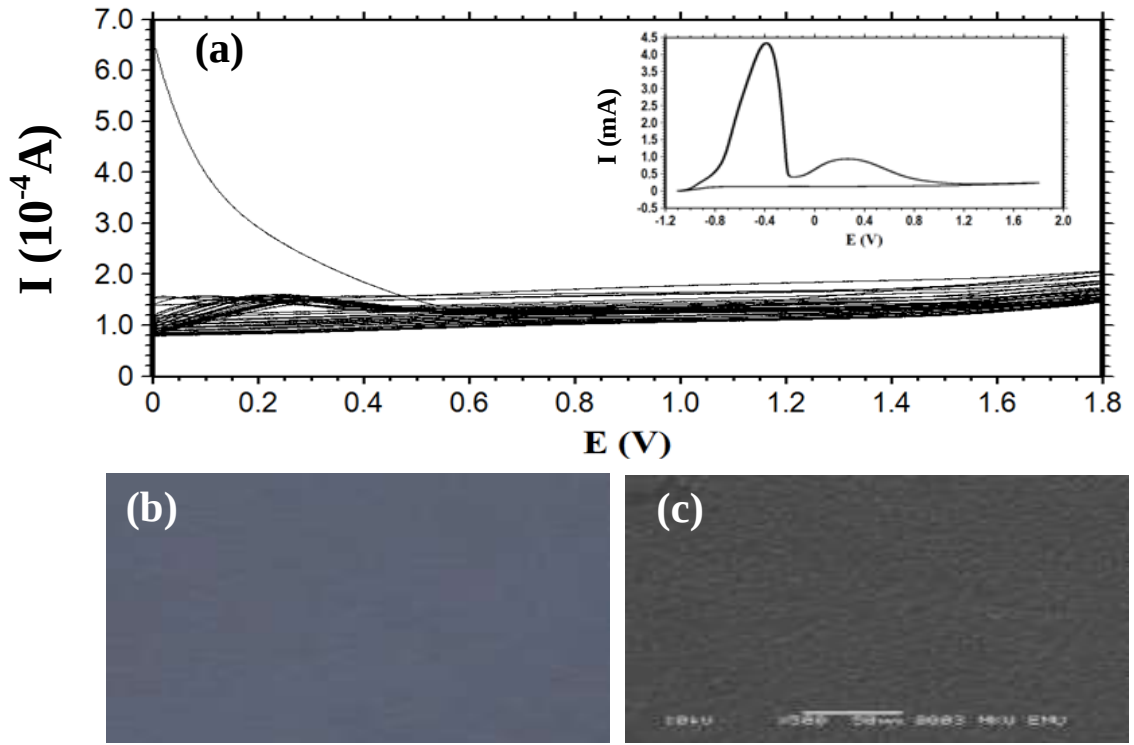
4.1.4.9. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(o-anisidin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP)

0.20 M NaOX çözeltisi ve 0.075 M o-anisidin + N-metilpirol monomer karışımı içerisinde çinko-kobalt kaplanmış karbon çelik (MS/ZnCo) elektrot yüzeyine önce -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra 0.00 ile 1.80 V potansiyel aralığında film gelişimi için 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü alınarak POA-co-PNMP kopolimer filmler sentezlenmiştir. Elektrolit çözeltisinde monomer derişim oranları o-anisidin:N-metilpirol; 1:9, 5:5 ve 9:1 olmak üzere üç farklı derişimde sentezlenen sırasıyla kopolimer filmlerin (POA-co-PNMP-1, POA-co-PNMP-2 ve POA-co-PNMP-3) sentez eğrileri Şekil 4.37, 4.38 ve 4.39’da verilmiştir. Bu eğrilerdeki -1.10 ile 1.80 V arasındaki birinci anodik tarama esnasında oksidasyon/pasivasyon pikleri yüksek akım artışı olarak gözlenmiştir. Bu akım artışları esnasında hem yüzeydeki çinko ve kobalt hem de bu alaşım kaplamaların gözeneklerinin tabanındaki demir çözünmüş ve bu iyonlar elektrolit çözeltideki okzalat iyonları ile birleşerek elektrot yüzeyini

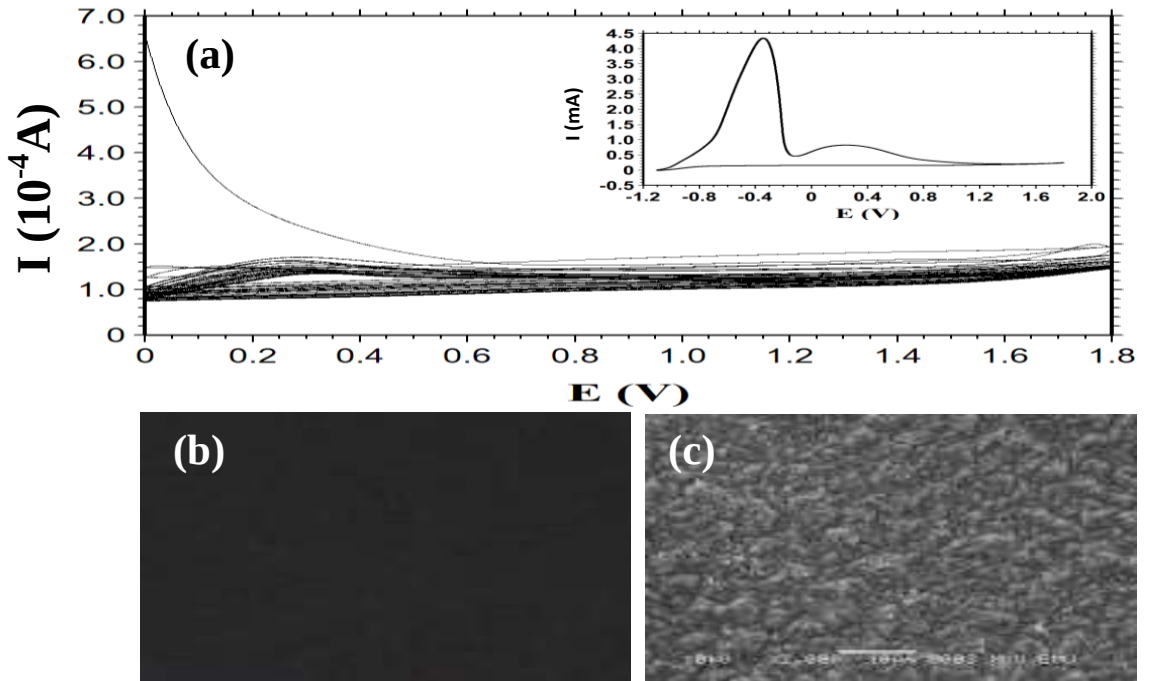
pasifleştirmiştir. Bu piklerin akım değerlerinin 1:9 oranlı ortam için en düşük, 5:5 ve 9:1 oranlı ortamlar için ise benzer olduğu gözlenmiştir. Ayrıca pik potansiyelinin 1:9, 5:5 ve 9:1 sırasında daha anodik tarafa kaydığı tespit edilmiştir. Film gelişim eğrilerinde de akım değerleri benzer olmasına rağmen bu durum gözlenmiştir. Film gelişim eğrilerinde üst potansiyellerdeki akım artışları monomer oksidasyonunu göstermektedir. Tarama sayısının artmasıyla monomer oksidasyon akım değerlerinin azaldığı gözlenmiş olup, bu durum her taramada elektrot yüzeyinin yalıtkanlığının biraz daha arttığını göstermektedir. Fotoğraflardan POA-co-PNMP-1 ve POA-co-PNMP-2'in gri tonlarda POA-co-PNMP-3'ün ise siyah renkte olduğu görülmüştür. Ayrıca SEM görüntülerinden POA-co-PNMP-1 ve POA-co-PNMP-3'ün benzer yapıya sahip olduğu, POA-co-PNMP-2'nin ise daha küçük yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.37. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 1:9 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen POA-co-PNMP-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü



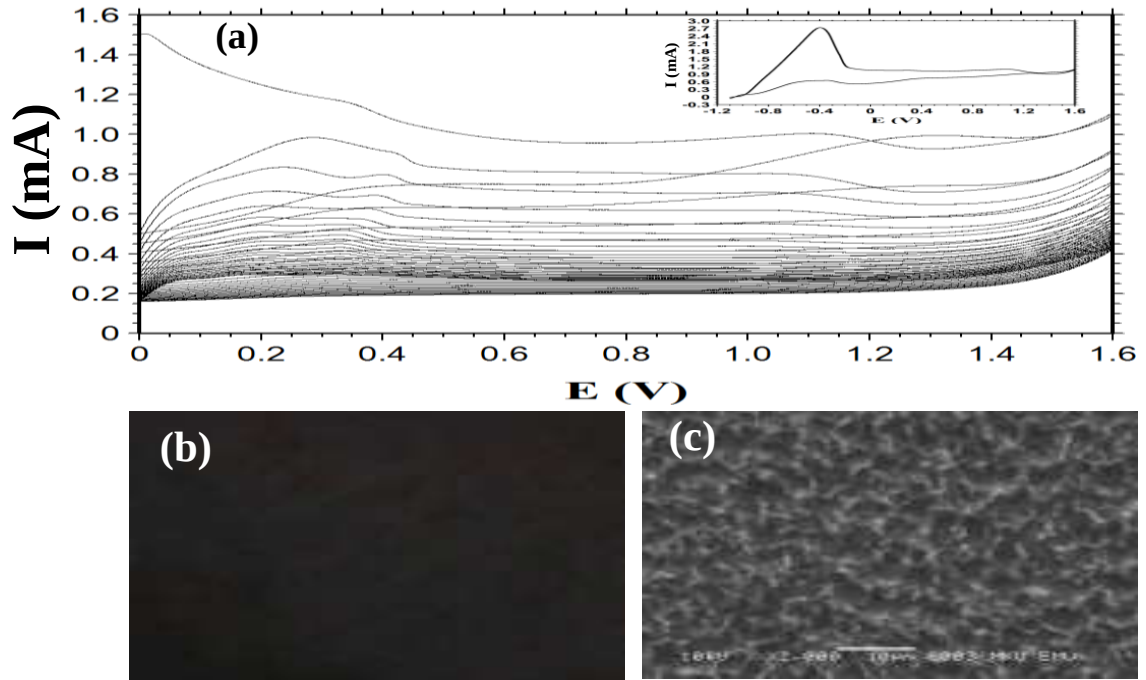
Şekil 4.38. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 5:5 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen POA-co-PNMP-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü



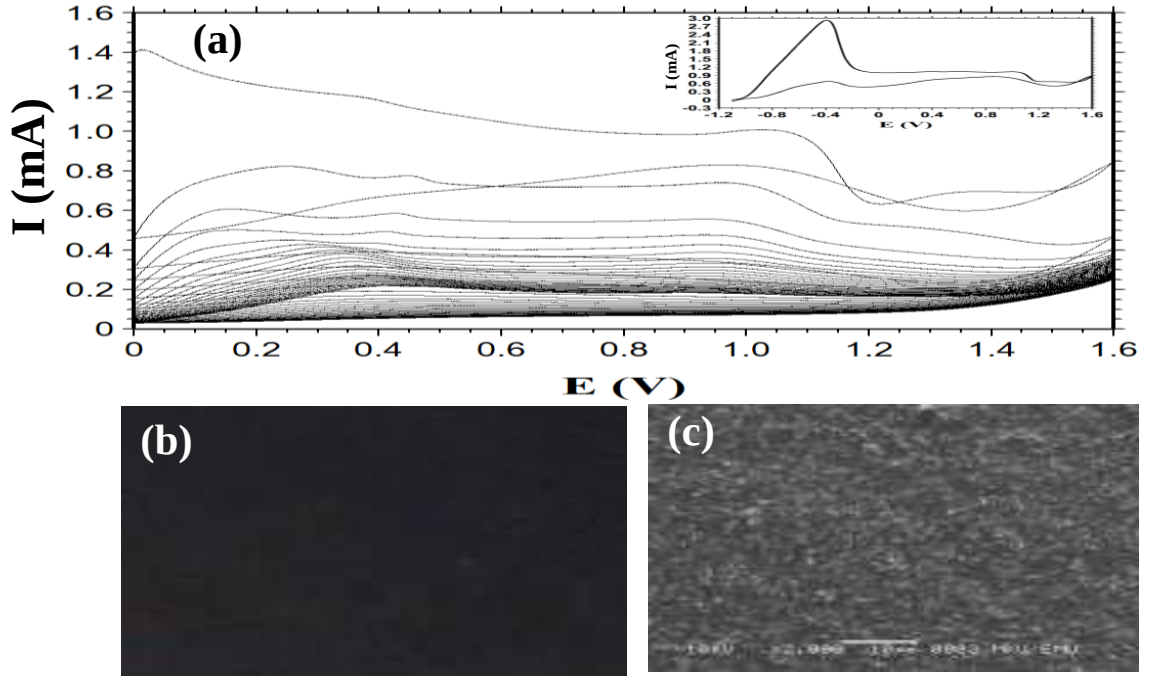
Şekil 4.39. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 9:1 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen POA-co-PNMP-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.4.10. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(o-anisidin-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP)

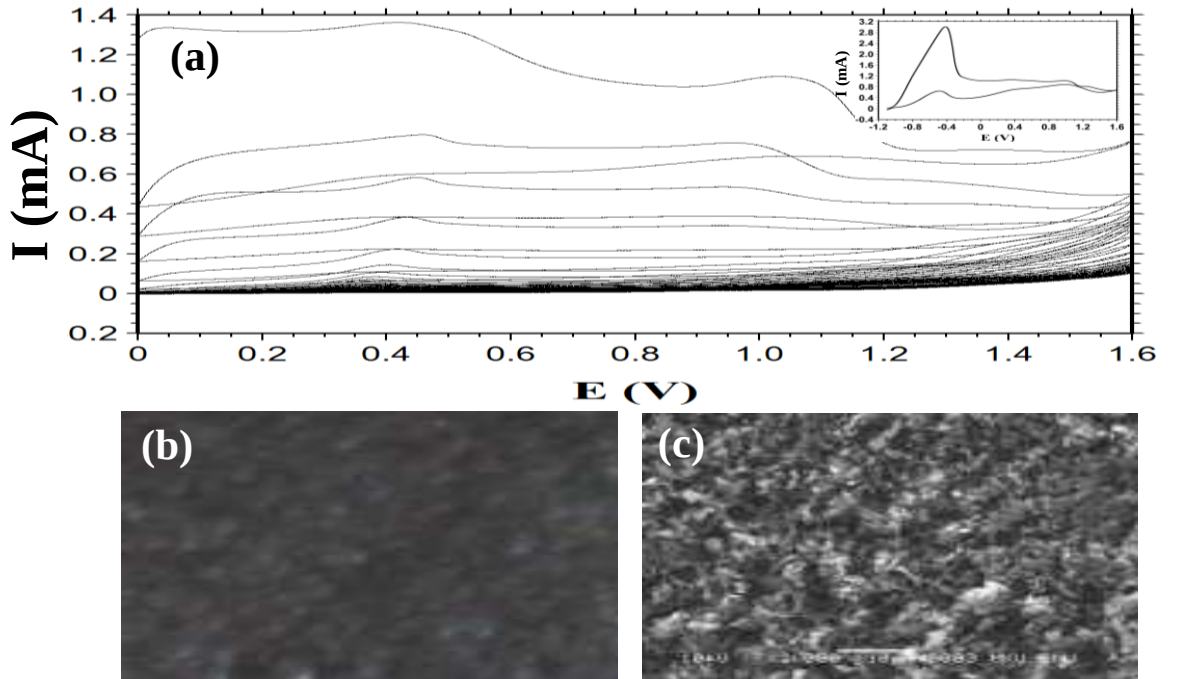
0.20 M NaTart çözeltisi ve 0.075 M o-anisidin + N-metilpirol monomer karışımı MS/ZnCo elektrot yüzeyine 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü alınarak POA-co-PNMP kopolimer filmler sentezlenmiştir. Elektrolit çözeltisinde monomer derişim oranları o-anisidin:N-metilpirol; 1:9, 5:5 ve 9:1 olmak üzere üç farklı derişimde sentezlenen sırasıyla kopolimer filmlerin (POA-co-PNMP-1, POA-co-PNMP-2 ve POA-co-PNMP-3) sentez eğrileri Şekil 4.40, 4.41 ve 4.42’de verilmiştir. Bu eğrilerdeki birinci dönüşümlü voltamogram eğrilerinde görülen oksidasyon/pasivasyon pikinin akım değerlerinin 9:1, 5:5 ve 1:9 sırasına göre bir azalma gözlenmiştir. Bu durum, bu ortamlarda o-anisidinin inhibitör özelliğinin N-metilpirole göre daha fazla olduğunu göstermektedir. Film gelişim eğrilerinde monomer oksidasyonlarında gözlenen akım değerlerinde ise 9:1 5:5 ve 1:9 sırasında bir artma gözlenmiş olup bu durumun da, bu ortamlarda N-metilpirolün elektropolimerzasyon hızına katkısının o-anisidinden daha fazla olması ile ilişkili olduğu düşünülmektedir.



Şekil 4.40. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 1:9 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen POA-co-PNMP-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü



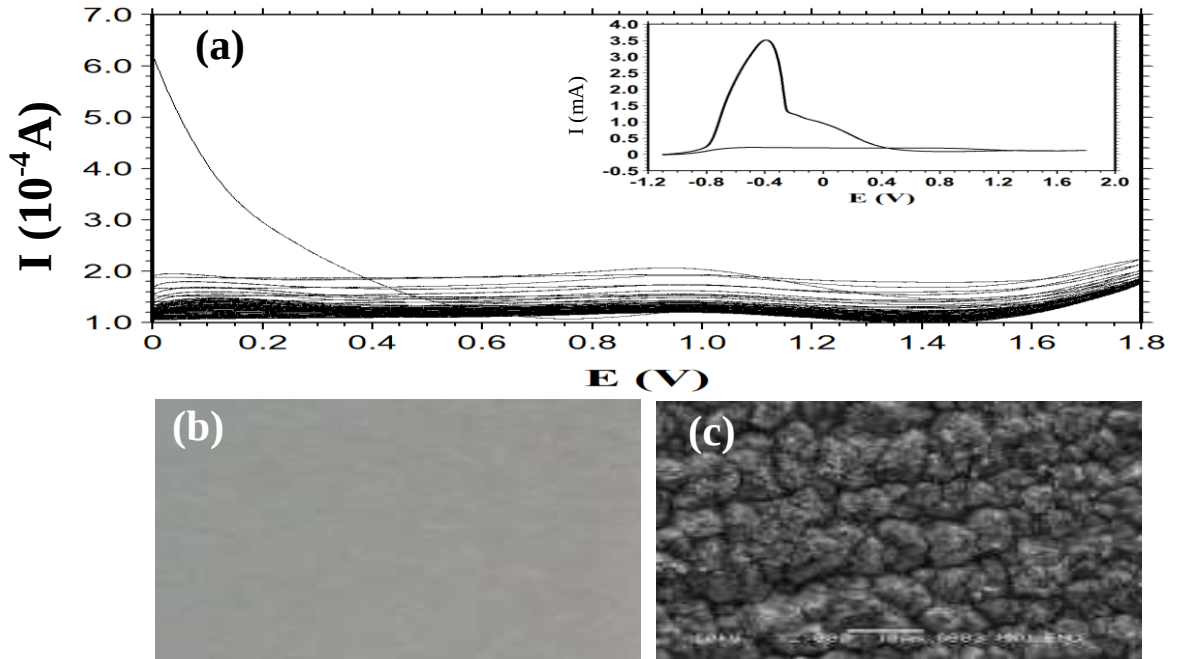
Şekil 4.41. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 5:5 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen POA-co-PNMP-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü



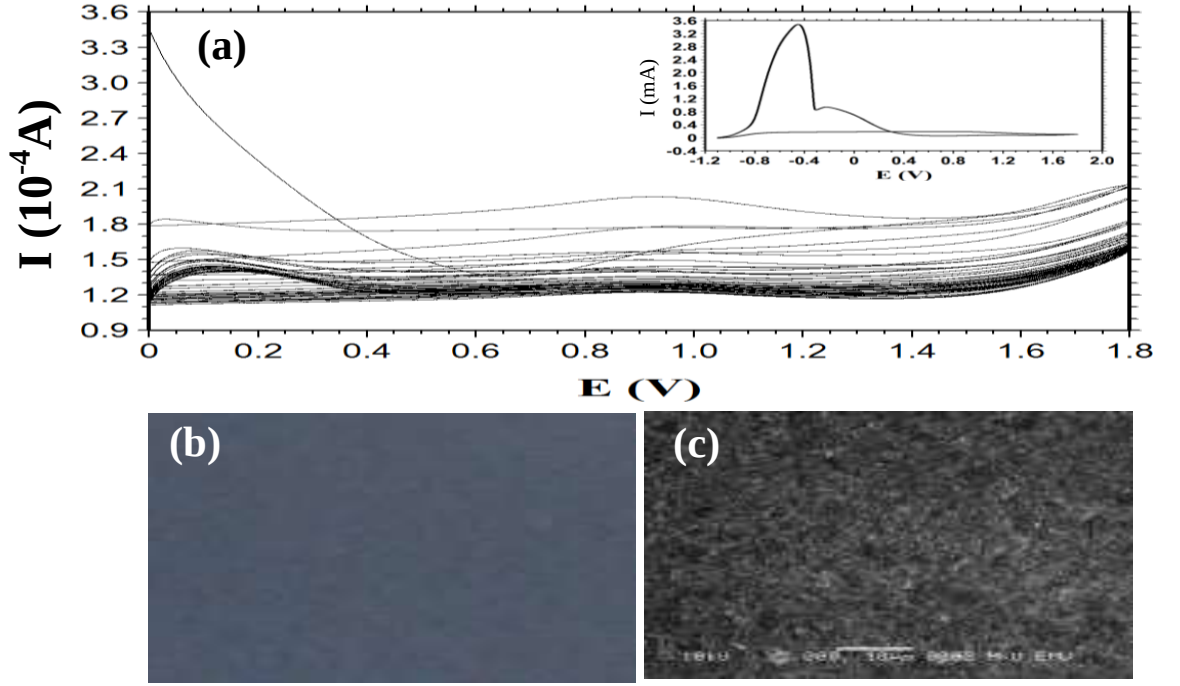
Şekil 4.42. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 9:1 o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen POA-co-PNMP-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.4.11. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(piröl-co-N-metilpiröl) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP)

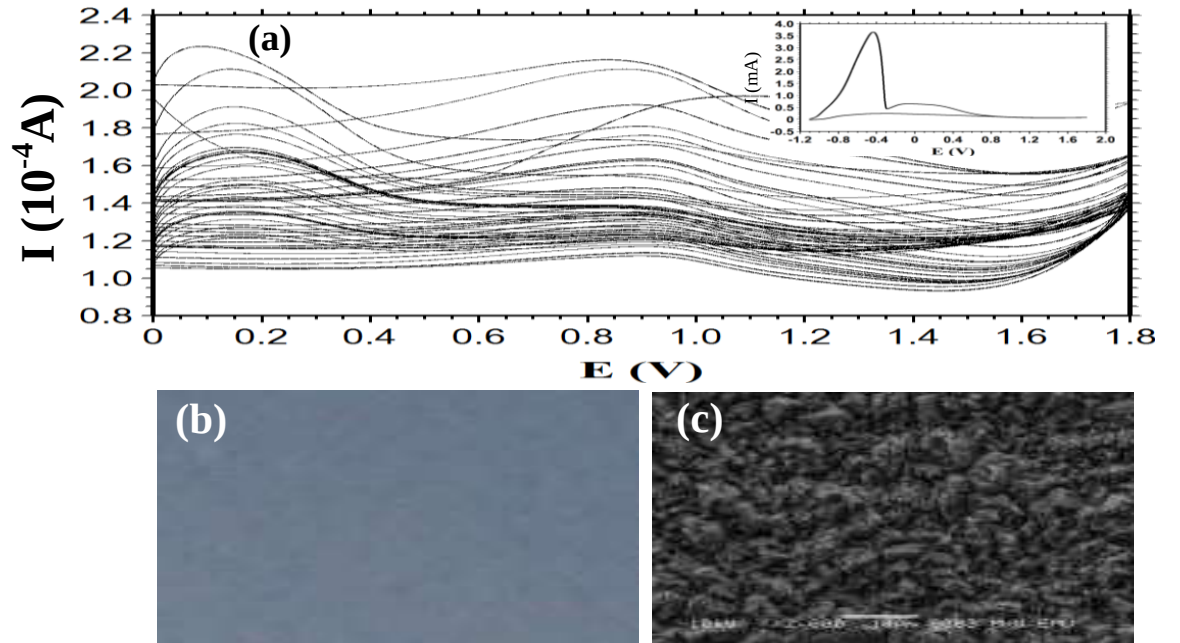
0.20 M NaOX çözeltisi ve 0.15 M piröl + N-metilpiröl monomer karışımı MS/ZnCo elektrot yüzeyine önce -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra 0.00 ile 1.80 V potansiyel aralığında film gelişimi için 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü alınarak PPy-co-PNMP kopolimer filmler sentezlenmiştir. Elektrolit çözeltisinde monomer derişim oranları piröl:N-metilpiröl; 1:9, 5:5 ve 9:1 olmak üzere üç farklı derişimde sentezlenen sırasıyla kopolimer filmlerin (PPy-co-PNMP-1, PPy-co-PNMP-2 ve PPy-co-PNMP-3) sentez eğrileri Şekil 4.43, 4.44 ve 4.45’de verilmiştir. Oksidasyon/pasivasyon davranışının gözlemlendiği ilk iki döngüden sonraki film gelişim eğrilerinde yüksek potansiyellerdeki monomer oksidasyonuna karşılık gelen akım artışlarında 1:9, 5:5 ve 9:1 sırasına göre bir azalma mevcuttur. Bu durum, bu ortamlarda N-metilpirölün elektropolimerizasyon hızına etkisinin pirole göre biraz daha fazla olduğunu göstermektedir. 1:9 ortamında sentezlenen PPy-co-PNMP-1 kopolimer filmin PPy-co-PNMP-2, ve PPy-co-PNMP-3’e göre daha açık renkli olduğu görölmüş, ayrıca SEM görüntüsünün daha büyük taneli bir yapıya sahip olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.43. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 1:9 piröl:N-metilpiröl çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PPy-co-PNMP-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü



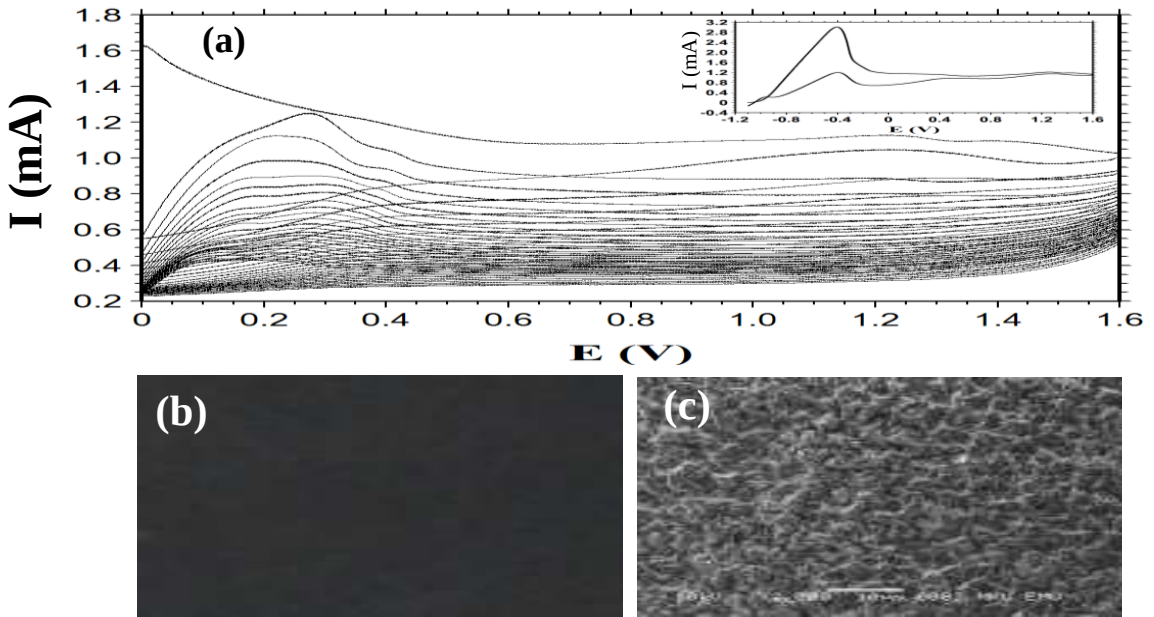
Şekil 4.44. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 5:5 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PPy-co-PNMP-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü



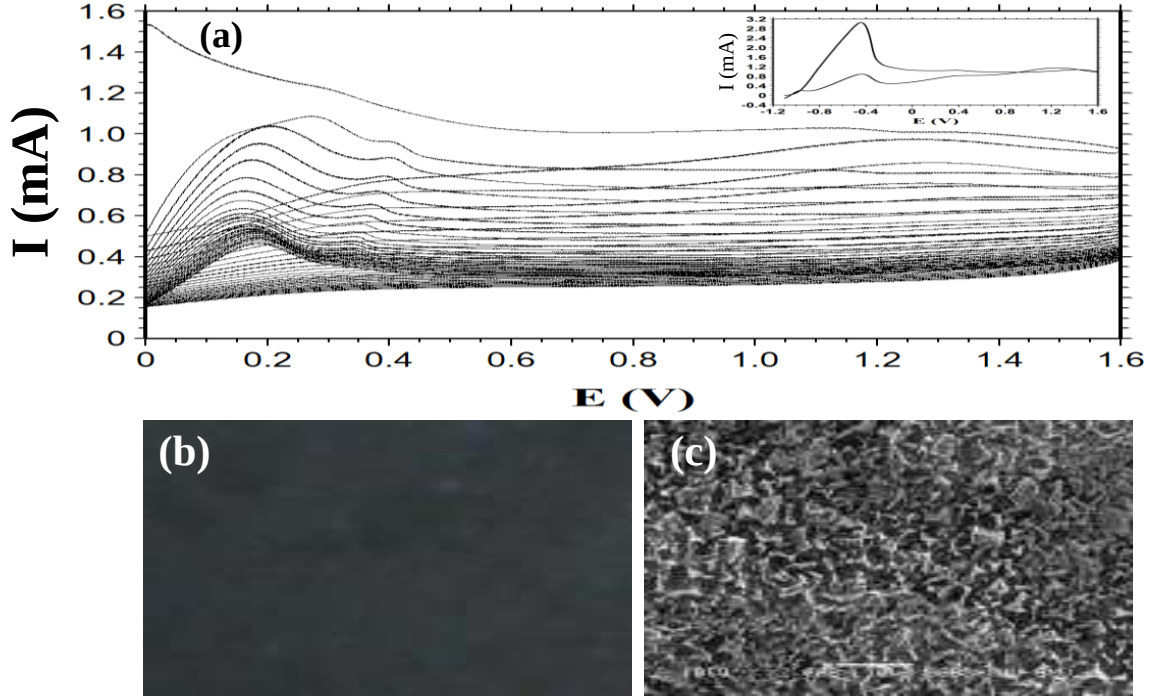
Şekil 4.45. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 9:1 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PPy-co-PNMP-3 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.4.12. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP)

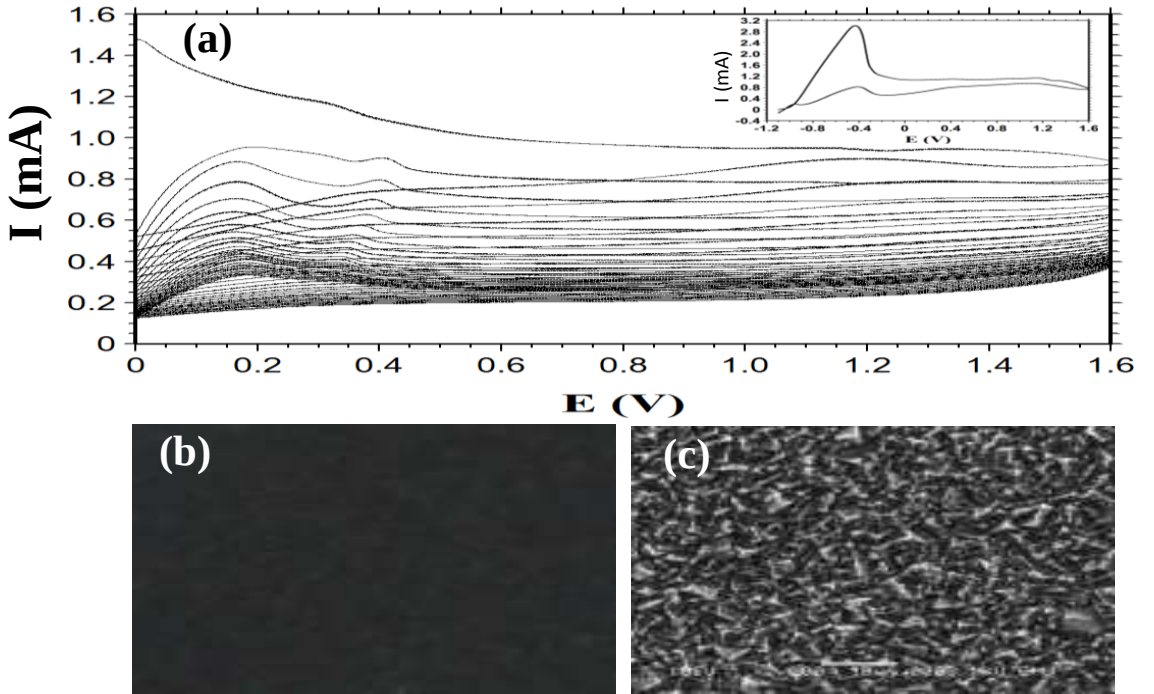
0.20 M NaTart çözeltisi ve 0.15 M pirol + N-metilpirol monomer karışımı MS/ZnCo elektrot yüzeyine 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü alınarak PPy-co-PNMP kopolimer filmler sentezlenmiştir. Elektrolit çözeltisinde monomer derişim oranları pirol:N-metilpirol; 1:9, 5:5 ve 9:1 olmak üzere üç farklı derişimde sentezlenen sırasıyla kopolimer filmlerin (PPy-co-PNMP-1, PPy-co-PNMP-2 ve PPy-co-PNMP-3) sentez eğrileri Şekil 4.46, 4.47 ve 4.48’de verilmiştir. İlk iki döngüde okzalatl ortamlara göre daha düşük akımlarda görülen oksidasyon/pasivasyon pikinden sonra, katodik taramada görülen repasivasyon pikinde 1:9, 5:5 ve 9:1 ortamlarında sırayla azalma söz konusudur. Bu durum elektrot yüzeyinin iyon difüzyonuna karşı 9:1 ortamında 5:1 ortamından, 5:5 ortamında ise 1:9 ortamından daha iyi olduğunu göstermektedir. Film gelişim eğrilerinde akım değerlerinin birbirine yakın olduğu, okzalatl ortamlara göre ise filmlerin daha kalın oldukları yüksek akım değerlerinden tespit edilmiştir. Ayrıca artan tarama sayısı ile ters orantılı olarak yüzeyin yalıtkanlığının artması ise monomer oksidasyon ve oksidasyon/pasivasyon akım değerlerindeki azalmadan anlaşılmıştır. Fotoğraflardan sentezlenen kopolimerlerin benzer renklerde ancak ton farklarının olduğu ve homojen bir yapı sergiledikleri görülmüştür.



Şekil 4.46. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 1:9 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PPy-co-PNMP-1 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü



Şekil 4.47. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 5:5 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PPy-co-PNMP-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü



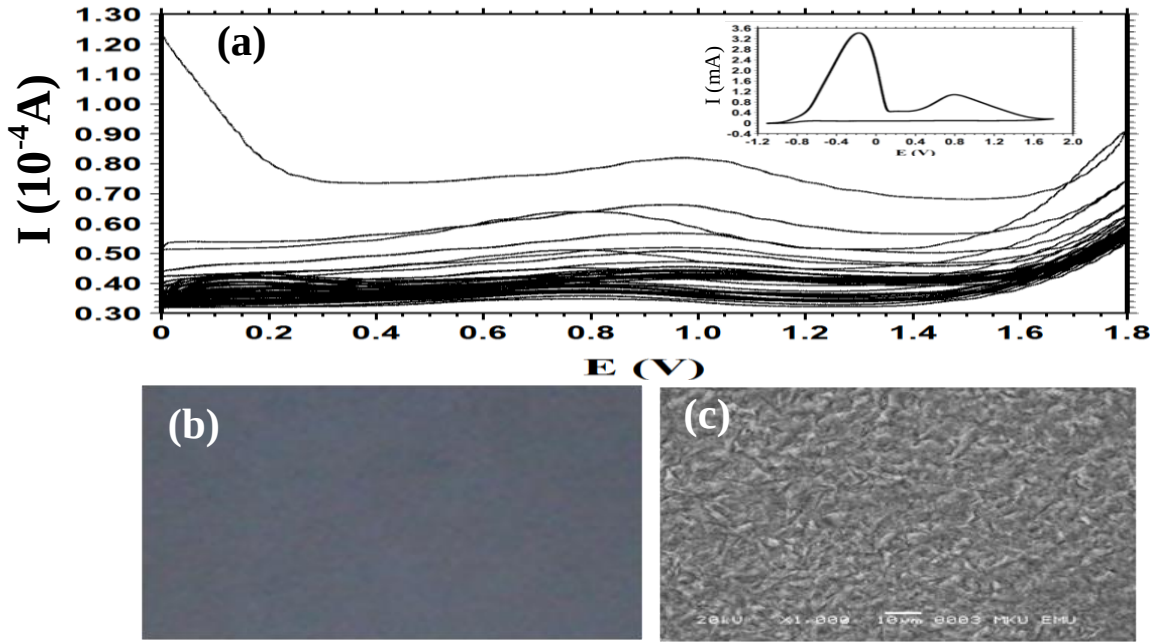
Şekil 4.48. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 9:1 pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PPy-co-PNMP-2 filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.5. Terpolimer Film Sentezi

Sodyum okzalot ve sodyum tartarat ortamlarında dönüşümlü voltametri tekniği ile MS/ZnCo elektrot yüzeyine poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol), poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol), poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) ve poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) terpolimer filmler sentezlenmiştir.

4.1.5.1. Sodyum Okzalot Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy)

0.20 M NaOX çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0.075 M olan anilin + o-anisidin + pirol monomer karışımı MS/ZnCo elektrot yüzeyine önce -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra film gelişimi için 0.00 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü alınarak poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) (PANI-co-POA-co-PPy) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.49’da verilmiştir. Şekil 4.49’daki birinci dönüşümlü voltamogram eğrisinde oksidasyon/pasivasyon pikinin akım değerlerinin aynı derişimdeki PANI-co-POA ve POA-co-PPy kopolimerlerine göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum 3 farklı monomerin bulunduğu ortamdaki inhibisyonun daha iyi olduğuna işaret etmektedir. Film gelişim eğrilerinde artan döngü sayısı ile akım değerlerinin gittikçe düştüğü gözlenmiştir. Ayrıca PANI-co-POA ve POA-co-PPy kopolimerleriyle karşılaştırıldığında monomer oksidasyon akım şiddetinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu da anilin+o-anisidin+pirol monomerlerinin bulunduğu ortamda yapılan elektrosentezin daha yavaş ve oluşan terpolimerin kopolimerlerden daha ince olduğu sonucunu ortaya koymaktadır.

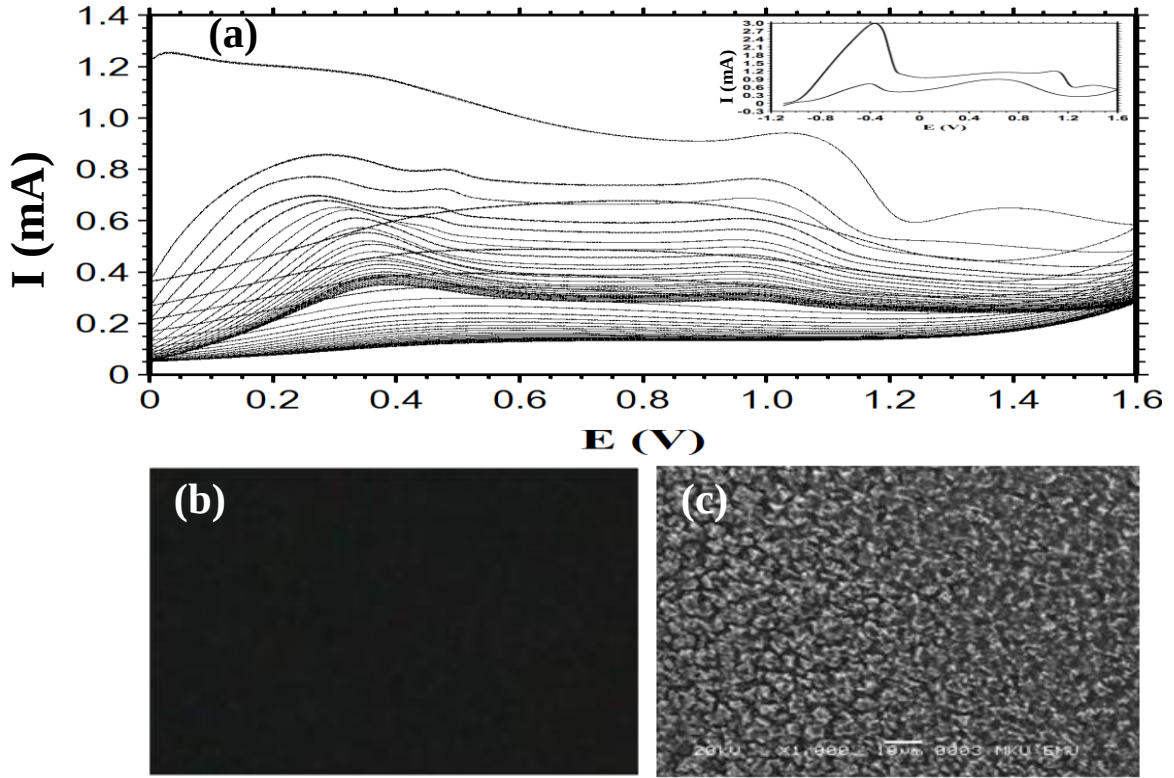


Şekil 4.49. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 1:1:1 anilin:o-anisidin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PPy filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.5.2. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy)

0.20 M NaTart çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0.075 M olan anilin + o-anisidin + pirol monomer karışımı MS/ZnCo elektrot yüzeyine önce -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra film gelişimi için 0.00 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü alınarak poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol) (PANI-co-POA-co-PPy) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen eğriler Şekil 4.50’de verilmiştir. İlk iki döngüde görülen oksidasyon/pasivasyon davranışının okzalot ortamına göre daha düşük olduğu film gelişim eğrilerindeki monomer oksidasyon akım değerlerinin ise daha yüksek olduğu görülmüştür. Okzalotlu ortamda olduğu gibi PANI-co-POA-co-PPy terpolimer filmin oksidasyon/pasivasyon pikinin, PANI-co-POA ve POA-co-PPy sentezinde elde edilenlere göre daha düşük akım değerlerinde olduğu, film gelişim eğrilerinde ise monomer oksidasyon akım değerlerinin daha düşük olduğu ancak okzalotlu ortamdaki kadar bariz bir düşüklük olmadığı tespit edilmiştir. Bütün bunlar göz önünde bulundurulduğunda tartaratlı ortamda sentezlenen PANI-co-POA-co-PPy terpolimerinin

okzalatlı ortamdakinden daha kalın, PANI-co-POA ve POA-co-PPy kopolimerlerine göre ise daha ince olduğu söylenebilir.



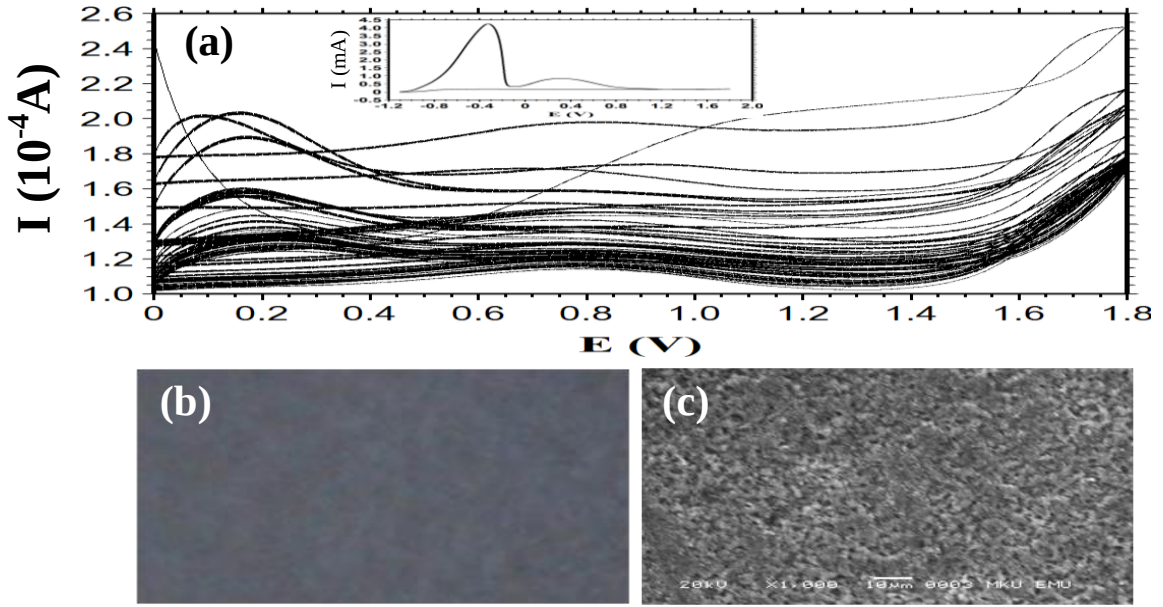
Şekil 4.50. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 1:1:1 anilin:o-anisidin:pirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PPy filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.5.3. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol)

Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP)

0.20 M NaOX çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0.075 M olan anilin + o-anisidin + N-metilpirol monomer karışımı MS/ZnCo elektrot yüzeyine önce -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra film gelişimi için 0.00 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü alınarak poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) (PANI-co-POA-co-PNMP) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.51’de verilmiştir. Birinci dönüşümlü voltamogramlardaki oksidasyon/pasivasyon davranışının PANI-co-POA-co-PPy sentezinde elde edilene göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Derişimlerin de aynı olduğu göz önünde bulundurulursa bu durum pirolün metal

yüzeyindeki inhibitör özelliğinin N-metilpirole göre daha etkin olması ile açıklanabilir. Ayrıca pik potansiyelinin PANI-co-POA-co-PNMP için daha anodik tarafa kaydığı görülmüştür. PANI-co-POA-co-PNMP terpolimerinin film gelişim eğrilerinde monomer oksidasyon akım değerlerinin de PANI-co-POA-co-PPy terpolimerine göre daha yüksek olduğu görülmüş olup bu durumun da N-metilpirolün elektropolimerizasyona katkısının pirolden daha fazla olmasıyla ilişkili olduğu düşünülmektedir.



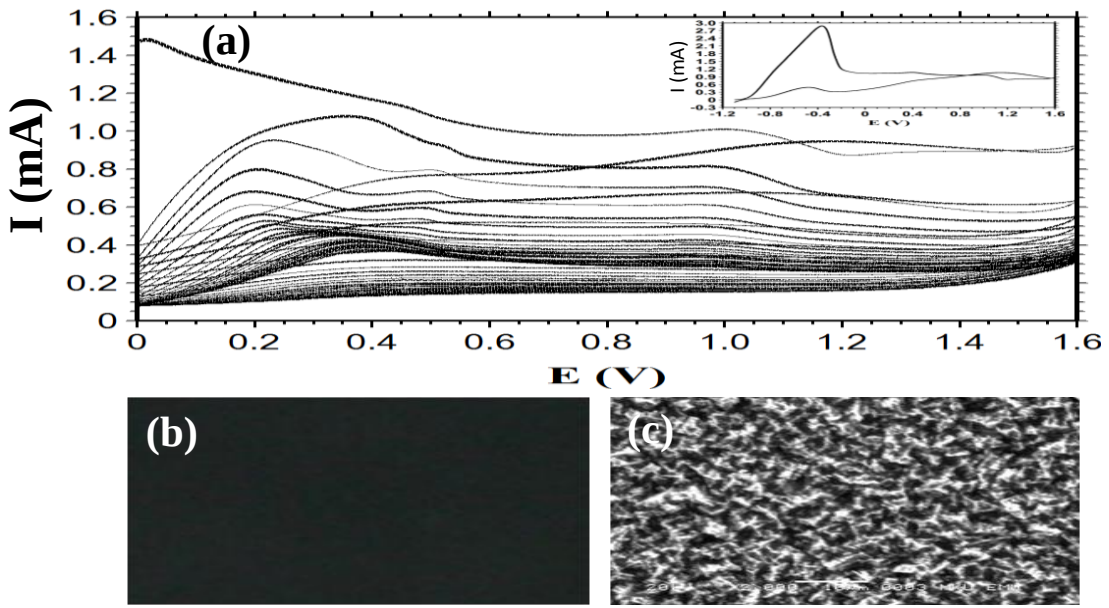
Şekil 4.51. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 1:1:1 anilin:o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PNMP filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.5.4. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol)

Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP)

0.20 M NaTart çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0.075 M olan anilin + o-anisidin + N-metilpirol monomer karışımı MS/ZnCo elektrot yüzeyine önce -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra film gelişimi için 0.00 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü alınarak sentezlenen poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol) (PANI-co-POA-co-PNMP) terpolimerinin eğrileri Şekil 4.52’de verilmiştir. İlk iki döngüdeki oksidasyon/pasivasyon pikinin akım değerlerinin okzalatlı ortama göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum daha önce de bahsedildiği gibi tartaratlı ortamdaki

elektrot yüzeyinin daha az çözünmesinin söz konusu olduğunu göstermektedir. Ayrıca aynı derişimdeki PANI-co-POA kopolimerine göre de oksidasyon/pasivasyon pik akım değerlerinin daha düşük olduğu tespit edilmiştir. Film gelişim eğrilerinde monomer oksidasyon akım değerlerinin okzalatl ortama göre daha yüksek, PANI-co-POA kopolimerine göre ise daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum tartaratlı ortamda sentezlenen terpolimer filmin okzalatl ortama göre daha kalın olduğunu, tartaratlı ortamda sentezlenen PANI-co-POA kopolimerine göre ise daha ince bir yapıda olduğunu göstermektedir.

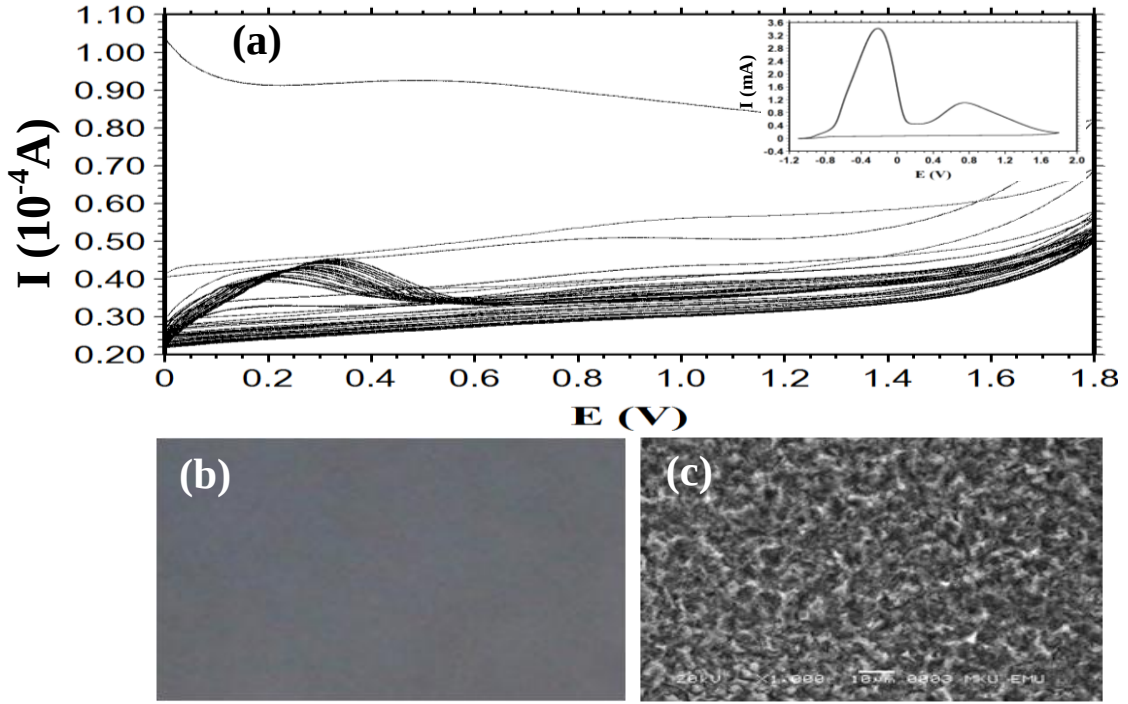


Şekil 4.52. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 1:1:1 anilin:o-anisidin:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-POA-co-PNMP filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve c) SEM görüntüsü

4.1.5.5. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP)

0.20 M NaOX çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0.15 M olan anilin + pirol + N-metilpirol monomer karışımı MS/ZnCo elektrot yüzeyine önce -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra film gelişimi için 0.00 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü alınarak poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) (PANI-co-PPy-co-PNMP) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.53’de verilmiştir. Şekil

4.53'deki birinci dönüşümlü voltamogram eğrilerinde oksidasyon/pasivasyon pikinin aynı derişimdeki PANI-co-PNMP kopolimerine göre daha düşük, PPy-co-PNMP kopolimerine göre ise benzer olduğu görölmüştür. Film gelişim eğrilerinin ise aynı derişimdeki her iki kopolimerden yaklaşık iki buçuk kat daha düşük olduğu görölmüştür.

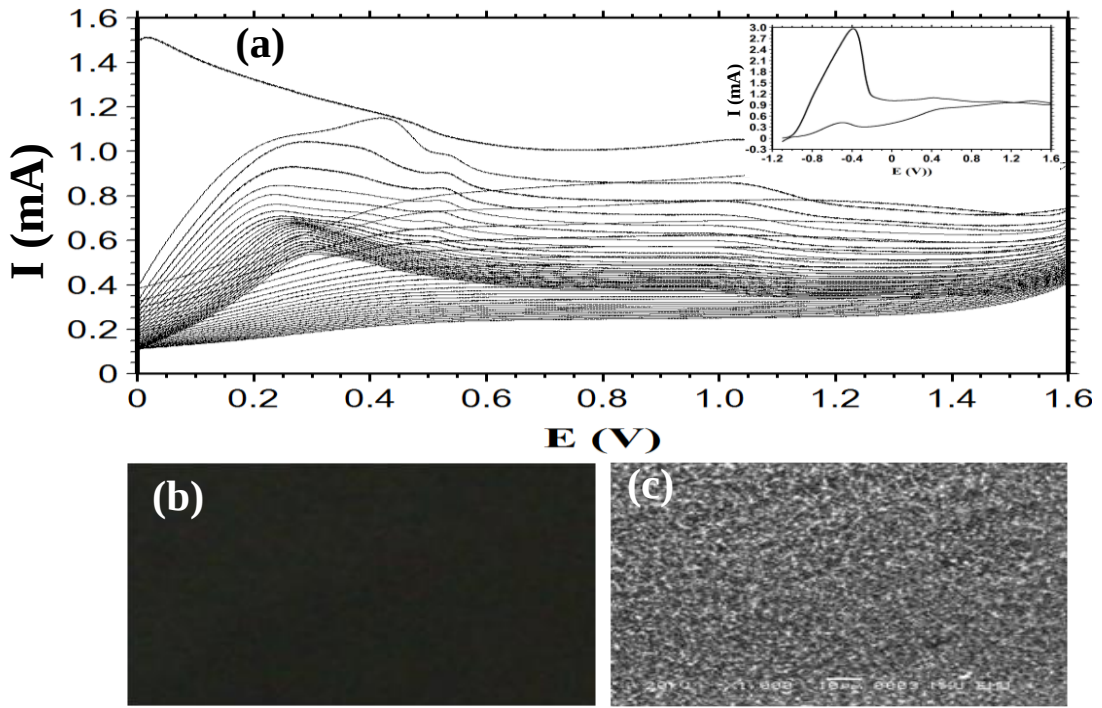


Şekil 4.53. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 1:1:1 anilin:pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.5.6. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP)

0.20 M NaTart çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0.15 M olan anilin + pirol + N-metilpirol monomer karışımı MS/ZnCo elektrot yüzeyine önce -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra film gelişimi için 0.00 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü alınarak sentezlenen poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) (PANI-co-PPy-co-PNMP) terpolimer filmin eğrileri Şekil 4.54'de verilmiştir. Bu eğrilerde ilk döngüdeki oksidasyon/pasivasyon pik akım değerlerinin okzalatlı ortamda elde edilene göre daha

düşük olduğu görülmüştür. İkinci döngüdeki repasivasyon piklerinin PANI-co-PNMP kopolimeri için elde edilenden daha yüksek PPy-co-PNMP kopolimeri için elde edilenden ise daha düşük olduğu tespit edilmiştir. PANI-co-PPy-co-PNMP terpolimer filmin film gelişimi eğrilerinde artan döngü sayısı ile monomer oksidasyon ve oksidasyon/pasivasyon akım değerlerinde azalma gözlenmiştir. Ayrıca okzalatl ortama göre akım değerlerinin çok yüksek olduğu görülmüştür.

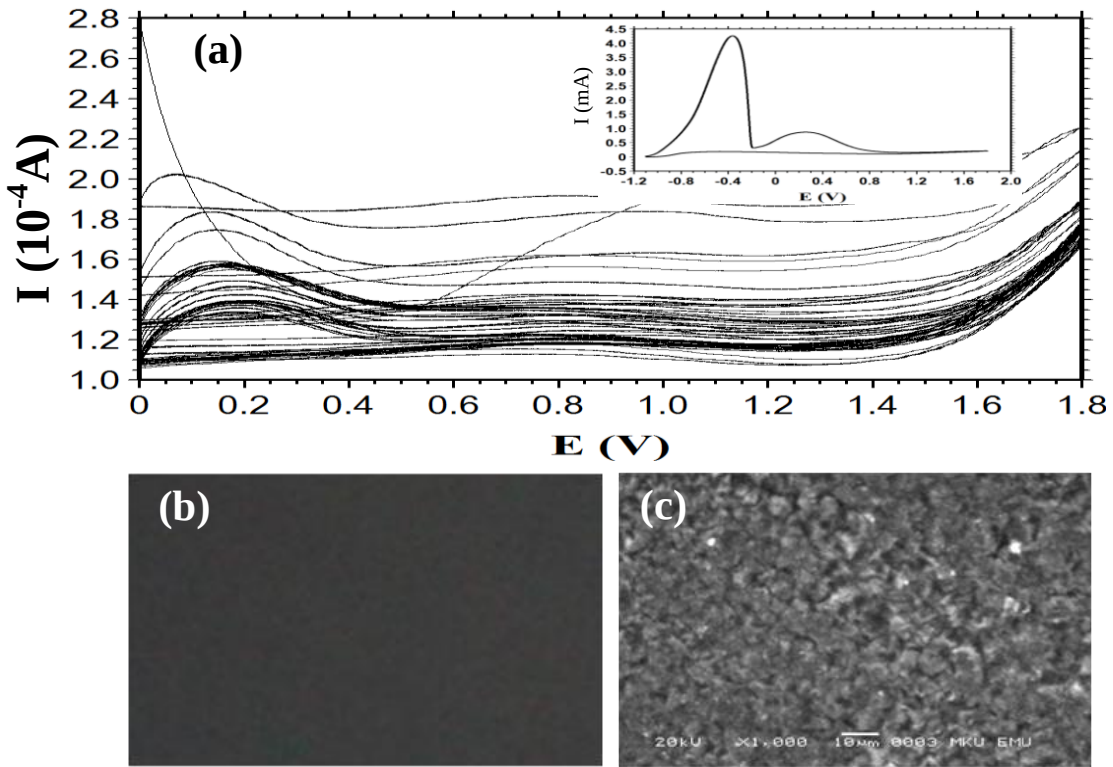


Şekil 4.54. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 1:1:1 anilin:pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen PANI-co-PPy-co-PNMP filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.5.7. Sodyum Okzalat Ortamında Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) Film Sentezi (MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP)

0.20 M NaOX çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0.075 M olan o-anisidin + pirol + N-metilpirol monomer karışımı MS/ZnCo elektrot yüzeyine önce -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra film gelişimi için 0.00 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü alınarak poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) (POA-co-PPy-co-PNMP) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.55’de

verilmiştir. Şekil 4.55’de görülen birinci döngüde oksidasyon/pasivasyon pikinin PANI-co-POA-co-PNMP terpolimeri için elde edilenle benzer akım değerlerinde, PANI-co-POA-co-PPy terpolimeri için elde edilen akım değerlerinden ise daha büyük olduğu görülmüştür. Bahsedilen bu akım oranlarının film gelişim eğrileri için de geçerli olduğu belirlenmiştir. POA-co-PPy-co-PNMP için monomer oksidasyon akım değerlerinin artan döngü sayısı ile düştüğü tespit edilmiştir. Bu durum her taramadan sonra elektrot yüzeyinin biraz daha yalıtkanlaştığını göstermektedir.



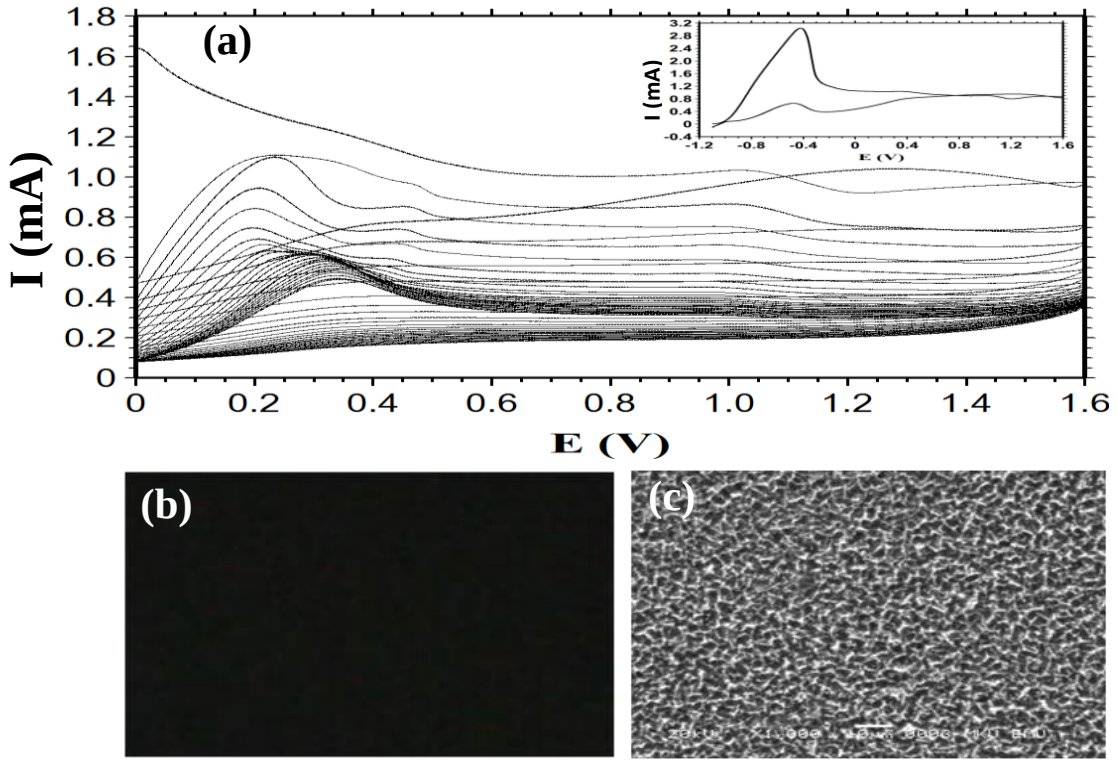
Şekil 4.55. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaOX + 1:1:1 o-anisidin:pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

4.1.5.8. Sodyum Tartarat Ortamında Poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol)

Film Sentezi (MS/ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP)

0.20 M NaTart çözeltisi içinde monomer oranları 1:1:1 ve toplam monomer derişimi 0.075 M olan o-anisidin + pirol + N-metilpirol monomer karışımı MS/ZnCo elektrot yüzeyine önce -1.10 ile 1.80 V potansiyel aralığında iki döngü ve daha sonra film gelişimi için 0.00 ile 1.80 V potansiyel aralığında 100 mV/s tarama hızı ile 50

döngü alınarak poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) (POA-co-PPy-co-PNMP) terpolimer film sentezlenmiş ve elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 4.56'da verilmiştir. Şekil 4.56'da görülen birinci döngüden sonraki geri taramada görülen repasivasyon pikinin PANI-co-POA-co-PPy terpolimeri için elde edilenden daha düşük, PANI-co-POA-co-PNMP terpolimeri için elde edilen akım değerlerinden ise daha büyük olduğu görülmüştür. Film gelişim eğrilerinde ise POA-co-PPy-co-PNMP için monomer oksidasyon ve oksidasyon/pasivasyon akım değerlerinin PANI-co-POA-co-PNMP için elde edilen değerlere benzer, PANI-co-POA-PPy için elde edilen değerlerden ise daha büyük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.56. MS/ZnCo elektrodun 0.20 M NaTart + 1:1:1 o-anisidin:pirol:N-metilpirol çözeltisinde 100 mV/s tarama hızı ile 50 döngü uygulanarak elde edilen POA-co-PPy-co-PNMP filmin (a) gelişim eğrileri, (b) fotoğrafı ve (c) SEM görüntüsü

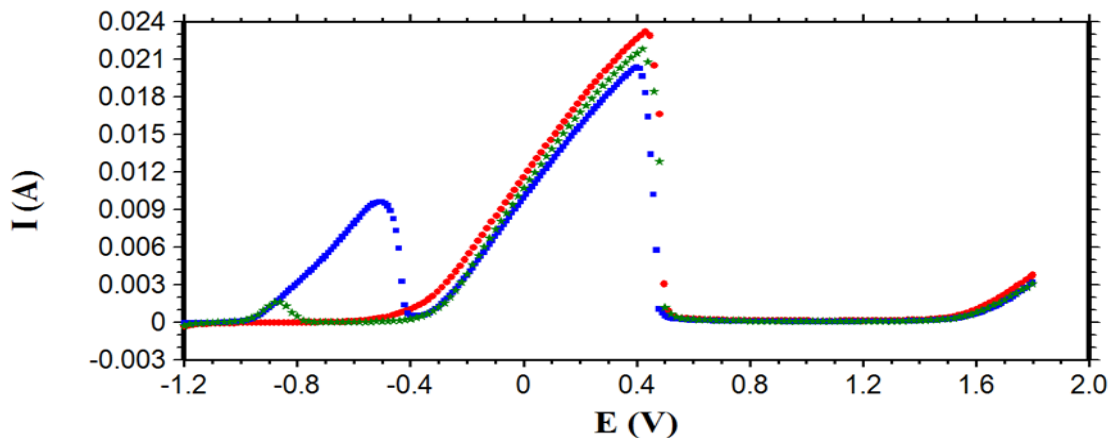
4.2. Doğrusal Taramalı Voltametri (LSV) Bulguları

MS, MS/Zn, MS/ZnCo ve yüzeyine homopolimer, kopolimer ve terpolimer film kaplı MS/ZnCo elektrotların 0.50 M Na_2SO_4 + 0.05 M EDTA çözeltisinde 5 mV/s

tarama hızı ile LSV polarizasyon eğrileri elde edilmiştir. Bu elektrolit çözeltide EDTA, çözünen metal iyonları ile kompleks oluşturarak elektrot yüzeyinde gerekli pasivasyonu sağlaması amacıyla kullanılmıştır. Bu eğriler ile hem polimer film kaplı elektrotların yüzeyindeki alaşım tabakasının varlığını ıspatlamak hem de sentezlenen homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin kısmi bariyer özelliklerini incelemek amaçlanmıştır.

4.2.1. MS, MS/Zn ve MS/ZnCo Elektrotların LSV Bulguları

MS, MS/Zn ve MS/ZnCo elektrotların 0.50 M Na_2SO_4 + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.57’de verilmiştir. MS elektrot için -0.50 V’a kadar olan katodik bölgede herhangi bir akım değişimi gözlenmemiştir. MS/Zn elektrot için -1.00 V ile -0.75 V arasında gözlenen pik için akım artışı yüzeydeki çinkonun çözünmesi, akım azalması ise çinko iyonları ile EDTA’nın kompleks oluşturmaya işaret etmektedir. MS/ZnCo elektrodun MS/Zn elektrottan farklı olarak bu pikin hem daha yüksek akım değerlerinde hem de -1.00 V ile -0.40 V arasında yani daha geniş bir potansiyel aralığında görülmesi MS elektrot yüzeyinde sadece Zn metalinin değil aynı zamanda Co metalinin de bulunduğuna işaretir (Özyılmaz ve ark., 2014). Nitekim elektrot yüzeylerinin farklılıkları -0.40 V ile 0.50 V arasında demirin çözünmesine karşılık gelen piklerin farklı olmasından da anlaşılabilmektedir. MS/ZnCo elektrot için bu pikin akım değerlerinin MS elektroda göre düşük olduğu görülmüş olup metalin çözünmesine karşı ZnCo alaşımının bariyer etkisinin varlığından söz etmek mümkündür.



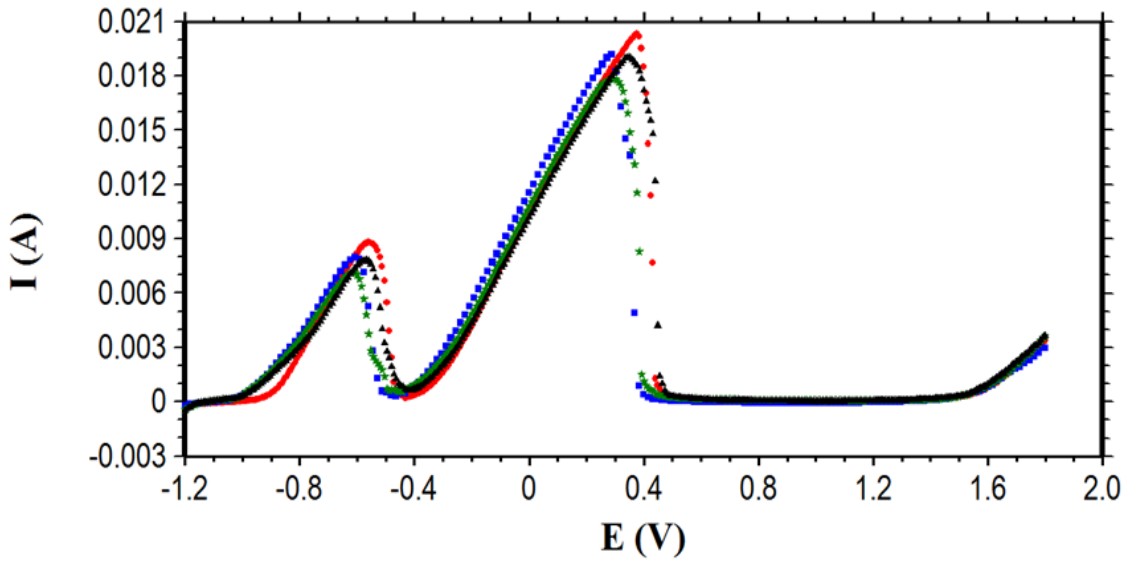
Şekil 4.57. MS (●), MS/Zn (★) ve MS/ZnCo (■) elektrotların 0.50 M Na_2SO_4 + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.2. Homopolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların LSV Bulguları

NaOX ve NaTart ortamlarında yüzeylerine PANI, POA, PPy ve PNMP kaplı MS/ZnCo elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde 5 mV/s tarama hızı ile LSV eğrileri elde edilmiştir.

4.2.2.1. MS/ZnCo/OX/PANI, MS/ZnCo/OX/POA, MS/ZnCo/OX/PPy ve MS/ZnCo/OX/PNMP Elektrotların LSV Bulguları

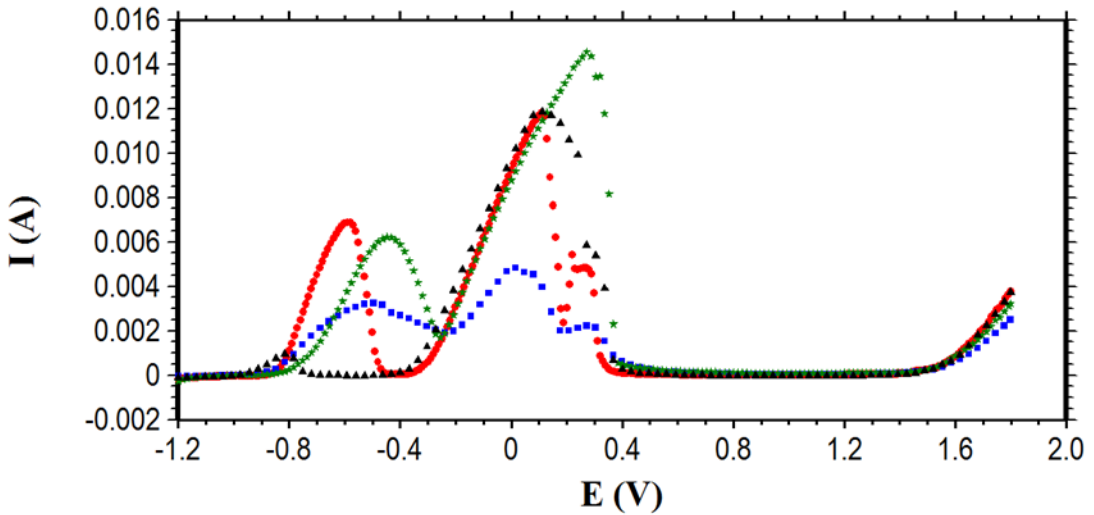
MS/ZnCo/OX/PANI, MS/ZnCo/OX/POA, MS/ZnCo/OX/PPy ve MS/ZnCo/OX/PNMP elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.58’de verilmiştir. Bu eğrilerin hepsinde görülen birinci pik, elektrot yüzeylerindeki homopolimerlerin altında alaşım tabakalarının bulunduğunu göstermektedir. MS/ZnCo elektroda göre bu pikin akım değerlerinin daha düşük olması yüzeydeki homopolimerlerin bariyer etkisinden kaynaklanmaktadır. Nitekim temel metalin çözünmesi ve EDTA ile birleşip kompleks oluşturmaya karşılık gelen ikinci pikte de homopolimer film kaplı elektrotların akım değerleri MS ve MS/ZnCo elektrotlarına göre daha düşüktür. Homopolimer film kaplı elektrotlardan MS/ZnCo/OX/PPy elektrodun en düşük akım değerlerine sahip olduğu görülmüş olup bu durum PPy filmin önemli bir bariyer etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.58. MS/ZnCo/OX/PANI (●), MS/ZnCo/OX/POA (■), MS/ZnCo/OX/PPy (★) ve MS/ZnCo/OX/PNMP (▲) elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.2.2. MS/ZnCo/Tart/PANI, MS/ZnCo/Tart/POA, MS/ZnCo/Tart/PPy ve MS/ZnCo/Tart/PNMP Elektrotların LSV Bulguları

MS/ZnCo/Tart/PANI, MS/ZnCo/Tart/POA, MS/ZnCo/Tart/PPy ve MS/ZnCo/Tart/PNMP elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.59’da verilmiştir. Bu eğrilerde katodik potansiyellerde okzalattı ortamda yapılan kaplamalarda olduğu gibi yüzeydeki alaşım kaplamanın çözünmesine karşılık gelen akım artışı ve oluşan metal katyonlarının EDTA ile kompleks oluşturmasını ifade eden akım azalmaları görülmüştür. Temel metalin çözünmesiyle alakalı olan anodik bölgedeki piklerde MS/ZnCo/Tart/POA elektroda ait olan pikin en düşük akım değerlerine sahip olduğu görülmüş olup bu durum yüzeydeki POA homopolimerinin diğerlerine göre daha etkin olduğunu göstermektedir.



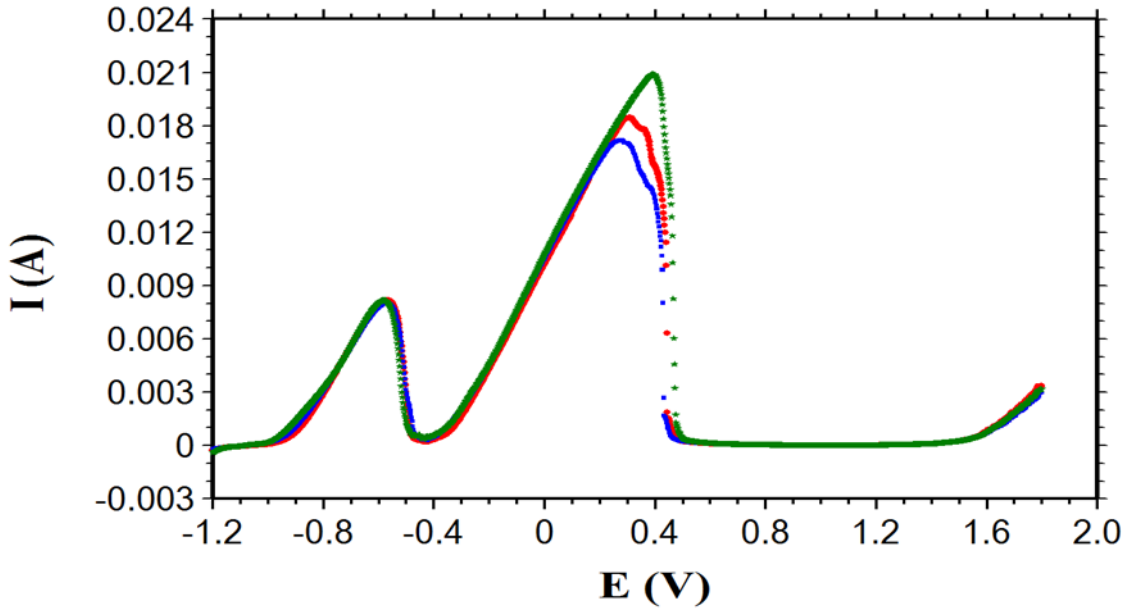
Şekil 4.59. MS/ZnCo/Tart/PANI (●), MS/ZnCo/Tart/POA (■), MS/ZnCo/Tart/PPy (★) ve MS/ZnCo/Tart/PNMP (▲) elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.3. Kopolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların LSV Bulguları

NaOX ve NaTart ortamlarında yüzeylerine poli(anilin-co-pirol), poli(anilin-co-o-anisidin), poli(anilin-co-N-metilpirol), poli(o-anisidin-co-pirol), poli(o-anisidin-co-N-metilpirol) ve poli(pirol-co-N-metilpirol) kopolimer film kaplı MS/ZnCo elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde 5 mV/s tarama hızı ile LSV eğrileri elde edilmiştir.

4.2.3.1. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy Elektrotların LSV Bulguları

MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-2, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.60'da verilmiştir. Bu eğrilerde her üç elektrot için görülen birinci pikin benzer olduğu görülmüştür. Ancak demirin çözünmesine karşılık gelen piklere bakıldığında MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-2 elektrodun akım değerlerinin MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 elektrottan daha düşük, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 elektrodun akım değerlerinin ise MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1 elektrottan daha düşük olduğu görülmüştür. Bu bulgulardan, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1 elektrodun bariyer özelliği en düşük olan elektrot olduğu sonucu ortaya çıkmaktadır.

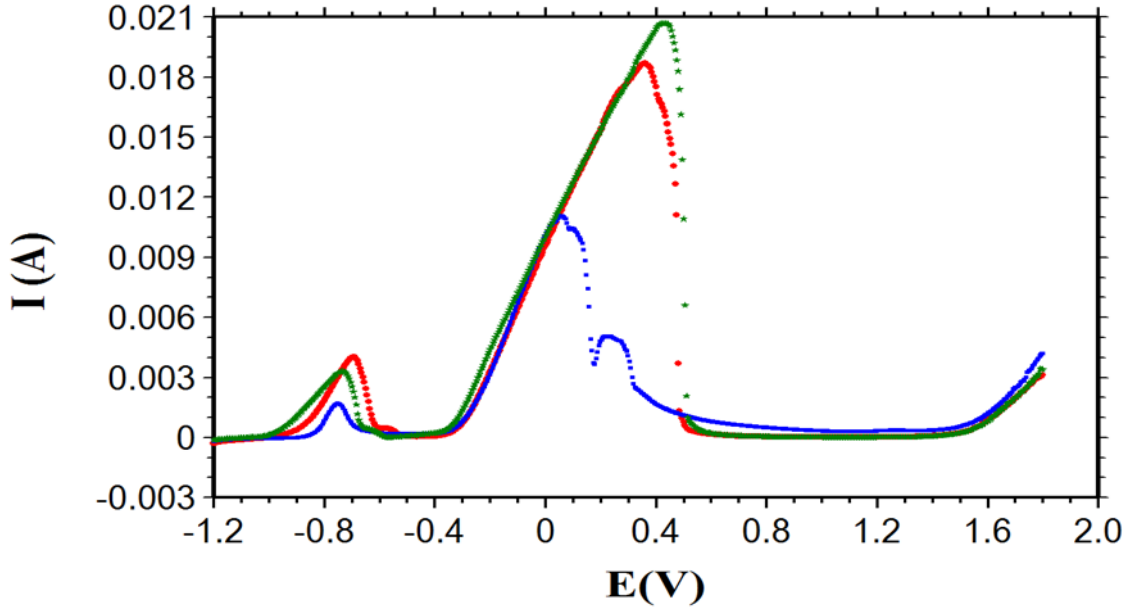


Şekil 4.60. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1 (★), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 (●) elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.3.2. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy Elektrotların LSV Bulguları

MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-2 ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.61'de verilmiştir. Şekil 4.61'deki eğrilerde

MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-2 elektrodun hem birinci hem de ikinci pikte en düşük akım değerlerine sahip olduğu görülmüştür. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy elektrotlarıyla kıyaslandığında MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy elektrotların daha düşük akım değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu durum, tartaratlı ortamda sentezlenen PANI-co-PPy kopolimerlerinin nispeten daha etkili oldukları sonucunu ortaya çıkarmaktadır.

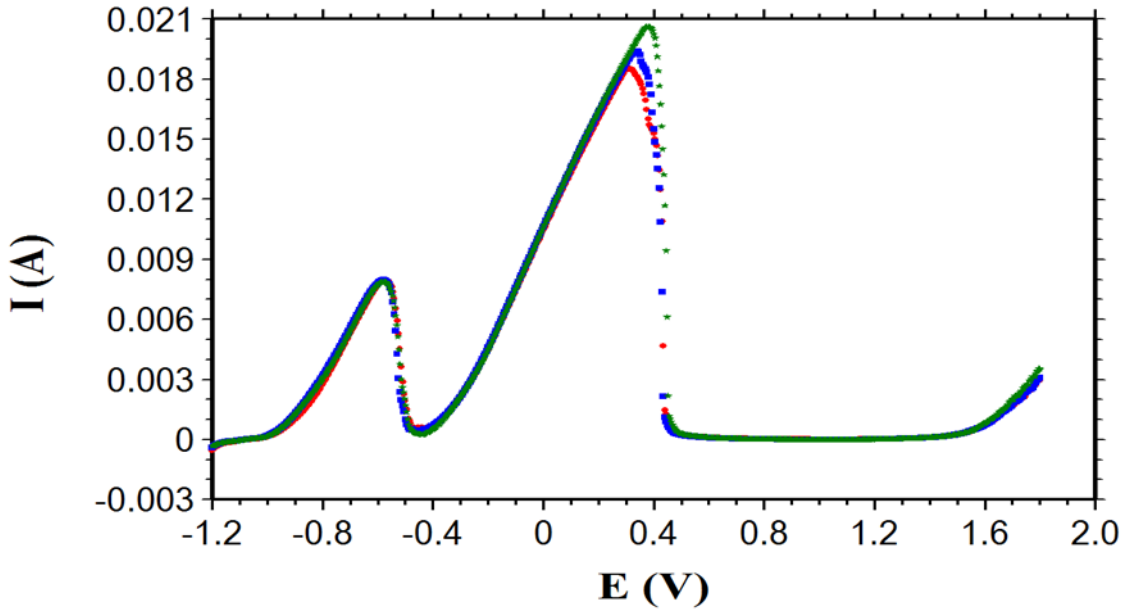


Şekil 4.61. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 (●) elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.3.3. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA Elektrotların LSV Bulguları

MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-1, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-2, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.62’de verilmiştir. Bu eğrilerde katodik potansiyellerde görülen piklerin benzer olduğu ancak daha sonra görülen ikinci pikin akım değerlerinde MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-1, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-2 ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 sırasında bir azalış söz konusudur. Bu sonucu, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 elektrodun MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-2 elektrodundan, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-2 elektrodun da MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-1

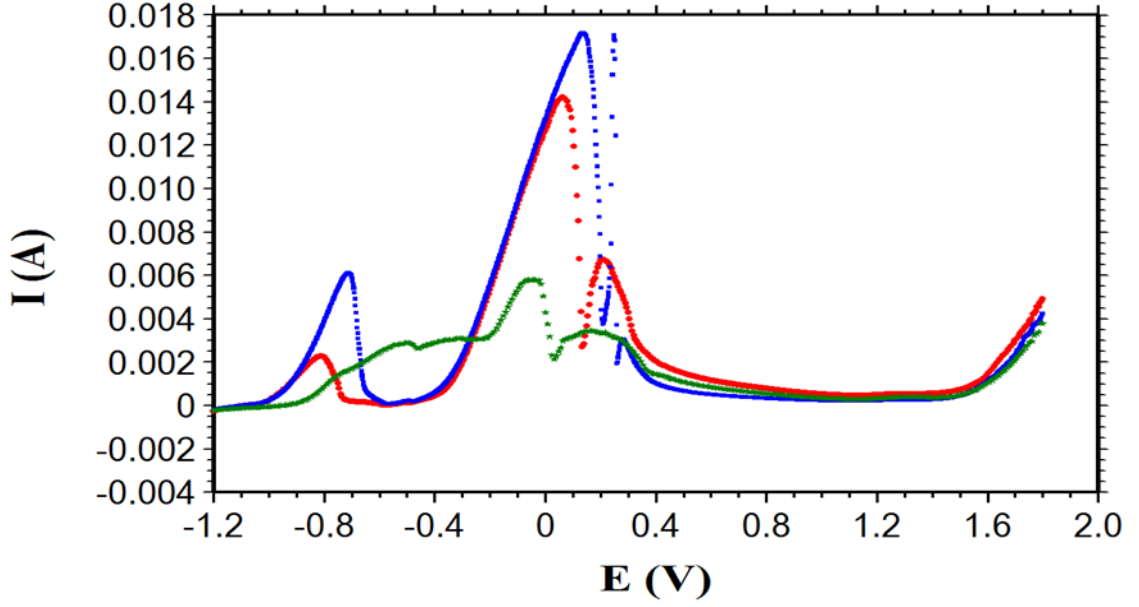
elektrodundan daha etkili bariyer özelliğe sahip olduğu şeklinde değerlendirmek mümkündür.



Şekil 4.62. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-1 (★), MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-3 (●) elektrotların 0.50 M Na_2SO_4 + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.3.4. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA Elektrotların LSV Bulguları

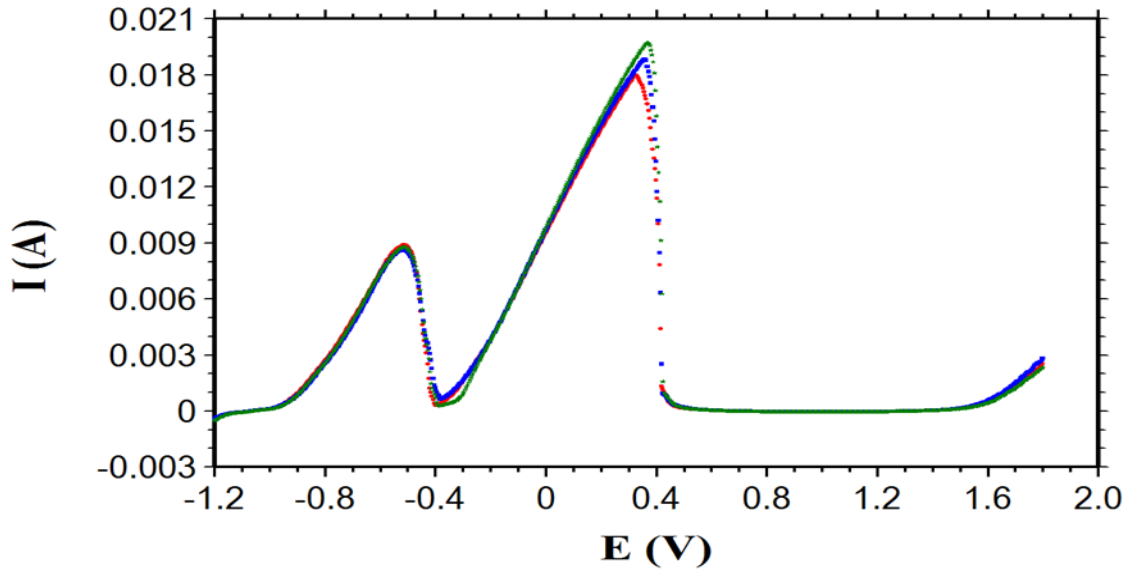
MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-1, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-2, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 elektrotların 0.50 M Na_2SO_4 + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.63’de verilmiştir. Şekil 4.63’deki eğrilerde MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-1 elektrodun, temel metalin çözünmesi ve oluşan iyonların EDTA ile kompleks oluşturmaya karşılık gelen 0,10 V civarındaki piklerde en düşük akım değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu durum, bu elektrot yüzeyindeki PANI-co-POA-1 kopolimerinin oldukça etkin olması ve korozif ürünlere karşı iyi bir bariyer etkiye sahip olması ile açıklanabilir. Okzalatlı ortamla kıyaslandığında, özellikle PANI-co-POA-1 ve PANI-co-POA-2 kopolimerlerinin kaplı olduğu elektrotların tartaratlı ortamda daha düşük akım değerlerine sahip olduğu, dolayısıyla bariyer etkilerinin daha iyi olduğu sonucuna varmak mümkündür.



Şekil 4.63. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-3 (●) elektrotların 0.50 M Na_2SO_4 + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.3.5. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları

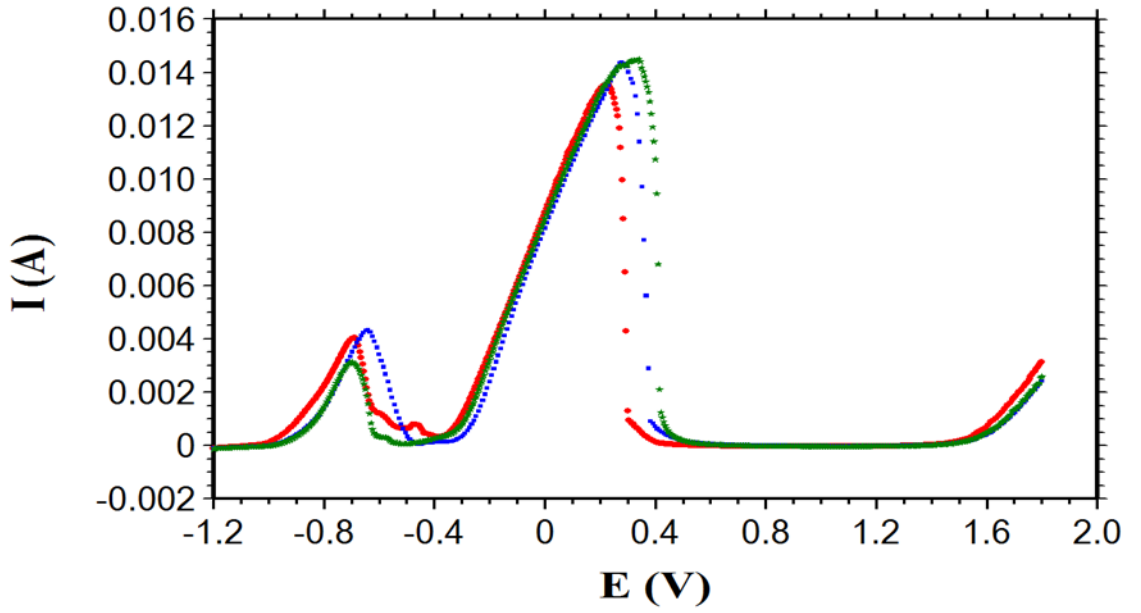
MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-1, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-2, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-3 elektrotların 0.50 M Na_2SO_4 + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.64’de verilmiştir. Bu eğrilerde görülen piklerin akım değerlerinin de MS ve MS/ZnCo elektrotlara göre oldukça düşük olduğu tespit edilmiştir. Bu durum her üç elektrodun da etkili kaplamalara sahip olduğunu göstermektedir. Kendi aralarında kıyaslandığında birinci piklerin akım değerleri birbirine benzerken ikinci pikte en düşük akım değerlerine MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-1 elektrodun, en yüksek akım değerlerine ise MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-3 elektrodun sahip olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.64. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-3 (●) elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.3.6. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları

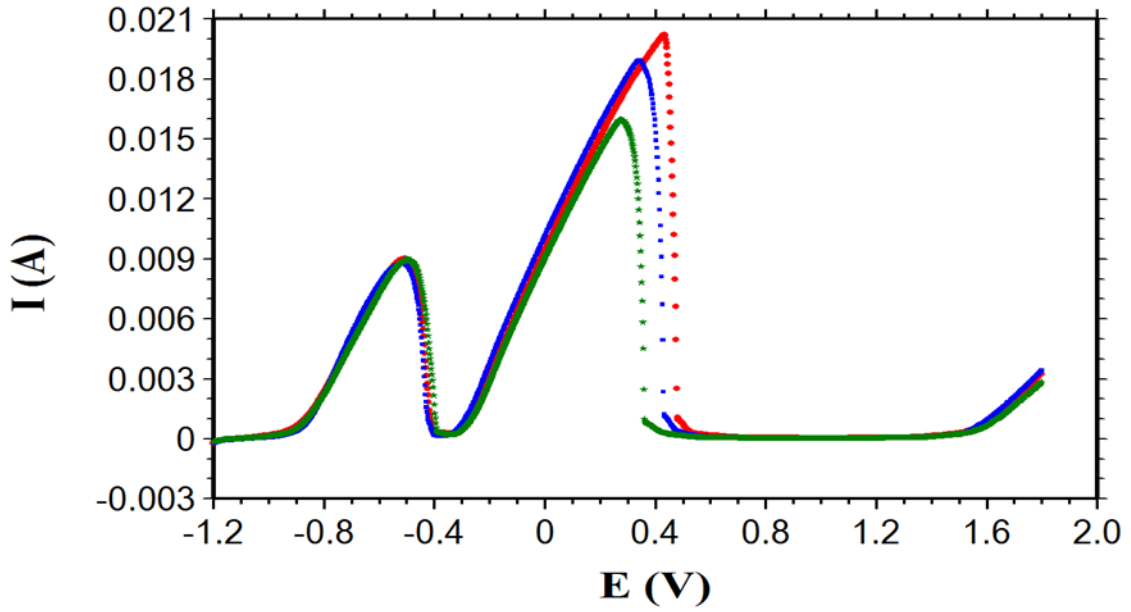
MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-1, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-2, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-3 elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.65’de verilmiştir. Okzalatlı ortamda olduğu gibi tartaratlı ortamda da PANI-co-PNMP kopolimerleri ile kaplı olan elektrotların akım değerlerinin MS ve MS/ZnCo elektrotlarına göre daha düşük olduğu görülmüştür. Ancak okzalatlı ortama kıyasla bu akım düşüklüğü tartaratlı ortamda daha fazladır. Şekil 4.65’deki birinci piklerde MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-1 elektrodun akım değerlerinin daha düşük olduğu görülürken ikinci piklerde MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-3 elektrodun akım değerlerinin daha düşük olduğu belirlenmiştir.



Şekil 4.65. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNM-3 (●) elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.3.7. MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA Elektrotların LSV Bulguları

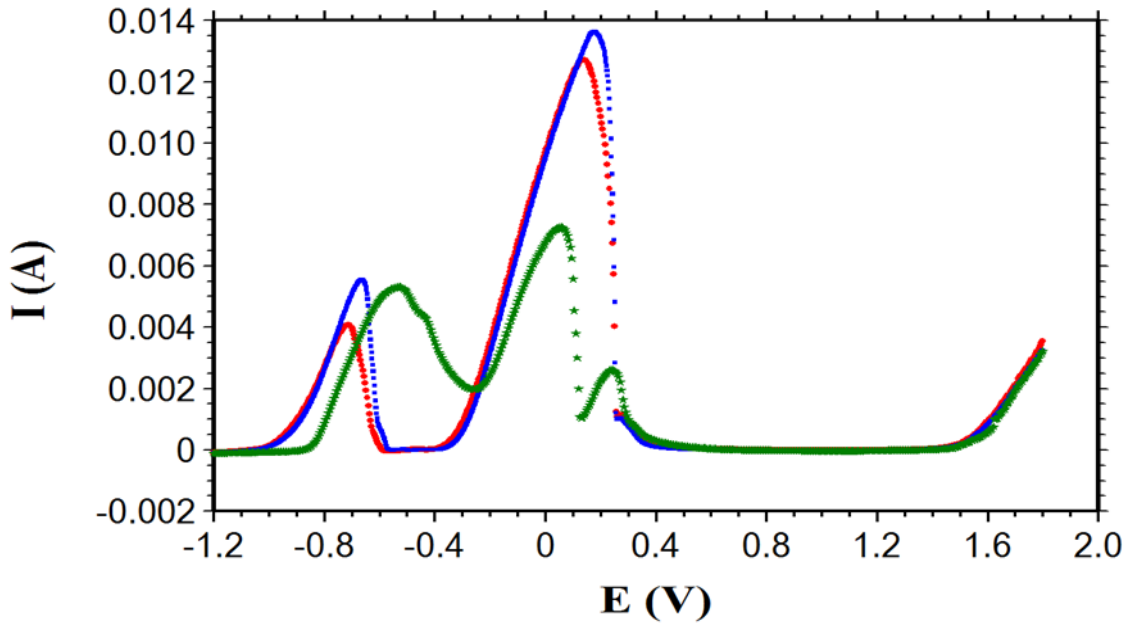
MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1, MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-2, MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.66'da verilmiştir. Bu eğrilerde daha katodik bölgedeki pik akım değerlerinin benzer olduğu görülmüştür. Ancak daha anodik bölgedeki pik akım değerlerinin MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1 için en düşük, MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 için ise en yüksek değerlerde olduğu tespit edilmiştir. Bu durum okzalatlı ortamda sentezlenen PPy-co-POA-1 kopolimerinin MS/ZnCo elektrodun korozyonuna karşı iyi bir bariyer etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.66. MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1 (★), MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 (●) elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.3.8. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA Elektrotların LSV Bulguları

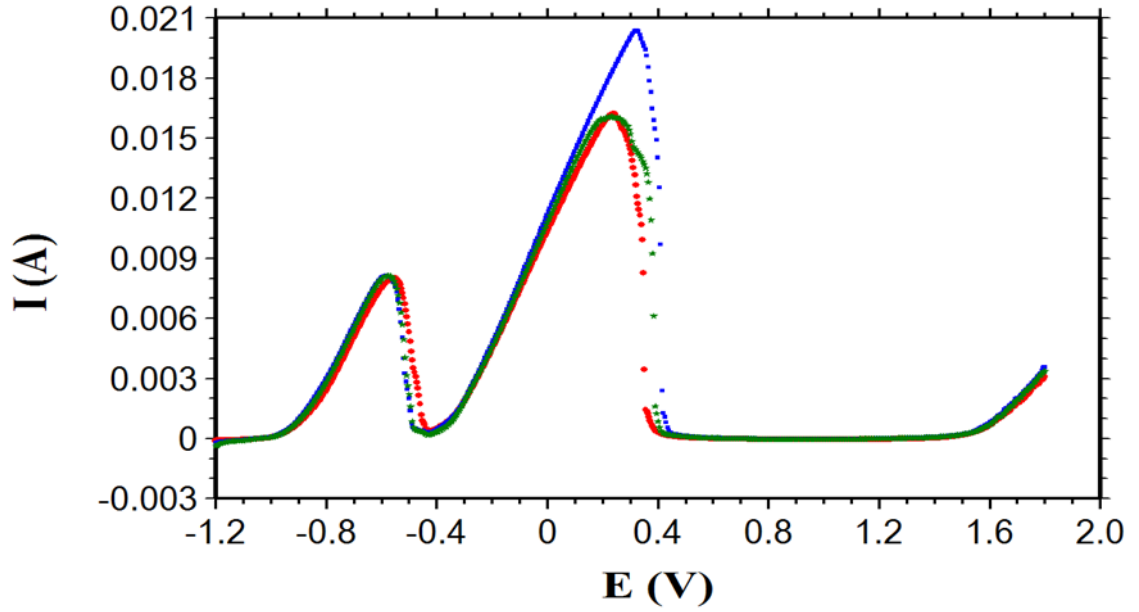
MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-2, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-3 elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.67’de verilmiştir. Elde edilen eğrilerde bütün elektrotlar için gözlenen her iki pikin akım değerlerinin MS/ZnCo elektrottan oldukça düşük olduğu belirlenmiştir. Bu bulgu, elektrotların yüzeylerindeki kopolimer filmlerin korozyonu engelleyen bir yapıya sahip olduklarını göstermektedir. Özellikle daha anodik tarafta gözlenen pik için en düşük akım değerlerinin MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1 elektrot için söz konusu olduğu tespit edilmiştir. Ayrıca MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA elektrotlarına göre MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA elektrotların pik akım değerlerinin daha düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 4.67. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-3 (●) elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.3.9. MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları

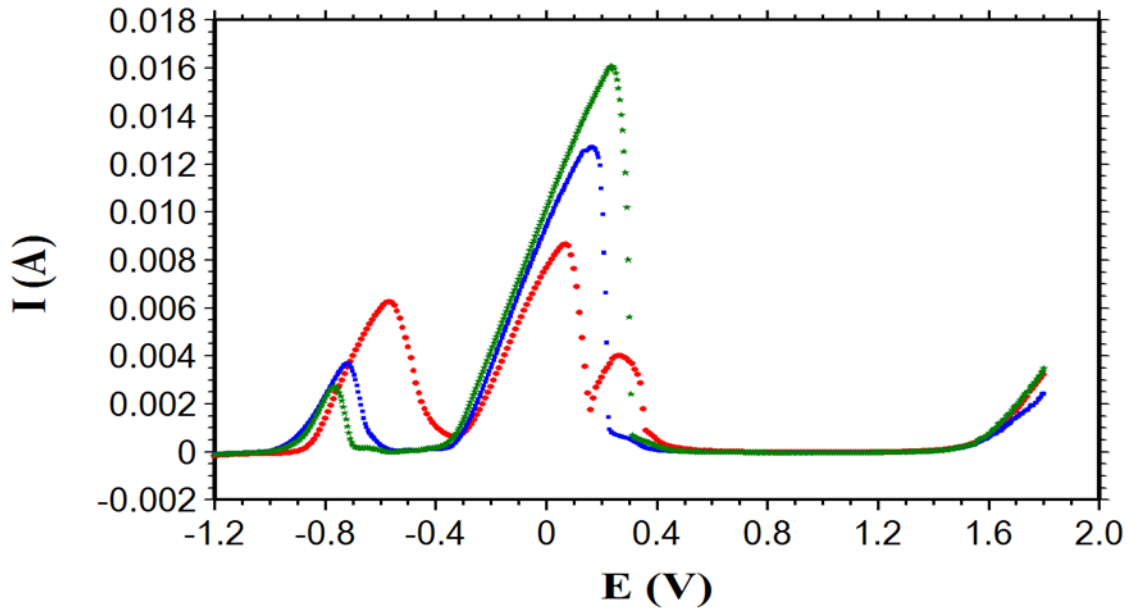
MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-1, MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-2, MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-3 elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.68’de verilmiştir. Bu eğrilerde, kopolimer filmlerin tabanında alaşım tabakalarının bulunduğunu gösteren ve her üç elektrot için de gözlenen birinci pikin akım değerlerinin benzer olduğu görülmüş olup yüzeydeki kopolimer filmlerin gözenek yapılarının benzer olduğunu düşündürmüştür. Temel metal çözünmesine karşılık gelen piklere bakıldığında MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-2 elektrot için gözlenen pikin akım değerlerinin diğer elektrotlara göre oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir. Bu durum bu elektrodun diğer elektrotlara nispeten sınırlı bir fiziksel bariyer özelliğe sahip olduğuna işaret etmektedir.



Şekil 4.68. MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-3 (●) elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.3.10. MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları

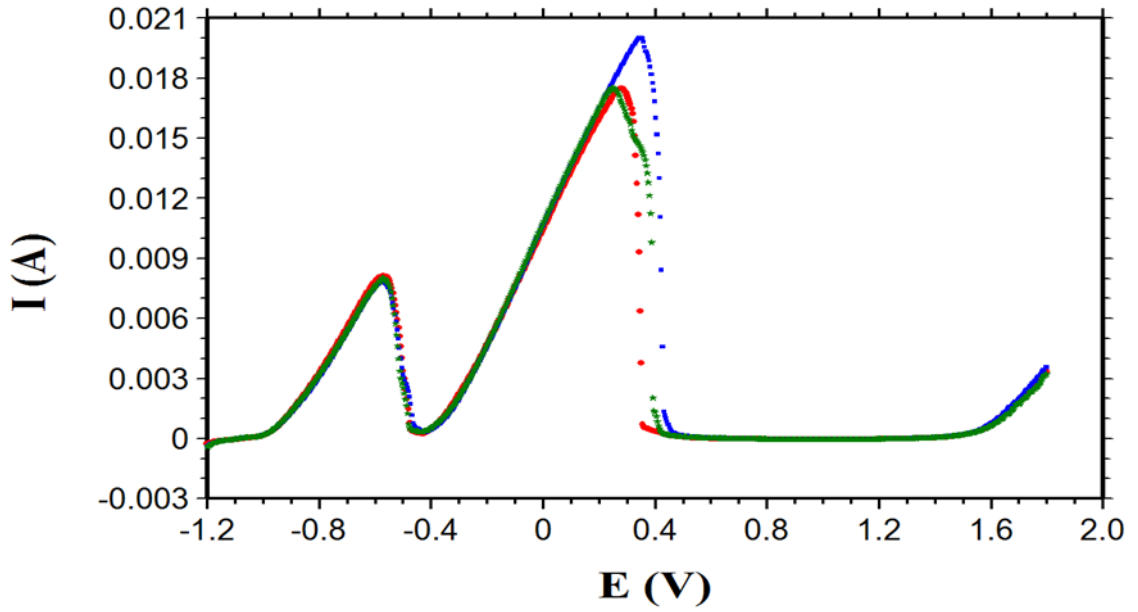
MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-1, MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-2, MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-3 elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.69’da verilmiştir. Şekil 4.69’daki eğrilerin Şekil 4.68’deki eğrilere göre özellikle MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-3 elektrotlar için daha düşük akım değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu durum tartaratlı ortamda sentezlenen POA-co-PNMP kopolimer filmlerin daha etkili olduklarına işaret etmektedir. MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP elektrotlar arasında, temel metal olan demirin çözünmesi ve EDTA ile kompleks oluşturarak yüzeyi pasifleştirmesine karşılık gelen 0.10 V civarındaki piklerde en düşük akım değerlerine MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-3 elektrodun sahip olduğu görülmüştür. Bu sonuç POA-co-PNMP-3 kopolimerinin metalin korozyonunu önlemede POA-co-PNMP-1 ve POA-co-PNMP-2 kopolimerlerine göre daha etkili olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.69. MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-3 (●) elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.3.11. MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları

MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-1, MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-2, MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-3 elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.70’de verilmiştir. Bu eğrilerde bütün elektrotlar için görülen birinci pik kopolimer filmlerin altında alaşım tabakalarının bulunduğunu göstermektedir. Çünkü daha önce de bahsedildiği gibi MS elektrot için bu potansiyelerde böyle bir pik görülmemiştir. Bu piklerin akım değerlerinin MS/ZnCo elektroduna göre daha düşük oldukları görülmüştür ki bu durum elektrotların yüzeylerindeki kopolimer filmlerin bir bariyer etkisine sahip olduklarını ve tabanlarındaki ZnCo alaşımının sınırlı oranda çözünmelerine sebep olduklarını göstermektedir. Daha anodik potansiyelerde görülen ikinci piklerin akım değerlerinin hem MS hem de MS/ZnCo elektrotlarından daha düşük oldukları görülmüş olup bu durum da kopolimer filmlerin yukarıda bahsedilen bariyer etkiye sahip olduklarını doğrulamaktadır. Bu pik için MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-1 ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-3 elektrotların akım değerlerinin benzer, MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-2 elektrodun akım değerlerinin ise en yüksek olduğu belirlenmiştir.

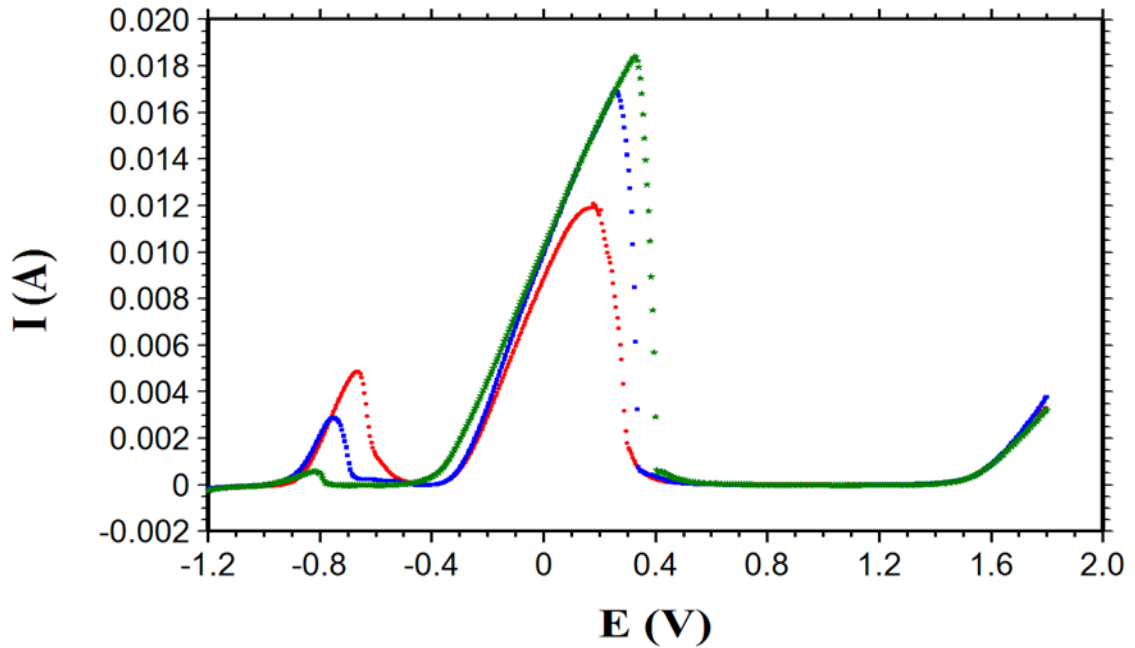


Şekil 4.70. MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-3 (●) elektrotların 0.50 M Na_2SO_4 + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.3.12. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları

MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-1, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-2, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3 elektrotların 0.50 M Na_2SO_4 + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.71’de verilmiştir. Şekil 4.71’deki eğrilerde elektrot yüzeylerinde alaşım tabakaların varlığını gösteren birinci piklerdeki akım büyüklüklerinde MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-2, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-1 sırasına göre bir azalma söz konusudur. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3 elektrodun birinci pik için akım değerleri yüksek olmasına rağmen ikinci pikte düşük olması, yüksek oranda çözünen alaşım elementlerinin EDTA ile daha çok kompleks oluşturması ve yüzeyi daha çok pasivize etmesinden kaynaklandığı düşünülmüştür. MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP elektrotlarıyla kıyaslandığında, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-1 ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-2 elektrotların akım değerlerinin MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-1 ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-2 elektrotlarından daha yüksek, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3 elektrodun akım değerlerinin ise MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-3 elektrodundan daha düşük olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar MS/ZnCo elektrot yüzeyine PPy-co-PNMP-1 ve PPy-co-

PNMP-2 kopolimerlerinin okzalatl  ortamda sentezlendiğinde korozyona karşı daha etkili, PPy-co-PNMP-3 kopolimerinin ise tartaratlı ortamda sentezlendiğinde korozyona karşı daha etkili olduğunu göstermektedir ki daha önce de bahsedildiği üzere bu durum sentezlenen kopolimer film yapısına elektrolit çözelti etkisinin önemini bir kez daha göstermiştir.



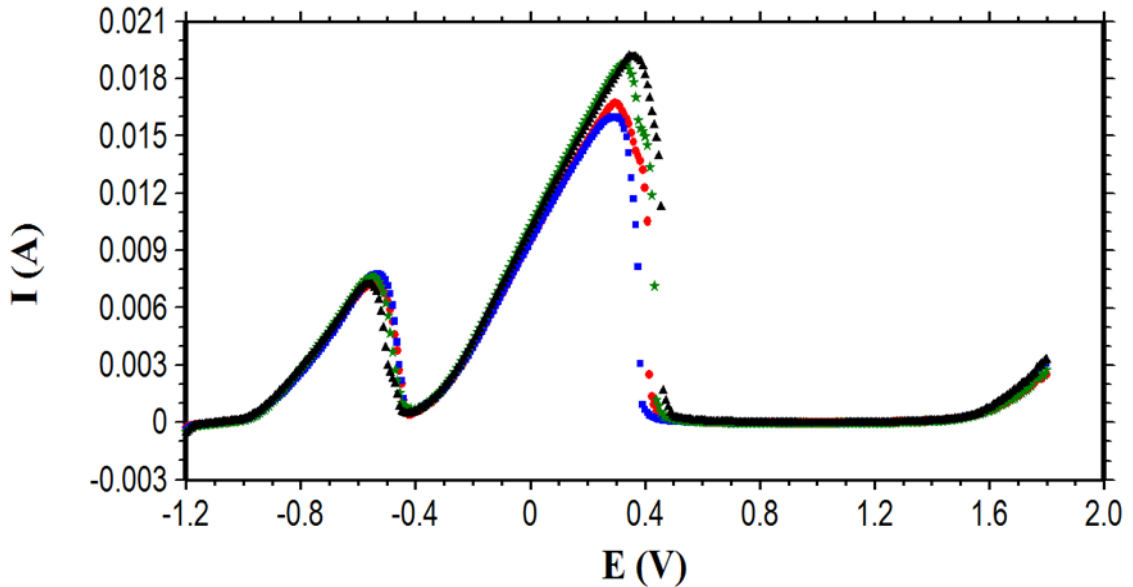
şekil 4.71. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3 (●) elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.4. Terpolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların LSV Bulguları

NaOX ve NaTart ortamlarında yüzeylerine poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol), poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol), poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) ve poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) terpolimer film kaplı MS/ZnCo elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA   zeltisinde 5 mV/s tarama hızı ile LSV eğrileri elde edilmiştir.

4.2.4.1. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları

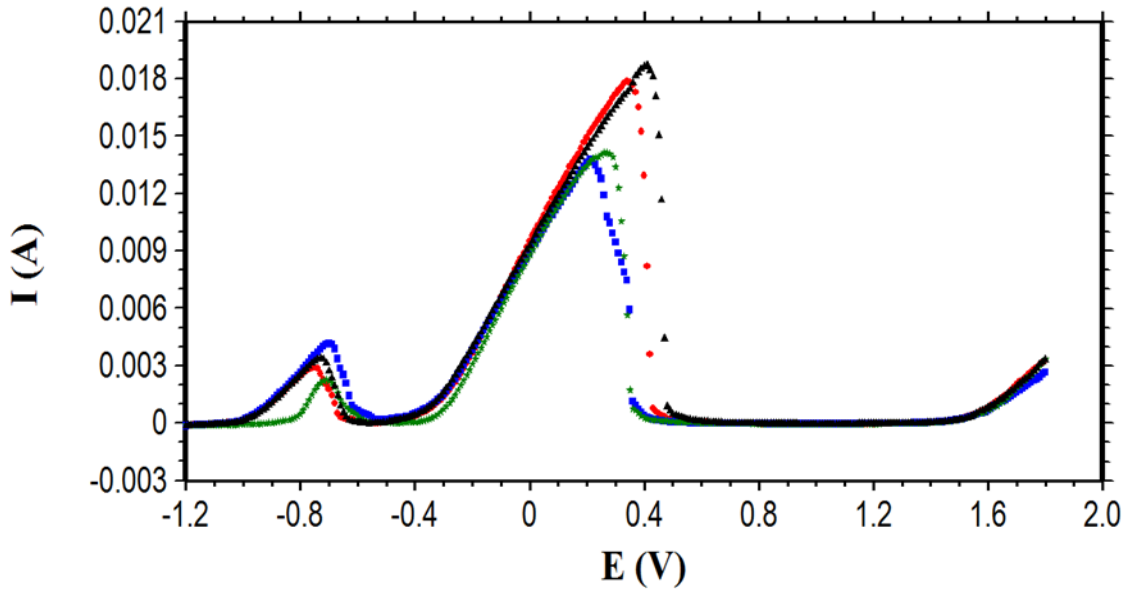
MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.72’de verilmiştir. Bu eğrilerdeki bütün elektrotların MS ve MS/ZnCo elektrotlara göre daha düşük akım değerlerinde olduğu görülmüştür. Bu durum terpolimer filmlerin temel metalin çözünmesine karşı iyi bariyer etkiye sahip olduklarını göstermektedir. Bu elektrotların yüzeyinde alaşım tabakasının olduğunu gösteren birinci pikler için akım değerleri benzer olmasına rağmen MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP elektrotlarının demirin çözünmesine karşılık gelen ikinci piklerde akım değerlerinin diğer elektrotlara göre daha düşük olması PANI-co-POA-co-PPy ve PANI-co-POA-co-PNMP terpolimerlerinin diğerlerine göre daha etkin olduğunu göstermektedir. MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrodun ise ikinci pikte en yüksek akım değerlerine sahip olduğu gözlenmiş olup bariyer etkisinin diğer elektrotlara göre daha düşük olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.72. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy (●), MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (■), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (★) ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP(▲) elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.2.4.2. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların LSV Bulguları

MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri Şekil 4.73’de verilmiştir. Bu eğrilerde bütün elektrotlar için görülen pik akım değerlerinin MS/ZnCo elektrodundan daha düşük değerlerde olduğu belirlenmiştir. Bu durum terpolimer filmlerin fiziksel bariyer özelliklerinin olduğunu göstermektedir. Terpolimer filmlerin altında alaşım tabakalarının bulunduğunu gösteren birinci piklerde en düşük akım değerlerine MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrodun sahip olduğu görülmüştür. Demirin çözünmesine karşılık gelen piklerde de bu elektrot düşük akım değerlerine sahiptir. Bu sonuçlardan terpolimer film kaplı elektrotlardan MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrodun bariyer özelliğinin oldukça iyi olduğu söylenebilir. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun ikinci pikte en düşük akım değerlerine sahip olması bu elektrodun da MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrodu gibi iyi bariyer etkiye sahip olduğunu göstermektedir.



Şekil 4.73. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy(●), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (■), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (★) ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (▲) elektrotların 0.50 M Na₂SO₄ + 0.05 M EDTA çözeltisinde elde edilen LSV eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s

4.3. Korozyon Testleri

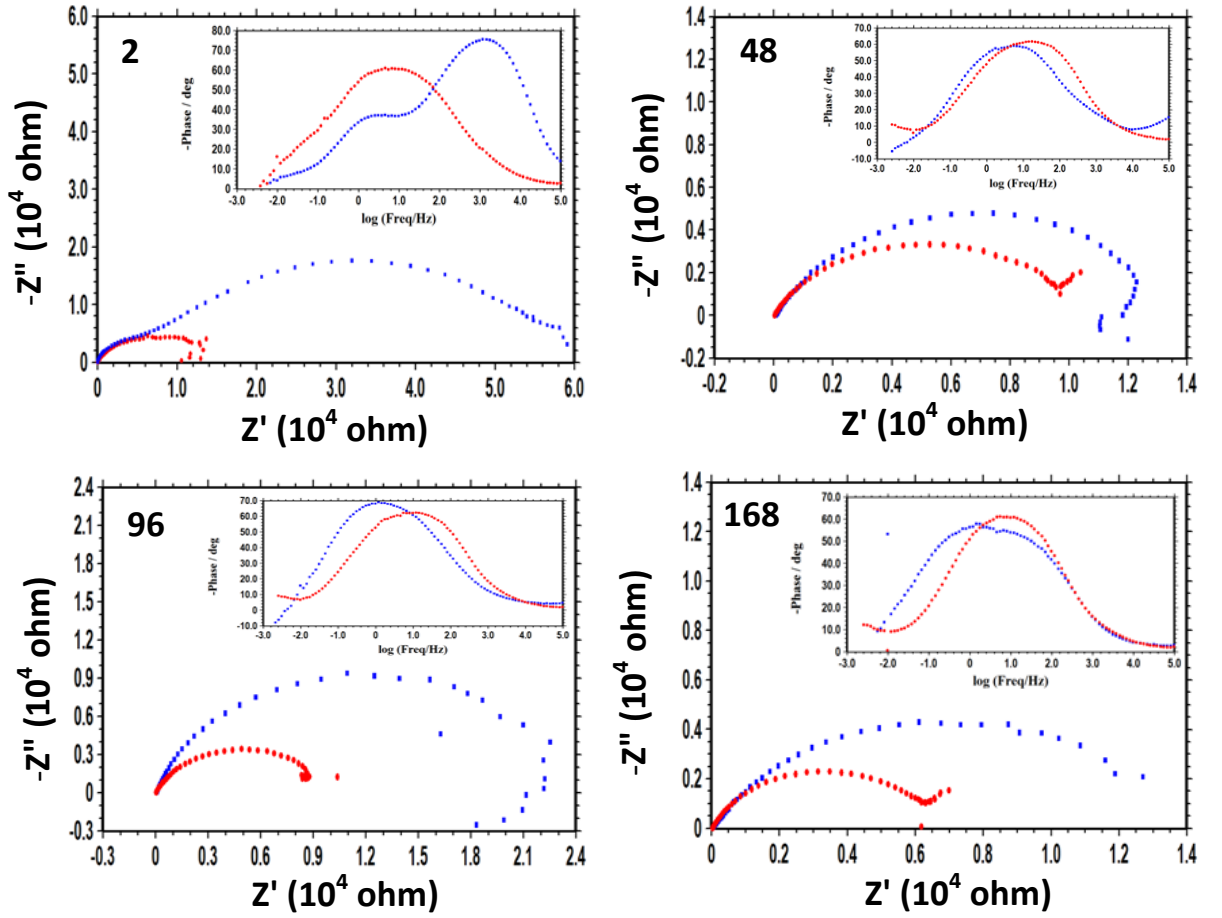
MS, MS/ZnCo ve yüzeyine homopolimer, kopolimer ve terpolimer film kaplı MS/ZnCo elektrotların korozyon performansları; EIS ölçümleri, anodik polarizasyon eğrileri ve açık devre potansiyeli (E_{ocp})-zaman eğrileriyle belirlenmiştir.

4.3.1. Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS) Ölçümleri

MS, MS/ZnCo ve yüzeyine homopolimer, kopolimer ve terpolimer film kaplı MS/ZnCo elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıktan 2, 48, 96 ve 168 saat sonra 10^5 - 10^{-3} frekans aralığında 7 mV genlik uygulanarak açık devre potansiyellerinde Nyquist ve Bode eğrileri elde edilmiş ve bu eğriler incelenerek kaplamaların korozyon performansları belirlenmiştir.

4.3.1.1. MS ve MS/ZnCo Elektrotların EIS Bulguları

MS ve MS/ZnCo elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.74'de verilmiştir. Nyquist eğrilerinde MS elektrot için bütün ölçüm zamanlarında tek olarak görülen ve yüksek frekans bölgesinden düşük frekans bölgesine uzanan kısmi yarım daire metalin anodik çözünmesine karşılık gelen yük transfer direnci (R_{ct}) olup polarizasyon direncine (R_p) eşittir. MS/ZnCo elektrot için ise 2 saat sonunda iki farklı arayüz oluştuğunu gösteren iki farklı kısmi yarım daire gözlenmiştir. Elde edilen kısmi yarım dairelerden yüksek frekans bölgesinde görülen yük transfer direncini, düşük frekans bölgesinde görülen ise oksit tabaka ve alaşım filminin direncini göstermektedir. Bu dirençlerin toplamı ise polarizasyon direncine eşittir ($R_p = R_{ct} + R_o + R_f$). MS/ZnCo elektrot için 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen eğrilerde tek lup gözlenmiştir.



Şekil 4.74. MS (●) ve MS/ZnCo (■) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonunda elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

Deneyisel impedans verileri Zview Software programı kullanılarak çizelgelerdeki R_p , R_{ct} ve R_f değerleri elde edilmiştir. Korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}), Stearn-Geary denklemi ($i_{kor} = B/R_p$) kullanılarak polarizasyon direnci değerlerinden hesaplanmıştır. B'nin değeri kaplanmamış elektrot için 0.026 V, kaplanmış elektrot için ise 0.052 V olarak alınmıştır. Kaplamaların etkinliği (E) aşağıdaki eşitliğe göre (Tüken ve ark., 2004) hesaplanmıştır.

$$\% E = \left(\frac{R_p - R'_p}{R_p} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Kaplamaların porozite (P) değerleri ise aşağıdaki eşitliğe göre (Patil ve ark., 2004) hesaplanmıştır.

$$\% P = \left(\frac{R'_p}{R_p} \right) \times 10^{-|\Delta E_{kor}|/\beta_a} \quad (\beta_a = 170 \text{ mV/decade}) \quad (4.2)$$

P toplam gözenek, ΔE_{kor} korozyon potansiyel farkını, β_a çıplak karbon çeliğin anodik tafel eğimi, R_p kaplamalı, R_p' ise kaplamasız elektrotların polarizasyon dirençlerini göstermektedir.

Çizelge 4.1’de görülen değerlere bakıldığında 2 saatlik daldırma süresi sonunda MS/ZnCo elektrodun polarizasyon direncinin MS elektroda göre çok yüksek olduğu görülmektedir. Bu durum MS elektrot yüzeyinde kaplanan ZnCo alaşımının etkisini göstermektedir. 48 saat sonunda MS elektrot için R_p değerinde biraz artma görülmüştür, oysa MS/ZnCo elektrot için azalma gözlenmiştir. Bu durum MS elektrot yüzeyinde kararsız da olsa zamanla oksit tabakası oluştuğunu göstermektedir. Nitekim 96 ve 168 saat sonunda MS elektrot için R_p değerlerinin zamanla azalması da bu kararsız oksit tabakaların bozunduğunu göstermektedir. MS/ZnCo elektrot için 48 saat sonunda gözlenen azalma zamanla yüzeydeki alaşım kaplamanın kısmen çözündüğünü göstermektedir. R_p değerlerinde 96 saat sonunda artma olmuş, 168 saat sonunda ise tekrar azalma gözlenmiştir. Bu durumun yüzeyde çözünen alaşım metallerinin oksit tabakaları oluşturması ve bu oksit tabakaların bir süre sonra kısmen bozunmasından kaynaklandığı düşünülmüştür. MS/ZnCo elektrodun R_p değerlerinin MS elektroda göre bütün ölçüm zamanlarında büyük olması alaşım kaplamanın çıplak metalin korozyonuna karşı bir bariyer özellik taşıdığını göstermektedir.

Çizelge 4.1. MS ve MS/ZnCo elektrotların % 3.5’lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t (h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% E	% P
MS	2	-0.585	7504	-	-	69.30	-	-
	48	-0.669	9997	-	-	52.02	-	-
	96	-0.665	9413	-	-	55.24	-	-
	168	-0.655	6776	-	-	76.74	-	-
MS/ZnCo	2	-0.999	60415	6952	53463	17.21	87.58	0.05
	48	-1.001	11070	-	-	93.95	9.69	1.01
	96	-0.590	18263	-	-	56.95	48.46	18.66
	168	-0.642	13184	-	-	78.88	48.60	43.09

4.3.1.2. Homopolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların EIS Bulguları

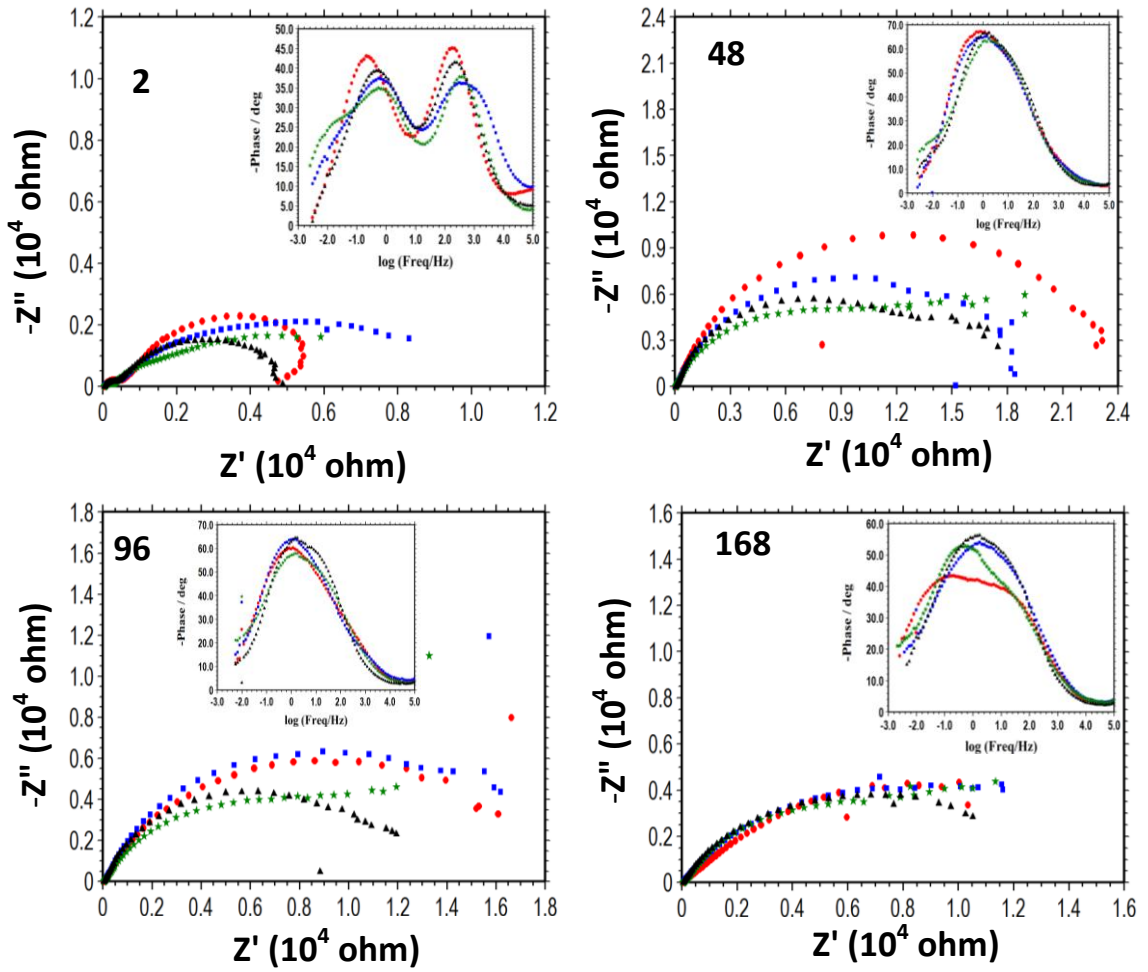
NaOX ve NaTart ortamlarında yüzeylerine PANI, POA, PPy ve PNMP kaplı MS/ZnCo elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra Nyquist ve Bode eğrileri elde edilerek korozyon performansları belirlenmiştir.

4.3.1.2.1. MS/ZnCo/OX/PANI, MS/ZnCo/OX/POA, MS/ZnCo/OX/PPy ve MS/ZnCo/OX/PNMP Elektrotların EIS Bulguları

NaOX ortamında MS/ZnCo elektrot yüzeyine homopolimer film sentezlenen MS/ZnCo/OX/PANI, MS/ZnCo/OX/POA, MS/ZnCo/OX/PPy ve MS/ZnCo/OX/PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.75'de verilmiştir. 2 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrilerinde bütün elektrotlar için yüksek ve düşük frekans bölgelerinde birer lup gözlenmiştir. Bunlardan birincisi R_{ct} 'ye karşılık gelirken ikincisi oksit tabaka ve sentezlenen alaşım/homopolimer filmlerin dirençlerine karşılık gelmekte, bu dirençlerin toplamı ise R_p 'yi vermektedir. Bode eğrilerinden bu luplar bariz bir şekilde görülmekte olup 168 saatteki PPy'li kaplama hariç diğer ölçüm zamanlarında tek lup görülmüştür. Çizelge 4.2'deki değerlere bakıldığında 2 saatlik ölçüm haricinde tüm homopolimer kaplı elektrotların korozyon performanslarının MS ve MS/ZnCo elektrotlara göre daha iyi olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar homopolimerlerin alaşım kaplı karbon çelik elektrodun korozyonunu engellemede olumlu bir etki yaptığını göstermektedir. Homopolimer kaplı elektrotlarda 2 saat sonunda en yüksek R_p değerine ve en düşük korozyon akım yoğunluğu (i_{kor}) değerine MS/ZnCo/OX/POA elektrodun sahip olduğu görülmektedir. 48, 96 ve 168 saat sonunda ise MS/ZnCo/OX/PANI elektrodun en iyi R_p , i_{kor} , E ve P değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu durum okzalatl ortama sentezlenen PANI filminin etkinliğinin diğerlerine göre daha yüksek olduğunu ifade etmektedir. 2 saatlik ölçümden sonra E_{ocp} değerlerinde keskin bir artış gözlenmiştir. Homopolimer kaplı elektrotların 48, 96 ve 168 saatlerde genel olarak zamanla R_p değerlerinde bir azalma gözlenmesine rağmen bu değerlerin MS ve MS/ZnCo elektrotlara göre daha yüksek olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.2. MS/ZnCo/OX/PANI, MS/ZnCo/OX/POA, MS/ZnCo/OX/PPy ve MS/ZnCo/OX/PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t (h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% E	% P
MS/ZnCo/OX/PANI	2	-0.997	4755	582	4173	218.72	-	0.59
	48	-0.560	25260	-	-	41.17	60.42	9.04
	96	-0.601	19564	-	-	53.16	51.89	20.22
	168	-0.618	19371	-	-	53.69	65.02	21.19
MS/ZnCo/OX/POA	2	-1.008	9334	463	8871	111.42	19.61	0.26
	48	-0.586	20250	-	-	51.36	50.63	16.04
	96	-0.615	19336	-	-	53.79	51.32	24.73
	168	-0.640	14930	-	-	69.66	54.61	37.04
MS/ZnCo/OX/PPy	2	-1.004	4395	224	4171	236.63	-	0.59
	48	-0.592	15722	-	-	66.15	36.41	22.41
	96	-0.631	14129	-	-	73.61	33.38	42.04
	168	-0.630	15040	271	14769	69.14	54.95	32.11
MS/ZnCo/OX/PNMP	2	-1.003	5096	406	4690	204.09	-	0.51
	48	-0.606	16674	-	-	62.37	40.04	25.54
	96	-0.633	12725	-	-	81.73	26.03	46.67
	168	-0.655	13824	-	-	75.23	50.98	49.02



Şekil 4.75. MS/ZnCo/OX/PANI (●), MS/ZnCo/OX/POA (■), MS/ZnCo/OX/PPy (★) ve MS/ZnCo/OX/PNMP (▲) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

4.3.1.2.2. MS/ZnCo/Tart/PANI, MS/ZnCo/Tart/POA, MS/ZnCo/Tart/PPy ve MS/ZnCo/Tart/PNMP Elektrotların EIS Bulguları

NaTart ortamında MS/ZnCo elektrot yüzeyine homopolimer film sentezlenen MS/ZnCo/Tart/PANI, MS/ZnCo/Tart/POA, MS/ZnCo/Tart/PPy ve MS/ZnCo/Tart/PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.76'da, bu eğrilerden elde edilen veriler de Çizelge 4.3'de verilmiştir. Çizelge 4.3'deki verilerde 2 saatlik ölçümde okzalatlı ortamda olduğu MS/ZnCo/Tart/POA elektrodun en iyi korozyon performansına sahip olduğunu gösteren en yüksek E_{kor} , R_p , R_{ct} , R_f , % E ve en düşük i_{kor} ,

% P değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu elektrodun 48 saatlik ölçümünde polarizasyon direncinde azalma, 96 saatlik ölçümünde ise artış gözlenmiştir. 48 saat sonundaki azalma yüzeydeki polimer filmin iletken yapıya dönüşmesi, 96 saat sonundaki artış ise elektrot yüzeyindeki metalik yapının çözünmesi sonucu oluşan çinko, kobalt ve demirin oksit tabaka oluşturmaları, yüzeydeki polimerin de oluşan elektronları alarak indirgenmesini yani polimer filmin elektrokatalitik özelliğinin devreye girdiğini göstermektedir. Elektrokatalitik özellik PANI için aşağıdaki şekilde gerçekleşmektedir.



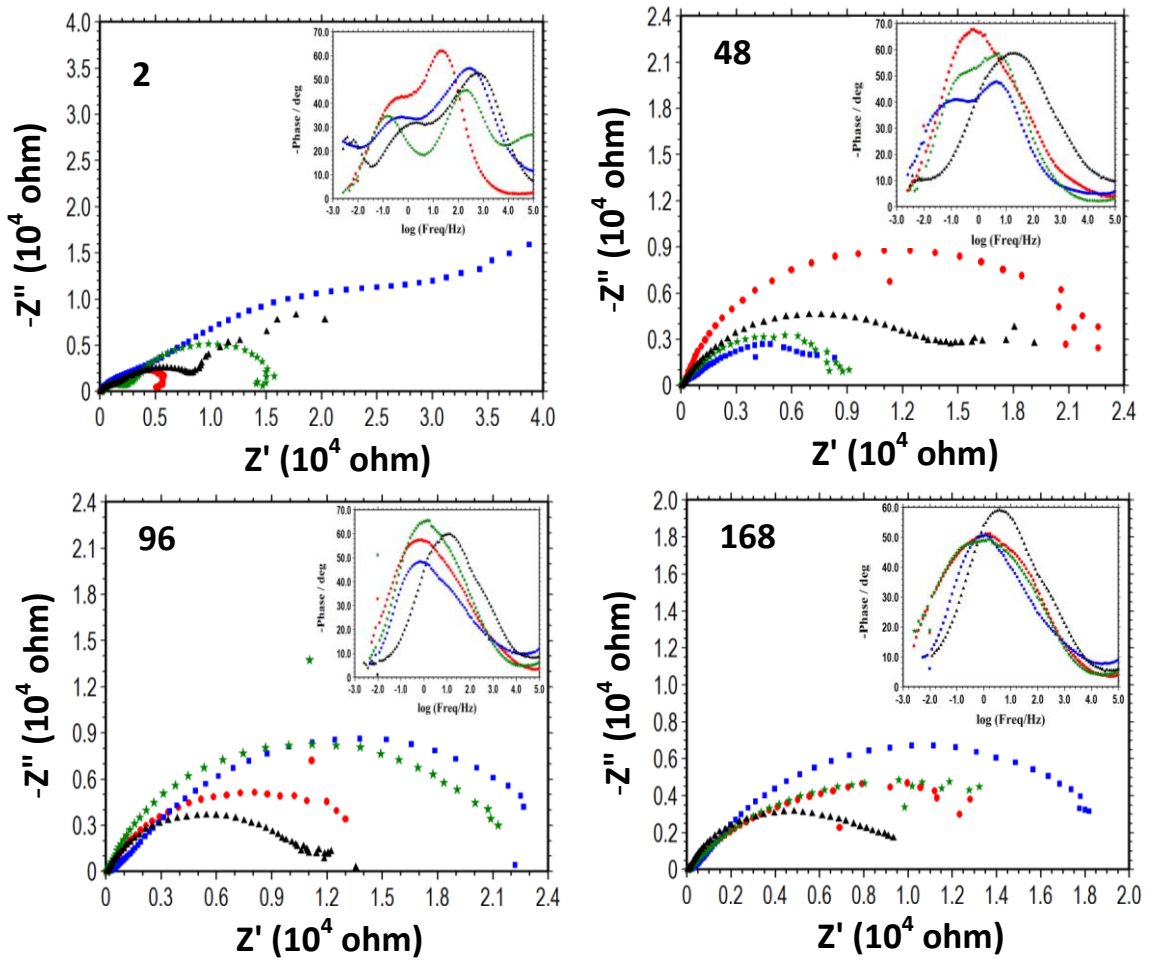
PPy için ise polimer filmin indirgenme reaksiyonu aşağıdaki şekildedir.



MS/ZnCo/Tart/POA elektrodun R_p değerinin 168 saat sonra biraz azaldığı gözlenmesine rağmen diğer elektrotlara göre yüksektir. Bu durumda sodyum tartaratlı ortamda sentezlenen homopolimerlerden en iyi korozyon performansı gösteren homopolimerin POA olduğu söylenebilir. LSV bulguları da bu düşüncüyü desteklemektedir. MS/ZnCo/Tart/PNMP elektrodunun özellikle uzun daldırma sürelerinde E ve R_p değerlerinin en düşük olduğu görülmüştür. Bu durum zamanla bu homopolimerin su absorplayarak deforme olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.2 ile Çizelge 4.3 karşılaştırıldığında MS/ZnCo/Tart/POA ve MS/ZnCo/Tart/PPy elektrotların korozyon performansının MS/ZnCo/OX/POA ve MS/ZnCo/OX/PPy elektrotlarına göre daha iyi olduğu, MS/ZnCo/Tart/PANI ve MS/ZnCo/Tart/PNMP elektrotların ise MS/ZnCo/OX/PANI ve MS/ZnCo/OX/PNMP elektrotlarına göre daha kötü olduğu görülmüştür. Bu sonuçlar sodyum tartarat ortamında sentezlenen POA ve PPy filmlerinin okzalot ortamında sentezlenenlerden daha iyi olduğunu, sodyum okzalot ortamında sentezlenen PANI ve PNMP homopolimerlerinin ise sodyum tartarat ortamında sentezlenenlerden daha iyi olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.3. MS/ZnCo/Tart/PANI, MS/ZnCo/Tart/POA, MS/ZnCo/Tart/PPy ve MS/ZnCo/ Tart/PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t (h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% E	% P
MS/ZnCo/Tart/PANI	2	-1.005	5078	732	4346	204.81	-	0.50
	48	-0.597	24326	-	-	42.75	58,90	15.50
	96	-0.626	15730	-	-	66.12	40,16	35.29
	168	-0.636	16843	-	-	61.75	59,77	31.10
MS/ZnCo/Tart/POA	2	-0.962	51184	4644	46540	20.32	85,34	0.09
	48	-0.951	8824	743	8081	117.86	-	2.49
	96	-0.569	25843	-	-	40.24	63,58	9.92
	168	-0.593	21320	-	-	48.78	68,22	13.72
MS/ZnCo/Tart/PPy	2	-0.976	16559	98	16461	62.81	54,68	0.23
	48	-0.958	9322	865	8457	111.56	-	2.14
	96	-0.604	23342	-	-	44.55	59,67	17.65
	168	-0.618	18749	-	-	55.47	63,86	21.90
MS/ZnCo/Tart/PNMP	2	-0.965	10621	1321	9300	97.92	29,35	0.41
	48	-0.643	15226	-	-	68.30	34,34	46.17
	96	-0.654	11462	-	-	90.73	17,88	70.76
	168	-0.649	10345	-	-	100.53	34,50	60.39



Şekil 4.76. MS/ZnCo/Tart/PANI (●), MS/ZnCo/Tart/POA (■), MS/ZnCo/Tart/PPy (★) ve MS/ZnCo/Tart/PNMP (▲) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

4.3.1.3. Kopolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların EIS Bulguları

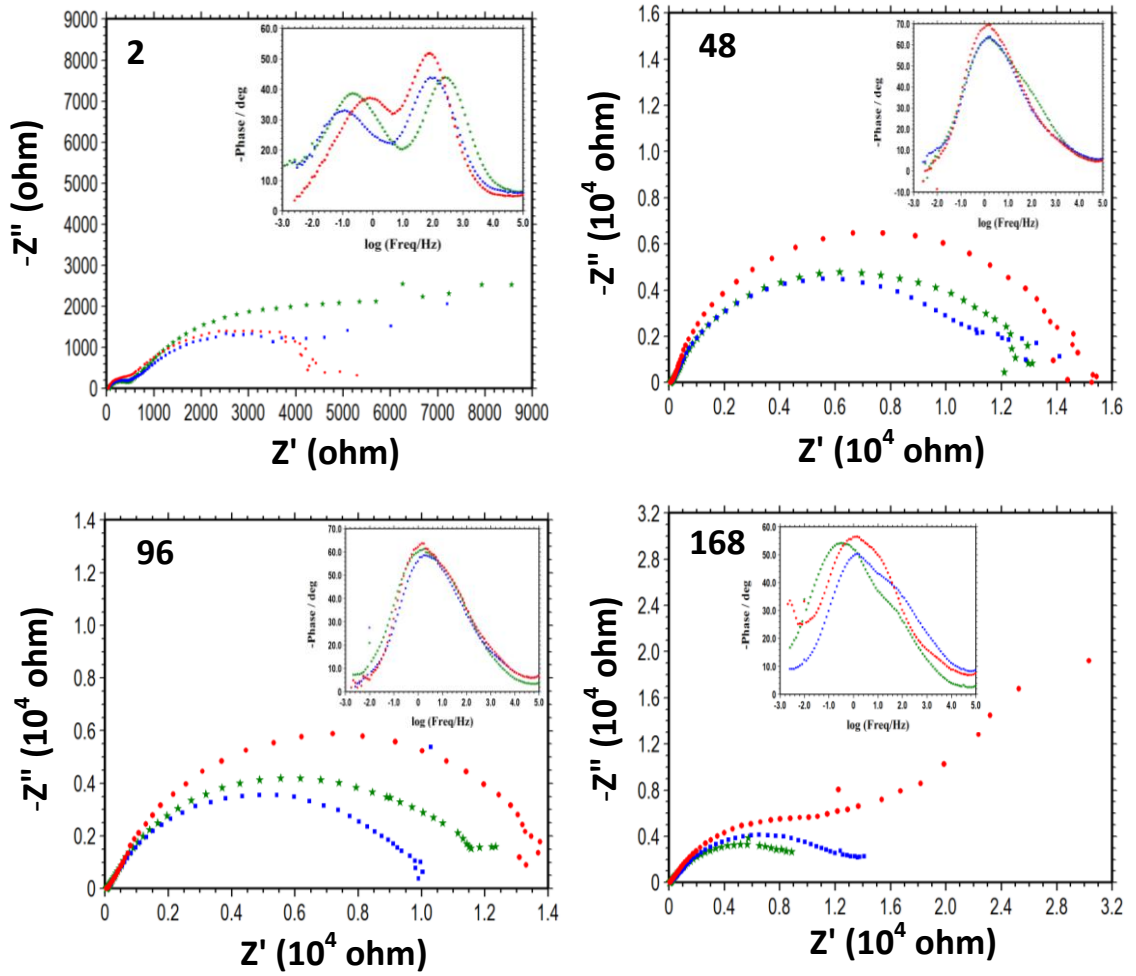
NaOX ve NaTart ortamlarında yüzeylerine poli(anilin-co-pirol), poli(anilin-co-o-anisidin), poli(anilin-co-N-metilpirol), poli(o-anisidin-co-pirol), poli(o-anisidin-co-N-metilpirol) ve poli(pirol-co-N-metilpirol) kopolimer film kaplı MS/ZnCo elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra Nyquist ve Bode eğrileri elde edilerek korozyon performansları belirlenmiştir.

4.3.1.3.1. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy Elektrotların EIS Bulguları

NaOX ortamında MS/ZnCo elektrot yüzeyine PANI-co-PPy-1, PANI-co-PPy-2 ve PANI-co-PPy-3 kopolimer filmleri sentezlenen MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-2 ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.77'de, bu eğrilerden elde edilen veriler de Çizelge 4.4'de verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında 2 saatlik ölçümlerde MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1 elektrodun R_p değerinin diğerlerine göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Her üç elektrodun da R_p değerinde zamanla oksit tabakaların oluşmasına paralel olarak 48 saat sonra artma, 96 saat sonra ise azalma gözlenmiştir. 168 saat sonunda ise MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1 elektrodun R_p değerinin daha da azaldığı görülmüştür. Oysa MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-2 ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 elektrotların R_p değerlerinin arttığı tespit edilmiştir. i_{kor} ve E değerlerinden de bu farklılıklar görülmektedir. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 elektrodun MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-2 elektroda göre daha düşük i_{kor} ve daha yüksek R_p değerlerine sahip olduğu görülmüş olup bu durum okzalatlarda ortamda sentezlenen PANI-co-PPy-3 kopolimerine yüksek anilin oranının olumlu katkı yaptığını göstermektedir. Ayrıca 5:5 anilin:pirol monomer oranlarına sahip PANI-co-PPy-2 kopolimerinin koruyon performansının PANI ve PPy homopolimerlerinden daha düşük olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.4. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-2 ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t (h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% E	% P
MS/ZnCo/OX/ PANI-co-PPy-1	2	-0.994	9139	430	8709	113.80	17.89	0.32
	48	-0.602	14305	-	-	72.70	30.12	28.20
	96	-0.633	12412	-	-	83.79	24.16	49.16
	168	-0.635	11280	105	11175	92.20	39.93	45.82
MS/ZnCo/OX/ PANI-co-PPy-2	2	-0.993	6090	560	5530	170.77	-	0.49
	48	-0.581	13192	-	-	78.84	24.22	23.01
	96	-0.614	10407	-	-	99.33	9.55	45.33
	168	-0.616	14900	578	14322	69.80	54.52	26.81
MS/ZnCo/OX/ PANI-co-PPy-3	2	-0.992	4947	565	4382	210.23	-	0.61
	48	-0.593	15340	-	-	67.80	34.84	23.28
	96	-0.624	14290	-	-	72.78	34.13	37.80
	168	-0.669	18748	-	-	55.47	63.86	29.90



Şekil 4.77. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1 (★), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

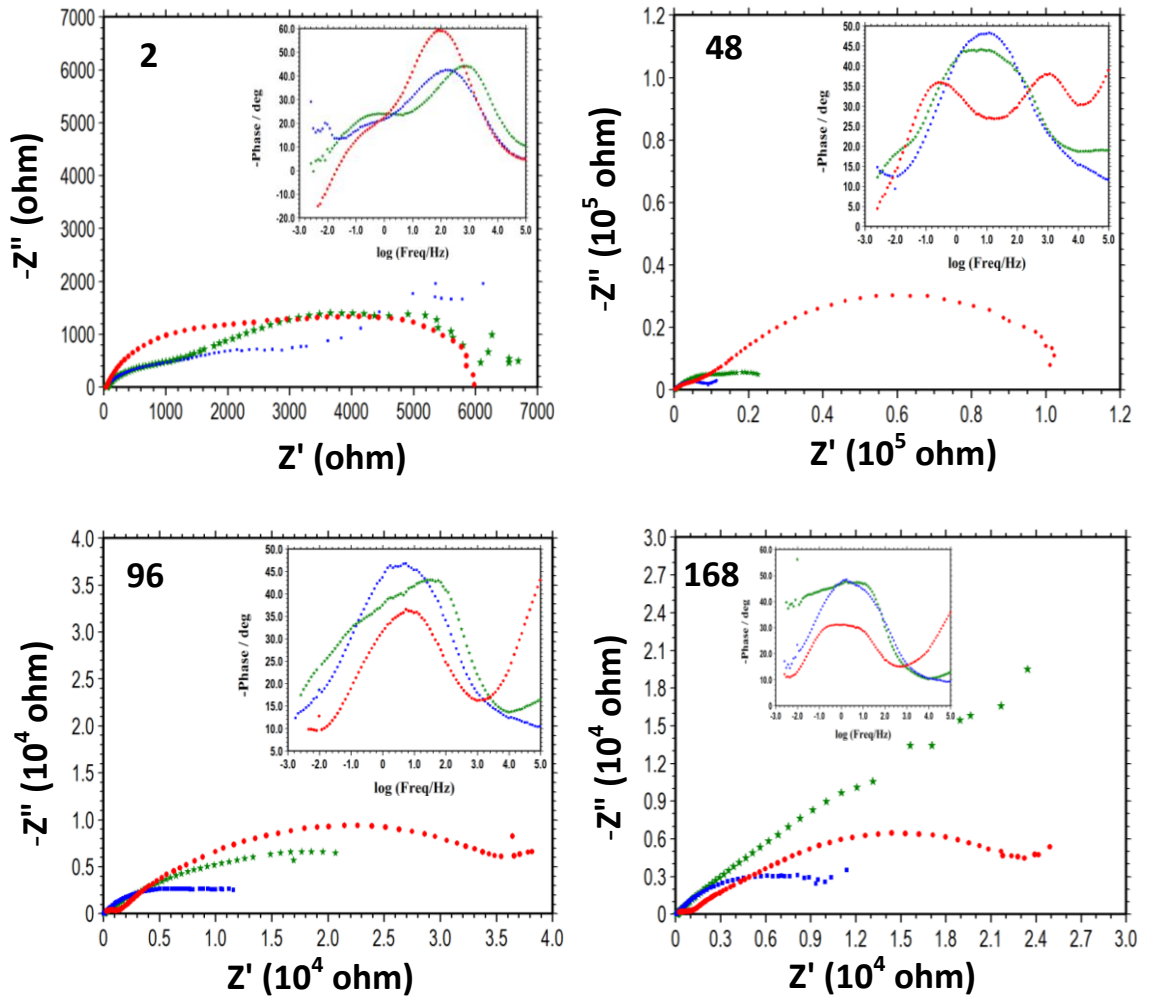
4.3.1.3.2. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy Elektrotların EIS Bulguları

NaTart ortamında MS/ZnCo elektrot yüzeyine PANI-co-PPy-1, PANI-co-PPy-2 ve PANI-co-PPy-3 kopolimerleri sentezlenen MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-2 ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.78'de, bu eğrilerden elde edilen veriler de Çizelge 4.5'de verilmiştir. Şekil 4.78'deki Nyquist eğrilerinde görülen kısmi yarım dairelerin büyüklüklerinin okzalatlarda elde edilenlere göre oldukça farklı olduğu görülmüştür. Çizelge 4.5'deki değerlere baktığımızda özellikle MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1 ve

MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 elektrotların polarizasyon dirençlerinin çok yüksek ve buna paralel olarak korozyon akım yoğunluklarının çok düşük oldukları görülmektedir. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1 elektrodun polarizasyon direncinin bütün ölçüm sürelerinde zamanla artması ve buna bağlı olarak korozyon akımının zamanla azalması yüzeydeki kopolimer filmin korozyonu önlemede çok etkili olduğunu ve elektrokatalitik özelliğinin sürekli devrede olduğunu göstermektedir. Okzalatl ortamda sentezlenen aynı kopolimere göre de korozyon performansını belirleyen parametrelerin çok daha iyi olduğu görülmektedir (Çizelge 4.4 ile Çizelge 4.5'in karşılaştırılması). Bu durum sentez ortamının sentezlenen kopolimer filmin yapısına etkisini çok bariz şekilde göstermektedir. Nitekim MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 elektrodun da zamanla koruma performansı azalmasına rağmen okzalatl ortamda sentezlenen aynı kopolimere göre çok daha iyi olduğu görülmüştür. Özellikle Bode eğrilerinde bariz olarak görülen, bütün ölçüm zamanlarında birden fazla arayüz oluştuğunu gösteren, iki ve 48 saatlik ölçümde üç kısmi yarım dairenin görülmesi yüzeyde küçük gözenekli ve kararlı bir yapı olduğunu göstermektedir. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-2 elektrodun korozyon performansının ise MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1 ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 elektrotlara göre daha düşük olduğu görülmüştür. Bu durum da monomer oranlarının sentezlenen kopolimerin yapısına etkisinin ne kadar önemli olduğunu göstermektedir (Yalçinkaya ve ark., 2008). Okzalatl ortamların aksine MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1 ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 elektrotlar aynı ortamda sentezlenen PANI ve PPy homopolimerlerinden daha yüksek korozyon performansı sergilemişlerdir (Çizelge 4.3 ile Çizelge 4.5'in karşılaştırılması).

Çizelge 4.5. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-2 ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t (h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% E	% P
MS/ZnCo/Tart/ PANI-co-PPy-1	2	-0.973	7659	1051	6608	135.79	2.02	0.51
	48	-0.609	21793	-	-	47.72	54.13	20.35
	96	-0.636	31185	-	-	33.35	69.82	20.38
	168	-0.644	81941	-	-	12.69	91.73	7.12
MS/ZnCo/Tart/ PANI-co-PPy-2	2	-0.937	4481	1013	3468	232.09	-	1.42
	48	-0.612	10874	-	-	95.64	8.07	42.48
	96	-0.622	11710	-	-	88.81	19.62	44.90
	168	-0.636	12371	-	-	84.07	45.23	42.35
MS/ZnCo/Tart/ PANI-co-PPy-3	2	-0.977	4130	3380	750	251.82	-	2.63
	48	-0.577	109200	712	108488	9.52	90.85	2.63
	96	-0.581	41546	1301	40245	25.03	77.34	7.26
	168	-0.587	30325	1112	29213	34.30	77.66	8.90



Şekil 4.78. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

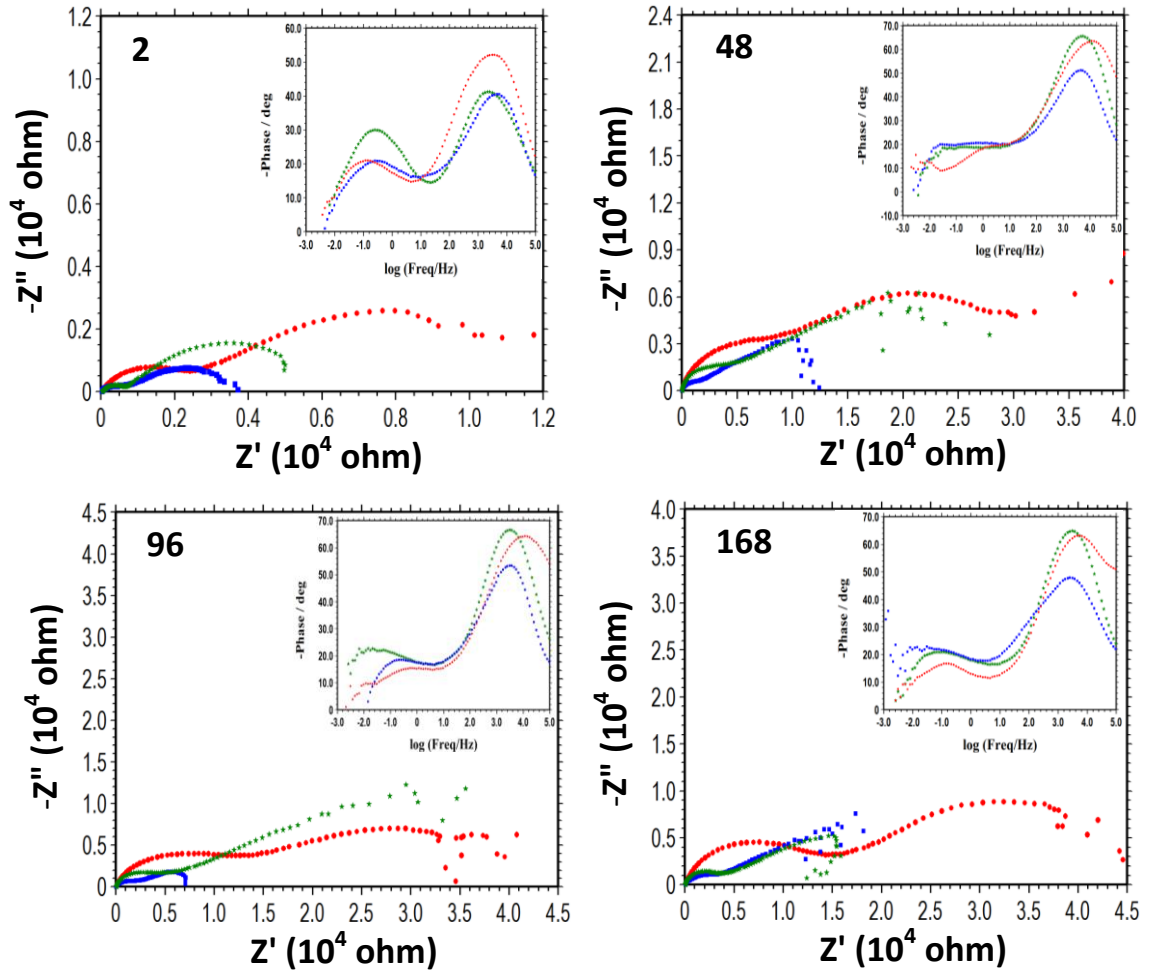
4.3.1.3.3. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA Elektrotların EIS Bulguları

NaOX ortamında MS/ZnCo elektrot yüzeyine PANI-co-POA-1, PANI-co-POA-2 ve PANI-co-POA-3 kopolimerleri sentezlenen MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-1, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-2 ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.79'da verilmiştir. Bütün ölçüm zamanlarında elde edilen Nyquist eğrilerinde MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA elektrotlar için iki basık yarım daire gözlenmiştir. Yüksek frekans bölgesindeki birinci yarım daire R_{ct} , düşük frekans

bölgesindeki yarım daire ise kaplama direncini (R_f) göstermektedir. Bilindiği gibi yüksek frekans bölgesindeki R_{ct} 'ye karşılık gelen yarım daire elektrot yüzeyindeki her türlü tabakanın davranışı hakkında bilgi vermektedir. Yani iyonlar temel metal yüzeyine difüzyonunda bir engelle karşılaşması durumunda yüzeydeki tabakada birikecektir. Bu durumda metal/kaplama arayüzeyinde yüksüz bir bölgenin oluşumunun gerçekleşmesi sonucu yük transfer direnci olarak bilinen kapasitif yarım daire ortaya çıkacaktır. Çizelge 4.6'da görülen değerlere bakıldığında açık devre potansiyellerinin uzun ölçüm zamanlarında bile -1.00 V'ye yakın değerlerde olduğu görülmektedir. Bu durum elektrot yüzeyinde alaşım kaplamanın korozyon çözeltide uzun bekleme sürelerinde bile yüzeyde bulunduğunu ifade etmektedir. Böyle bir durum da yüzeyde çok küçük gözenekli kararlı kopolimer filmlerin bulunduğuna işaret etmektedir. Nitekim kaplamasız elektrotlara göre elde edilen yüksek dirençler bunu teyit etmektedir. Kendi aralarında kıyaslandığında MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-3 elektrodun zamanla artan yüksek R_p ve azalan düşük i_{kor} değerleriyle en etkili elektrot olduğu söylenebilir. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-1 elektrodun 96 saate kadar yüksek R_p değerlerine sahip olduğu görülmüş ancak 168 saat sonunda bu değerde önemli bir azalma gözlenmiştir. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-2 elektrodun ise başlangıç ölçüm zamanlarında pek etkili olmadığı görülmesine rağmen 168 saat sonunda 50700 ohm gibi yüksek bir polarizasyon direncine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca bu kopolimerlerin PANI ve POA homopolimerlerinden daha iyi korozyon performansı sergiledikleri Çizelge 4.2 ile Çizelge 4.6 karşılaştırıldığında bariz olarak görülmektedir.

Çizelge 4.6. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-1, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-2 ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t (h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% E	% P
MS/ZnCo/OX/ PANI-co-POA-1	2	-0.991	6135	687	5448	169.52	-	0.50
	48	-0.967	38583	3752	34831	26.95	74.09	0.46
	96	-0.977	50094	3302	46792	20.76	81.21	0.27
	168	-0.983	12500	3290	9210	83.20	45.79	0.64
MS/ZnCo/OX/ PANI-co-POA-2	2	-0.981	4123	562	3561	252.24	-	0.85
	48	-0.969	12350	1087	11263	84.21	19.05	1.40
	96	-0.956	2570	1938	632	404.67	-	7.10
	168	-0.938	50700	3227	47473	20.51	86.64	0.29
MS/ZnCo/OX/ PANI-co-POA-3	2	-0.983	11996	2339	9657	86.70	37.45	0.29
	48	-0.973	36158	7969	28189	28.76	72.35	0.45
	96	-0.972	44608	11722	32886	23.31	78.90	0.33
	168	-0.976	54009	14673	39336	19.26	87.45	0.16



Şekil 4.79. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-1 (★), MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

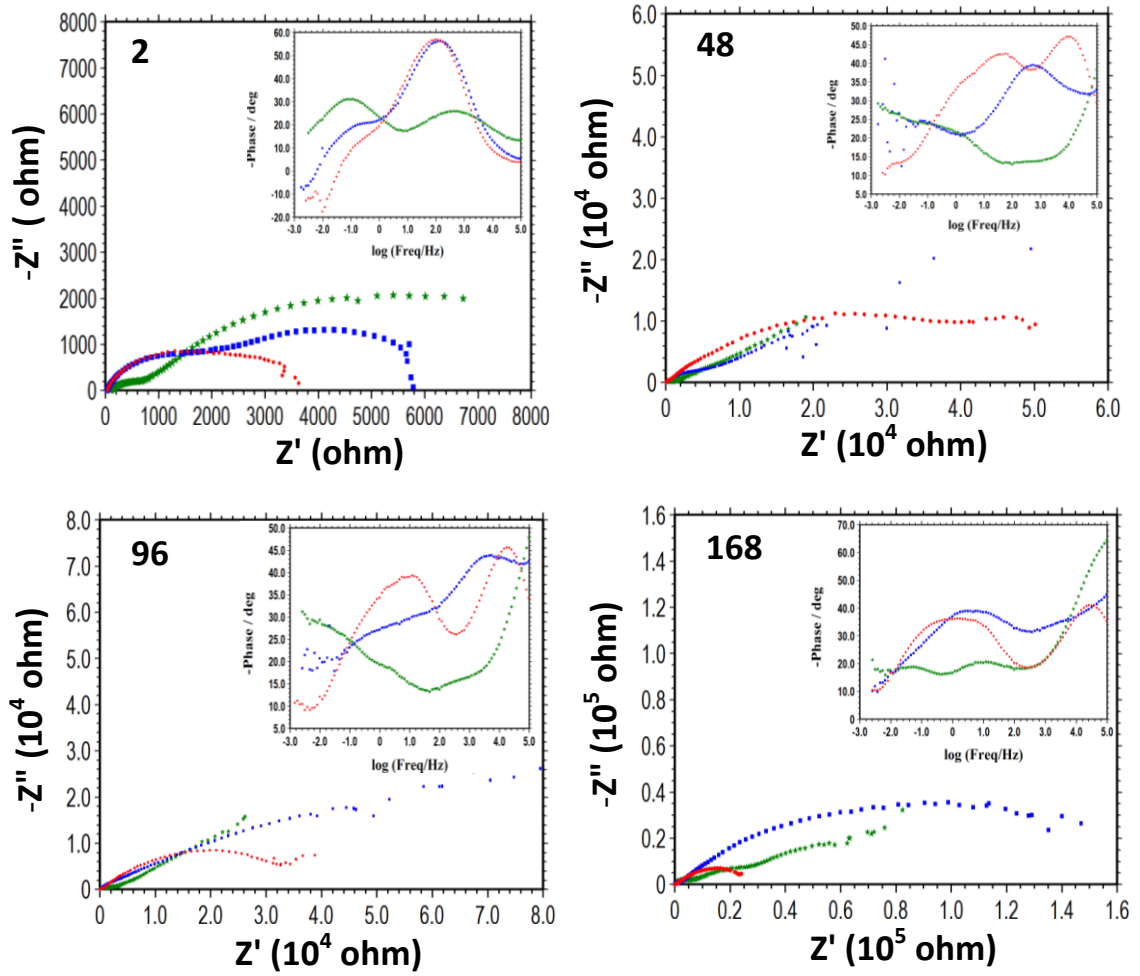
4.3.1.3.4. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA Elektrotların EIS Bulguları

NaTart ortamında MS/ZnCo elektrot yüzeyine PANI-co-POA-1, PANI-co-POA-2 ve PANI-co-POA-3 kopolimerleri sentezlenen MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-1, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-2 ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.80'de verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında bütün ölçüm zamanlarında hem R_{ct} hem de R_f dirençleri gözlenmiş olup elektrot yüzeylerinde etkili kaplamaların olduğunu göstermektedir. Çizelge 4.7'deki porozite, etkinlik ve akım değerleri de bunu göstermektedir. R_{ct} ve R_f dirençlerinin değerlerini gösteren kısmi yarım dairelerin

aplarının toplamına eşit olan polarizasyon dirençlerine bakıldığında en iyi korozyon performansını MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-2 elektrodunun gösterdiği söylenbilir. Çünkü bu elektrodun polarizasyon direnç değerleri, elektrokatalitik özelliğinin sürekli aktif olduğunu gösteren bütün ölçüm zamanlarında artan bir seyir sergilemiş ve özellikle 168 saat sonra 187152 ohm gibi çok yüksek bir direnç göstermiştir. Diğer elektrotlar da kaplamasız ve alaşım kaplı elektrotlara göre yüksek direnç değerlerine sahip olmakla beraber MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-2 elektrodu kadar iyi sonuç vermemişlerdir. Çizelge 4.6 ile izelge 4.7 kıyaslandığında, MS/ZnCo elektrot yüzeyine tartaratlı ortamda sentezlenen PANI-co-POA-1 ile PANI-co-POA-2 kopolimerlerinin okzalatlđ ortamda sentezlenenlerden, okzalatlđ ortamda sentezlenen PANI-co-POA-3 kopolimerinin ise tartaratlı ortamda sentezlenenden daha etkili olduğu grlmektedir. LSV bulguları ile de uyumlu olan bu durum, elektrolit çözeltinin sentezlenen polimer film yapısına önemli oranda etki ettiğini göstermektedir (Borole ve ark., 2004). Ayrıca okzalatlđ ortamda olduğu gibi tartaratlı ortamda da, sentezlenen PANI-co-POA kopolimer filmlerinin PANI ve POA homopolimer filmlerinden daha iyi korozyon performansı gösterdikleri tespit edilmiştir.

Çizelge 4.7. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-1, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-2 ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t (h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% E	% P
MS/ZnCo/Tart/ PANI-co-POA-1	2	-0.994	9619	921	8698	108.12	21,99	0.31
	48	-0.939	40458	1437	39021	25.71	75,29	0.64
	96	-0.903	17296	2012	15284	60.13	45,58	0.73
	168	-0.632	72650	7530	65120	14.32	90,67	6.83
MS/ZnCo/Tart/ PANI-co-POA-2	2	-0.991	5302	2274	3028	196.15	-	0.58
	48	-0.855	35320	5645	29675	29.45	71,70	2.28
	96	-0.665	102699	6512	96187	10.13	90,83	9.17
	168	-0.560	187152	9612	177540	5.56	96,38	0.99
MS/ZnCo/Tart/ PANI-co-POA-3	2	-0.958	4195	1942	2253	247.91	-	1.14
	48	-0.570	54609	661	53948	19.04	81,69	4.79
	96	-0.575	39065	613	38452	26.62	75,90	7.12
	168	-0.579	29764	575	29189	34.94	77,23	8.13



Şekil 4.80. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

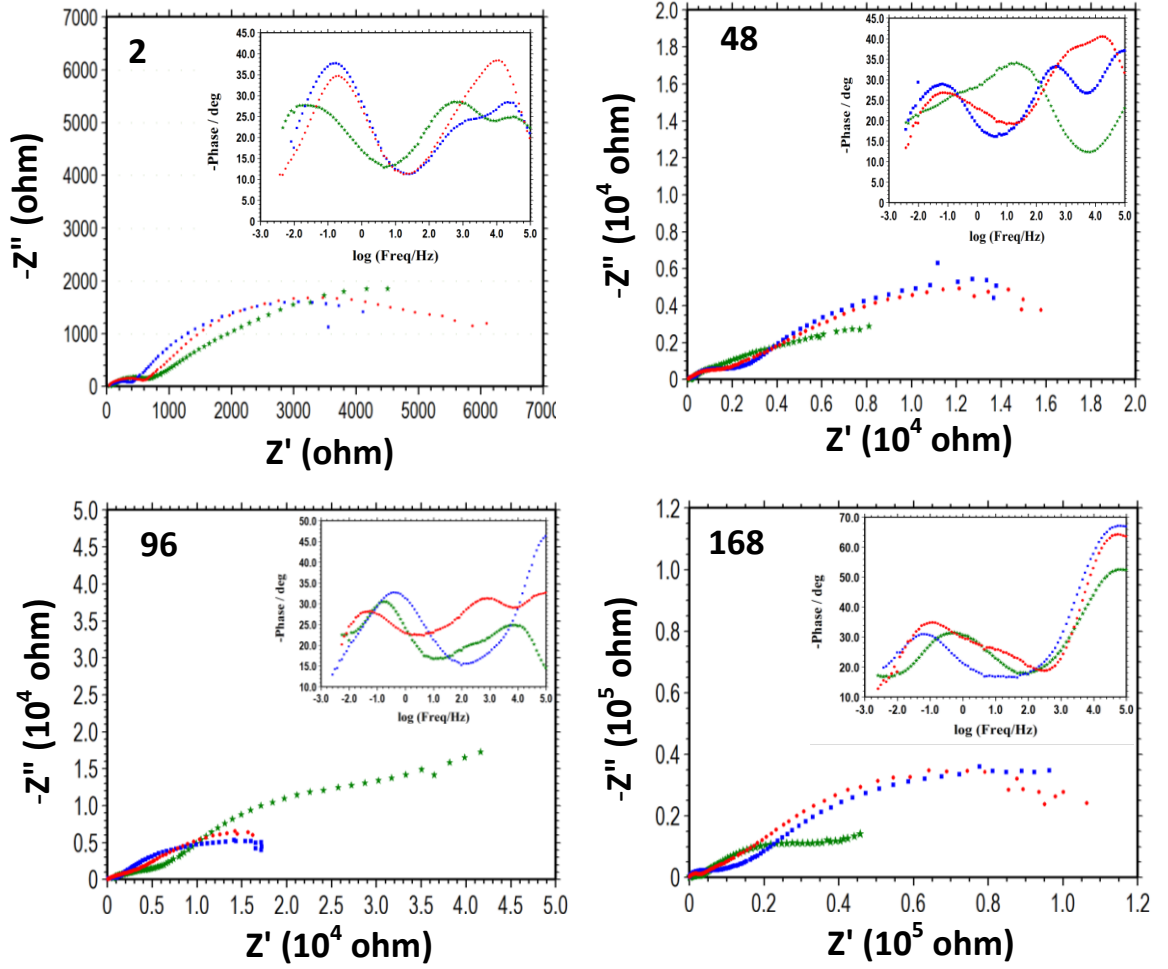
4.3.1.3.5. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları

NaOX ortamında MS/ZnCo elektrot yüzeyine PANI-co-PNMP-1, PANI-co-PNMP-2 ve PANI-co-PNMP-3 kopolimerleri sentezlenen MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-1, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.81'de verilmiştir. Bu eğrilerde başlangıç ölçüm zamanlarında özellikle Bode eğrilerinde bariz olarak görülen üç adet kısmi lup, elektrot yüzeylerindeki kaplamaların küçük gözenekli ve etkili bariyer özelliğe sahip olduklarını ve bunların sonucu olarak üç farklı arayüzün oluştuğunu göstermektedir. Çünkü Nyquist

ve Bode eğrilerinde elektrot yüzeyinde kararlı ve küçük gözenekli bir tabaka olmadan birden fazla lup gözlemek zordur. Zira bir kondansatör modeli esas alınarak şekillenen bu eğrilerde her lup bir arayüze karşılık gelmektedir. Pratikte elde edilen eğriler teorikte beklenen eğriler gibi tam bir yarım daire şeklinde değildir. Çünkü bilindiği gibi gerçek bir kondansatörün plakalarında yükler elektron hareketleri ile denetlenirken, korozyon olayının gerçekleştiği bir metal/çözelti arayüzeyinde metal tarafını elektronlar, çözelti tarafını ise iyonlar denetlemektedir. Elektron ve iyonların büyüklük ve hareketlilik bakımından farklılıkları teoriden beklenen değerlerin sapmasına neden olmaktadır (Özyılmaz, 2004). Çizelge 4.8'e baktığımızda 2 saatlik ölçüm zamanından sonra kaplamasız ve alaşım kaplı elektrotlara göre kopolimer kaplı her üç elektrodun da çok düşük i_{kor} ve yüksek R_p değerlerine sahip olduğu görülmektedir. Bu elektrotlar arasında en düşük R_p değerine sahip elektrot PANI-co-PNMP-1 olmasına rağmen, bu elektrot kaplamasız elektroda göre yaklaşık dokuz kat daha büyük bir R_p değerine sahiptir. En yüksek R_p değerine sahip olan MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-2 elektrodun ise kaplamasız elektroda göre yaklaşık yirmi kat daha fazla R_p direncine sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca her üç kopolimerin korozyon performanslarının da PANI ve PNMP homopolimerlerinden daha iyi olduğu Çizelge 4.2 ile Çizelge 4.8'deki değerler karşılaştırıldığı zaman görülebilmektedir. Okzalathı ortamda sentezlenen PANI-co-PPy kopolimerleri ile karşılaştırıldığında ise PANI-co-PNMP kopolimerlerinin daha iyi olduğu elde edilen verilerden anlaşılmaktadır.

Çizelge 4.8. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-1, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t (h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	$i_{kor}(\mu A/cm^2)$	% E	% P
MS/ZnCo/OX/ PANI-co-PNMP-1	2	-0.985	10654	156	10500	97.62	29.57	0.31
	48	-0.961	16135	224	16359	64.46	38.04	1.19
	96	-0.659	68342	2573	65769	15.22	86.23	12.70
	168	-0.609	60677	2421	58256	17.14	88.83	5.99
MS/ZnCo/OX/ PANI-co-PNMP-2	2	-0.999	6098	135	5963	170.55	-	0.45
	48	-0.975	27031	248	26783	38.47	63.02	0.55
	96	-0.966	24707	1014	23693	42.09	61.90	1.70
	168	-0.650	161450	6173	155277	6.44	95.80	3.90
MS/ZnCo/OX/ PANI-co-PNMP-3	2	-0.994	6793	583	6210	153.10	-	0.43
	48	-0.988	25450	218	25232	40.86	60.72	0.52
	96	-0.974	34628	117	34511	30.03	72.82	0.36
	168	-0,692	141940	3247	138693	7.33	95.22	2.90



Şekil 4.81. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

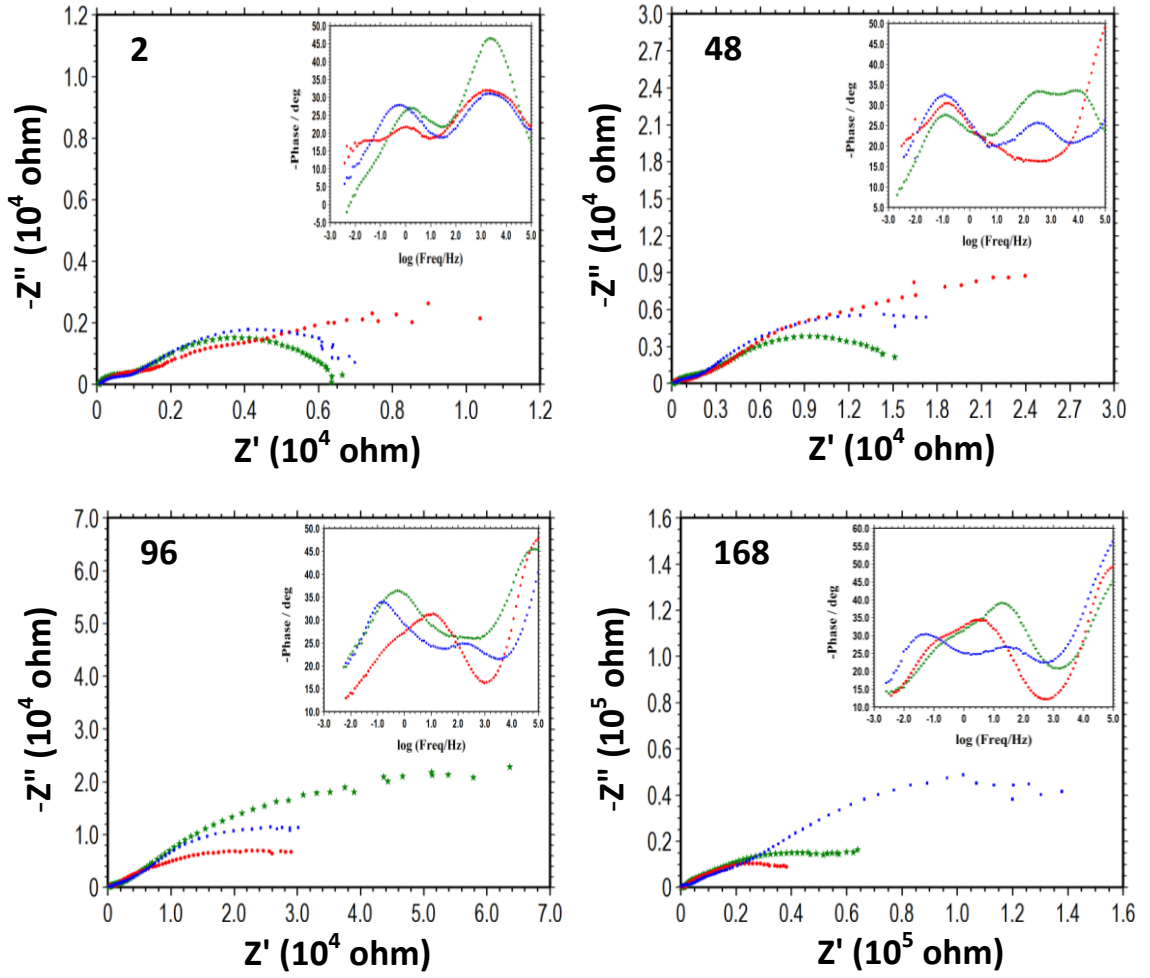
4.3.1.3.6. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları

NaTart ortamında MS/ZnCo elektrot yüzeyine PANI-co-PNMP-1, PANI-co-PNMP-2 ve PANI-co-PNMP-3 kopolimerleri sentezlenen MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-1, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.82'de ve elde edilen veriler Çizelge 4.9'da verilmiştir. Bu eğrilerin çoğunda okzalatl ortamdaki elektrotlar gibi etkili kaplamaların olduğunu gösteren üç lup gözlenmiştir. Hatta bu elektrotlardan MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-1

ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-2 elektrotların okzalatl  ortamlara göre daha yüksek korozyon dirençlerine sahip oldukları görülmüştür. Her üç elektrodun uzun süreli korozi  ortama maruz kaldığı 168 saatlik ölçümlerinde hem    lup hem de yüksek polarizasyon direncine sahip olmaları elektrot yüzeyinde sentezlenen kopolimer filmlerin korozyona karşı çok iyi performans gösterdiklerini ifade etmektedir. Kendi aralarında kıyaslandığında okzalatl  ortamda olduğu gibi tartaratlı ortamda da PANI-co-PNMP-2 kaplı MS/ZnCo elektrodun en etkili olduğu söylenebilir. Çünkü 168 saat sonunda    lup gözlenmiş, 223490 ohm gibi çok yüksek bir direnç, % 96.97 gibi çok yüksek etkinlik ve $4.65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ gibi çok düşük korozyon akım yoğunluğu değerlerine sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu değerler MS/ZnCo elektrot yüzeyine hem okzalatl  hem de tartaratlı ortamda PANI-co-PNMP kopolimeri sentezlenen elektrotlar arasında da en olumlu değerlerdir. Ayrıca MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-1, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-3 elektrotların her üçünün de PANI ve PNMP homopolimerleri kaplı olan MS/ZnCo/Tart/PANI ve MS/ZnCo/Tart/PNMP elektrotlarından daha iyi korozyon performans sergiledikleri elde edilen verilerden g r lmektedir ( izelge 4.3 ile  izelge 4.9'ın karşılaştırılması). Tartaratlı ortamda PANI-co-PPy kaplı elektrotlarla kıyaslandığında ise okzalatl  ortamda olduğu gibi yine PANI-co-PNMP kaplı elektrotların daha iyi olduğu tespit edilmiştir.

Çizelge 4.9. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-1, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t(h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% E	% P
MS/ZnCo/Tart/ PANI-co-PNMP-1	2	-0.993	6610	986	5624	157.34	-	0.45
	48	-0.984	17659	290	17369	58.89	43.39	0.79
	96	-0.623	108843	1753	107090	9.56	91.35	4.9
	168	-0.616	94730	1217	93513	10.98	92.85	4.2
MS/ZnCo/Tart/ PANI-co-PNMP-2	2	-0.991	7543	1097	6446	137.88	0.52	0.41
	48	-0.984	25192	373	24819	41.28	60.32	0.56
	96	-0.926	52275	541	51734	19.89	81.99	0.52
	168	-0.596	223490	4281	219209	4.65	96.97	1.4
MS/ZnCo/Tart/ PANI-co-PNMP-3	2	-0.968	6704	1859	4845	155.13	-	0.63
	48	-0.926	34303	723	33580	30.32	70.86	3.08
	96	-0.602	38413	775	37638	27.07	75.50	10.44
	168	-0.623	49465	1271	48194	21.02	86.30	8.88



Şekil 4.82. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNM-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

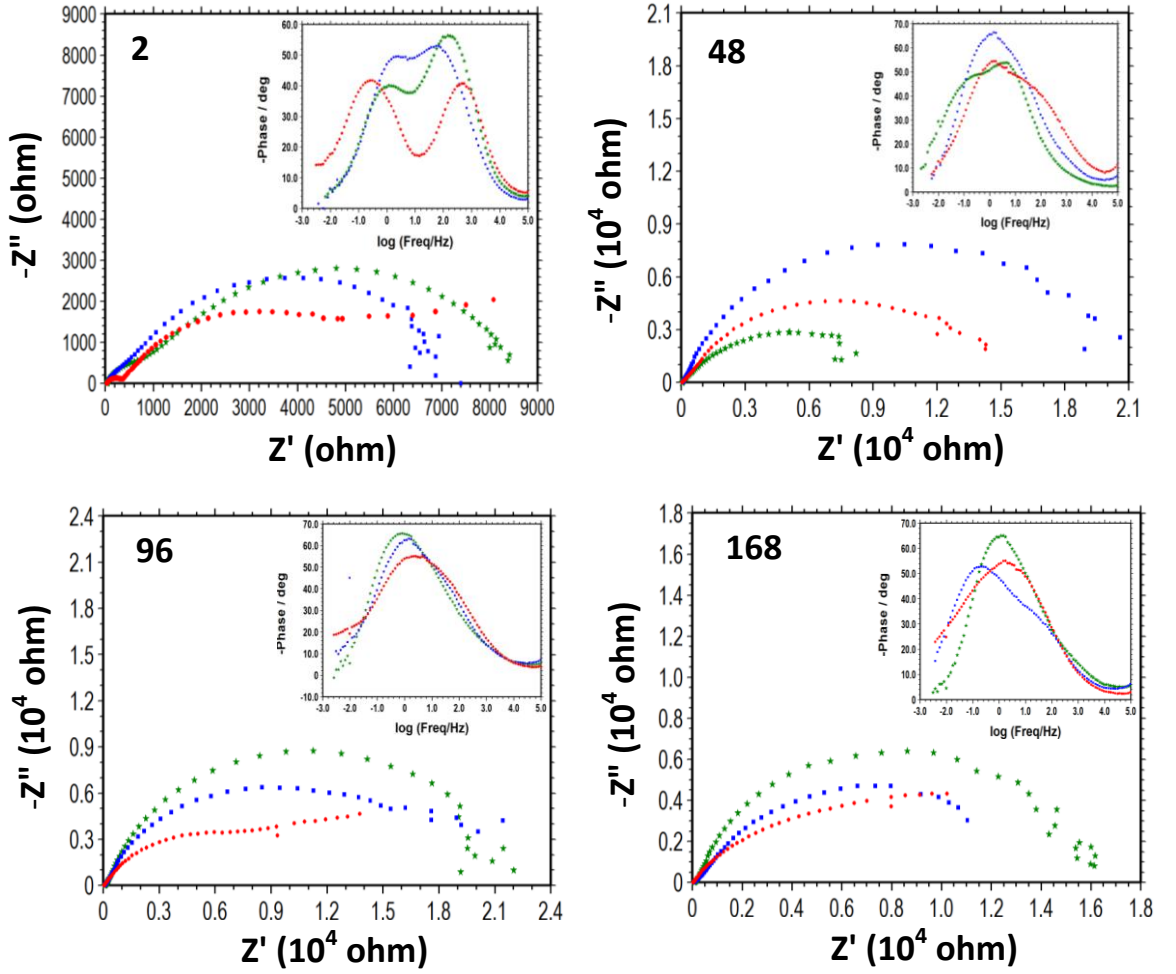
4.3.1.3.7. MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA Elektrotların EIS Bulguları

NaOX ortamında MS/ZnCo elektrot yüzeyine PPy-co-POA-1, PPy-co-POA-2 ve PPy-co-POA-3 kopolimerleri sentezlenen MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1, MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-2 ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.83'de verilmiştir. Nyquist eğrilerinde 2 saatlik ölçüm sonunda R_{ct} ve R_f değerlerinin toplamına eşit olan R_p değerinin MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1 elektrot için en yüksek olduğu görülmüştür. 48 saat sonra bütün elektrotların R_p değerlerinde bir artma söz konusudur. Bu durum elektrot yüzeyinde zamanla oksit tabaka oluşması ve kopolimer

filmlerin yalıtkan forma dönüşmesi ile ilişkilendirilmiştir. Bu süredeki ölçümde MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-2 elektrodun daha yüksek R_p değerine sahip olduğu ve diğer elektrotlara göre bu değer daha fazla arttığı görülmüştür. 96 saat sonra MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-2 ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 elektrotların R_p değerlerinde azalma gözlenirken MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1 elektrodun R_p değerinin arttığı gözlenmiştir. MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-2 ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 elektrotlarda görülen bu azalma oluşan oksit tabakaların zamanla bozunması ile ilgili olduğu düşünülmüştür. 168 saat sonra ise MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1 ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-2 elektrotların R_p değerlerinde azalma gözlenirken MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 elektrot için artma gözlenmiştir. i_{kor} değerleri de R_p değerleriyle ters orantılı olarak değişmiştir. Çizelge 4.10'daki bütün değerler göz önünde bulundurulduğunda elektrotlar arasında çok büyük farklılıklar olmadığı söylenebilir. Ancak bu sonuçların çıplak elektrodun R_p değerlerinden daha büyük olduğu ve çıplak elektrodun korozyonuna karşı elektrot yüzeylerindeki kopolimerlerin nispeten etkili olduğunu söylemek mümkündür. PANI-co-POA kopolimerleri ile kaplı elektrotlarla kıyaslandığında PPy-co-POA kopolimerleri kaplı elektrotların korozyon performanslarının daha düşük olduğu görülmüştür.

Çizelge 4.10. MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1, MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-2 ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t (h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% E	% P
MS/ZnCo/OX/ PPy-co-POA-1	2	-1.004	8732	1115	7617	119.10	14.06	0.29
	48	-0.980	10988	1471	9517	94.65	9.02	1.34
	96	-0.593	22450	-	-	46.33	58.07	15.8
	168	-0.613	16497	-	-	63.04	58.93	23.25
MS/ZnCo/OX/ PPy-co-POA-2	2	-0.999	7280	1446	5834	142.86	-	0.38
	48	-0.591	21447	-	-	48.49	53.38	16.21
	96	-0.629	19769	-	-	52.61	52.39	29.24
	168	-0.622	14394	571	13823	72.25	52.92	30.11
MS/ZnCo/OX/ PPy-co-POA-3	2	-0.997	6067	333	5734	171.42	-	0.47
	48	-0.589	14990	861	14129	69.38	33.31	22.57
	96	-0.639	12354	-	-	84.18	23.81	53.58
	168	-0.643	17235	-	-	60.34	60.68	33.42



Şekil 4.83. MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1 (★), MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

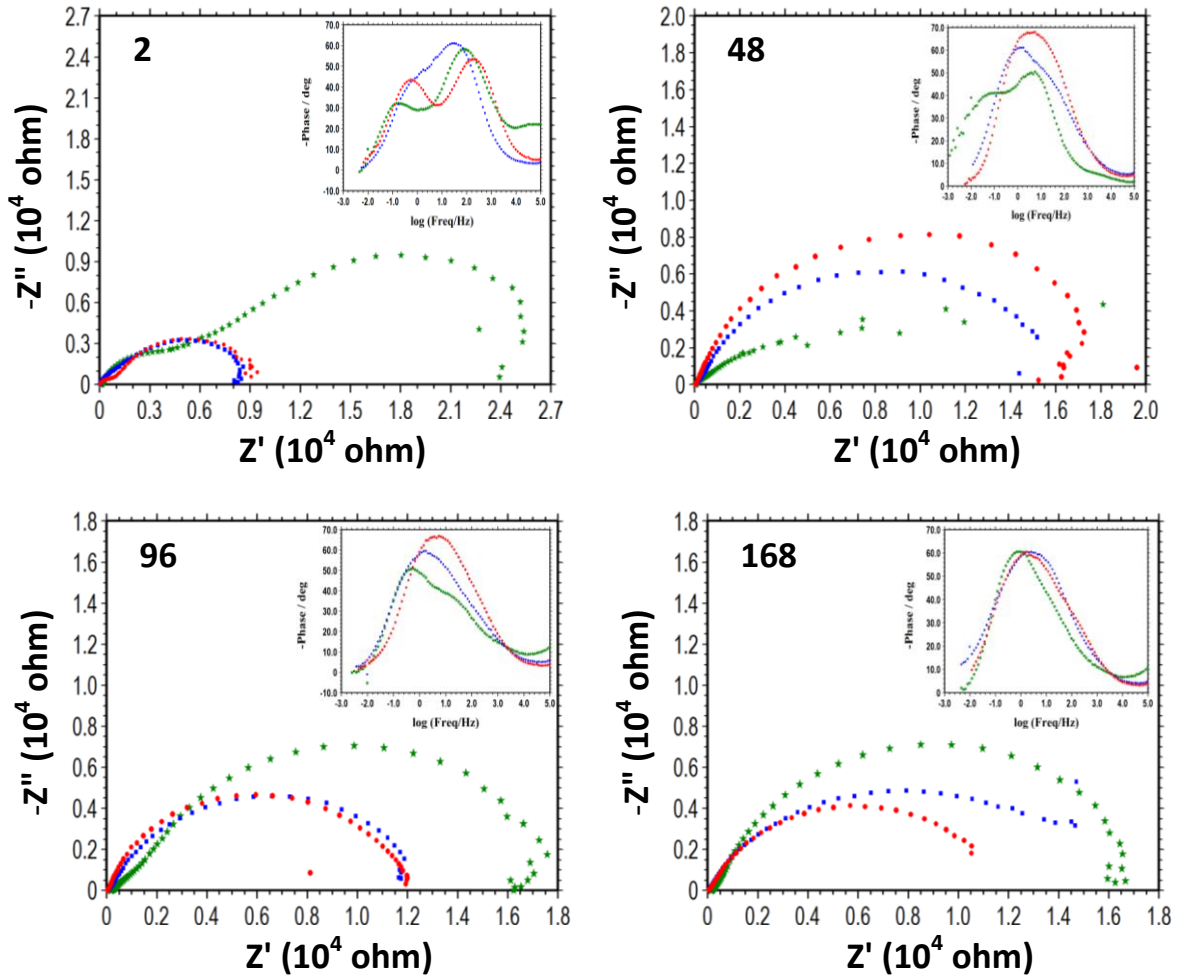
4.3.1.3.8. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA Elektrotların EIS Bulguları

NaTart ortamında MS/ZnCo elektrot yüzeyine PPy-co-POA-1, PPy-co-POA-2 ve PPy-co-POA-3 kopolimerleri sentezlenen MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-2 ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.84'de ve bunlarla ilgili veriler Çizelge 4.11'de verilmiştir. Çizelge 4.11'deki verilere bakıldığında 2 saatlik ölçümde, okzalatl ortamdaki gibi ancak daha yüksek bir direnç değerine PPy-co-POA-1 kaplı MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1 elektrodun sahip olduğu görülmektedir. 48 saat sonra bu elektrodun polarizsyon direncinde bir düşüş gözlenirken

diğer elektrotlarda artış söz konusudur. Bu durum MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1 elektrot için kopolimer filmin yükseltgenmiş forma dönüşmesi MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-2 ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-3 elektrotlar için ise alaşım tabakanın kısmen çözünmesi ile ilişkili olabilir. Açık devre potansiyellerinin MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1 elektrot için -0.982 V, diğer elektrotlar için -0.600 V civarında olması da bunu desteklemektedir. Çünkü çözünen alaşım tabakasından oluşan metal katyonlarının yüzeyde oksit tabaka oluşturarak ek bir direnç göstermesi muhtemeldir. Nitekim 96 saat sonra MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1 elektrodun da açık devre potansiyelinin -0.581 V'a düşerken polarizasyon direncinde artma gözlenmiştir. 168 saat sonra ise MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1 ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-3 elektrotların polarizasyon dirençlerinin 96 saatteki değerleriyle benzer olduğu, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-2 elektrodun ise biraz daha arttığı tespit edilmiştir. Ayrıca okzalatlı ortamda kaplanan kopolimerler gibi tartaratlı ortamda kaplanan PPy-co-POA kopolimerlerinin de aynı ortamda kaplanan PANI-co-POA kopolimerlerine göre korozyon performanslarının daha düşük olduğu elde edilen verilerden tespit edilmiştir. PPy ve POA homopolimerleri ile kıyaslandığında da PPy-co-POA kopolimerlerinin bu homopolimerlere göre daha az etkili oldukları söylenebilir.

Çizelge 4.11. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-2 ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-3 elektrotların % 3.5’lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t (h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% E	% P
MS/ZnCo/Tart/ PPy-co-POA-1	2	-0.990	22570	115	22455	46.08	66.75	0.14
	48	-0.982	8154	21	8133	127.54	-	1.77
	96	-0.581	16142	1083	15059	64.43	41.69	18.69
	168	-0.625	15963	-	-	65.15	57.55	28.27
MS/ZnCo/Tart/ PPy-co-POA-2	2	-0.993	8834	1126	7708	117.73	15.06	0.34
	48	-0.590	16670	-	-	62.39	40.03	20.57
	96	-0.604	13298	-	-	78.21	29.21	30.98
	168	-0.635	16058	-	-	64.77	57.80	32.18
MS/ZnCo/Tart/ PPy-co-POA-3	2	-0.992	9542	1027	8515	108.99	21.36	0.32
	48	-0.608	15290	-	-	68.02	34.62	28.62
	96	-0.642	12143	-	-	85.65	22.48	56.77
	168	-0.641	12198	-	-	85.26	44.45	45.95



Şekil 4.84. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

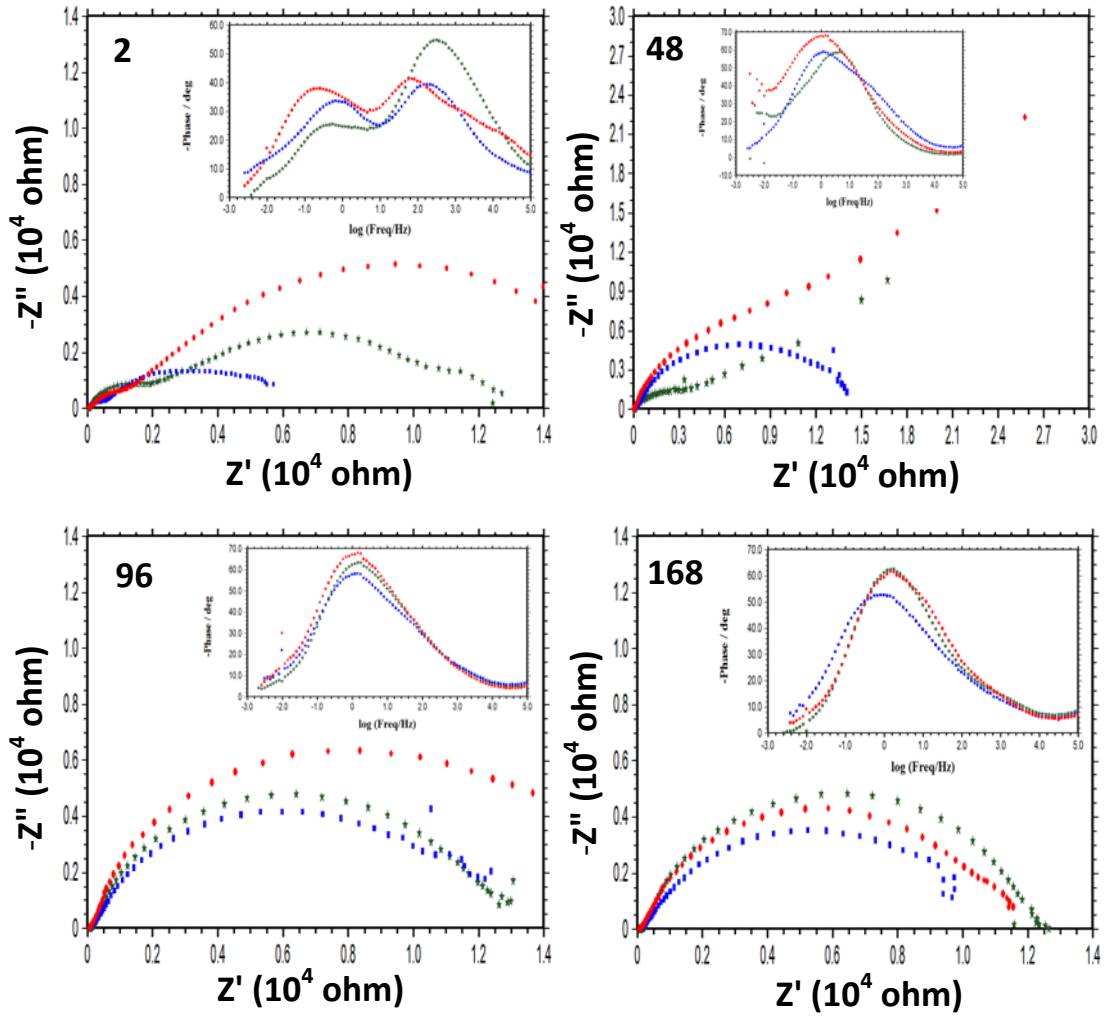
4.3.1.3.9. MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları

NaOX ortamında MS/ZnCo elektrot yüzeyine POA-co-PNMP-1, POA-co-PNMP-2 ve POA-co-PNMP-3 kopolimerleri sentezlenen MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-1, MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.85'de verilmiştir. Bu eğrilerden elde edilen Çizelge 4.12'deki verilerde MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-1 ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-2 elektrotların düşük dirençlere sahip olduğu dolayısıyla bu elektrotların yüzeylerindeki POA-co-PNMP-1 ve POA-co-PNMP-2 kopolimer filmlerin metalin korozyonunu önlemede pek

etkili olmadıkları görülmüştür. Bu durum sentezlenen kopolimer filmlerin fazla gözenekli olması ve elektrolit çözeltiyi absorblayıp kısmen bozunmaları ile ilişkilendirilmiştir. MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-3 elektrodun ise diğer elektrotlara göre 96 saate kadar olan ölçümlerde daha yüksek direnç değerlerine sahip olduğu ancak 168 saatlik ölçümde bu elektrodun da direncinde önemli oranda azalma gözlenmiştir. Bu kopolimerin düşük korozyon performansı, anilin ve pirol türevi olan her iki monomerin elektropolimerizasyon esnasında yan grup olarak bağlı grupların sterik etkisinden dolayı polimer zincirinin daha kısa olmasına bağlanmıştır.

Çizelge 4.12. MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-1, MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t (h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% E	% P
MS/ZnCo/OX/ POA-co-PNMP-1	2	-0.989	11470	1652	9818	90.67	34.58	0.27
	48	-0.871	5033	-	-	206.64	-	12.88
	96	-0.633	13235	-	-	78.58	28.88	46.11
	168	-0.613	12450	-	-	83.53	45.57	30.81
MS/ZnCo/OX/ POA-co-PNMP-2	2	-0.994	6012	589	5423	172.99	-	0.49
	48	-0.564	14620	-	-	71.14	31.62	16.49
	96	-0.602	12485	-	-	83.30	24.61	32.12
	168	-0.608	10940	-	-	95.06	38.06	32.77
MS/ZnCo/OX/ POA-co-PNMP-3	2	-0.996	18426	1205	17221	56.44	59.27	0.16
	48	-0.710	25671	-	-	40.51	61.06	22.35
	96	-0.611	19181	-	-	54.22	50.93	23.62
	168	-0.613	11770	-	-	88.36	42.43	32.59



Şekil 3.85. MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3,5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

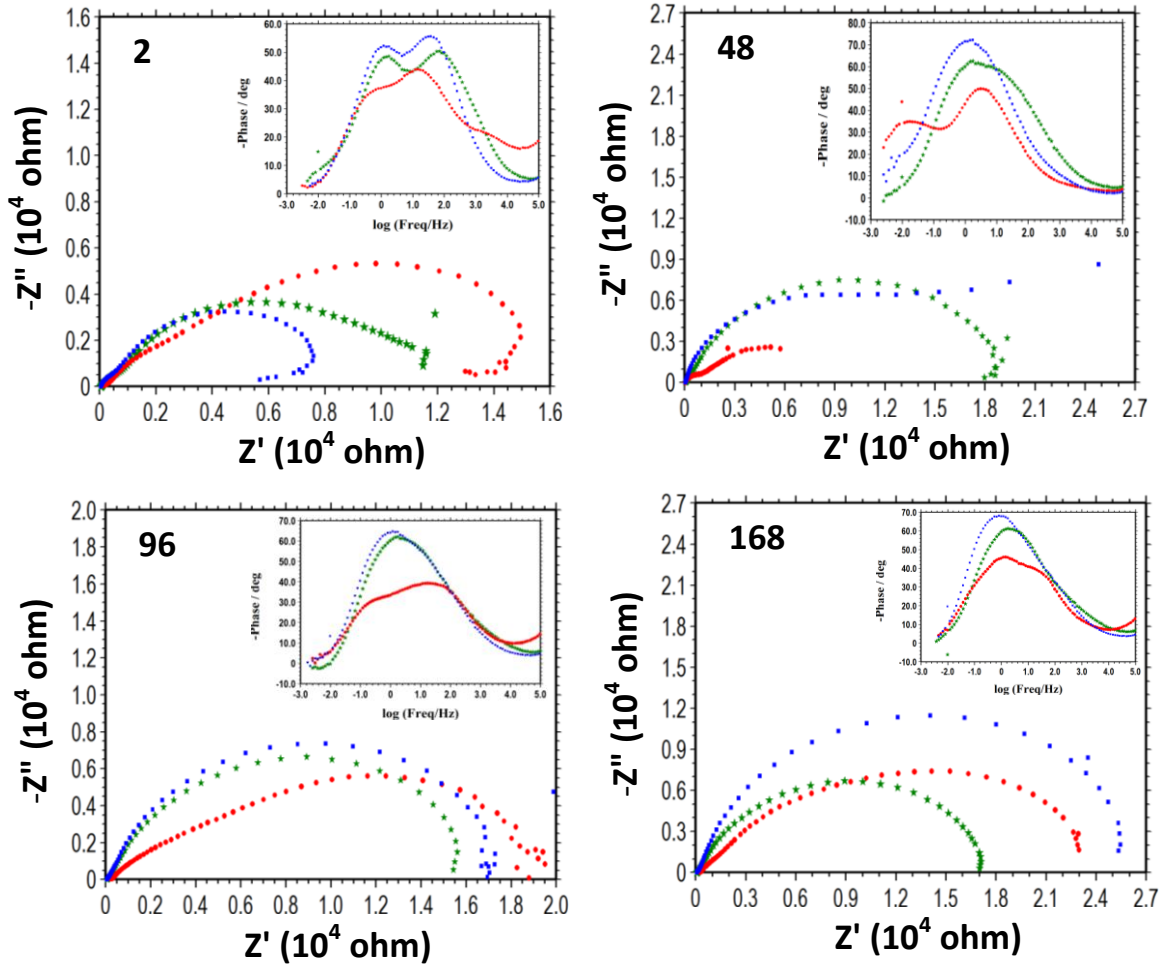
4.3.1.3.10. MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları

NaTart ortamında MS/ZnCo elektrot yüzeyine POA-co-PNMP-1, POA-co-PNMP-2 ve POA-co-PNMP-3 kopolimerleri sentezlenen MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-1, MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.86'da verilmiştir. Bu eğrilerde 2 saatlik ölçüm dışında sadece MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-3 elektrodun bütün ölçüm zamanlarında yüksek ve düşük frekans bölgelerinde birer kısmi yarım daire gözlenmiştir. Bu durum elektrot

yüzeyindeki kaplamanın az sayıda ve küçük gözenekli olduğunu aynı zamanda kararlı bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Çünkü gözlenen kısmi yarım dairelerin herbiri bir arayüzün oluştuğunu göstermekte ve birden fazla arayüz oluşması için de yüzeyde kararlı bir yapının bulunması gerekmektedir. 48 saatten sonra da MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-3 elektrodunun R_p değerlerinde artış, i_{kor} değerlerinde ise azalma gözlenmiştir. Bu durum da yüzeydeki kaplamanın etkinliğinin iyi olduğunu teyit etmektedir. MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-1 ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-2 elektrotların da kaplamasız ve alaşım kaplı elektrotlara göre korozyon performanlarının daha iyi olduğu belirlenmiş olup Çizelge 4.1 ile Çizelge 4.13'in karşılaştırılması durumunda bu sonuç bariz bir şekilde görülebilir. Ayrıca tartaratlı ortamda sentezlenen POA-co-PNMP kopolimerlerin üçünün de okzalatl ortamda sentezlenenlere göre daha etkili oldukları belirlenmiş olup okzalatl ortamda olduğu gibi tartaratlı ortamda da POA-co-PNMP-3 kopolimeri en etkin kopolimerdir. LSV eğrilerinden elde edilen akım değerleri de bu bulgularla uyumludur. Bu durumda o-anisidin oranının yüksek olmasının sentezlenen POA-co-PNMP kopolimer film yapısına pozitif yönde katkı yaptığı söylenebilir.

Çizelge 4.13. MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-1, MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t(h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	$i_{kor}(\mu A/cm^2)$	% E	% P
MS/ZnCo/Tart/ POA-co-PNMP-1	2	-1.002	11789	1970	9819	88.22	36.35	0.22
	48	-0.575	20755	-	-	50.11	51.83	13.48
	96	-0.619	13740	-	-	75.69	31.49	36.74
	168	-0.616	18149	-	-	57.30	62.66	22.01
MS/ZnCo/Tart/ POA-co-PNMP-2	2	-1.003	5693	1781	3912	182.68	-	0.46
	48	-0.840	19308	-	-	53.86	48.22	5.11
	96	-0.592	17942	-	-	57.96	47.54	19.52
	168	-0.606	26491	-	-	39.26	74.42	13.17
MS/ZnCo/Tart/ POA-co-PNMP-3	2	-0.986	12970	236	12734	80.19	42.14	0.25
	48	-0.975	9009	1915	7094	115.44	-	1.76
	96	-0.586	20453	5343	15110	50.85	53.98	15.79
	168	-0.597	23930	1776	22154	43.46	71.68	12.91



Şekil 4.86. MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

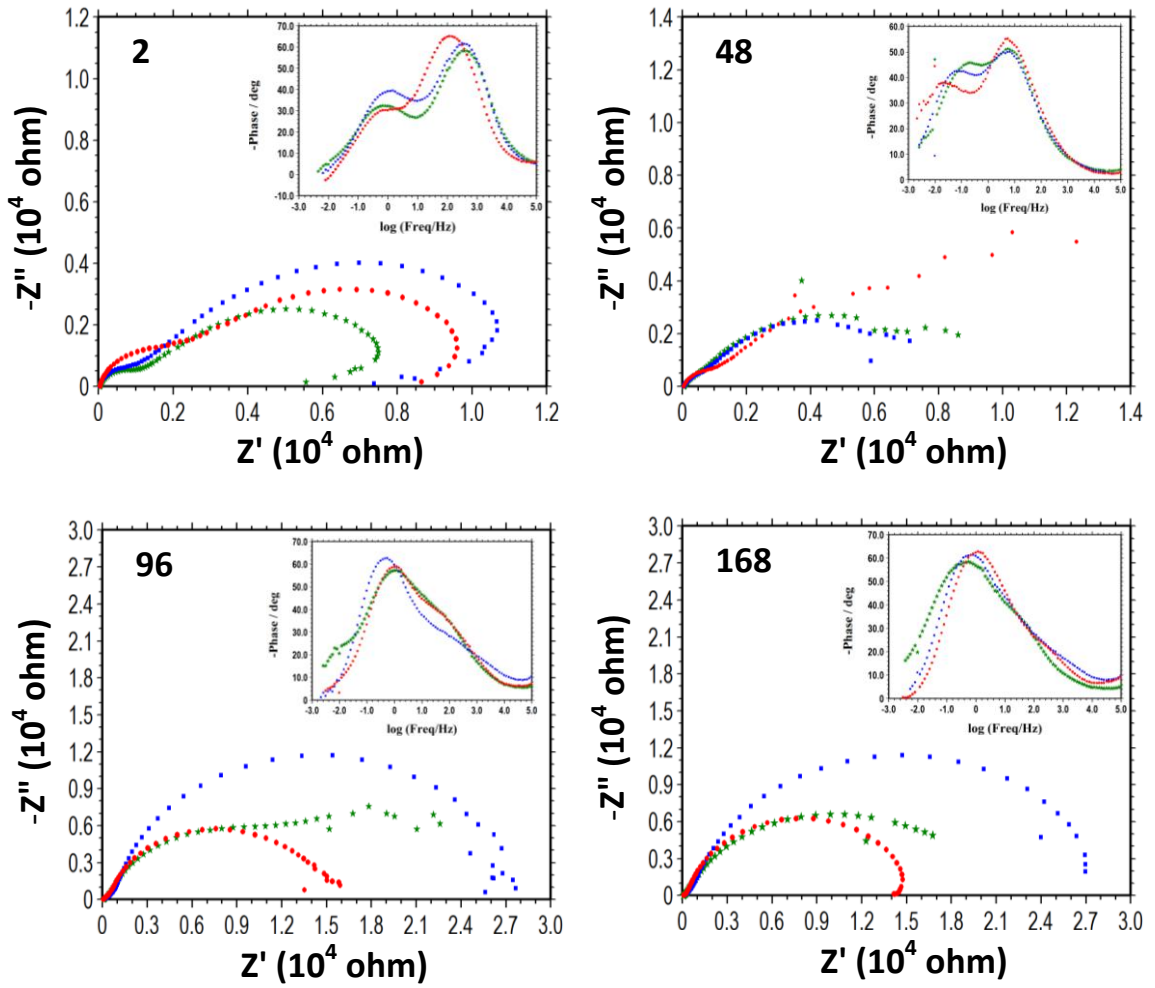
4.3.1.3.11. MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları

NaOX ortamında MS/ZnCo elektrot yüzeyine PPy-co-PNMP-1, PPy-co-PNMP-2 ve PPy-co-PNMP-3 kopolimerleri sentezlenen MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-1, MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.87'de verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında her üç elektrot yüzeyinde de etkili bir kaplama olduğu birden fazla kısmi yarım dairelerin oluşumu ile anlaşılmaktadır. Çizelge 4.14'de elde edilen değerlerden görüldüğü üzere MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-1 ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-2 elektrotların korozif

ortama maruz kalma sürelerinin artmasıyla polarizasyon dirençleri daha da artmıştır. Bu artışlar 48 saatten 96 saate geçişte daha keskin olarak kendini göstermektedir. Bu geçişte açık devre potansiyellerinin de yaklaşık 300 mV anodik tarafa kaydığı düşünülürse, bu durumun elektrotların yüzeylerindeki alaşım kaplamaların çözünmesi ve oluşan metal iyonlarının oksit tabakası oluşturması ile ek bir direnç göstermesinden kaynaklandığı söylenebilir. MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-3 elektrodun MS ve MS/ZnCo elektrotlara göre daha etkili olduğu görülmüştür. Ancak en etkili korozyon performansını MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-2 elektrot göstermiştir.

Çizelge 4.14. MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-1, MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t (h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% E	% P
MS/ZnCo/OX/ PPy-co-PNMP-1	2	-1.003	5566	1282	4284	186.85	-	0.47
	48	-0.972	9602	1902	7700	108.31	-	1.65
	96	-0.645	18670	460	18210	55.70	49.58	38.45
	168	-0.622	19929	467	19462	52.19	65.99	21.75
MS/ZnCo/OX/ PPy-co-PNMP-2	2	-1.012	7379	1394	5985	140.94	-	0.31
	48	-0.976	7745	784	6961	134.28	-	2.02
	96	-0.603	29338	692	29246	35.45	67.92	13.85
	168	-0.598	29946	-	-	34.73	77.37	10.46
MS/ZnCo/OX/ PPy-co-PNMP-3	2	-0.987	7030	2423	4607	147.94	-	0.46
	48	-0.944	12948	1236	11712	80.32	22.79	1.86
	96	-0.611	16263	801	15462	63.95	42.12	27.85
	168	-0.611	15434	261	15173	67.38	56.10	24.19



Şekil 4.87. MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

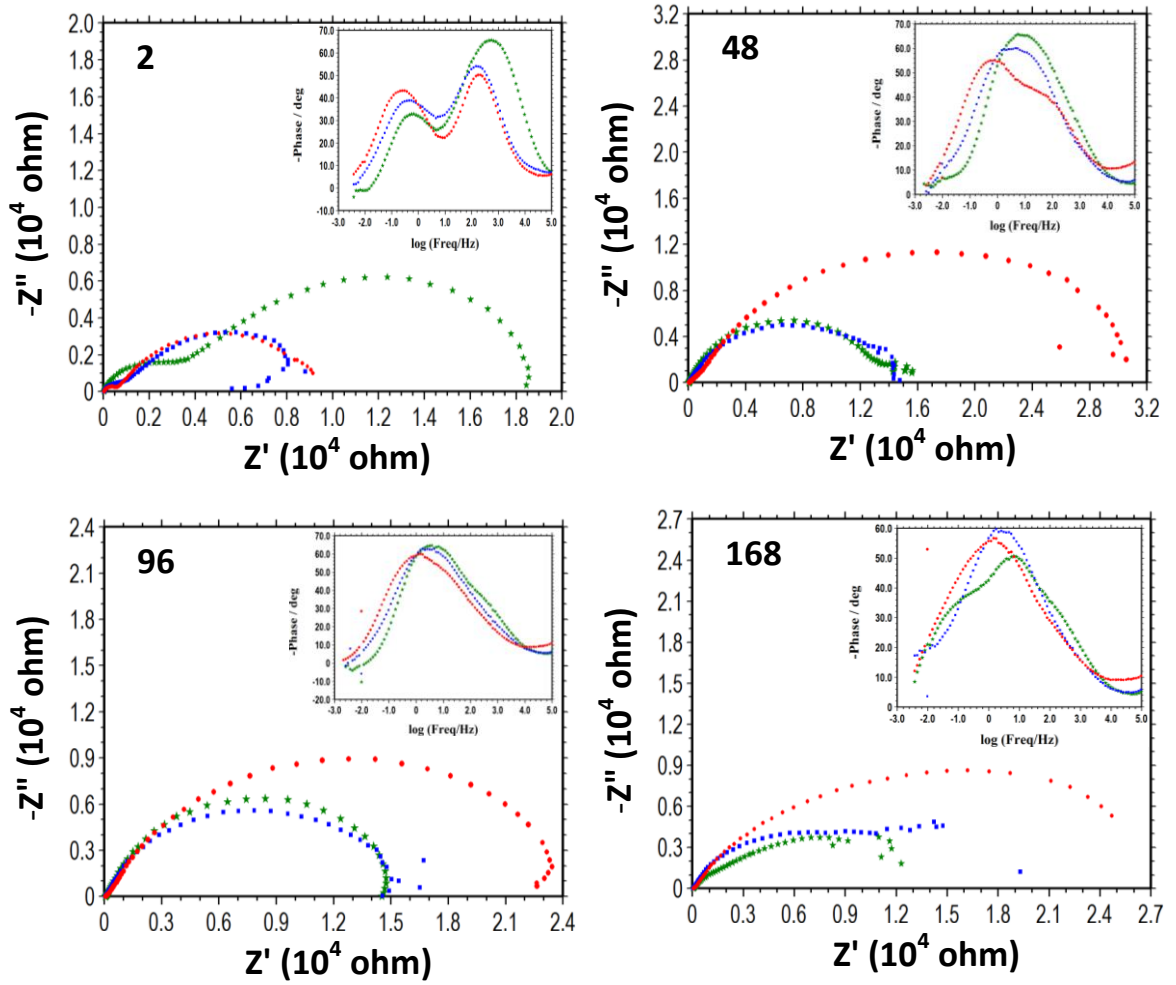
4.3.1.3.12. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları

NaTart ortamında MS/ZnCo elektrot yüzeyine PPy-co-PNMP-1, PPy-co-PNMP-2 ve PPy-co-PNMP-3 kopolimerleri sentezlenen MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-1, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.88'de, elde edilen veriler de Çizelge 4.15'de verilmiştir. Bu değerlere bakıldığında açık devre potansiyellerinin 48 saatlik değerlerinin 2 saatlik değerlere göre her üç elektrotta da önemli oranda arttığı görülmektedir. Bu artış MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3 elektrodu için en yüksek değerdedir. Bununla paralel olarak R_p değerinin

de MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3 elektrodu için en yüksek değerde olduğu görülmüştür. 168 saat sonunda da bu elektrodun i_{kor} , R_p , % E ve % P gibi parametrelerde en anlamlı değerlere sahip olması MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3 elektrodun korozyon performansının en iyi olduğunu göstermektedir. Okzalatl ortamlarda PPy-co-PNMP kaplı elektrotların tartarath ortamlara göre genel olarak daha etkin olduğu söylenebilir. PPy-co-PNMP-3 kaplı elektrodun R_p değerleri okzalath ortamda elde edilenlere göre daha yüksektir. Ancak okzalath ortamda PPy-co-PNMP-3 kaplı elektrodun bütün ölçüm zamanlarında çift lup görülmüştür. Ayrıca okzalath ortamdaki PPy-co-PNMP-1 ve PPy-co-PNMP-2 kaplı elektrotların da daha yüksek R_p değerlerine sahip olması ve çoğu ölçüm zamanlarında çift lup görülmesi, okzalath ortamda MS/ZnCo elektrot yüzeyine sentezlenen PPy-co-PNMP kopolimerlerinin daha etkin korozyon performansına sahip olduğunu göstermektedir.

Çizelge 4.15. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-1, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t (h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% E	% P
MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-1	2	-0.973	16970	3968	13002	61.28	55.78	0.23
	48	-0.643	14849	-	-	70.04	32.68	47.34
	96	-0.630	12930	-	-	80.43	27.20	45.32
	168	-0.636	14160	1926	12234	73.45	52.15	37.00
MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-2	2	-0.991	5633	1232	4401	184.63	-	0.54
	48	-0.620	15304	-	-	67.96	34.68	33.64
	96	-0.614	15673	-	-	66.36	39.94	30.10
	168	-0.633	13588	-	-	76.54	50.13	37.02
MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3	2	-0.991	9789	649	9140	106.24	23.34	0.31
	48	-0.547	34855	1027	33828	29.84	71.32	5.49
	96	-0.615	22690	-	-	45.84	58.51	21.08
	168	-0.621	30826	-	-	33.74	78.02	13.87



Şekil 4.88. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/ Tart/PPy-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

4.3.1.4. Terpolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların EIS Bulguları

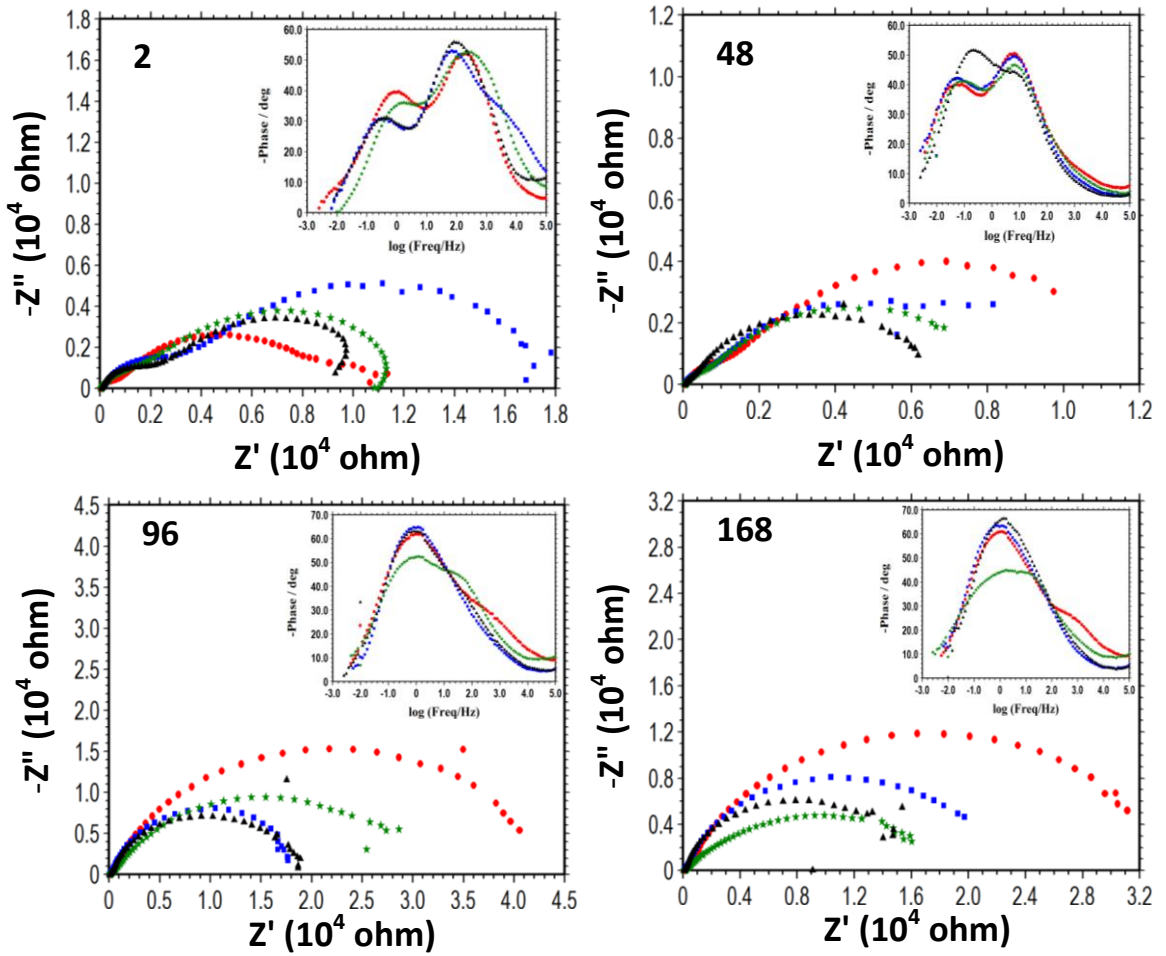
NaOX ve NaTart ortamlarında yüzeylerine poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol), poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol), poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) ve poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) terpolimer film kaplı MS/ZnCo elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra Nyquist ve Bode eğrileri elde edilerek korozyon performansları belirlenmiştir.

4.3.1.4.1. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları

NaOX ortamında MS/ZnCo elektrot yüzeyine PANI-co-POA-co-PPy, PANI-co-POA-co-PNMP, PANI-co-PPy-co-PNMP ve POA-co-PPy-co-PNMP terpolimer film kaplı olan MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.89'da verilmiştir. Bu eğrilere bakıldığında MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların iki farklı arayüze karşılık gelen iki farklı lup 48 saatlik ölçüme kadar görülmüş daha sonra tek yarım daireye dönüşmüştür. Bu durum MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrot için 96 saate, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrot için ise 168 saate kadar devam etmiştir. Çizelge 4.16'daki veriler de dikkate alındığında metalin korunmasına karşı bu terpolimerler filmlerden en etkin olanın PANI-co-POA-co-PPy olduğu düşünülmektedir. Korozif ortama uzun maruz kalma süreleri de dikkate alındığında diğerlerine göre en düşük korozyon performansı gösteren elektrodun MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP olduğunu söylemek mümkündür. LSV bulgularının da bu düşüncüyü desteklediği görülmüştür. Bununla beraber bu elektrodun bile 96 ve 168 saatlik ölçümlerde kaplamasız ve alaşım kaplı elektrotlardan daha yüksek polarizasyon direnci ve daha düşük korozyon akım yoğunluğu değerlerine sahip olması ve 168 saat sonra kaplama etkinliğinin yaklaşık % 58 olması sentezlenen bütün kopolimerlerin metalin korozyonunu önlemede etkili bir rol oynadıklarını göstermektedir.

Çizelge 4.16. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t (h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% E	% P
MS/ZnCo/OX/ PANI-co-POA-co-PPy	2	-1.008	10383	811	9572	100.16	27.73	0.23
	48	-0.974	12155	1171	10984	85.56	17.75	1.32
	96	-0.585	43550	280	43270	23.88	78.39	7.31
	168	-0.632	35149	216	34933	29.59	80.72	14.12
MS/ZnCo/OX/ PANI-co-POA-co-PNMP	2	-0.999	17560	3024	14536	59.23	57.27	0.16
	48	-0.977	8995	1817	7178	115.62	-	1.71
	96	-0.590	18958	-	-	54.86	50.35	17.98
	168	-0.614	22947	-	-	45.32	70.47	16.95
MS/ZnCo/OX/ PANI-co-PPy-co-PNMP	2	-1.017	6286	1763	4523	165.45	-	0.34
	48	-0.970	8152	813	7339	127.58	-	2.08
	96	-0.617	31499	956	30543	33.02	70.12	15.60
	168	-0.614	18703	-	-	55.61	63.77	20.79
MS/ZnCo/OX/ POA-co-PPy-co-PNMP	2	-1.001	9305	2316	6989	111.77	19.36	0.29
	48	-0.983	5032	217	4815	206.68	-	2.83
	96	-0.592	20083	-	-	51.79	53.13	17.44
	168	-0.619	16304	-	-	63.79	58.44	25.52



Şekil 4.89. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy (●), MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (■), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (★) ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP(▲) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

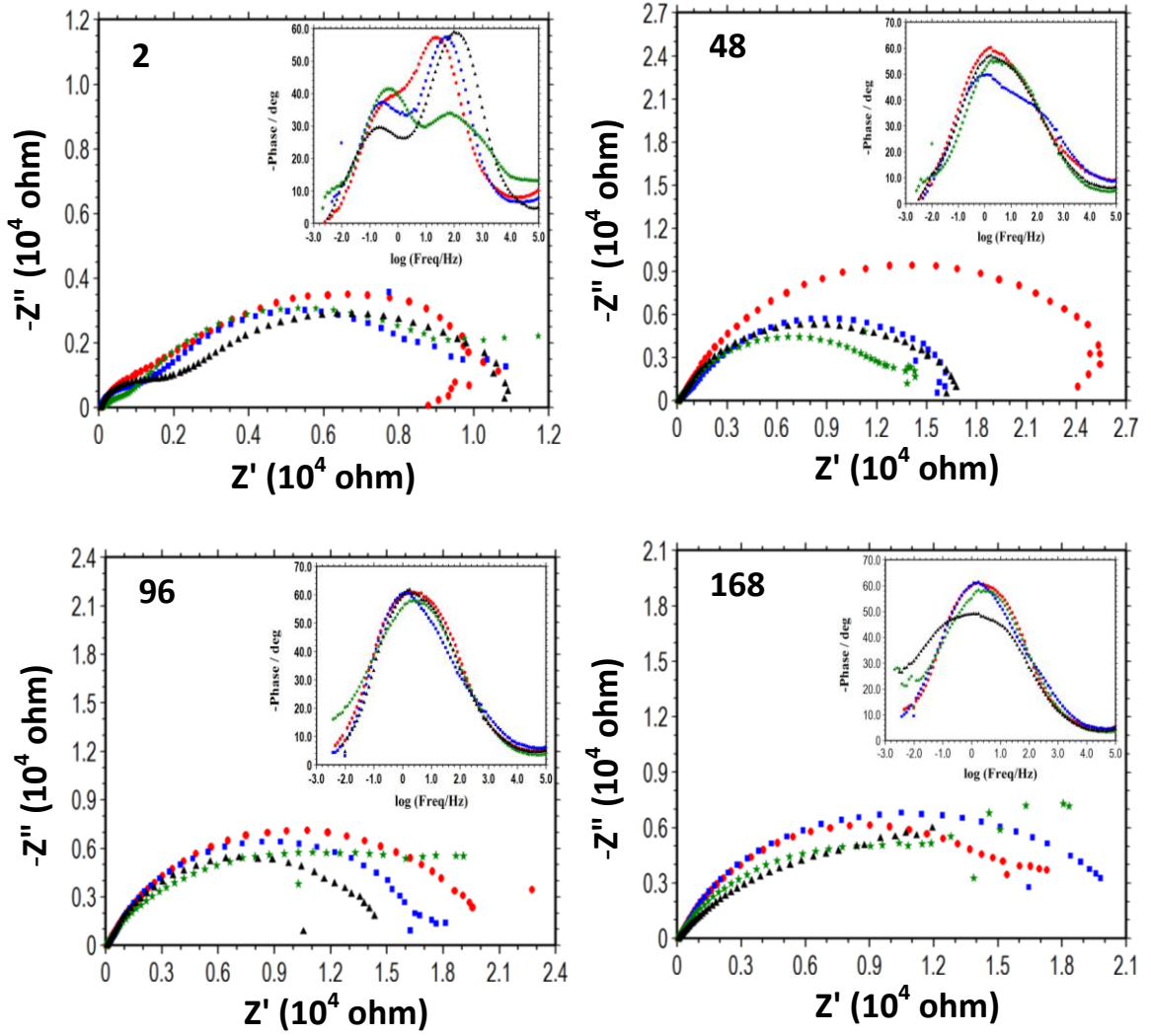
4.3.1.4.2. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların EIS Bulguları

NaTart ortamında MS/ZnCo elektrot yüzeyine PANI-co-POA-co-PPy, PANI-co-POA-co-PNMP, PANI-co-PPy-co-PNMP ve POA-co-PPy-co-PNMP terpolimerleri kaplı olan MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri Şekil 4.90'da verilmiştir. Bu eğrilerde bütün terpolimer film

kaplı elektrotların 48 saatlik ölçümdeki açık devre potansiyellerinin 2 saatlik ölçümlere göre bariz bir şekilde arttığı görülmektedir. Elektrot yüzeylerindeki alaşım tabakalarının çözünmesi ve oluşan katyonların metal yüzeyinde oksit tabakaları oluşturması ile ilişkili olduğu düşünülen bu duruma paralel olarak polarizasyon dirençlerinde bir artış gözlenmiştir. 96 saat sonra MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların polarizasyon dirençlerinin azaldığı bununla ilgili olarak korozyon akım yoğunluğu değerlerinde artma söz konusu iken, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrotların polarizasyon dirençlerinde artış, korozyon akım yoğunluğu değerlerinde ise azalma gözlenmiştir. 168 saat sonra ise MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun polarizasyon direncinde artışın devam ettiği görülmüş olup bu ölçüm zamanında en yüksek dirence sahip olduğu tespit edilmiştir. Bu şekildeki bütün ölçüm zamanlarında direnç değerlerinin sürekli bir artış halinde olması bu elektrodun yüzeyindeki PANI-co-POA-co-PNMP terpolimerinin elektrokatalitik özelliğinin sürekli devrede olduğuna işaret etmektedir. Bunlar göz önünde bulundurulduğunda PANI-co-POA-co-PNMP terpolimerinin ZnCo alaşımı kaplı karbon çelik elektrodunun korozyonunu engellemede en etkili terpolimer olduğu söylenebilir. Bu sonuç LSV bulguları ile de uyumludur. Bununla beraber diğer terpolimer kaplı elektrotların da karbon çelik ve ZnCo alaşımı kaplı karbon çelik elektrotlardan daha iyi korozyon performansı gösterdiği Çizelge 4.17 ile Çizelge 4.1'in karşılaştırılması ile anlaşılabilir.

Çizelge 4.17. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen E_{ocp} , R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerleri

	t (h)	E_{ocp} (V)	R_p (Ω)	R_{ct} (Ω)	R_f (Ω)	i_{kor} ($\mu A/cm^2$)	% E	% P
MS/ZnCo/Tart/ PANI-co-POA-co-PPy	2	-0.974	8780	1489	7291	118.45	14.53	0.44
	48	-0.547	24120	-	-	43.12	58.55	7.90
	96	-0.624	21114	-	-	49.26	55.42	25.58
	168	-0.640	18465	-	-	56.32	63.30	29.95
MS/ZnCo/Tart/ PANI-co-POA-co-PNMP	2	-0.996	10494	1519	8975	99.10	28.49	0.27
	48	-0.556	16983	948	16035	61.24	41.14	13.34
	96	-0.605	17570	-	-	59.19	46.43	23.77
	168	-0.628	22354	-	-	46.52	69.69	21.03
MS/ZnCo/Tart/ PANI-co-PPy-co-PNMP	2	-1.002	12160	931	11229	85.53	38.29	0.22
	48	-0.597	14321	-	-	72.62	30.19	26.32
	96	-0.623	21092	-	-	49.31	55.37	25.27
	168	-0.645	17066	-	-	60.94	60.30	34.68
MS/ZnCo/Tart/ POA-co-PPy-co-PNMP	2	-1.011	11656	2039	9617	89.22	35.62	0.20
	48	-0.574	17190	-	-	60.50	41.84	16.06
	96	-0.602	15178	-	-	68.52	37.98	26.42
	168	-0.657	20042	-	-	51.89	66.19	32.91



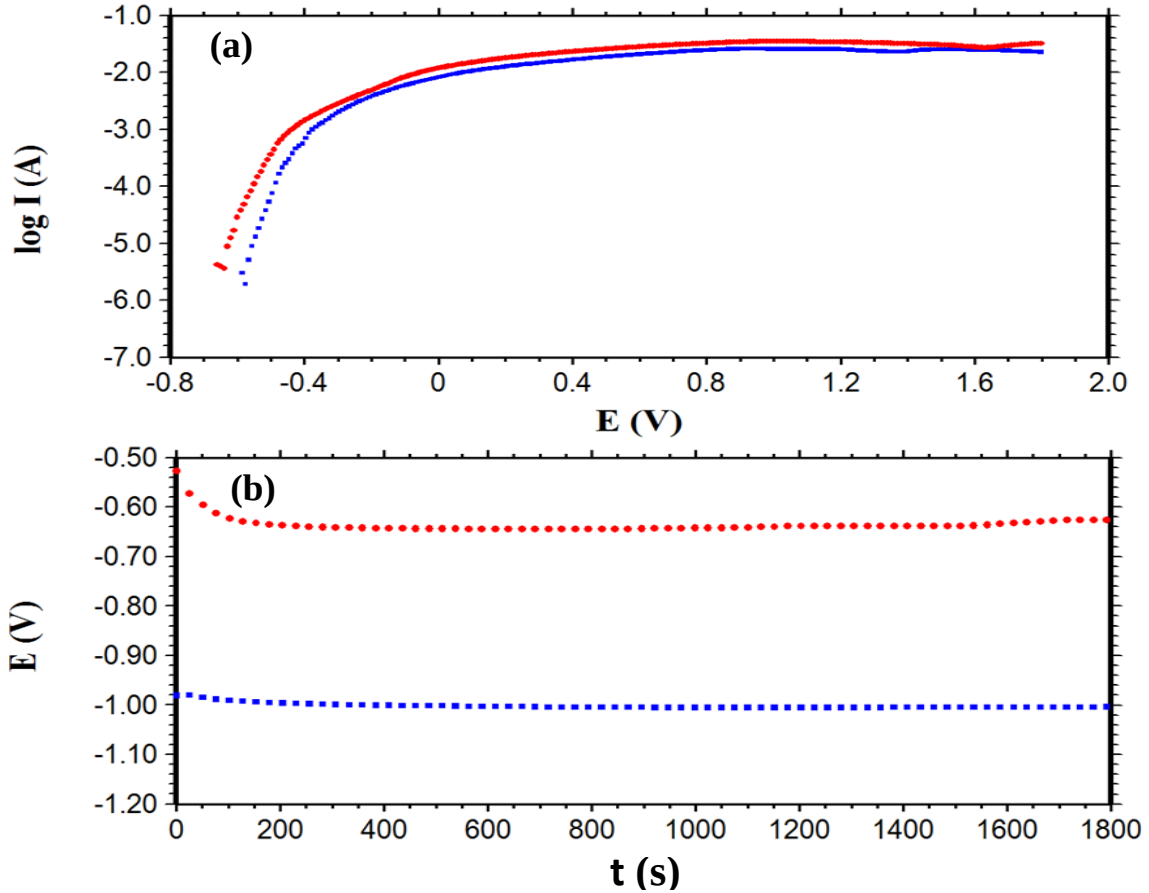
Şekil 4.90. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (●), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (■), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (★) ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (▲) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 48, 96 ve 168 saat sonra elde edilen Nyquist ve Bode eğrileri

4.3.2. Anodik Polarizasyon ve Açık Devre Potansiyeli-Zaman (E_{ocp} -t) Eğrileri

MS, MS/ZnCo ve yüzeyine homopolimer, kopolimer ve terpolimer film kaplı MS/ZnCo elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri ile korozyon performansları belirlenmiştir.

4.3.2.1. MS ve MS/ZnCo Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

MS ve MS/ZnCo elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.91'de verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinde MS elektrodun korozyon potansiyelinin -0.651 V olduğu görülürken MS/ZnCo elektrodun korozyon potansiyelinin -0.585 V olduğu gözlenmiştir. Korozyon potansiyeli elektrot yüzeyinin, elektrot yüzeyindeki oksit tabaka ve birikintilerin bir karma potansiyelidir. ZnCo alaşımı kaplı olan elektrodun bu değerinin kaplamasız elektroda göre yüksek olması alaşım kaplı elektrot yüzeyinde korozyona karşı bariyer etkisi gösteren bir tabakanın bulunduğunu göstermektedir. Akım değerlerinin MS/ZnCo elektrot için daha düşük olduğu görülmüş olup bu durum ZnCo alaşımının bariyer özelliğinin olduğunu desteklemektedir. E_{ocp} -t eğrilerinde MS/ZnCo elektrodun açık devre potansiyeli yaklaşık -1.00 V civarında seyrederken, MS elektrot için -0.620 V civarındadır.



Şekil 4.91. MS (●) ve MS/ZnCo (■) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri

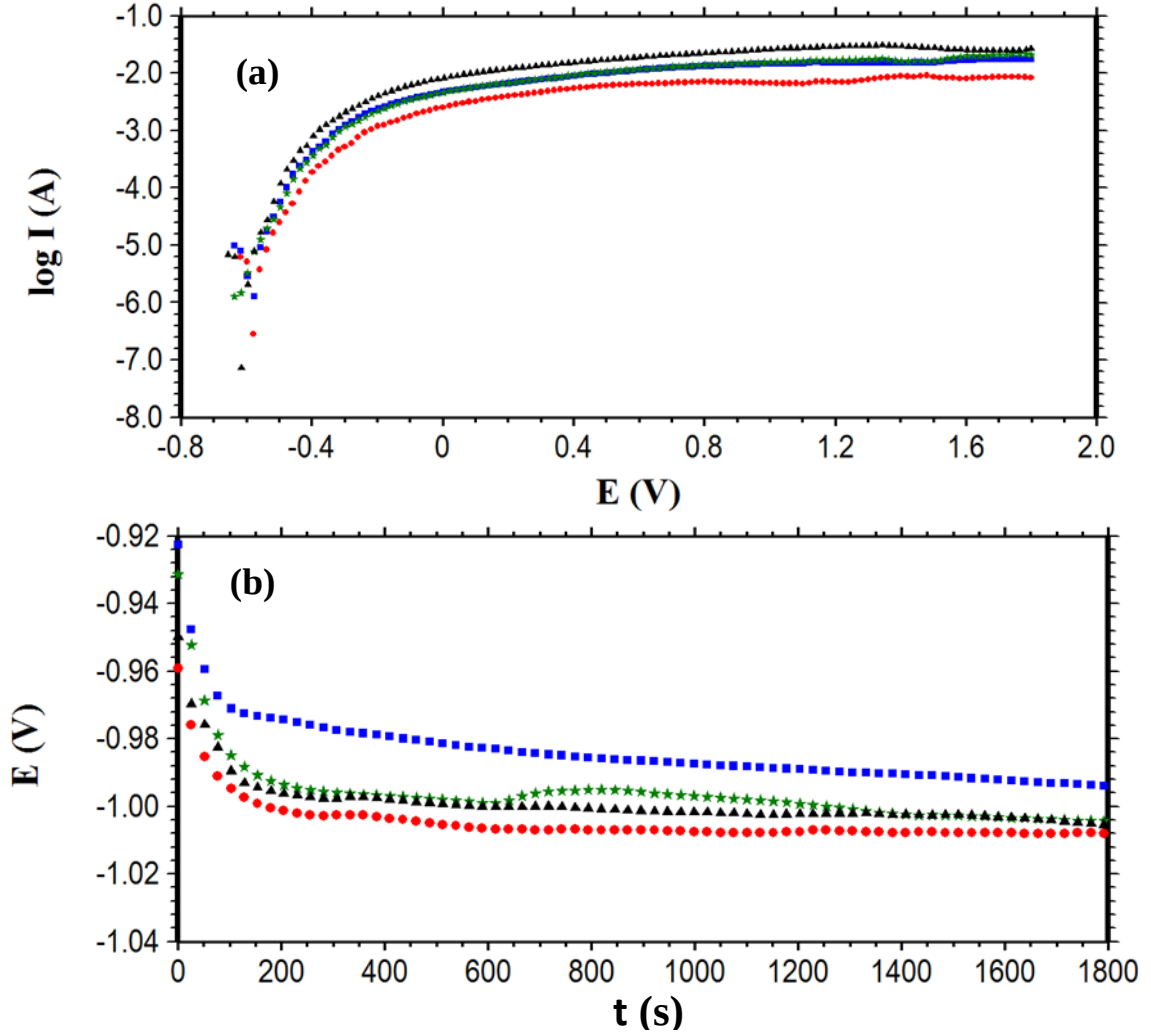
4.3.2.2. Homopolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

NaOX ve NaTart ortamlarında yüzeylerine PANI, POA, PPy ve PNMP film kaplı MS/ZnCo elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri ile korozyon performansları belirlenmiştir.

4.3.2.2.1. MS/ZnCo/OX/PANI, MS/ZnCo/OX/POA, MS/ZnCo/OX/PPy ve MS/ZnCo/OX/PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

MS/ZnCo/OX/PANI, MS/ZnCo/OX/POA, MS/ZnCo/OX/PPy ve MS/ZnCo/OX/PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.92'de verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinde korozyon potansiyellerinin MS/ZnCo/OX/PANI için -0.568 V, MS/ZnCo/OX/POA için -0.583 V, MS/ZnCo/OX/PPy için -0.612 V, MS/ZnCo/OX/PNMP için ise -0.613 V olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlerin hepsinin kaplamasız elektroda göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Geçen akım miktarlarında, MS/ZnCo/OX/PANI elektrodun en düşük, MS/ZnCo/OX/PNMP elektrodun ise en yüksek değerlere sahip olduğu görülmüştür. Ayrıca kaplamasız elektroda göre bütün elektrotların daha düşük akım değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Bu bulgular elektrot yüzeylerindeki homopolimer filmlerin çıplak elektrodun korozyonuna karşı bariyer özelliklerinin olduğunu göstermekte olup, en etkin olan elektrodun MS/ZnCo/OX/PANI, en az etkin olanının ise MS/ZnCo/OX/PNMP olduğunu göstermektedir. Bu sonuçlar EIS bulguları ile tam olarak uyumludur. E_{ocp} -t eğrilerinde MS/ZnCo/OX/POA elektrodun açık devre potansiyellerinin en yüksek olduğu görülmüştür. Nitekim Nyquist eğrilerindeki başlangıç ölçüm zamanında en yüksek polarizasyon direncine POA kaplı elektrodun sahip olduğu görülmüştür. MS/ZnCo/OX/PANI elektrotta ise açık devre potansiyellerinin en düşük değerlerde olduğu görülmüştür. Ancak anodik polarizasyon değerlerinde en yüksek korozyon potansiyeli ve en düşük akım değerlerine sahip olması

bu elektrodun zamanla katalitik etkinliğinin daha iyi devreye girdiğini göstermektedir ki bu düşünceyi Nyquist eğrileri de desteklemiştir.

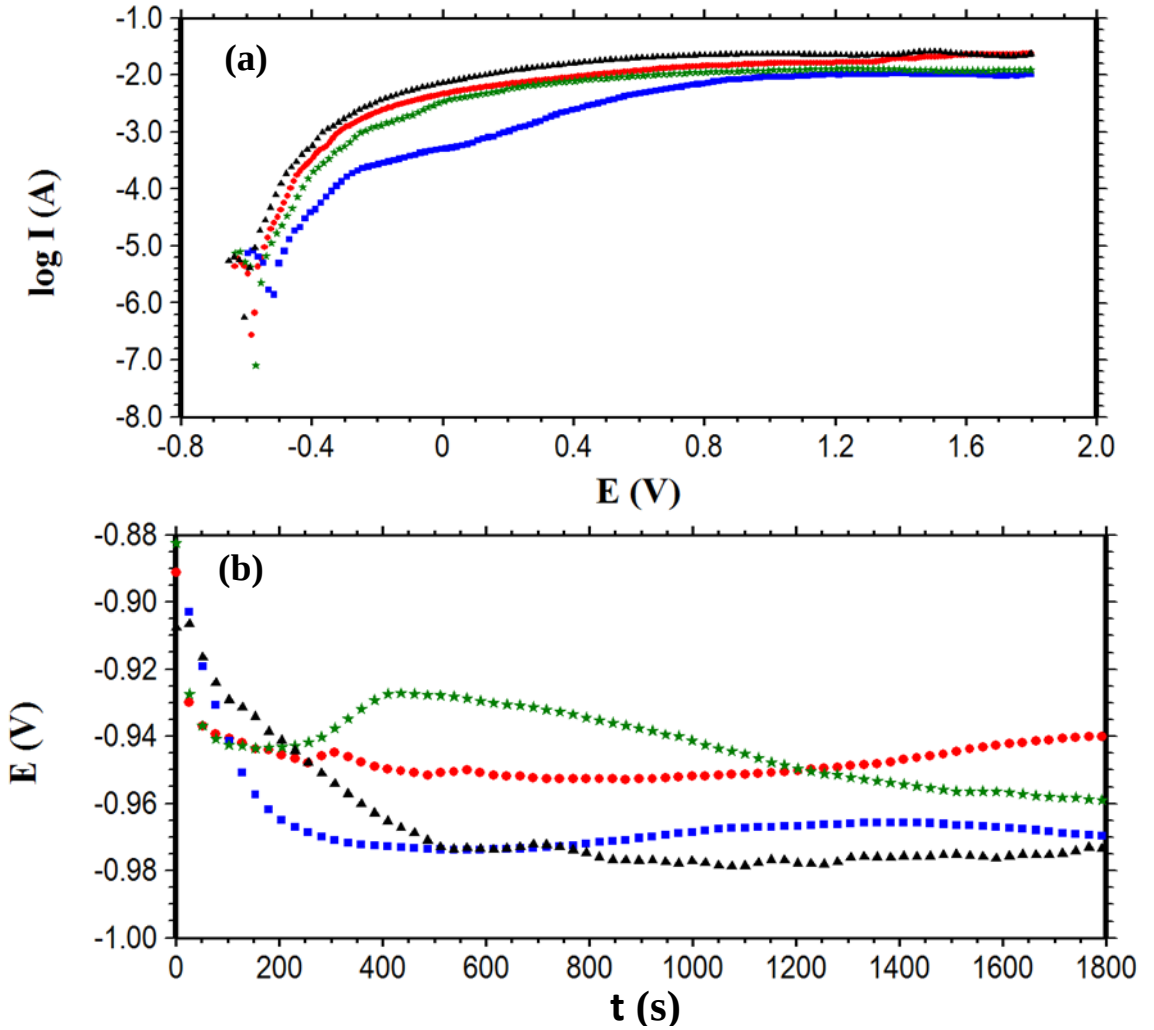


Şekil 4.92. MS/ZnCo/OX/PANI (●), MS/ZnCo/OX/POA (■), MS/ZnCo/OX/PPy (★) ve MS/ZnCo/OX/PNMP (▲) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde (a) edilen anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri

4.3.2.2.2. MS/ZnCo/Tart/PANI, MS/ZnCo/Tart/POA, MS/ZnCo/Tart/PPy ve MS/ZnCo/Tart/PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

MS/ZnCo/Tart/PANI, MS/ZnCo/Tart/POA, MS/ZnCo/Tart/PPy ve MS/ZnCo/Tart/PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon

eğrileri Şekil 4.93’de verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinde homopolimer film kaplı elektrotların korozyon potansiyellerine bakıldığında MS/ZnCo/Tart/PANI elektrot için bu değerin -0.587 V, MS/ZnCo/Tart/POA için -0.529 V, MS/ZnCo/Tart/PPy için -0.571 V ve MS/ZnCo/Tart/PNMP için ise -0.608 V olduğu görülmüştür. Bu değerlerden POA homopolimerinin bariyer etkisinin en iyi olduğu söylenebilir. Ayrıca geçen akım miktarlarındaki en düşük değerlere yine MS/ZnCo/Tart/POA elektrodun sahip olduğu tespit edilmiştir. EIS ve LSV bulgularının da bu sonuçlarla uyumlu olduğu görülmüştür. MS/ZnCo/Tart/PNMP elektrodunun ise en düşük korozyon potansiyeli ve en yüksek akım değerlerine sahip olması diğer homopolimerlere göre PNMP homopolimerinin bariyer etkisinin kötü olduğunu düşündürmektedir. Nitekim E_{ocp-t} eğrilerinde de en düşük potansiyellere MS/ZnCo/Tart/PNMP elektrodunun sahip olduğu görülmüştür. MS/ZnCo/Tart/PNMP dışındaki elektrotların MS ve MS/ZnCo elektrotlarına göre daha iyi korozyon performansı gösterirken, MS/ZnCo/Tart/PNMP elektrodu MS elektrodundan iyi MS/ZnCo elektrodundan daha kötü performans göstermiştir. Bu durum da yüzeydeki PNMP filmin pek etkin olmadığını göstermektedir. Çizelge 4.3’de verilmiş olan EIS bulguları da bu durumu desteklemektedir.



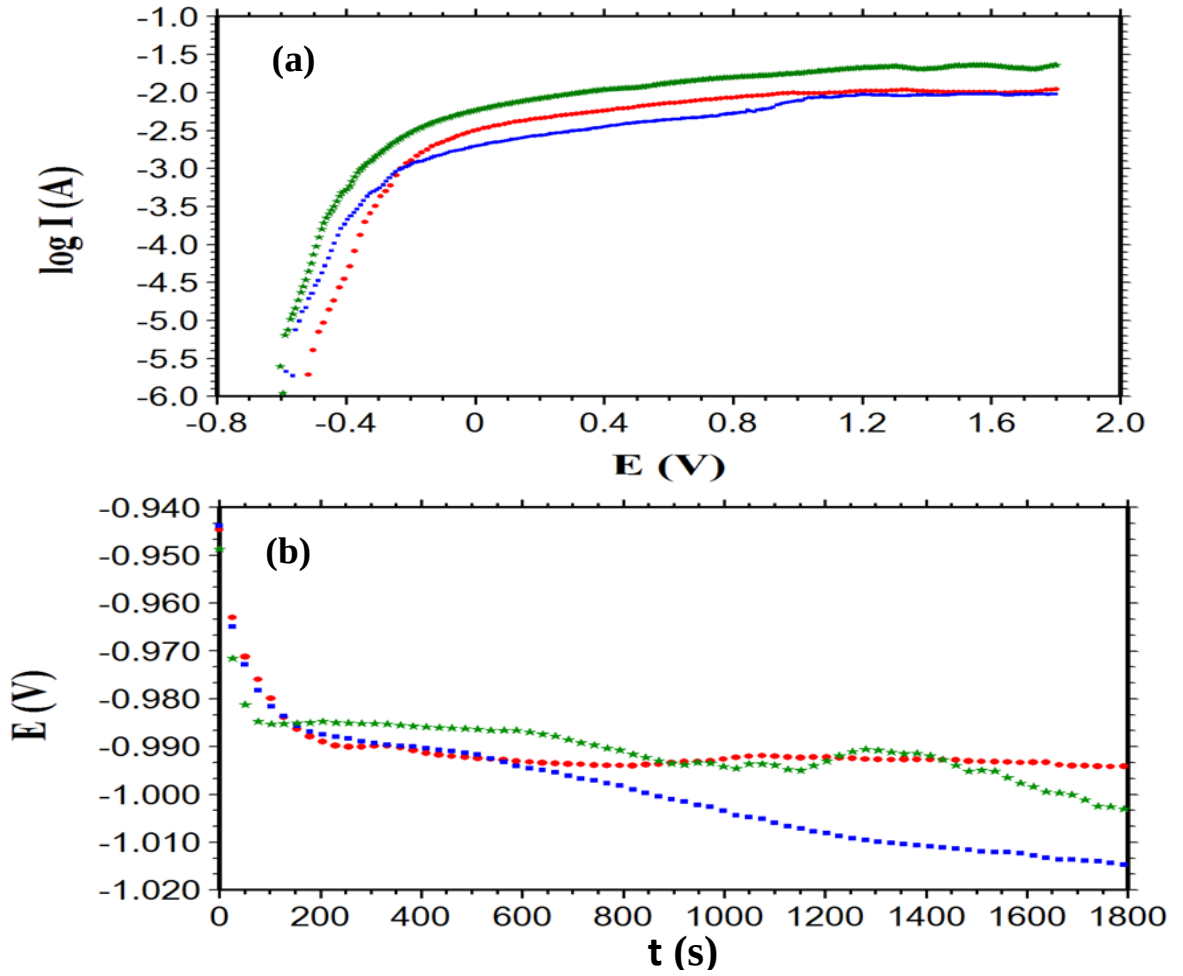
Şekil 4.93. MS/ZnCo/Tart/PANI (●), MS/ZnCo/Tart/POA (■), MS/ZnCo/Tart/PPy (★) ve MS/ZnCo/Tart/PNMP (▲) elektrotların % 3.5’lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri

4.3.2.3. Kopolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

NaOX ve NaTart ortamlarında yüzeylerine poli(anilin-co-pirol), poli(anilin-co-o-anisidin), poli(anilin-co-N-metilpirol), poli(o-anisidin-co-pirol), poli(o-anisidin-co-N-metilpirol) ve poli(pirol-co-N-metilpirol) kopolimer film kaplı MS/ZnCo elektrotların % 3.5’lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri ile korozyon performansları belirlenmiştir.

4.3.2.3.1. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-2, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.94'de verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerindeki korozyon potansiyelleri MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1 için -0.609 V, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-2 için -0.575 V ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 için ise -0.517 V'dir. Bu değerlerden MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 elektrodun etkili bir bariyer özelliğe sahip olduğu bulunmuştur. E_{ocp} -t eğrilerinde de MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 elektrodun potansiyelinin kısa bir zaman sonra kararlı bir durum sergilemesi de yüzeydeki kopolimer filmin homojen bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. Özellikle anodik polarizasyon eğrilerinde davranışı bariz olarak gözlenen MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1 elektrodun yüksek akım değerlerine sahip olması, yüzeyindeki PANI-co-PPy-1 kopolimerinin yeterince etkin olmadığını göstermektedir ki bu durumun Nyquist ve LSV eğrilerinden elde edilen değerlerle de uyumlu olduğu gözlenmiştir.

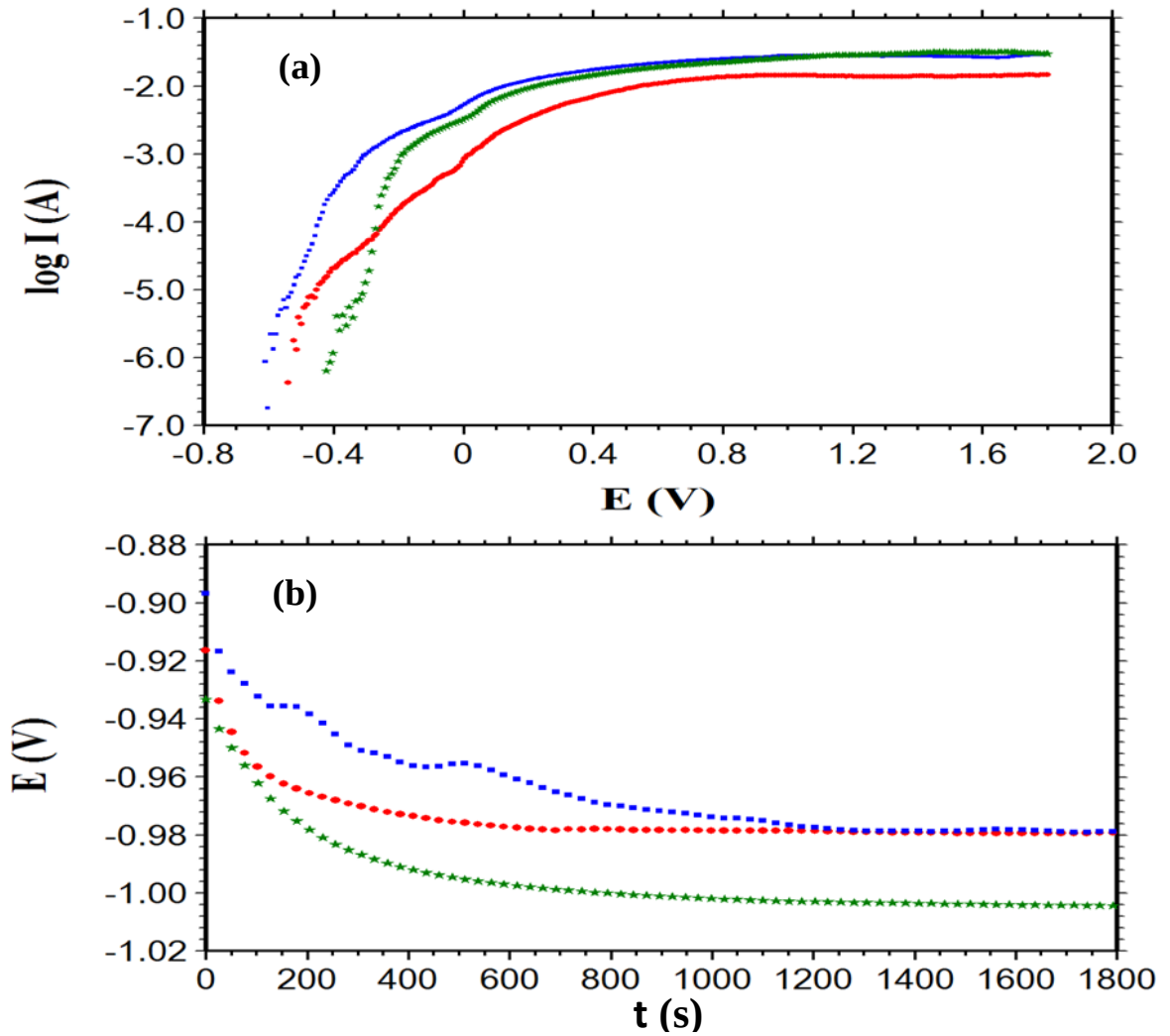


Şekil 4.94. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-1 (★), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri

4.3.2.3.2. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

% 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-2, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 elektrotların 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.95'de verilmiştir. Bu elektrotlardan MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1 elektrodun E_{kor} değeri -0.416 V iken, bu değerin MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-2 için -0.529 V ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 için ise -0.604 V olduğu tespit edilmiştir. E_{ocp} -t eğrilerinden MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1 elektrodun kararlı bir seyir izlediği ancak nispeten düşük potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Ancak 168 saat sonraki

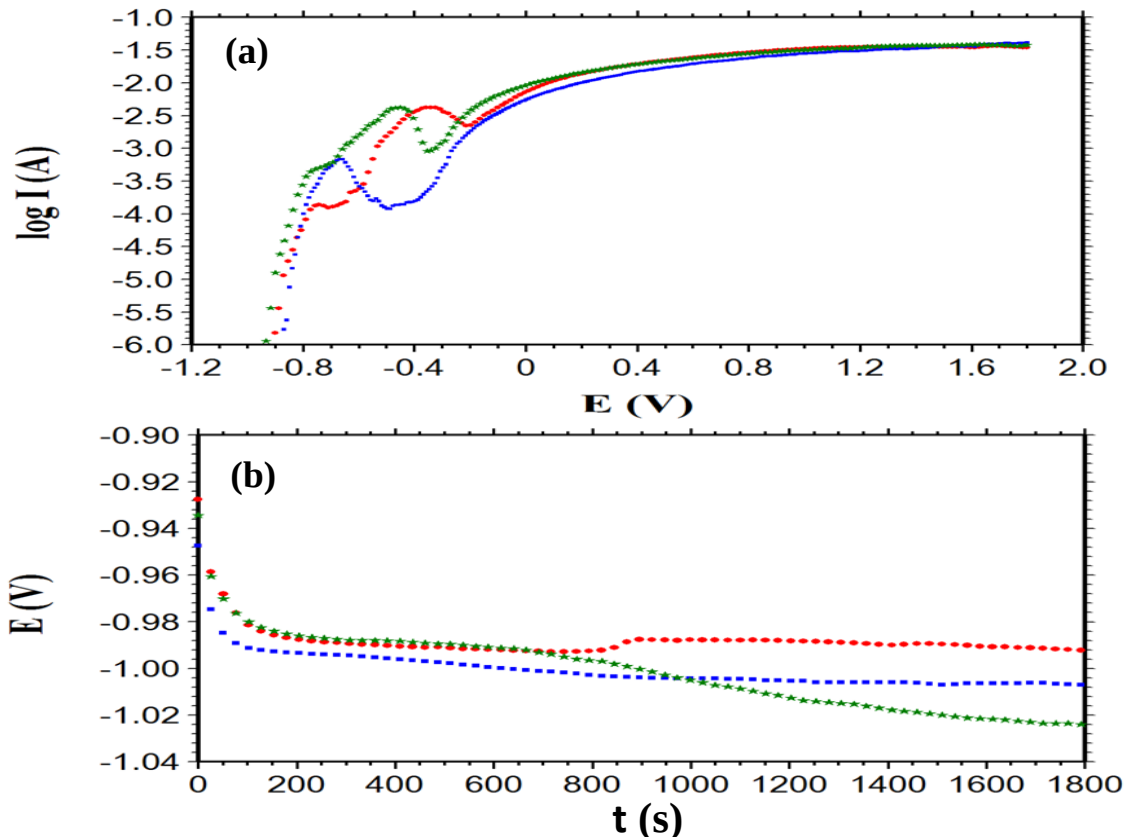
anodik polarizasyon eğrilerinde en yüksek korozyon potansiyeline ve korozyon potansiyeli civarında düşük akım değerlerine sahip olmasının, elektrot yüzeyindeki PANI-co-PPy-1 kopolimer filmin zamanla katalitik etkisinin devreye girerek etkinliğini artırması ile ilişkili olduğu düşünülmüştür. Nyquist eğrilerinden elde edilen polarizasyon direncinin zamanla önemli oranlarda artması bu görüşü desteklemektedir. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 elektrodun ise geniş bir potansiyel aralığında en düşük akım değerlerine sahip olduğu görülmüştür. Bu davranışlar göz önüne alındığında MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1 ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 elektrotların etkili bir korozyon performansı sergiledikleri söylenebilir.



Şekil 4.95. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde (a) elde edilen anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri

4.3.2.3.3. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

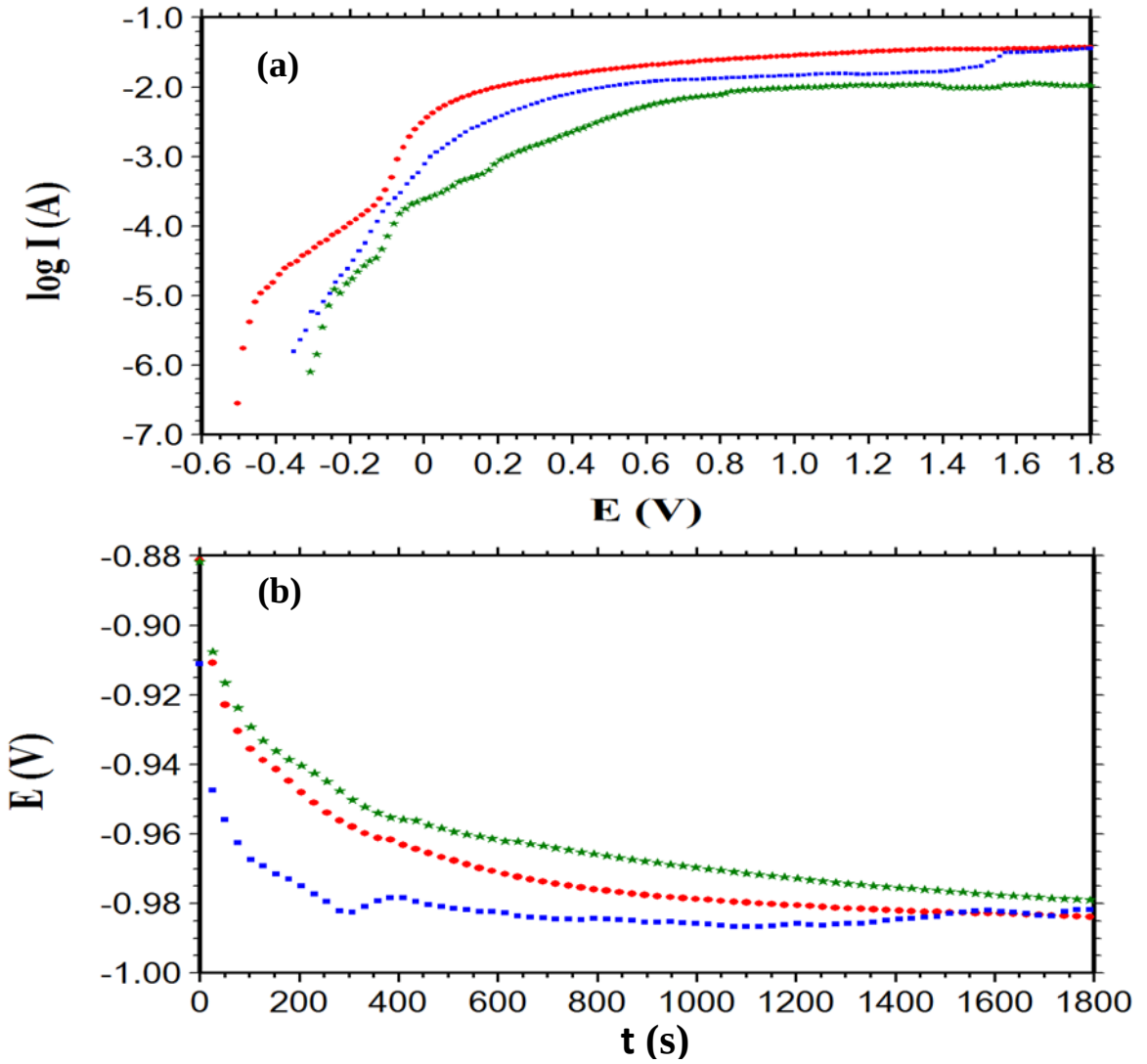
MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-1, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-2, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.96'da verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinde MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-1 elektrodun E_{kor} değeri -0.929 V iken, bu değer MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-2 için -0.858 V ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-3 için ise -0.898 V olduğu tespit edilmiştir. E_{kor} değerlerinin düşük olması elektrot yüzeylerinde alaşım tabakanın 168 saat sonra bile mevcut olduğunu göstermektedir. Açık devre potansiyeli-zaman eğrilerinden potansiyeli en yüksek elektrodun MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-3 olduğu tespit edilmiştir.



Şekil 4.96. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-1 (★), MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri

4.3.2.3.4. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-1, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-2, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.97'de verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinde MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-1 elektrodun E_{kor} değeri -0.302 V iken, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-2 için -0.336 V, bu değer MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-3 elektrot için ise -0.498 V olarak tespit edilmiştir. Bu değerlerin MS ve MS/ZnCo elektrotlara göre çok yüksek olduğu görülmüştür. Ayrıca geçen akım miktarlarının da MS ve MS/ZnCo elektrotlara göre daha düşük olduğu belirlenmiştir. Bu durum elektrotların yüzeylerindeki kopolimer filmlerin metalin korozyonuna karşı iyi bir bariyer özellik sergilediklerini göstermektedir. Bu elektrotlardan MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-1 elektrodun en düşük akım değerlerine ve korozif ortama daldırıldığında da en pozitif potansiyel değerlere sahip olduğu ve bu davranışını 1800 saniye boyunca sürdürdüğü görülmektedir. Bu da MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-1 elektrot yüzeyindeki PANI-co-POA-1 kopolimerinin oldukça etkin olduğunu göstermektedir. Nitekim bu sonuç LSV bulguları ile de uyumludur.

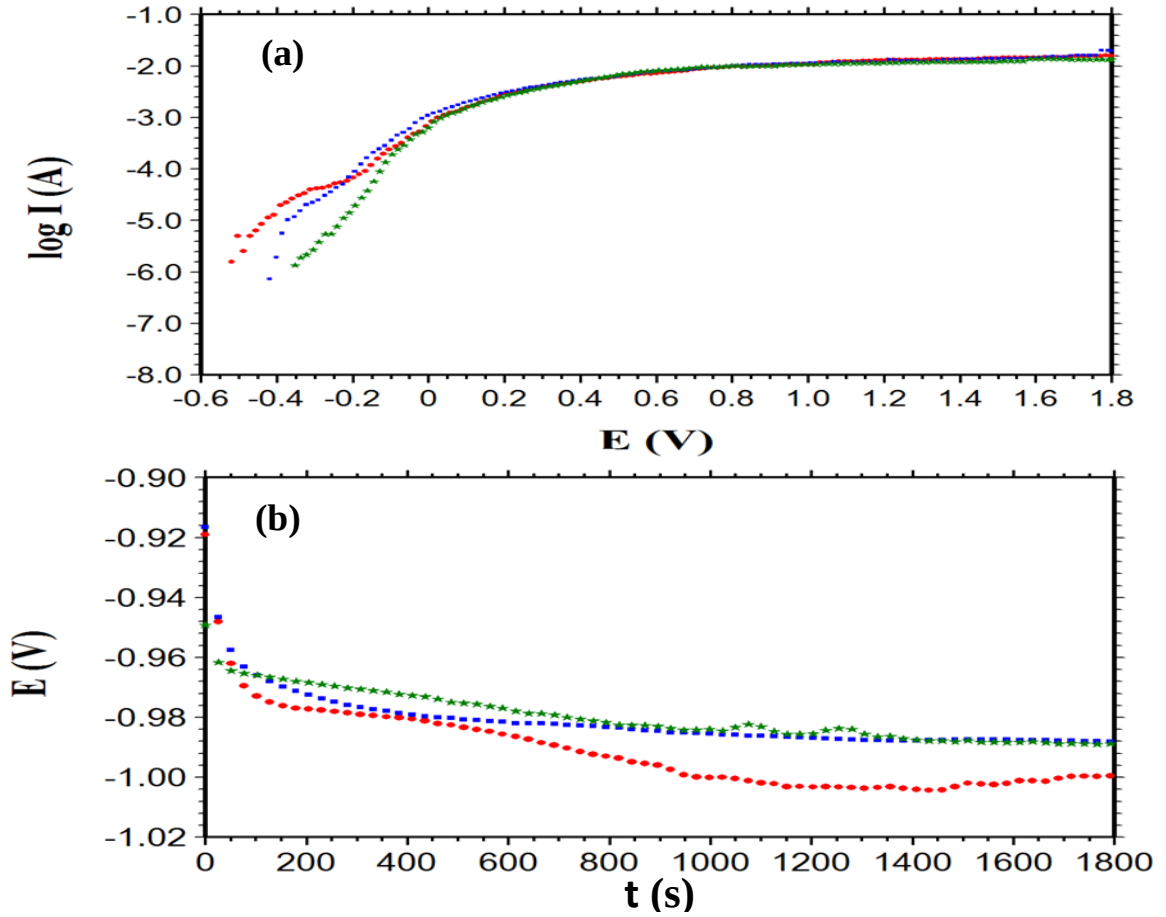


Şekil 4.97. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri

4.3.2.3.5. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-1, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-2, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.98'de verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinden E_{kor} değerlerinin MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-1 elektrodu için -0.343 V, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-2 için -0.415 V ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-3

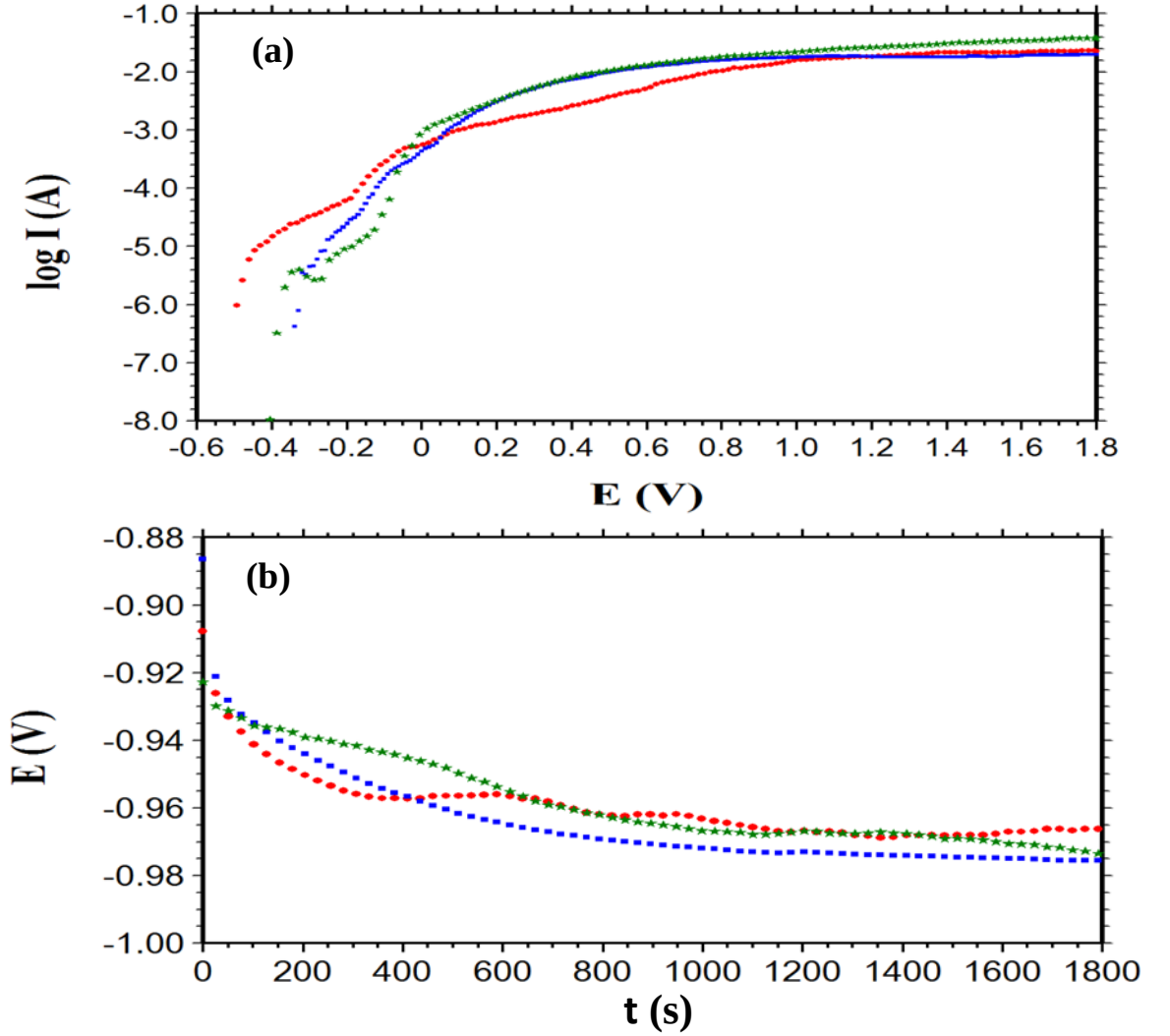
için -0.513 V olduğu belirlenmiştir. Bu değerler MS ve MS/ZnCo elektrotlarına göre çok yüksektir. Bu da elektrot yüzeylerinde etkin bariyer özellik gösteren kopolimer filmlerin bulunduğunu düşündürmektedir. Geçen akım miktarlarının MS ve MS/ZnCo elektrotlarına göre çok düşük olması bu durumu desteklemektedir. Özellikle MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-1 ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-2 elektrotların E_{ocp} -t eğrilerinde kararlı kaplamalara sahip olduğunu düşündüren düzenli bir seyir gözlenmiştir. Ayrıca bu elektrotların açık devre potansiyellerinin de MS/ZnCo elektroda göre daha pozitif olduğu görülmüştür. Bütün bu bulgular elektrot yüzeylerindeki kopolimer filmlerin metalin korozyonuna karşı çok etkili bir korozyon performansı sergilediklerini göstermektedir ki EIS bulguları da bu düşüncüyü doğrular niteliktedir.



Şekil 4.98. MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PANI-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri

4.3.2.3.6. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-1, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-2, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.99'da verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinden E_{kor} değerlerinin MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-1 elektrodu için -0.393 V, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-2 için -0.337 V ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-3 için ise -0.493 V olduğu tespit edilmiştir. Bu değerler standart elektrotlara göre oldukça yüksektir. E_{ocp} -t eğrilerinden de MS/ZnCo elektroda göre yüksek potansiyellere sahip oldukları görülmüştür. Ayrıca akım değerlerinin standart elektrotlara göre çok düşük oldukları belirlenmiş olup bu veriler elektrotların yüzeylerindeki kopolimer filmlerin oldukça kararlı yapılara sahip olduklarını göstermektedir. Çizelge 4.9'da verilen veriler de bu görüşü doğrulamaktadır. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy elektrotlarla kıyaslandığında MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP elektrotların daha yüksek E_{kor} ve daha düşük akım değerlerine sahip oldukları görülmüştür. Bu değerlendirmeyi EIS verileriyle de yapmak mümkün olup metalin korozyonu açısından MS/ZnCo elektrot yüzeyinin anilin ile N-metilpirolden oluşan bir kopolimerle kaplanması, anilin ile pirolden oluşan kopolimer ile kaplanmasından daha anlamlı olacaktır.

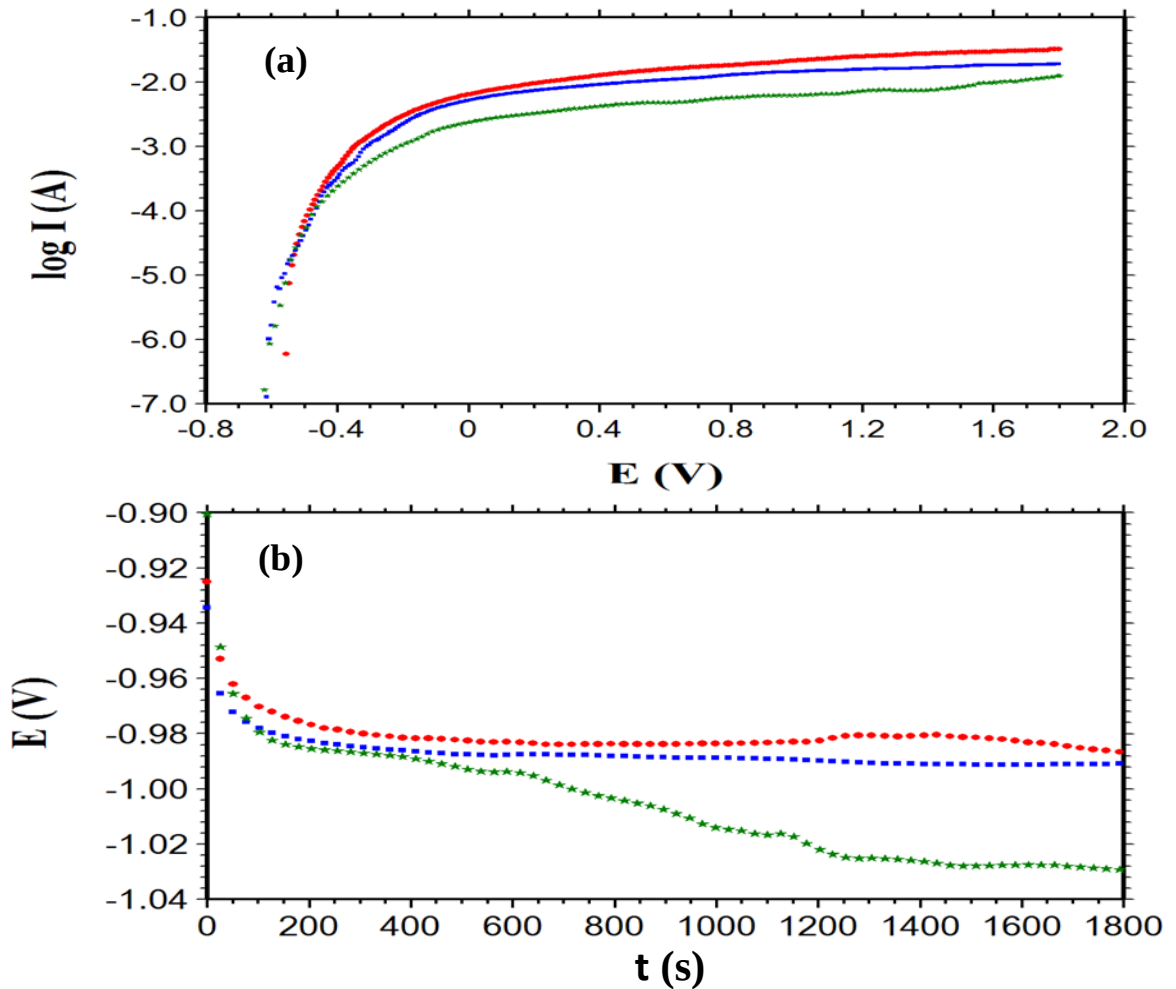


Şekil 4.99. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri

4.3.2.3.7. MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1, MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-2, MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.100'de verilmiştir. Şekil 4.100a'dan MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1 elektrodun E_{kor} değerinin -0.623 V, MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-2 elektrodun -0.613 V

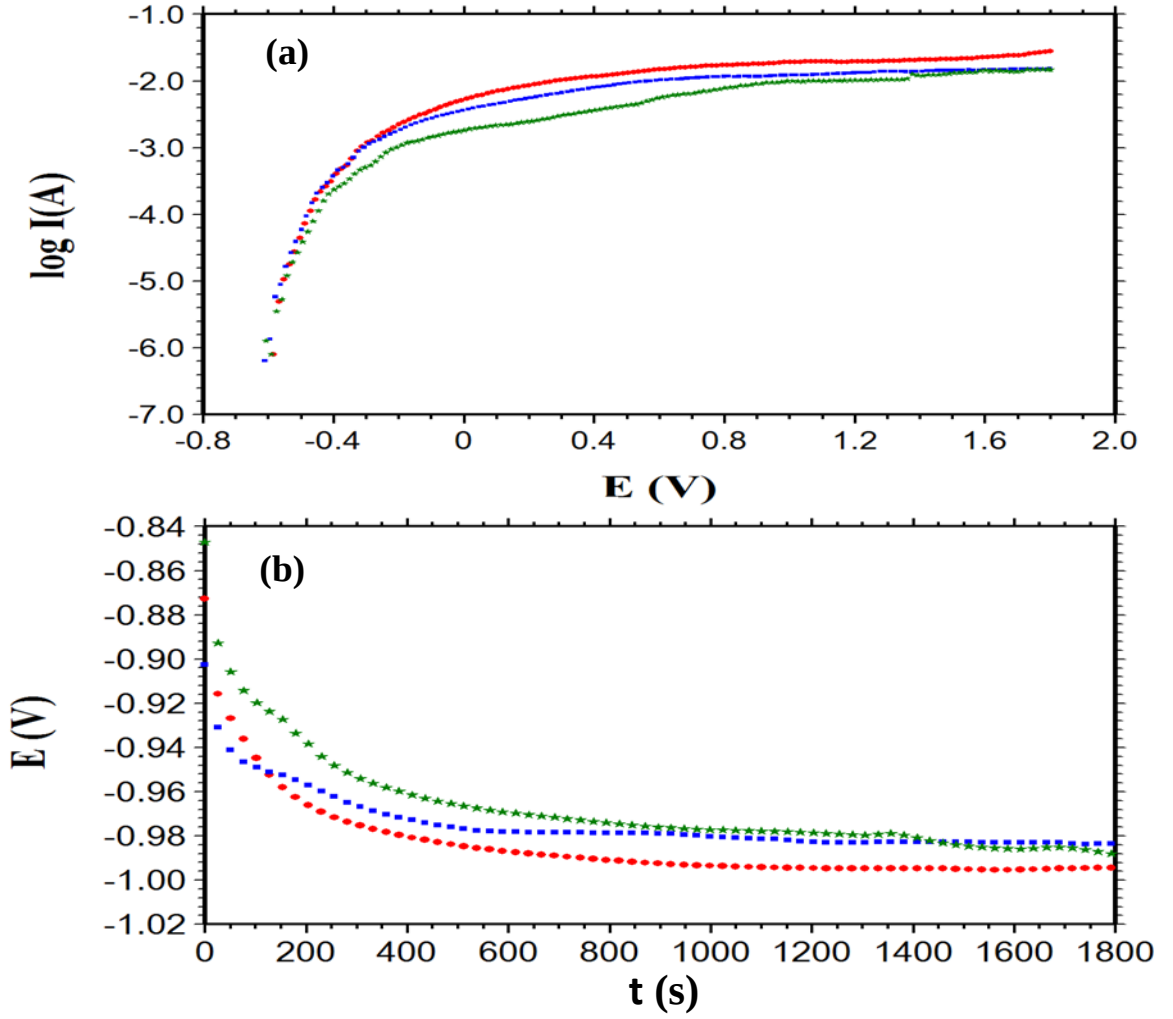
ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 elektrodun ise -0.555 V olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlerden en yüksek E_{kor} değerine MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 elektrodun sahip olduğu görülmektedir. Açık devre potansiyeli eğrilerinden de MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 elektrodun en yüksek potansiyele sahip olduğu görülmektedir. Bu durum bu elektrodun yüzeyindeki kopolimer filmin homojen bir yapıya sahip olduğunu göstermektedir. MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1 elektrodun E_{kor} değerinin çok fazla pozitif olmamasına rağmen düşük akım değerlerine sahip olması bu elektrodun etkili bir korozyon performansına sahip olduğunu göstermektedir. Nitekim LSV eğrilerinde de bu elektrodun akım değerlerinin oldukça düşük olduğu görülmüştür.



Şekil 4.100. MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-1 (★), MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-POA-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri

4.3.2.3.8. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-2, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.101'de verilmiştir. Şekil 4.101a'daki anodik polarizasyon eğrilerinden elektrotların korozyon potansiyellerinin birbirine çok yakın olduğu görülmektedir. En düşük akım değerlerine MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1 elektrodun sahip olduğu görülmüştür. Bu durum PPy-co-POA-1 kopolimerinin diğerlerine nispeten daha etkili olduğunu göstermektedir. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-3 elektrodun hem en yüksek akım değerlerine hem de E_{ocp} -t eğrilerinden en düşük potansiyel değerlerine sahip olması, PPy-co-POA-3 kopolimerinin bariyer özelliği en az olan kopolimer olduğuna işaret etmektedir ki Nyquist eğrilerinden elde edilen Çizelge 4.11'deki düşük polarizasyon dirençleri ve yüksek korozyon akım yoğunluğu değerleri de bu görüşü desteklemektedir. Ayrıca bu sonuçların LSV bulguları ile de uyumlu olduğu görülmüştür.

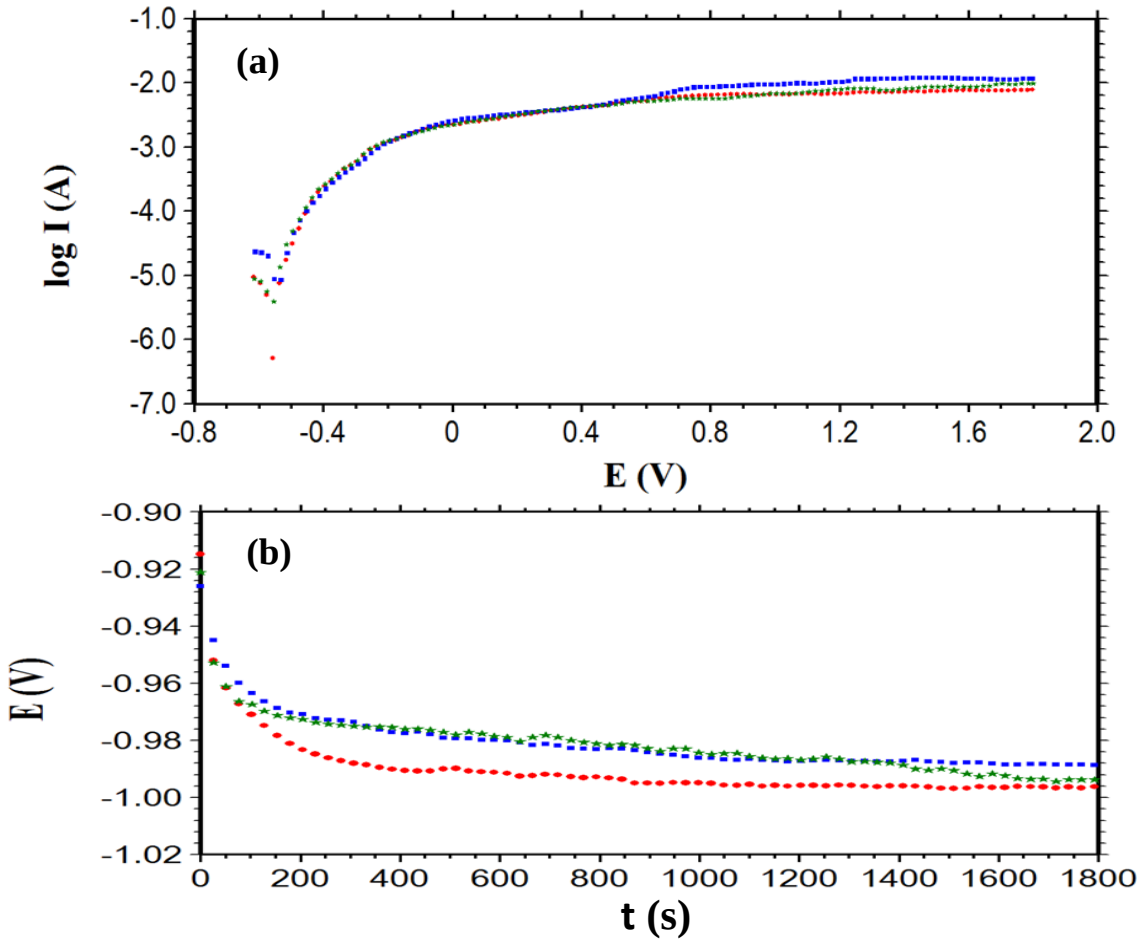


Şekil 4.101. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-POA-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri

4.3.2.3.9. MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-1, MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-2, MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.102'de verilmiştir. Şekil 4.102'deki anodik polarizasyon eğrilerinde MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP elektrotların korozyon potansiyellerinin -0.550 V civarında olduğu görülmüştür. Bu eğrilerdeki akım değerlerinin de benzer olduğu tespit edilmiştir. Sadece E_{ocp} -t eğrilerinde MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-3

elektrodun daha düşük potansiyele sahip olduğu görülmüş olup bunun dışında önemli bir fark görülmemiştir.

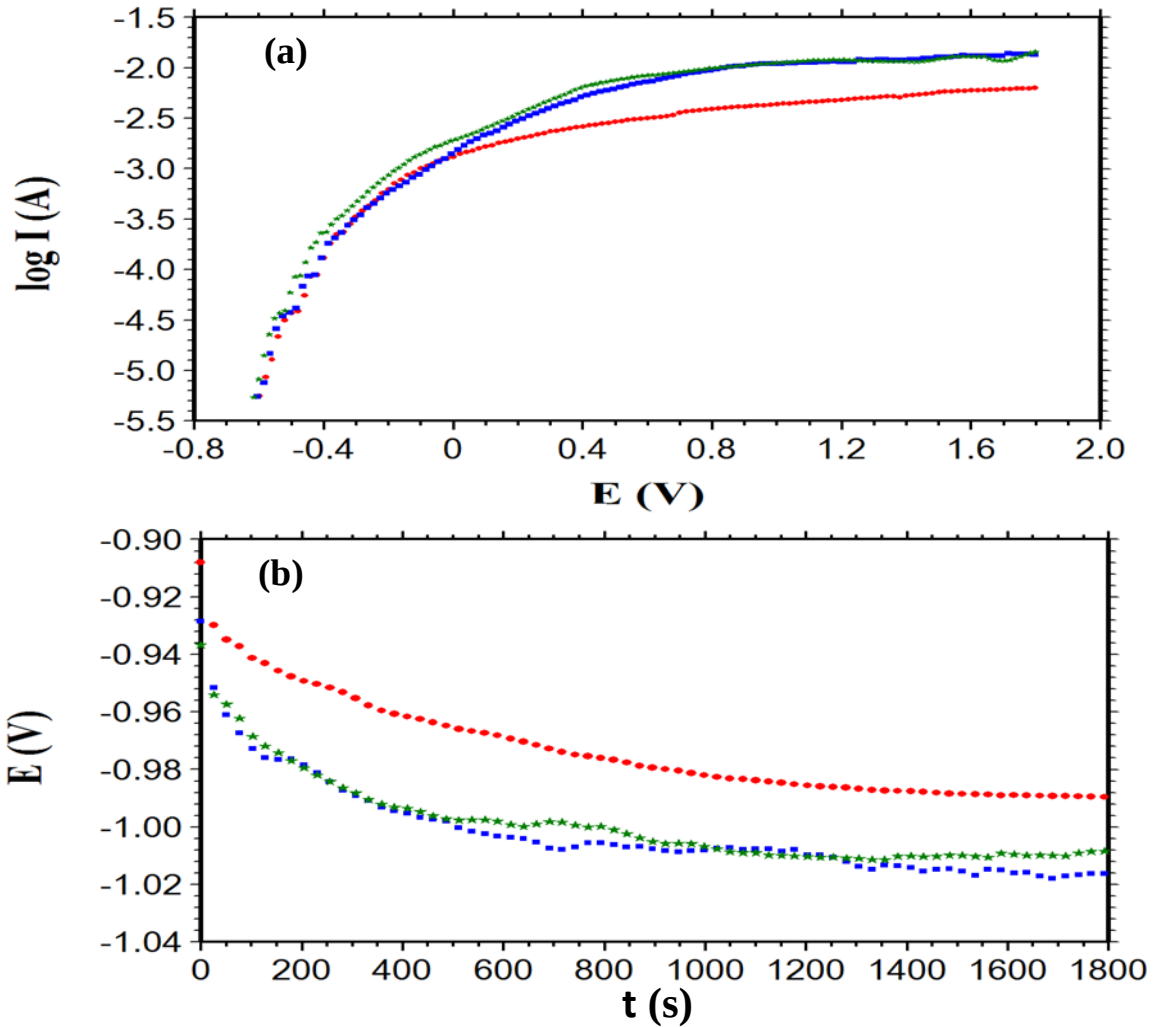


Şekil 4.102. MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri

4.3.2.3.10. MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-1, MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-2, MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.103'de verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinde özellikle anodik potansiyelerde en düşük akım değerlerine ve açık devre potansiyeli-zaman eğrilerinden en yüksek potansiyele sahip elektrodun MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-1

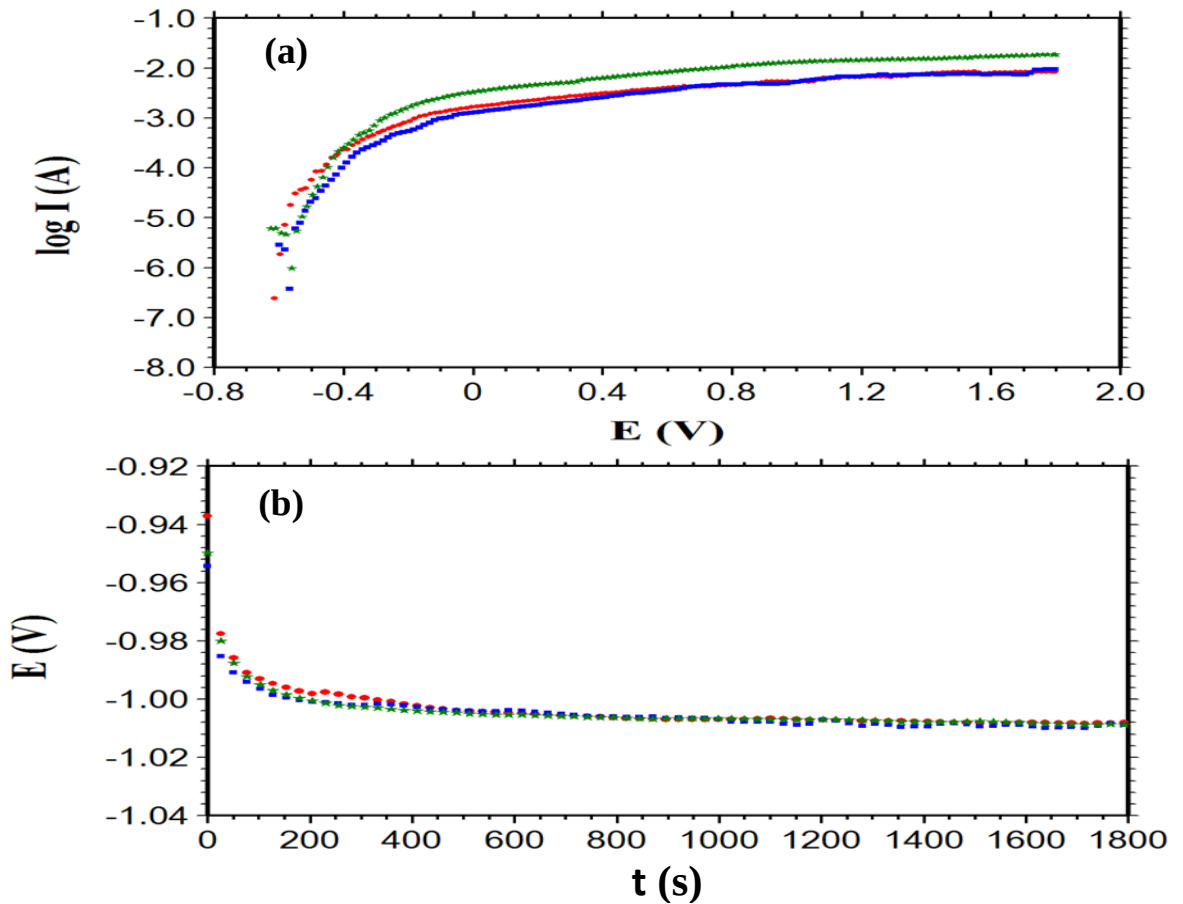
olduğu tespit edilmiştir. MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-2 ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-3 elektrotların ise birbirine yakın davranışlar sergiledikleri belirlenmiştir. Bu durumda POA-co-PNMP-1 kopolimerinin metali korozyonuna karşı etkili bariyer özelliğe sahip bir kopolimer olduğunu söylemek mümkündür. Ancak EIS bulgularında POA-co-PNMP-3 kopolimerinin daha etkin olduğu görülmüştür. Bu sonucun POA-co-PNMP-1 kopolimerinin bariyer özelliğinin, POA-co-PNMP-3 kopolimerinin ise elektrokatalitik özelliğinin daha iyi olmasından kaynaklandığı düşünülmüştür.



Şekil 4.103. MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri

4.3.2.3.11. MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

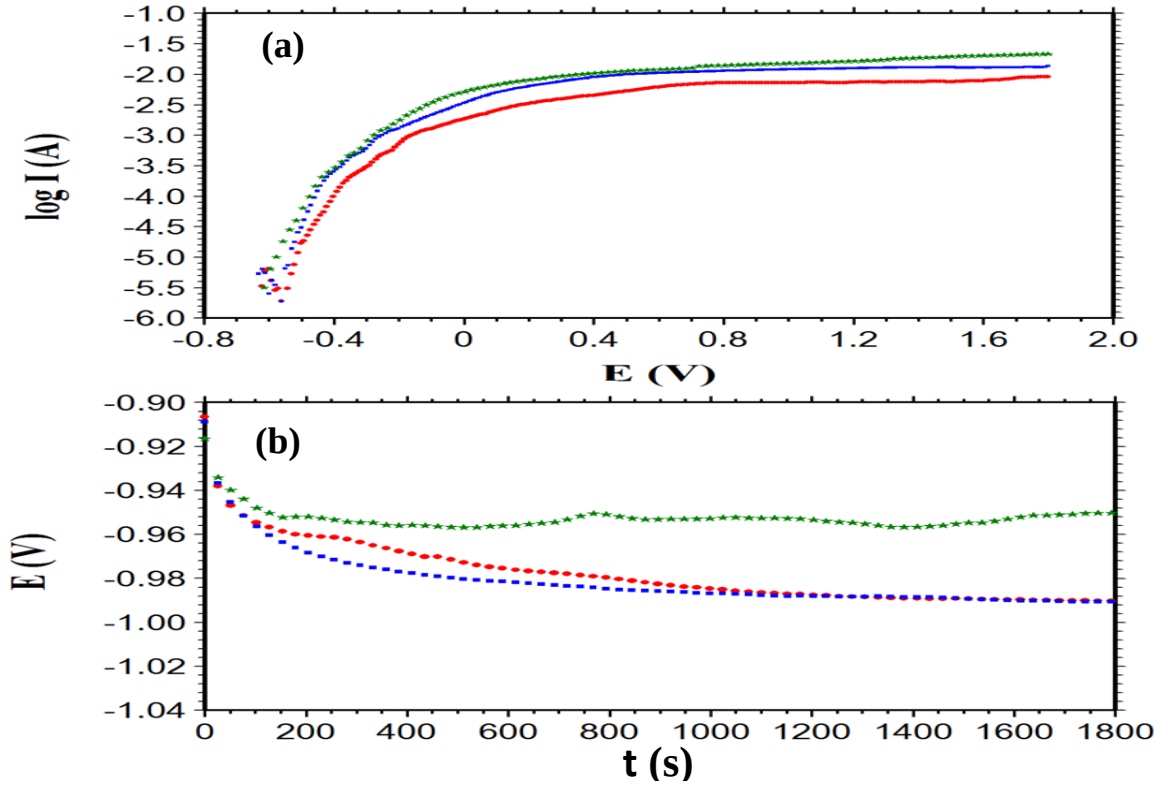
MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-1, MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-2, MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.104'de verilmiştir. Şekil 4.104'de görülen elektrotların açık devre potansiyelleri ve E_{kor} değerlerinin birbirine yakın olduğu görülmüştür. Bu sonuç elektrotların bariyer etkilerinin benzer olduğu şeklinde yorumlanmıştır. Ancak bu bulguların EIS bulgularıyla örtüşmediği tespit edilmiştir. Bununla birlikte bu elektrotların akım değerlerinin MS ve MS/ZnCo elektrotlara göre oldukça düşük olması bu elektrot yüzeyindeki kopolimer filmlerin etkin olduklarını göstermektedir.



Şekil 4.104. MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/OX/PPy-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri

4.3.2.3.12. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-1, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-2, MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3 elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.105'de verilmiştir. Şekil 4.105'de görülen anodik polarizasyon eğrilerinde MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3 elektrodun hem en pozitif E_{kor} değerine hem de en düşük akım değerlerine sahip olduğu belirlenmiştir. Oysa bu elektrodun korozif ortama daldırıldıktan sonraki açık devre potansiyel değerlerinin MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-1 elektroda göre daha katodik potansiyellerde olduğu gözlenmektedir. Bu davranış bu elektrodun zamanla elektroaktivitesinin devreye girerek elektrot yüzeyini pasifleştirmesi olarak değerlendirilmiştir. Nitekim Nyquist eğrilerinden de bu elektrodun i_{kor} , R_p , % E ve % P değerlerinin diğer elektrotlara göre daha anlamlı değerlere sahip olduğu görülmüştür.



Şekil 4.105. MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-1 (★), MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-2 (■) ve MS/ZnCo/Tart/PPy-co-PNMP-3 (●) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri

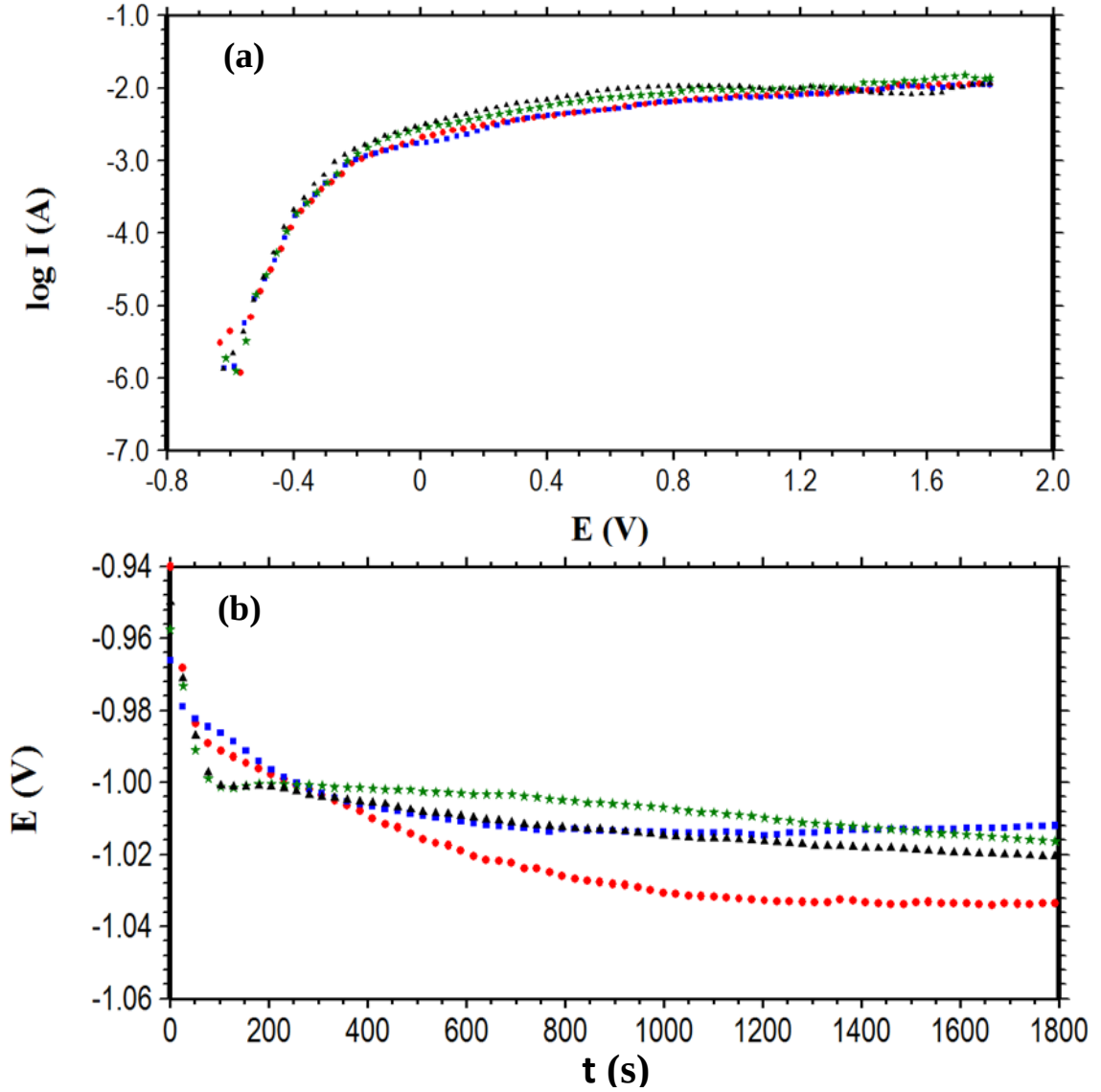
4.3.2.4. Terpolimer Film Kaplı MS/ZnCo Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

NaOX ve NaTart ortamlarında yüzeylerine 1:1:1 monomer derişim oranlı çözeltilerde sentezlenen poli(anilin-co-o-anisidin-co-pirol), poli(anilin-co-o-anisidin-co-N-metilpirol), poli(anilin-co-pirol-co-N-metilpirol) ve poli(o-anisidin-co-pirol-co-N-metilpirol) terpolimer film kaplı MS/ZnCo elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen açık devre potansiyeli-zaman eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri ile korozyon performansları belirlenmiştir.

4.3.2.4.1. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.106'da verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinden belirlenen E_{kor} değerleri MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy için -0.569 V, MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP için -0.597 V, MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP -0.572 V ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP için ise -0.604 V'dir. Bu değerlerin MS elektroda göre düşük olduğu görülmüştür. Akım değerlerinin ise hem MS hem de MS/ZnCo elektrotlara göre oldukça düşük olması terpolimer film kaplı elektrotların kaplamasız ve alaşım kaplı elektrotlara göre daha iyi korozyon performansına sahip olduklarını göstermektedir. E_{ocp} -t eğrilerinden MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy elektrodun en düşük potansiyellere sahip olduğu görülmüştür. Ancak bu elektrodun 168 saatlik anodik polarizasyon eğrisinde hem yüksek E_{kor} değeri hem de oldukça düşük akım değerlerine sahip olduğu görülmüş olup bu bulgular yüzeydeki terpolimer filmin elektroaktivitesinin zamanla devreye girdiğine işaret etmektedir. MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP elektrodun ise diğerlerine göre düşük E_{kor} ve yüksek akım

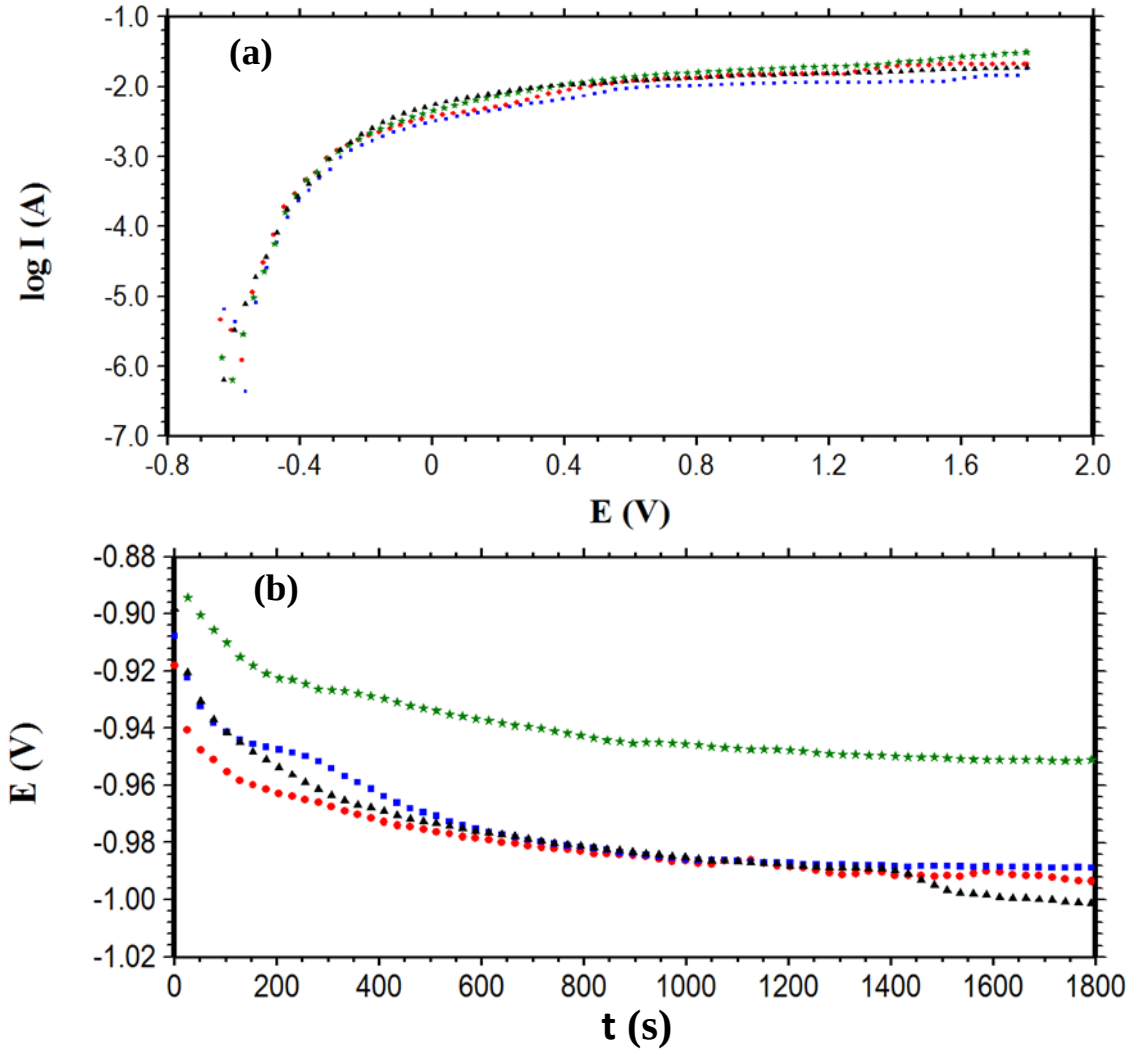
değerlerinden dolayı daha az etkili olduğu söylenebilir. EIS ve LSV bulguları da bu düşünceleri destekler niteliktedir.



Şekil 4.106. MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PPy (●), MS/ZnCo/OX/PANI-co-POA-co-PNMP (■), MS/ZnCo/OX/PANI-co-PPy-co-PNMP (★) ve MS/ZnCo/OX/POA-co-PPy-co-PNMP (▲) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde edilen (a) anodik polarizasyon ve (b) E_{ocp} -t eğrileri

4.3.2.4.2. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP Elektrotların Anodik Polarizasyon ve E_{ocp} -t Eğrileri

MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisine daldırıldıkları andan itibaren 30 dakika boyunca ölçülen E_{ocp} -t eğrileri ve 168 saat sonra elde edilen anodik polarizasyon eğrileri Şekil 4.107'de verilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerinden belirlenen E_{kor} değerlerinin MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy için -0.580 V, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP için -0.556 V, MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP -0.584 V ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP için ise -0.618 V olduğu tespit edilmiştir. Bu değerlerden en yüksek MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP için elde edilmiş olup bu elektrot en düşük akım değerlerine de sahiptir. Bu sonuçlar PANI-co-POA-co-PNMP terpolimerinin metalin korozyonuna karşı en aktif bariyer etkisi gösteren terpolimer film olduğunu göstermektedir. LSV eğrilerinde temel metalin çözünmesine karşılık gelen pikte MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP elektrodun en düşük akım değerlerine sahip olması da bu düşüncüyü desteklemektedir. 168 saat sonundaki impedans bulgularında da bu elektrodun, porozite ve akım değerleri en düşük, etkinlik ve polarizasyon direnci en yüksek olan elektrot olduğu düşünüldüğünde bu düşüncenin doğruluğu teyit edilmiş olur. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP elektrodu E_{ocp} -t eğrilerinden en yüksek potansiyele sahip elektrot olmasına rağmen bu etkinliğini zamanla kısmen kaybettiği akım değerlerinin nispeten yüksek olmasından anlaşılmaktadır.



Şekil 4.107. MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PPy (●), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-POA-co-PNMP (■), MS/ZnCo/Tart/PANI-co-PPy-co-PNMP (★) ve MS/ZnCo/Tart/POA-co-PPy-co-PNMP (▲) elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde elde (a) edilen anodik polarizasyon ve (b) E_{oxp} -t eğrileri

Korozyon testlerinden elde edilen sonuçlarda, NaOX ve NaTart ortamlarında MS/ZnCo elektrot yüzeyine sentezlenen homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerden korozyon performansı en iyi olanlar Çizelge 4.18'de verilmiştir.

Çizelge 4.18. Korozyon performansı en iyi olan homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmler

	NaOX	NaTart
Homopolimer	PANI	POA
Kopolimer	PANI-co-PNMP	PANI-co-PNMP
Terpolimer	PANI-co-POA-co-PPy	PANI-co-POA-co-PNMP

4.4. FTIR Bulguları

NaOX ve NaTart ortamlarında sentezlenen homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin yapısal analizi FTIR-ATR ile incelenmiştir.

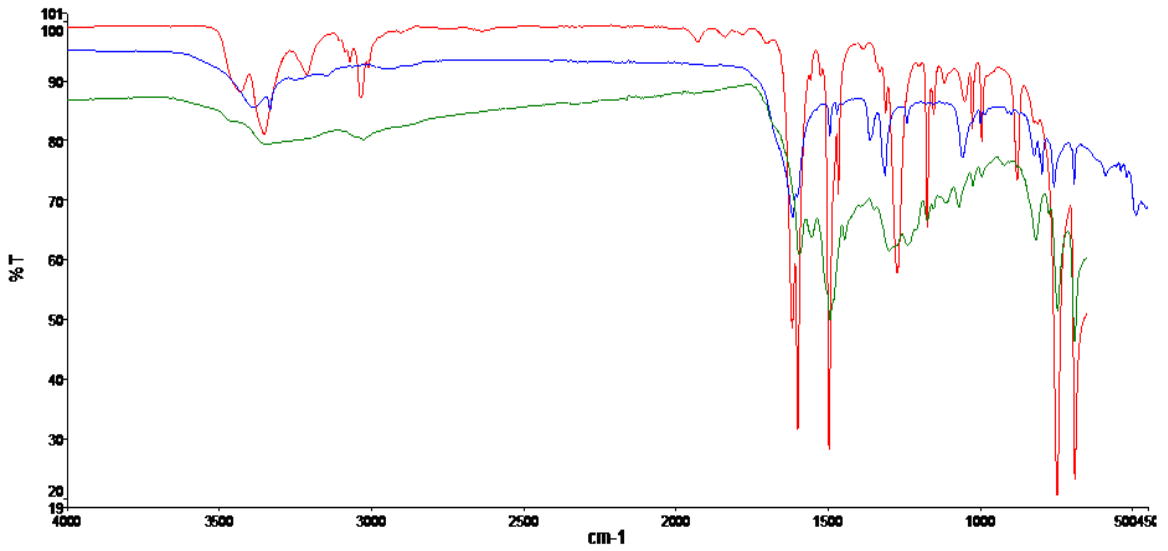
4.4.1. Homopolimer Filmlerin FTIR Bulguları

NaOX ve NaTart ortamlarında sentezlenen PANI, POA, PPy ve PNMP filmlerin FTIR spektrumları alınmıştır.

4.4.1.1. Anilin ve Polianilin FTIR Bulguları

NaOX ve NaTart ortamlarında sentezlenen polianilin filmler (PANI-OX ve PANI-Tart) ve anilin için elde edilen FTIR ölçümleri Şekil 4.108’de verilmektedir. Şekil 4.108’de anilin için elde edilen spektrumlara bakıldığında, 3429 ve 3357 cm^{-1} spektrumlar primer aminler için simetrik ve asimetrik $-\text{NH}_2$ gerilmesine, 3038 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesine, 1497 piki benzoid yapıya, 1600 cm^{-1} piki ise kinoid yapıya, 1276 cm^{-1} piki ise C-N gerilmesine karşılık gelmektedir.

NaOX ve NaTart ortamlarında sentezlenen PANI filmler için elde edilen spektrumlara bakıldığında, her iki spektrumda da yaklaşık 1500 cm^{-1} piki benzoid yapıya, 1600 cm^{-1} piki ise kinoid yapıya (Lim ve ark., 2001; Rajagopalan ve Iroh, 2003), yaklaşık 1300 cm^{-1} pikleri sekonder aromatik aminin C-N gerilmesine (Blinova ark., 2007; Stejskal ve ark., 2004), 820 cm^{-1} civarı pikler benzen halkasında 1,4 dallanmasına karşılık gelmektedir ki bu pikler NaOX ve NaTart ortamlarında birbirilerinden az farklı da olsa polianilin homopolimerlerinin oluştuğunu göstermektedir.

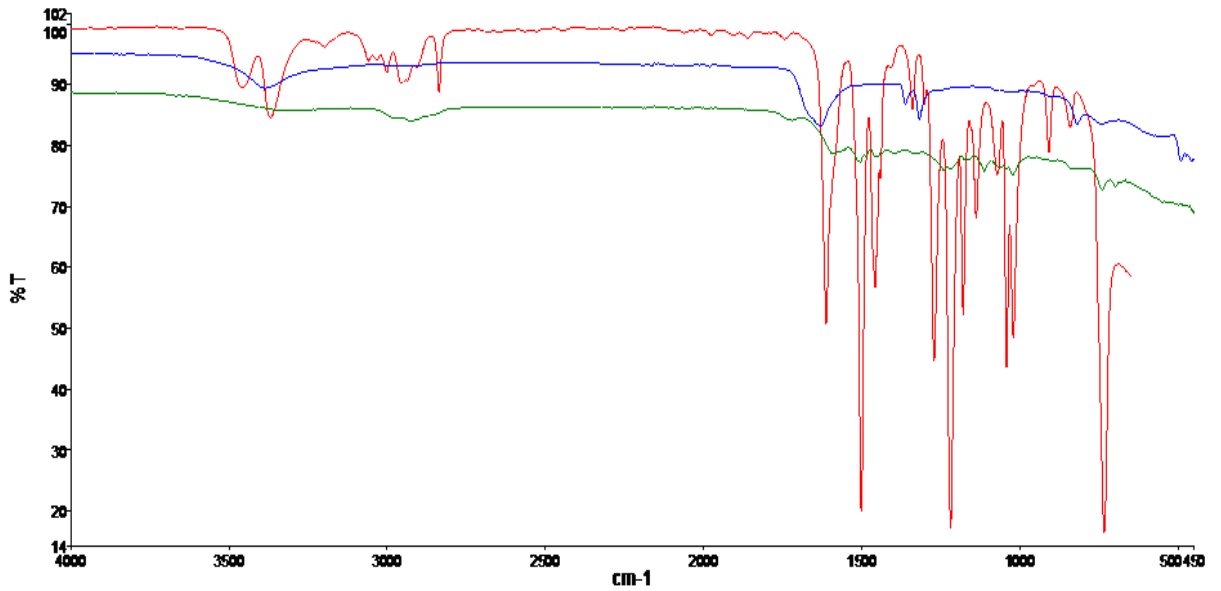


Şekil 4.108. Anilin (-), PANI-OX (-) ve PANI-Tart (-) filmlerin FTIR spektrumları

4.4.1.2. o-anisidin ve Poli(o-anisidin)'in FTIR Bulguları

NaOX ve NaTart ortamlarında sentezlenen poli(o-anisidin) filmler (POA-OX ve POA-Tart) ve o-anisidin için elde edilen FTIR ölçümleri Şekil 4.109'da verilmektedir. Şekil 4.109'da o-anisidin için elde edilen spektrumlara bakıldığında, 3459 ve 3371 cm^{-1} spektrumlar primer aminler için simetrik ve asimetrik -NH_2 gerilmesine, 3060 ve 3033 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesine, 2835 cm^{-1} halkaya bağlı metoksideki metil grubuna, 1614 ve 1503 cm^{-1} pikleri kinoid ve benzoid yapıya, 1273 ve 1220 cm^{-1} pikleri C-N gerilmelerine karşılık gelmektedir.

Poli(o-anisidin) için elde edilen spektrumlara bakıldığında, 3300 ile 3500 cm^{-1} aralığında monomerden farklı olarak yaklaşık 3390 cm^{-1} civarında N-H gerilmesine karşılık gelen (Li ve ark., 2001) okzalattı ortam için keskin, tartaratlı ortam için ise yayvan pik görülmüştür. Bu durum sekonder amin yapısında olan polimerin oluştuğuna işaret etmektedir. POA-OX ve POA-Tart için yaklaşık 1600 cm^{-1} 'deki pikler kinoid yapının, POA-Tart için yaklaşık 1500 cm^{-1} civarındaki pik benzoid yapının varlığını göstermektedir (Patil ve ark., 2004). Yaklaşık 1020 cm^{-1} civarında görülen pik metoksi yapısını göstermektedir (Mert ve Yazıcı, 2011). Ayrıca 1120 cm^{-1} civarındaki pik benzen halkasının 1,4 dallanmasına karşılık gelmektedir ki bu durum da polimerizasyonun gerçekleştiğini göstermektedir.

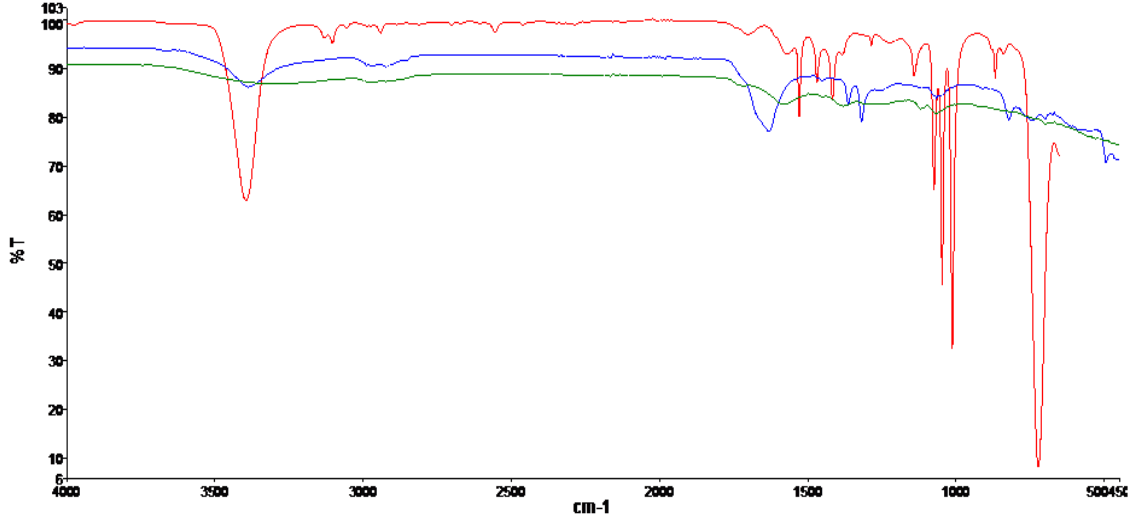


Şekil 4.109. o-anisidin (-), POA-OX (-) ve POA-Tart (-) filmlerin FTIR spektrumları

4.4.1.3. Pirol ve Poli(pirol)'ün FTIR Bulguları

NaOX ve NaTart ortamlarında sentezlenen polipirol filmler (PPy-OX ve PPy-Tart) ve pirol için elde edilen FTIR ölçümleri Şekil 4.110'da verilmiştir. Pirol için elde edilen spektrumlara bakıldığında, 3398 cm^{-1} piki sekonder aminlerin simetrik ve asimetrik N-H gerilmesine, 1650 cm^{-1} C-N gerilmesi (Mert ve Yazıcı, 2011), 1531 cm^{-1} pirol halkasındaki C=C gerilmesi (Sarı ve ark., 2006), 1470 cm^{-1} halkadaki C-H gerilmesi (Stejskal ve ark., 2004) ve 724 cm^{-1} piki ise C-H esnemesine karşılık gelmektedir.

Polipirol için elde edilen spektrumlara bakıldığında, 3100-3500 cm^{-1} aralığında okzalattlı ortamda keskin, tartaratlı ortamda yayvan olarak görülen pik karakteristik N-H gerilmesine, tartaratlı ortamdaki 1578 cm^{-1} kinoid form yapısına (Li ve ark., 2001), 1710 cm^{-1} sentez esnasında suyun nükleofilik etkisiyle oluşan hidroksil grubunun keto-enol tautomeri ile oluşan karbonil grubuna (Xu ve ark., 2009; Stejskal ve ark., 2004), 1633 cm^{-1} C-N=C bağına karşılık gelmektedir.

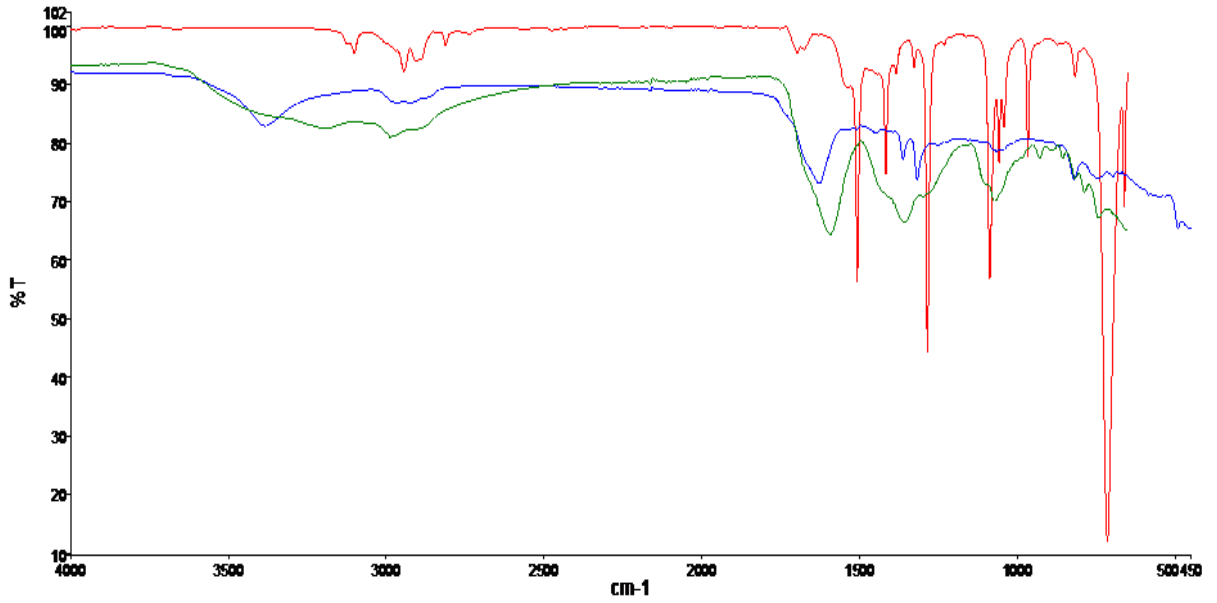


Şekil 4.110. Pirol (-), PPy-OX (-) ve PPy-Tart (-) filmlerin FTIR spektrumları

4.4.1.4. N-metilpirol ve Poli(N-metilpirol)'ün FTIR Bulguları

NaOX ve NaTart ortamlarında sentezlenen poli(N-metilpirol) (PNMP-OX ve PNMP-Tart) filmler ve N-metilpirol için elde edilen FTIR ölçümleri Şekil 4.111'de verilmiştir. N-metilpirol için elde edilen spektrumlara bakıldığında, 3102 cm^{-1} aromatik C-H gerilmesi, 2944 ve 2902 cm^{-1} metil grubunun alifatik C-H gerilmesi, 1532 halka gerilmesine (Çakmakçı ve ark., 2013b), 1509 cm^{-1} N-H esneme, 1287 cm^{-1} piki C-N gerilmesine ve 719 cm^{-1} piki C-H esnemesine karşılık gelmektedir.

Poli (N-metilpirol) için elde edilen spektrumlarında 2850-2980 cm^{-1} karakteristik metil grubuna karşılık gelmektedir (Çakmakçı ve ark., 2013b). Yaklaşık 1630 cm^{-1} 'deki C-N=C piki yapının polimerleştiğini göstermektedir.



Şekil 4.111. N-metilpirol (-), PNMP-OX (-) ve PNMP-Tart (-) filmlerin FTIR spektrumları

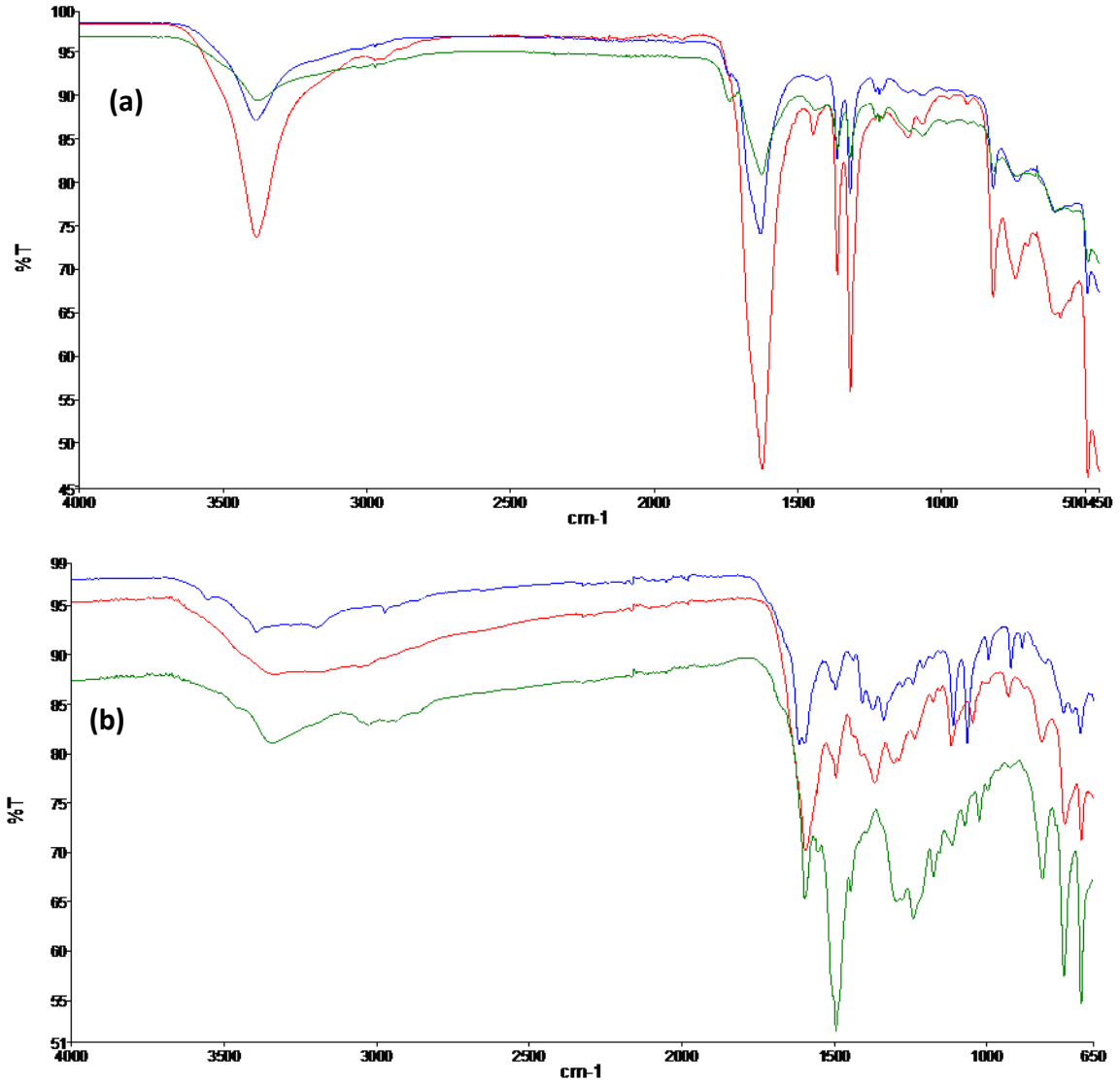
4.4.2. Kopolimerler Filmlerin FTIR Bulguları

NaOX ve NaTart ortamlarında sentezlenen PANI-co-PPy, PANI-co-POA, PANI-co-PNMP, PPy-co-POA, POA-co-PNMP ve PPy-co-PNMP kopolimer filmlerin FTIR spektrumları alınmıştır.

4.4.2.1. PANI-co-PPy Filmlerin FTIR Bulguları

Şekil 4.112a'da PANI-co-PPy-OX kopolimerleri için elde edilen spektrumlarda yaklaşık 1125 cm^{-1} 'de ortaya çıkan pikler PANI için benzen halkasının 1,2,4 dallanmasına karşılık gelmekte olup, bu piklerin şiddeti pirol oranının artmasıyla kısmen artmıştır ki pirol birimlerinin benzen halkasına 1,2 veya 4 pozisyonundan bağlandığına işaret etmektedir (Lim ve ark., 2001). Pirol halkasının C-N gerilmesine karşılık gelen 1450 cm^{-1} 'deki pik anilin oranının artmasıyla azaldığı görülmüştür. Şekil 4.112b'deki PANI-co-PPy-Tart için elde edilen spektrumlarda yaklaşık 1598 cm^{-1} pikleri kinoid yapıya, 1495 cm^{-1} pikleri benzoid yapıya karşılık gelmekte olup kopolimer yapılarında anilin bulunduğunu göstermektedir ve anilin oranının en yüksek

olduğu PANI-co-PPy-Tart-3 kopolimerinde bu pikin şiddetinin en yüksek olduğu görülmüştür (Lim ve ark., 2001).

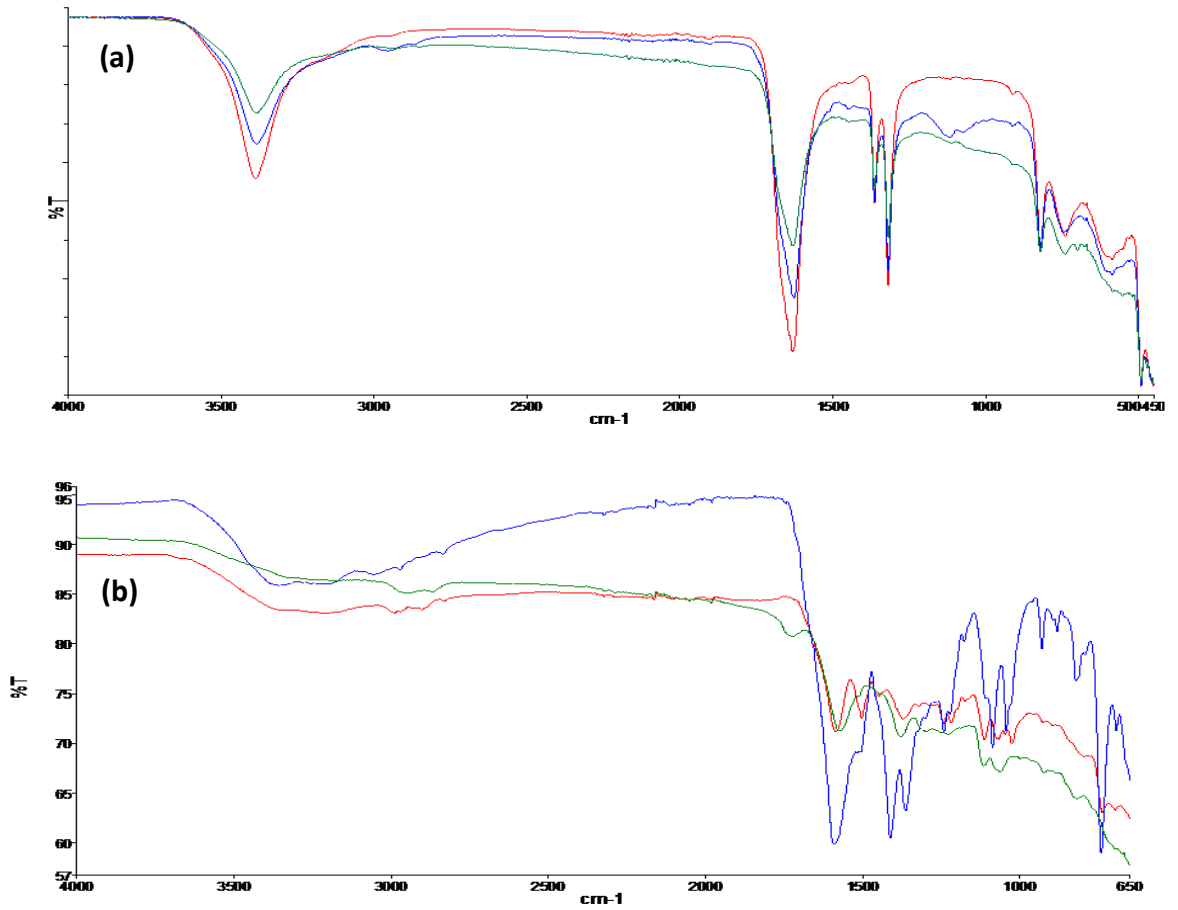


Şekil 4.112. (a) NaOX ve (b) NaTart ortamlarında sentezlenen PANI-co-PPy-1 (-), PANI-co-PPy-2 (-) ve PANI-co-PPy-3 (-) filmlerin FTIR spektrumları

4.4.2.2. PANI-co-POA Filmlerin FTIR Bulguları

Şekil 4.113a'da PANI-co-POA-OX kopolimerleri için elde edilen spektrumlarda primer amin yapısında olan anilin ve o-anisidin monomer birimlerinden farklı olarak 3385 cm^{-1} civarında tek olarak görülen pikler sekonder aminlerin N-H gerilmesine karşılık gelmektedir. Ayrıca 2860 cm^{-1} civarındaki zayıf pikler alifatik C-H gerilmesini

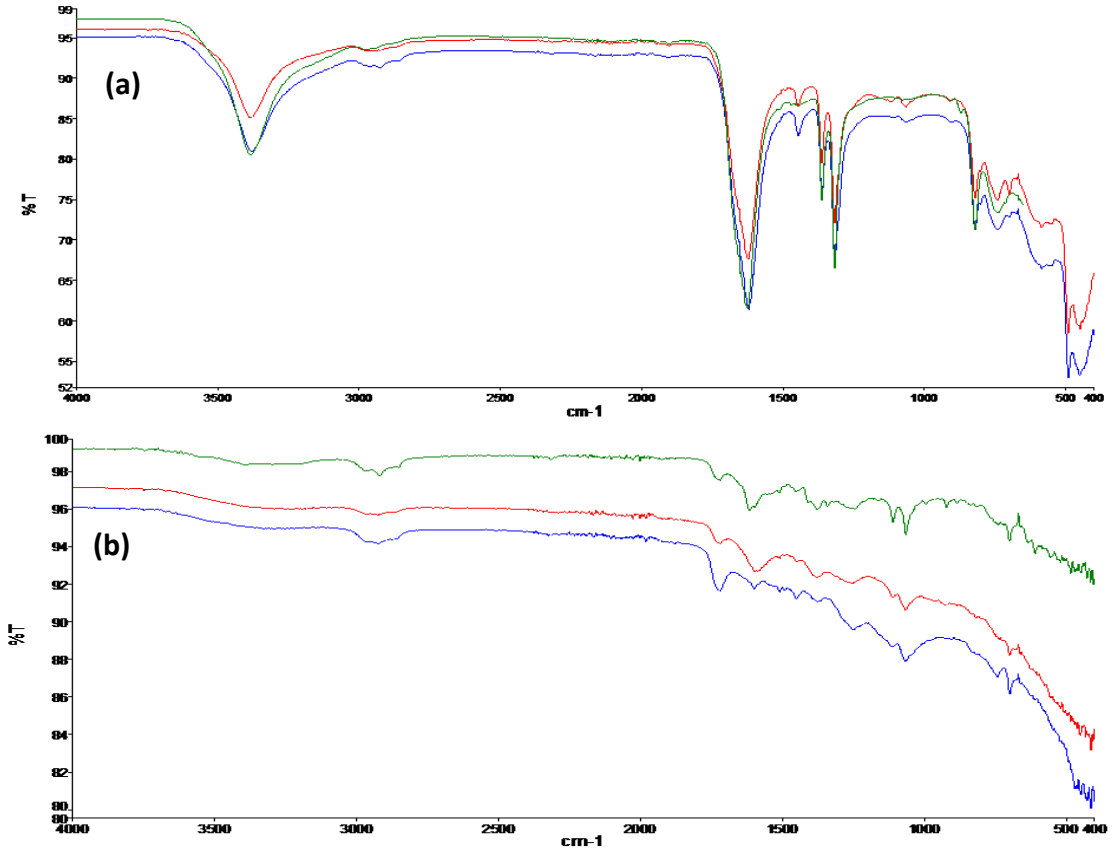
göstermektedir ki o-anisidin birimlerinin kopolimer yapısında olduğunu göstermektedir. Metil grubuna ait 1370 cm^{-1} 'de görülen zayıf pikler de bunu doğrulamaktadır. Nitekim o-anisidin derişiminin en az olduğu PANI-co-POA-OX-3 kopolimerinde bu pikin şiddetinin diğerlerine göre daha düşük olduğu görülmüştür. Şekil 4.113b'deki PANI-co-POA-Tart kopolimerlerin spektrumlarının PANI-co-POA-OX spektrumlarından farklı olarak karakteristik N-H piklerinin daha yayvan oldukları, metil grubuna karşılık gelen 2850 ve 1390 cm^{-1} piklerinin daha belirgin oldukları görülmüştür. Bu durumun, sentez ortamının monomer birimlerinin kopolimer zincirlerine farklı şekilde yerleşmelerine etkisinden kaynaklandığı düşünülmüştür.



Şekil 4.113. (a) NaOX ve (b) NaTart ortamlarında sentezlenen PANI-co-POA-1 (-), PANI-co-POA-2 (-) ve PANI-co-POA-3 (-) filmlerin FTIR spektrumları

4.4.2.3. PANI-co-PNMP Filmlerin FTIR Bulguları

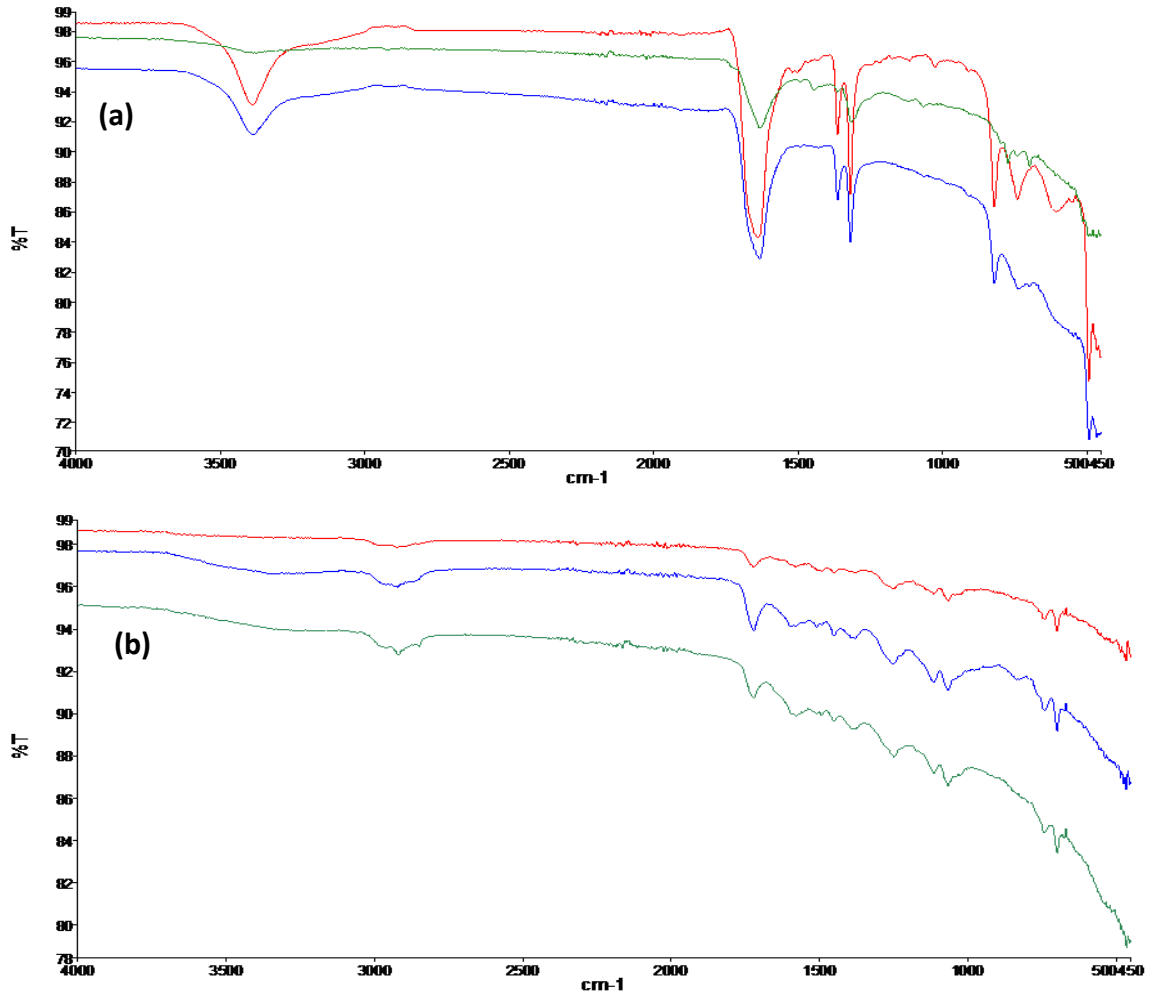
Şekil 4.114a'daki PANI-co-PNMP-OX filmlerin spektrumlarında yaklaşık 1620 cm^{-1} pikleri kinoid yapıdaki benzen halkasına karşılık gelmektedir ki bu pikler kopolimer filmlerin yapısında anilin bulunduğunu göstermektedir. Yaklaşık 2840 cm^{-1} 'de görülen pikler de N-metilpiroldeki metil grubuna karşılık gelmekte olup kopolimer filmlerin yapılarında N-metilpirol birimlerinin olduğuna işaret etmektedir. Şekil 4.114b'deki PANI-co-PNMP-Tart filmlerin spektrumlarında 1490 cm^{-1} 'de zayıf 1598 cm^{-1} 'deki belirgin pikler benzen halkasının benzoid ve kinoid yapılarını göstermektedir. 1715 cm^{-1} 'de görülen pikler karbonil grubuna işaret etmektedir. Yaklaşık 1385 ve 2850 cm^{-1} 'de görülen pikler de kopolimer filmlerin yapılarında N-metilpirol birimlerinin bulunduğuna işaret olan metil grubuna ait piklerdir. Bu sonuçlar PANI ve PNMP homopolimerlerinin değil, PANI-co-PNMP kopolimerlerinin oluştuğunu göstermektedir.



Şekil 4.114. (a) NaOX ve (b) NaTart ortamlarında sentezlenen PANI-co-PNMP-1 (-), PANI-co-PNMP-2 (-) ve PANI-co-PNMP-3 (-) filmlerin FTIR spektrumları

4.4.2.4. PPy-co-POA Filmlerin FTIR Bulguları

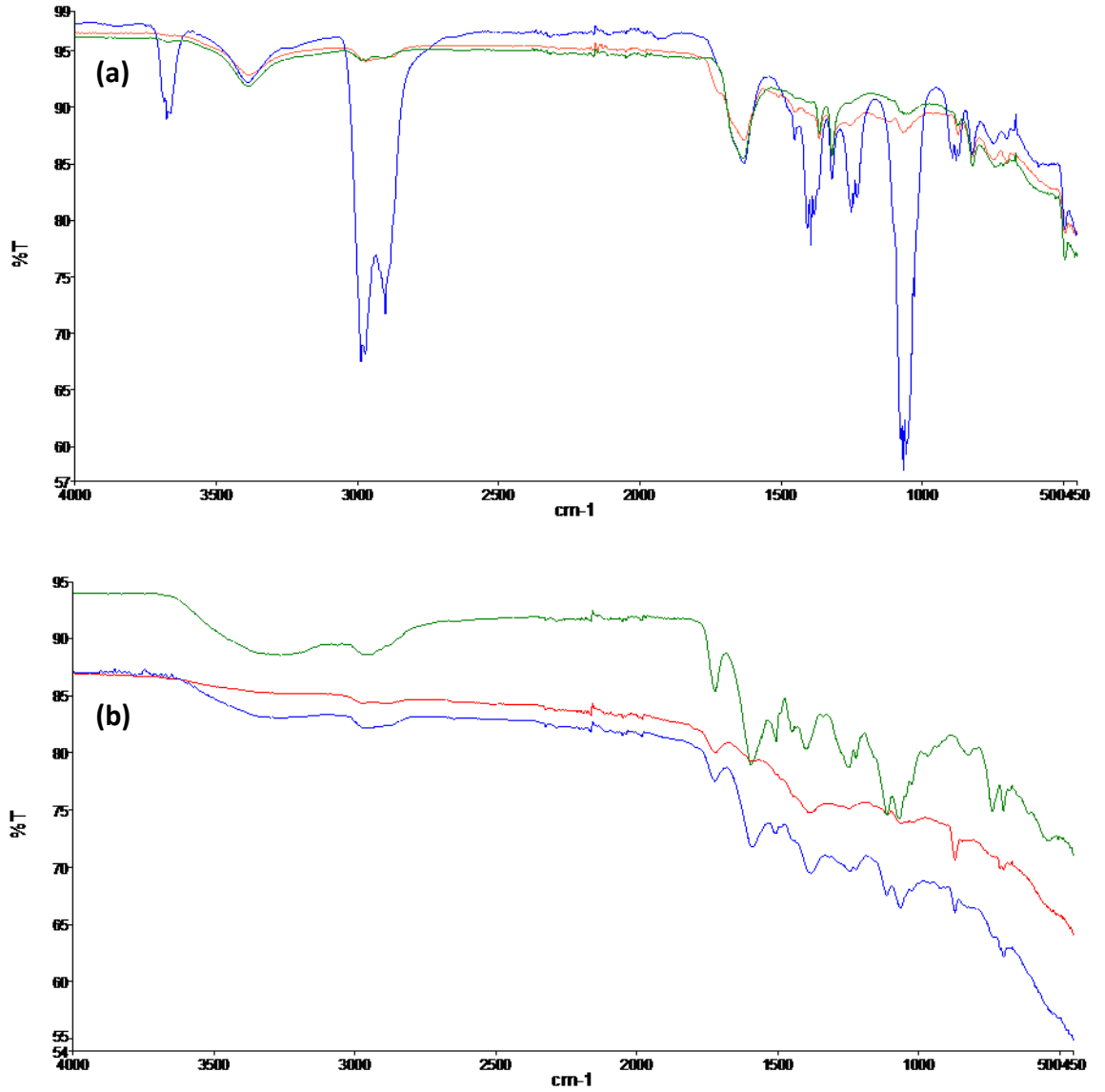
Şekil 4.115a'daki PPy-co-POA-OX kopolimer filmlerin spektrumlarında kopolimer filmlerin yapılarında o-anisidin bulunduğunu gösteren metil grubuna ait pikler yaklaşık 1370 cm^{-1} 'de görülmüştür. Benzen halkasının 1,4 dallanmasına karşılık gelen pikler yaklaşık 1120 ve 1030 cm^{-1} 'de görülmüştür (Patil ve ark., 2004). Pirel ve o-anisidin birimlerinin C-N gerilmesine karşılık gelen pikler 1648 cm^{-1} 'de görülmüştür. Şekil 4.115b'deki PPy-co-POA-Tart kopolimer filmlerin spektrumlarında PPy-co-POA-OX filmlerinden farklı olarak 2850 cm^{-1} 'de alifatik C-H gerilmesine karşılık gelen pikler belirginleşmiştir. Ayrıca 1250 cm^{-1} civarında o-anisidin birimlerindeki metoksi birimlerine işaret olan pikler görülmüştür (Mert ve Yazıcı, 2011). 1500 ve 1600 cm^{-1} 'deki pikler ise benzoid ve kinoid yapıyı göstermektedir.



Şekil 4.115. (a) NaOX ve (b) NaTart ortamlarında sentezlenen PPy-co-POA-1 (-), PPy-co-POA-2 (-) ve PPy-co-POA-3 (-) filmlerin FTIR spektrumları

4.4.2.5. POA-co-PNMP Filmlerin FTIR Bulguları

Şekil 4.116a'daki POA-co-PNMP-OX kopolimer filmlerin spektrumlarında yaklaşık 3380 cm^{-1} 'de görülen pikler sekonder aminlerin N-H gerilmesine, 2980 ve 2870 cm^{-1} pikleri aromatik ve alifatik C-H gerilmesine, 825 cm^{-1} benzen halkasındaki para dallanmaya, 1250 cm^{-1} C-N gerilmesine karşılık gelmektedir. Bu spektrumlarda POA-co-PNMP-OX-2 kopolimerinin pik şiddetinin diğerlerine göre daha fazla olduğu görülmüştür. Şekil 4.116b'deki POA-co-PNMP-Tart kopolimer filmlerin spektrumlarında 3000 cm^{-1} üzerinde görülen N-H gerilmeleri POA-co-PNMP-OX kopolimerlerine göre daha geniş bir dalga boyunda gözlenmiştir. Aromatik ve alifatik C-H gerilmelerine karşılık gelen piklerin POA-co-PNMP-OX filmlerine göre benzer olduğu görülmüştür. 1120 ve 1070 cm^{-1} pikleri benzen halkasının 1,4 dallanmasına karşılık gelmektedir. Yaklaşık 1598 cm^{-1} 'de kinoid yapıdaki benzen halkasını gösteren piklerin POA-co-PNMP-Tart-1, POA-co-PNMP-Tart-2 ve POA-co-PNMP-Tart-3 sırasına göre arttığı gözlenmiştir. Bu durum POA-co-PNMP-Tart-1'de N-metilpirol birimlerinin daha yoğun olduğunu göstermektedir. Bu düşüncüyü metoksi grubuna karşılık gelen yaklaşık 1248 cm^{-1} 'deki piklerin (Mert ve Yazıcı, 2011) şiddetinin de yukarıdaki sıralamaya paralel olarak değişmesi de desteklemektedir. Nitekim benzen halkasının benzoid yapısına karşılık gelen 1510 cm^{-1} 'deki pikler POA-co-PNMP-Tart-2 ve POA-co-PNMP-Tart-3 için gözlenirken POA-co-PNMP-Tart-1 için gözlenmemiştir.

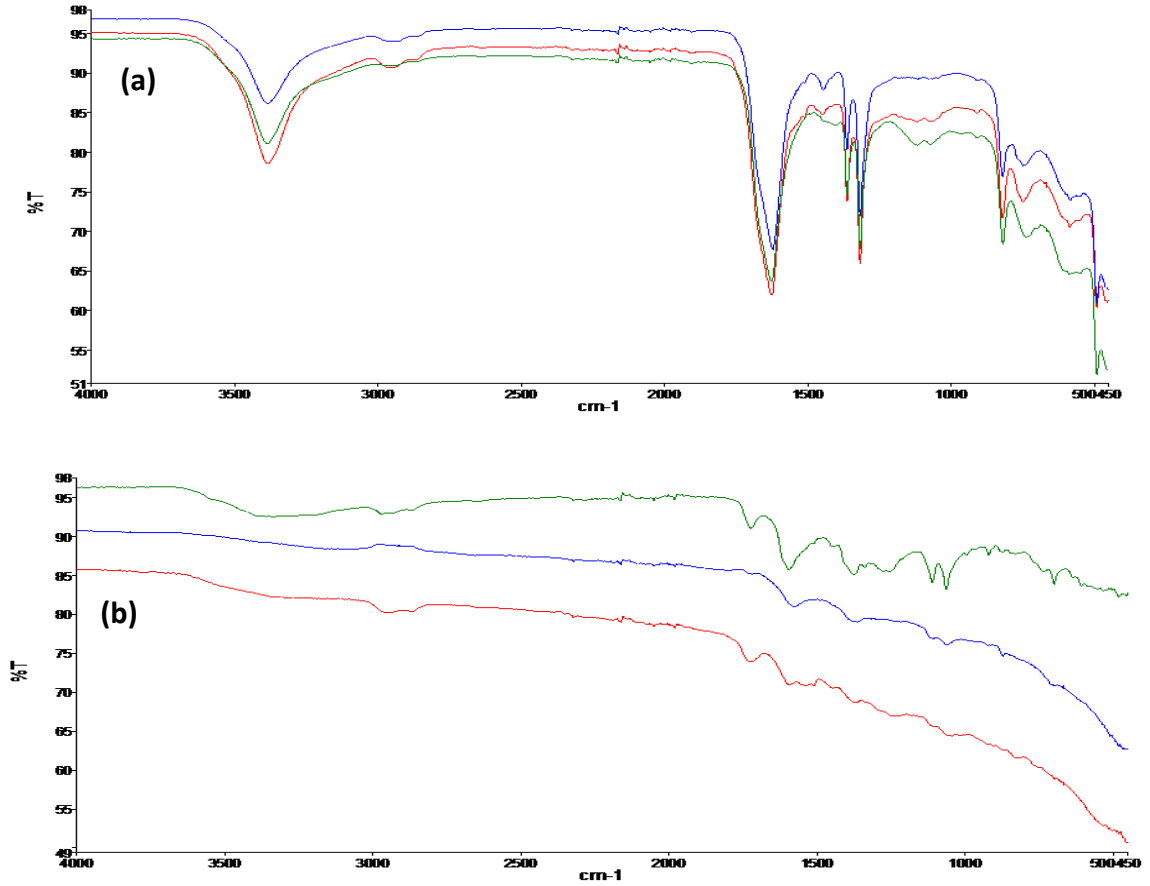


Şekil 4.116. (a) NaOX ve (b) NaTart ortamlarında sentezlenen POA-co-PNMP-1 (-), POA-co-PNMP-2 (-) ve POA-co-PNMP-3 (-) filmlerin FTIR spektrumları

4.4.2.6. PPy-co-PNMP Filmlerin FTIR Bulguları

Şekil 4.117a'daki PPy-co-PNMP-OX filmlerin spektrumlarında yaklaşık 3390 cm^{-1} 'deki pikler sekonder aminlerin N-H gerilmesine, 2960 ve 2850 cm^{-1} civarındaki pikler aromatik ve alifatik C-H gerilmesine karşılık gelmektedir. Metil grubuna karşılık gelen 2850 cm^{-1} 'deki piklerin varlığı kopolimer filmlerin yapısında N-metilpirol birimlerinin bulunduğunu göstermektedir. Şekil 4.117b'deki PPy-co-PNMP-Tart filmlerin spektrumlarında PPy-co-PNMP-OX filmleriyle benzer pikler görülmüş ancak pik şiddetlerinin farklı olduğu belirlenmiştir. Bu durum elektrolit çözeltinin sentezlenen

kopolimerlerin zincir yapılarındaki farklılığa etkisini göstermektedir. Nitekim PPy-co-PNMP-Tart filmler için yaklaşık 1725 cm^{-1} civarında görülen pikler karbonil gruplarına karşılık gelmekte olup kopolimer film yapılarında tartarat iyonlarının bulunduğu işaret etmektedir.



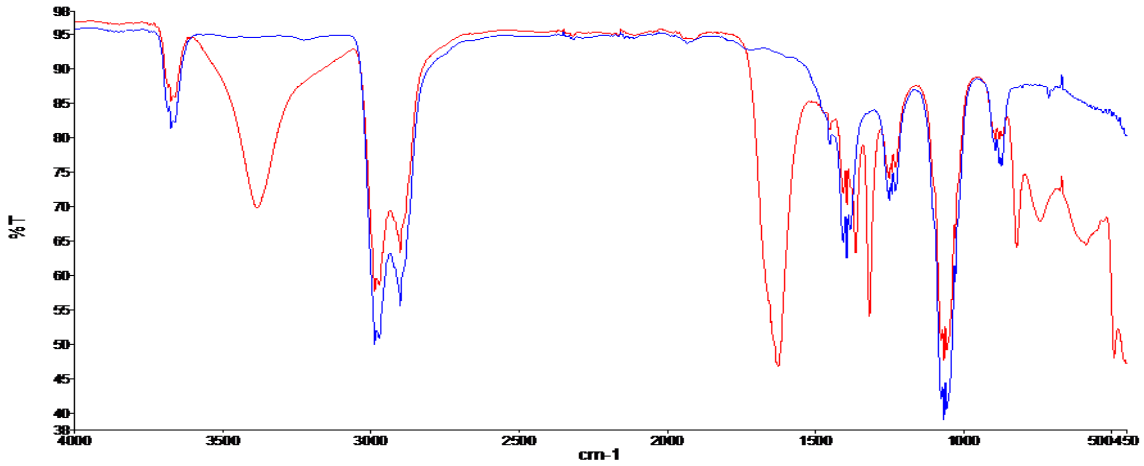
Şekil 4.117. (a) NaOX ve (b) NaTart ortamlarında sentezlenen PPy-co-PNMP-1 (-), PPy-co-PNMP-2 (-) ve PPy-co-PNMP-3 (-) filmlerin FTIR spektrumları

4.4.3. Terpolimer Filmlerin FTIR Bulguları

NaOX ve NaTart ortamlarında sentezlenen PANI-co-POA-co-PPy, PANI-co-POA-co-PNMP, PANI-co-PPy-co-PNMP ve POA-co-PPy-co-PNMP terpolimer filmlerin FTIR spektrumları alınmıştır.

4.4.3.1. PANI-co-POA-co-PPy Filmlerin FTIR Bulguları

Şekil 4.118'deki spektrumlarda PANI-co-POA-co-PPy-OX için 3200-3500 cm^{-1} aralığında N-H gerilmesine karşılık gelen pik keskin iken, PANI-co-POA-co-PPy-Tart için düşük şiddette görülmüştür. Her iki film için 2895 cm^{-1} 'de o-anisidin birimlerindeki metil grubunun C-H gerilmesine karşılık gelen ve 1253 cm^{-1} 'de metoksi grubunun varlığını gösteren pikler görülmüştür. PANI-co-POA-co-PPy-OX için 1366 cm^{-1} , PANI-co-POA-co-PPy-Tart için ise 1376 cm^{-1} 'de görülen pikler sekonder aminlerin C=N gerilmesine, PANI-co-POA-co-PPy-OX için 1317 ve 820 cm^{-1} pikleri sırayla C-N gerilmesine ve para dallanmış aromatik halkaya karşılık gelmektedir.

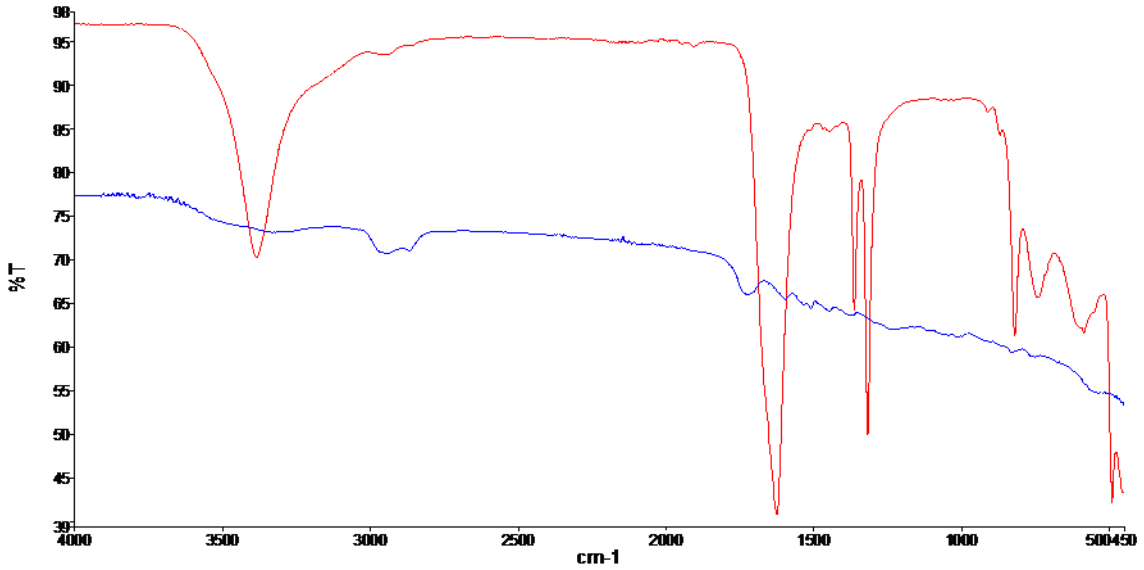


Şekil 4.118. NaOX (-) ve NaTart (-) ortamlarında sentezlenen PANI-co-POA-co-PPy filmlerin FTIR spektrumları

4.4.3.2. PANI-co-POA-co-PNMP Filmlerin FTIR Bulguları

Şekil 4.119'da 3000 cm^{-1} üzerindeki karakteristik N-H gerilmesine karşılık gelen piklerin PANI-co-POA-co-PNMP-Tart için yayvan olduğu görülmüştür. 2960 ve 2860 cm^{-1} pikleri aromatik ve alifatik C-H gerilmelerine karşılık gelmektedir. Alifatik C-H gerilmesi o-anisidin ve N-metilpiroldeki metil grubundan kaynaklanmaktadır. PANI-co-POA-co-PNMP-OX ve PANI-co-POA-co-PNMP-Tart için yaklaşık 1507 cm^{-1} 'deki zayıf pikler benzoid yapıya, PANI-co-POA-co-PNMP-Tart için 1599 cm^{-1} piki kinoid yapıdaki benzen halkasına karşılık gelmektedir. 1631 cm^{-1} 'deki C-N=C gerilmesine

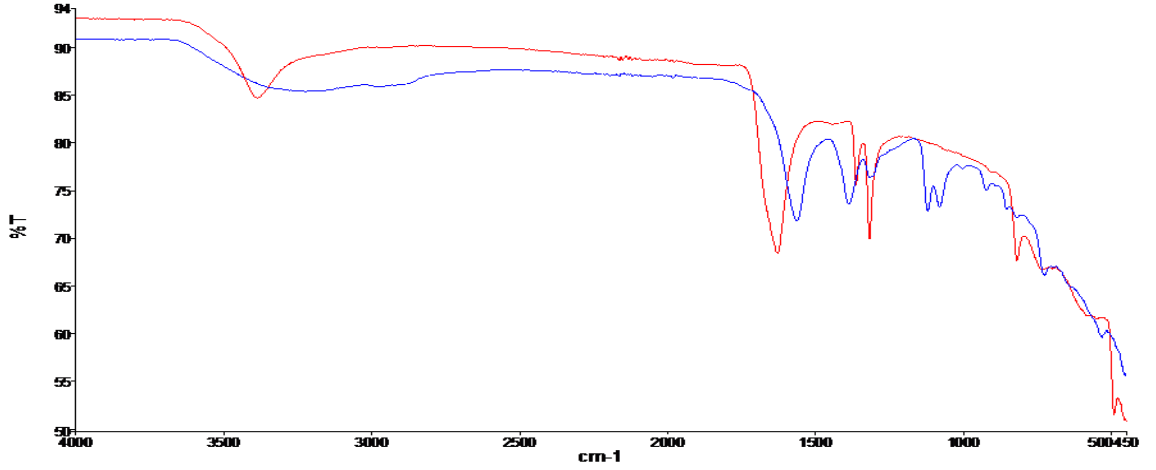
karşılık gelen (Mahmoudian ve ark., 2011) keskin pik PANI-co-POA-co-PNMP-OX filmi için gözlenmiştir.



Şekil 4.119. NaOX (-) ve NaTart (-) ortamlarında sentezlenen PANI-co-POA-co-PNMP filmlerin FTIR spektrumları

4.4.3.3. PANI-co-PPy-co-PNMP Filmlerin FTIR Bulguları

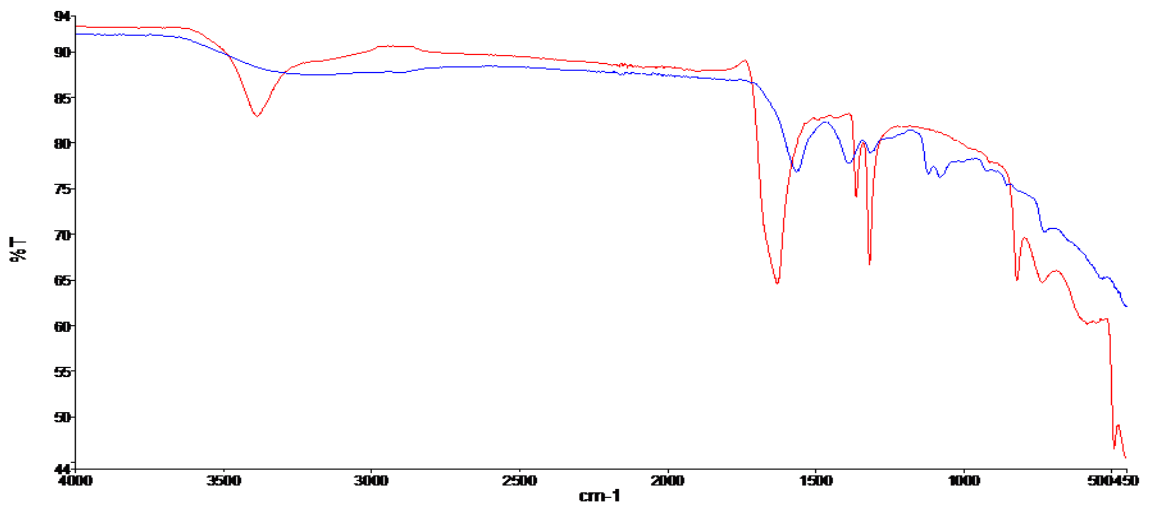
Şekil 4.120'deki PANI-co-PPy-co-PNMP-OX için 3385 cm^{-1} 'de keskin, PANI-co-PPy-co-PNMP-Tart için $3200\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında yayvan olan pikler karakteristik N-H gerilmesine karşılık gelmektedir. PANI-co-PPy-co-PNMP-OX için 1365 cm^{-1} , PANI-co-PPy-co-PNMP-Tart için 1380 cm^{-1} civarında görülen pikler N-metilpiroldeki metil grubundan kaynaklanmaktadır. PANI-co-PPy-co-PNMP-Tart için 2860 cm^{-1} 'de görülen pik de bu gruba işaret etmektedir. PANI-co-PPy-co-PNMP-Tart 1,4 dallanmasına karşılık gelen pikler 1120 ve 1075 cm^{-1} 'de gözlenmiştir. Bununla ilgili olarak PANI-co-PPy-co-PNMP-OX için 820 cm^{-1} 'de keskin bir pik görülmüştür. 1632 cm^{-1} 'de PANI-co-PPy-co-PNMP-OX için C-N=C bağına karşılık gelen yüksek şiddette pik gözlenmiştir. PANI-co-PPy-co-PNMP-Tart için 1560 cm^{-1} 'deki pikin pirol ve/veya benzen halkasındaki C=C gerilmesine karşılık geldiği düşünülmüştür.



Şekil 4.120. NaOX (-) ve NaTart (-) ortamlarında sentezlenen PANI-co-PPy-co-PNMP filmlerin FTIR spektrumları

4.4.3.4. POA-co-PPy-co-PNMP Filmlerin FTIR Bulguları

Şekil 4.121’de sekonder aminlerin N-H gerilmesine karşılık gelen pik POA-co-PPy-co-PNMP-OX için 3393 cm^{-1} , POA-co-PPy-co-PNMP-Tart için $3100\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ aralığında gözlenmiştir. POA-co-PPy-co-PNMP-Tart için 1288 cm^{-1} piki o-anisidin ve N-metilpirol birimlerindeki metil grubunun C-H gerilmesine, 1245 cm^{-1} ’deki küçük pik o-anisidindeki metoksi grubuna, 1124 ve 1078 cm^{-1} pikleri 1,4 dallamasına, 1567 cm^{-1} piki pirol ve/veya benzen halkasındaki C=C gerilmesine karşılık gelmektedir. POA-co-PPy-co-PNMP-OX için 1,4 dallamasına karşılık gelen pik 824 cm^{-1} ’de, C-N=C yapısına işaret olan pik ise 1629 cm^{-1} ’de gözlenmiştir.



Şekil 4.121. NaOX (-) ve NaTart (-) ortamlarında sentezlenen POA-co-PPy-co-PNMP filmlerin FTIR spektrumları

5. SONUÇ ve ÖNERİLER

- ✓ 1 mA, 2 mA, 3 mA, 4 mA ve 5 mA'de sentezlenen ZnCo alaşımlarından en etkili kaplamanın 2 mA'deki kaplama olduğu görülmüştür.
- ✓ X-ray difraksiyonu sonuçlarından alaşım kaplamanın çinkoca baskın olduğu belirlenmiştir.
- ✓ 0.05 M, 0.10 M, 0.20 M'lik elektrolit çözelti derişimlerinde hem sodyum okzalit hem de sodyum tartaratlı ortam için 0.20 M'lik derişimin daha iyi pasif yüzey tabakası oluşturduğu tespit edilmiştir.
- ✓ Sentezlenen homopolimer filmler için 100 mV/s tarama hızının 20 mV/s ve 50 mV/s tarama hızlarına göre genel olarak daha iyi olduğu belirlenmiştir.
- ✓ Doğrusal taramalı voltametri sonuçlarından homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin sentezinden sonra alaşım kaplamanın elektrot yüzeyinde var olduğu anlaşılmıştır.
- ✓ Sodyum okzalit ve sodyum tartarat ortamlarında sentezlenen polimer filmlerin farklı davranışlar sergiledikleri tespit edilmiştir. Sodyum tartaratlı ortamda yapılan sentezlerdeki akım değerlerinin sodyum okzalitli ortama göre daha yüksek olduğu görülmüştür. Bu durumun sentezlenen filmlerin kalınlığına ve iletkenliğine etki ettiği düşünülmüştür.
- ✓ Sodyum okzalit ortamında yapılan sentezlerden en etkin homopolimerin PANI, sodyum tartarat ortamında yapılan sentezlerden en etkin homopolimerin POA olduğu tespit edilmiştir. Sodyum okzalitli ortamda sentezlenen PANI ve PNMP homopolimerlerin korozyon performanslarının sodyum tartaratlı ortamda sentezlenenlere göre daha iyi olduğu, sodyum tartaratlı ortamda sentezlenen PPy ve POA homopolimerlerin korozyon performanslarının ise sodyum okzalitli ortamda sentezlenenlere göre daha iyi olduğu görülmüştür.
- ✓ Sentezlenen kopolimer filmlerin korozyon performanslarına monomer oranlarının önemli ölçüde etki ettiği belirlenmiştir.
- ✓ PANI-co-PPy kopolimer filmlerden okzalitli ortamda PANI-co-PPy-3, tartaratlı ortamda PANI-co-PPy-3 ile PANI-co-PPy-1 kopolimerlerinin alaşım kaplı metalin korozyonuna karşı bariyer özelliklerinin oldukça iyi olduğu belirlenmiş olup tartaratlı

ortamda sentezlenen PANI-co-PPy-1 kopolimerinin katalitik özelliğinin sürekli devrede olduğu tespit edilmiştir.

- ✓ PANI-co-POA kopolimer filmlerden PANI-co-POA-1 ve PANI-co-POA-2 kopolimerlerinin tartaratlı ortamda sentezlenenleri, PANI-co-POA-3 kopolimerinin ise okzalatlý ortamda sentezlenenin daha etkin olduğu görölmüştür. Bu elektrotların polarizasyon dirençlerinin kaplamasız ve alaşım kaplı elektrotlara göre oldukça yüksek olduğu gözlenmiştir.
- ✓ PANI-co-PNMP kopolimer filmlerden hem okzalatlý ortamda hem de tartaratlı ortamda sentezlenenlerin hepsinin çok etkili korozyon performansı sergiledikleri belirlenmiştir. Özellikle PANI-co-PNMP-2 kopolimerinin ZnCo kaplı karbon çelik elektrodun korozyonuna karşı mükemmel bir koruma sağladığı belirlenmiştir ki sentezlenen bütün homopolimer, kopolimer ve terpolimerler içinde en etkin olan kaplama budur. Bu sonuç elde edilen R_p , R_{ct} , R_f , i_{kor} , % E ve % P değerlerinde bariz olarak görölmektedir.
- ✓ PPy-co-POA kopolimer filmlerden okzalatlý ve tartaratlı ortamlarda sentezlenenlerin polarizasyon dirençlerinin birbirine yakın olduđu görölmüştür.
- ✓ POA-co-PNMP kopolimer filmlerden okzalatlý ortamda sentezlenenlerin pek etkili olmadıkları ve korozif çözeltide bir süre sonra elektrolit çözeltiyi absorblayıp deforme oldukları tespit edilmiştir. Tartaratlı ortamda sentezlenenlerin ise kaplamasız ve alaşım kaplı elektrotlara göre bariyer özelliklerinin iyi olduğu belirlenmiştir.
- ✓ PPy-co-PNMP kopolimer filmlerden okzalatlý ortamda sentezlenen PPy-co-PNMP-1 ve PPy-co-PNMP-2 filmlerinin tartaratlı ortamda sentezlenenlerden daha iyi olduđu, tartaratlı ortamda sentezlenen PPy-co-PNMP-3 filmin ise okzalatlý ortamda sentezlenenden daha iyi olduđu tespit edilmiştir.
- ✓ Okzalatlý ortamda sentezlenen PANI-co-PPy ve PANI-co-POA kopolimer filmlerinde anilin oranının artmasıyla polarizasyon dirençlerinde artış gözlenmiştir.
- ✓ Terpolimer filmlerin hem okzalatlý hem de tartaratlı ortamda sentezlenenlerin hepsinin ZnCo kaplı karbon çelik elektrodun korozyonuna karşı koruma özelliği gösterdikleri belirlenmiştir. Okzalatlý ortamda PANI-co-POA-co-PPy terpolimer filminin, tartaratlı ortamda ise PANI-co-POA-co-PNMP terpolimer filminin en etkin olduđu görölmüştür.

- ✓ Homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin koroziif çözeltilde uzun bekleme sürelerinde bile alaşım kaplı metalin korozyonuna karşı bariyer özellik gösterdikleri, anodik koruma sağladıkları ve bazılarının elektrokatalitik özelliklerinin devreye girerek korozyon direncinin artmasına katkıda bulundukları görölmüştür.
- ✓ Daha sonra yapılacak olan çalışmalarla sentezlenen homopolimer, kopolimer ve terpolimer filmlerin iletkenlikleri ölçölüp, elektrolit çözeltilinin sentezlenen polimer filmlerin iletkenliğine etkisi incelenebilir.
- ✓ Monomer oranlarının kopolimer filmlerin iletkenliklerine etkileri incelenebilir.
- ✓ Farklı alaşım kaplı elektrotlar üzerinde farklı polimer filmler sentezlenip antikoroziif özellikleri incelenebilir.
- ✓ Farklı elektrolit ortamlarında sentezlenmiş homopolimer, kopolimer ve terpolimer film yüzeylerine alaşım kaplamalar oluşturularak korozyon davranışları incelenebilir.

KAYNAKLAR

- Akdağ, A., 2009. Polianilin, poli(N-metilanilin) ve kopolimerlerinin palanmaz çelik yüzeyine sentezi ve korozyon performansları. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 118 sf.
- Ansari, A., Wallace, G.G., 1994. Effect of Thermal Treatment on the Electrochemical Properties of Conducting Polypyrrole Polymers. **Polymer**, 35(11):2372-2377.
- Bajat, J. B., Stankovic S., Jokic B. M., Stenavonic S. I., 2010. Corrosion stability of Zn-Co alloys deposited from baths with high and low Co content-the influence of deposition current density. **Surface&Coatings Technology**, 204:2745-2753.
- Borole, D.D., Kapadi, U.R., Mahulikar, P.P., Hundivale, D.G., 2004. Electrochemical behaviour of polianiline, poly(o-toluidine) and their copolymer in organic sulphonic acids. **Materials Letters**, 58: 3816-3822.
- Boshkov, N., Petrov K., Vitkova S., Nemska S., Raichevsky, G., 2002. Composition of the corrosion products of galvanic alloys Zn-Co and their influence on the protective ability. **Surface&Coatings Technology**, 157:171-178.
- Blinova, N.V., Stejskal J., Trchova, M., Prokes, J., Omastova, M., 2007. Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation. **European Polymer Journal**, 43:2331-2341.
- Brenner, A., 1963. Electrodeposition of alloys. **Academic Press**, New York, p. 411.
- Chaudhari S., Patil P.P., 2011. Inhibition of nickel coated mild steel corrosion by electrosynthesized polyaniline coating. **Electrochimica Acta**, 56:3049-3059.
- Cogger, N.D., Evans, N.J., 1999. An introduction to EIS measurement technique report, No. 6, Solartron Instruments.
- Çakır, A. F. ,1994. Türkiye'nin metalik korozyon kaybı. **4. Korozyon Sempozyumu Bildirileri**, İstanbul, s 1-8.
- Çakmakçı İ., Duran B., Duran M., Bereket G., 2013a. Experimental and theoretical studies on protective properties of poly(pyrrole-co-N-methyl pyrrole) coatings on copper in chloride media. **Corrosion Science**, 69: 252-256.
- Çakmakçı İ., Duran B., Bereket G., 2013b. Influence of electrochemically prepared poly(pyrrole-co-N-methyl pyrrole) and poly(pyrrole)/poly(N-methyl pyrrole) composites on corrosion behavior of copper in acidic medium. **Progress in Organic Coatings**, 76:70-77
- Çetinkaya, E., 2006. Çinko-nikel alaşım kaplamalarının karakteristiklerinin incelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 57 sf.
- Darowicki, K., Orlikowski, J., Arutunow, A., 2004. Dynamic electrochemical impedance spectroscopy measurements of passive layer cracking under static tensile stresses. **J. Solid State Electrochem**, 8:352-359
- Darowicki, K., Slepiski, P., Szocinski, M., 2005, Application of the dynamic EIS to investigation of transport within organic coatings. **Progress in Organic Coatings**, 52: 306-310
- Darowicki, K., Ray, J., 2008, DEIS monitoring of materials under influence of cavitation erosion-corrosion, Corrosion Today 2008, Gdansk - Poland
- Diaz, A. F. And Logan, J. A., 1980. Electroactive polyaniline films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 111 (1):111-114.

- Doruk, M., 1982. Korozyon ve Önlenmesi, **Ortadoğu Teknik Üniversitesi Yayını**, Ankara, 239 sf.
- Erbil, M., 1984. Korozyon 1. **Sınai Eğitim ve Geliştirme Merkezi Genel Müdürlüğü (SEGEM)**. Ankara, 270 sf.
- Erbil, M., (2012). Korozyon, İlkeler-Önlemler, **Korozyon Derneği Yayını**, Ankara, 373 sf.
- Genies, E.M., Bidan, G., Diaz, A.F., 1983. Spectroelectrochemical study of polypyrrole films. **Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry**, 149(1-2):101-113
- Genies, E.M. and Tsintavis, C., 1985. Redox mechanism and electrochemical behaviour of polyaniline deposits. **Journal of Electroanalytical Chemistry** 195: 109-128.
- Genies, E.M., Syed, A.A., Tsintavis, C., 1985. Electrochemical study of polyaniline in aqueous and organic medium. Redox and kinetic properties. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, 121(1-4):181-186
- Gerengi, H., 2008. Tafel Polarizasyon (TP), Lineer Polarizasyon (LP), Harmonik Analiz (HA) ve Dinamik Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (DEIS) yöntemleriyle düşük karbon çeliği (AISI 1026), pirinc-MM55 ve nikalium-118 alaşımlarının yapay deniz suyunda korozyon davranışları ve pirinc alaşımlarına benzotriazolun inhibitor etkisinin araştırılması. Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi. 176 sf.
- Gezerman, A.O., 2007. Nikel kaplama banyolarının karakteristiklerinin incelenmesi. Yıldız Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 42 sf.
- Ghoreishi, S.M., Noonshabady M.S., Behpour M., Jafari Y., 2012. Electrochemical synthesis of poly(o-anisidine) and its corrosion studies as a coating on aluminum alloy 3105. **Progress in Organic Coatings**, 74:502-510.
- Green, A.G., Woodhead, A.E., 1910. Aniline black and allied compounds Part1. **Journal of the Chemical Society**. 97:2388-2403.
- Green, A.G., Johnson W., 1911. Anilinschwarz und seine zwischkörper. **Berichte der Deutschen Chemischen Gessellschaft**, 44:2570-2582.
- Green, A.G., Woodhead, A.E., 1912. Aniline black and allied compounds Part 2. **Journal of the Chemical Society**, 101:1117-1123.
- Green, A.G., Johnson, W., 1913. Anilineschwarz und Seine Zwischenstufen IV. **Berichte der Deutschen Chemischen Gessellschaft**, 46:3769-3779.
- Herrasti, P., Recio, F.J., Ocon, P., Fatas, E., 2005. Effect of the polymer layers and bilayers on the corrosion behaviour of mild steel: Comparison with polymers containing Zn microparticles. **Progress in Organic Coatings**, 54:285-291.
- <http://www.galvanoteknik.org/form/dosyalar/10.pdf>, 2013.
- <http://www.gamry.com/assets/Application-Notes/basics-of-electrochemical-impedance-spectroscopy.pdf>, 2014. Basics of electrochemical impedance spectroscopy. Application Note Rev. 1
- 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.
- Iroh, J.O., Su W., 2000. Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process. **Electrochimica Acta**, 46:15-24.

- 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.
- Jang, K., Lee, H., Moon, B., 2004. Synthesis and characterization of water soluble polypyrrole doped with functional dopands. **Synthetic Metals**, 143(3):289-294
- Karahan, I.H., 2008. Effect of pH on the deposition properties of electrodeposited Zn-Co coatings formed by potentiostatic technique on AISI 4140 stainless steel. **Optoelectronics and Advanced Materials-Rapid Communications**, 2 (12):828-832.
- Karahan, I.H., Oduncuoğlu M, Çakmaktepe Ş., 2009a. Effect of Ni addition on the structural and corrosive properties of electrodeposited Zn-Co alloys. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, 1 (3):451-454.
- Karahan, I.H., Karabulut O., Alver U., 2009b. A study on electrodeposited Zn-Co alloys. **Physica Scripta**, 79:055801.
- Kilmartin, P.A., Trier, L., Wright, A., 2002. Corrosion inhibition of polyaniline and poly(*o*-methoxyaniline) on stainless steel. **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.
- Kozum, O., Kannan M.B., 2013. Galvanostatic polymerisation of aniline on steel: Improving the coating performance in chloride-containing environment. **Synthetic Metals**, 180:54-58.
- Kumar, S.A., Meenakshi K. Shree, Sankaranarayanan T.S. N., Srikanth S., 2008. Corrosion resistant behaviour of PANI-metal bilayer coatings. **Progress in Organic Coatings**, 62:285-292.
- Lehr, I.L., Saidman S.B., 2013. Anticorrosive properties of polypyrrole films modified with Zinc onto SAE 4140 steel. **Progress in Organic Coatings**, 76:1586-1593.
- Li, X.G., Wang, L.X., Huang, M.R., Lu, Y.Q., Zhu, M.F., Menner, A., Springer, J., 2001. Synthesis and characterization of pyrrole and anisidine copolymers. **Polymer**, 42:6095-6103.
- Lim, V.W.L., Kang, E.T., Neoh, K.G., Ma, Z.H., Tan, K.K., 2001. Determination of pyrrole-aniline copolymer compositions by X-Ray photoelectron spectroscopy. **Applied Surface Science**, 181:317-326.
- 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.
- Mahmoudian, M.R., Alias Y., Basirum W.J., Ebadi M., 2011. Poly(N-methylpyrrole) and its copolymer with *o*-toluidine electrodeposited on steel in mixture of DBSA and oxalic acid electrolytes. **Current Applied Physics**, 11:368-375.
- Mansfeld, F., 1986, Polarization resistance, Rackwell Int. Sci. Cent. Publication, p. 67.

- Martins, J.I., Reis T.C., Bazzouai M., Bazzouai E.A., Martins L., 2004. Polypyrrole coatings as a treatment for zinc-coated steel surfaces against corrosion. **Corrosion Science**, 46:2361-2381.
- 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.
- Mazeikiene, R., Malinauskas, A., 2002. Kinetics of electrochemical degradation of polypyrrole. **Polymer Degradation and Stability**, 75:255-258
- Mermilliod, N., Hoclet, M., Syed, A.A. and Tanguy, J., 1987. Electrochemical characterization of chemically synthesized polyanilines. **Synthetic Metals**, 18 (1-3): 359-364.
- Mert B.D., Yazıcı B., 2011. The Electrochemical synthesis of poly(pyrrole-co-o-anisidine) on 3102 aluminum alloy and its corrosion protection properties. **Materials Chemistry and Physics**, 125:370-376.
- Mert, B.D., Solmaz R., Kardaş G., Yazıcı B., 2011. Copper/Polypyrrole multilayer coating for 7075 aluminum alloy protection. **Progress in Organic Coatings**, 72:748-754.
- Mohilner, D.M., Adams R.N., Argersinger, W.J., 1962. Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode. **Journal of the American Chemical Society**, 84:3618-3622.
- Munstedt, H., Naarmann, H., and Köhler, G., 1985. Electrical conductivity of modified poly-acetylenes and polypyrroles. **Molecular Crystals and Liquid Crystals**. 118 (1):129-136.
- Nguyen, H., Thi, L., Bernard, M.C., Garcia B., Deslouis, C., 2004. Raman spectroscopy analysis of polypyrrole films as protective coatings on iron. **Synthetic Metals**, 140:287-293
- Noufi, R., Nozık, A.J., Warren, L.F. and White, J., 1982. Enhanced stability of photo electrodes with electrogenerated polyaniline films. **Journal of the Electrochemical Society**, 129 (10):2261-2265.
- Omastova, M., Trchova, M., Kovaşova, J., Stejskal, J., 2003. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in presence of surfactants. **Synthetic Metals**, 138(3):447-455.
- Osaka, T. and Naoi, K., 1988. Electroactive polyaniline deposit from a nonaqueous solutions. **Journal of the Electrochemical Society**, 135 (2):539-540.
- Özkazanç, H. ve Zor, S., 2013. Electrochemical synthesis of polypyrrole (PPy) and PPy/Metal composites on copper electrode and investigation of their anticorrosive properties. **Progress in Organic Coatings**, 76 (4):720-728.
- Özyılmaz, A.T., 2004. Elektrokimyasal olarak oluşturulacak polianilin (PANI) kaplamanın demirli malzemelerin korozyon davranışları üzerine etkilerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 167 sf.
- Özyılmaz, A.T., 2005. The corrosion behavior of polyaniline top coat on nickel plated copper from neutral aqueous medium. **Progress in Organic Coatings**, 54:127-133.
- Özyılmaz, A.T., Kardaş, G., Erbil, M. ve Yazıcı, B., 2005a. The corrosion performance of polyaniline on nickel plated mild steel. **Applied Surface Science**, 242:97-106.

- Özyılmaz, A.T., Çolak, N., Sangün, M.K., Erbil, M. ve Yazıcı, B., 2005b. The electrochemical synthesis of poly(aniline-co-o-anisidine) on copper and their corrosion performances. **Progress in Organic Coatings**, 54:353-359.
- Özyılmaz, A.T., Akdag, A., 2011. Polyaniline, poly(N-methylaniline) and poly(aniline-co-N-methylaniline) coatings on stainless steel. **Transaction of the Institue of Metal Finishing**, 89(4):215-224.
- Özyılmaz, A.T., Akdag, A., 2013. Corrosion protection provided by homo- and copolymer films synthesized in various oxalic and sulphamic acid electrolyte mixtures. **Transaction of the Institue of Metal Finishing**, 91:44-51.
- Özyılmaz, A.T., Akdag, A., Karahan I.H., Özyılmaz G., 2013. The Influence of polyaniline (PANI) coating on corrosion behaviour of zinc-cobalt coated carbon steel electrode. **Progress in Organic Coatings**, 76:993-997.
- Özyılmaz, A.T., Akdag, A., Karahan I.H., Özyılmaz G., 2014. Electrochemical synthesis of polyaniline films on zinc-cobalt alloy deposited carbon steel surface in sodium oxalate. **Progress in Organic Coatings**, 77:872-879.
- Patil, S., Sainkar, S.R., Patil, P.P., 2004. Poli(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., Sainkar, S.R. and Patil, P.P., 2007. Synthesis of poly(aniline-co-o-toluidine) coatings and their corrosion-protection performance on low-carbon steel. **Journal of Applied Polymer Science**, 103:1868-1878.
- Porter, T.L., Lee, C.Y., Wheeler, B. L. and Caple, G., 1991. Scanning tunnelling microscopy studies of substituted polyaniline thin films. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, 9 (3):1452-1456.
- Rajagopalan, R., Iroh, J.O., 2001. Development of polianiline-polypyrrole composite coatings on steel by aquaous electrochemical process. **Elektrochimica Acta**, 46:2443-2455.
- Rajagopalan, R., Iroh, J.O., 2003. Characterization of polyaniline-polypyrrole composite coatings on low carbon steel: a XPS and infrared spectroscopy study. **Applied Surface Science**, 218:58-69.
- Saçak, M., 2004. Polimer kimyası. Gazi Kitabevi, 525 s, Ankara.
- San, N.O., 2012. Aerobik bakterilerin nikel alaşımlarının korozyonuna etkisinin araştırılması. Ankara Üniversitesi Biyoteknoloji Enstitüsü Doktora tezi, 164 sf.
- 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.
- Sertbaş, H.A., 2012. Demirli malzeme yüzeylerinde kopolimer filmlerin sentezi ve korozyon performanslarının incelenmesi. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 115 sf.
- Sheng, N., Ohtsuka T., 2012. Preperation of conducting polypyrrole layer on zinc coated Mg alloy of AZ91D for corroion protection. **Progress in Organic Coatings**, 75(1-2): 59-64.

- Shirale, D.J., Gade, V.K., Gaikwad, P.D., Kharat, H.J., Kakde, K.P., Savale, P.A., Hussaini, S.S., Dhumane, N.R., Shirsat, M.D., 2006. The Influence of electrochemical process parameters on the conductivity of poly(N-methylpyrrole) films by galvanostatic method. **Materials Letters**, 60:1407-1411.
- Silverman, D.C., 1984. Rotating cylinder electrode for velocity sensitivity testing, **Corrosion**, 40:220-225.
- Singh, R., Narula, A.K., Tandon, R.P., Rao, S.U.M., Panwar, V.S., Chandra, S., Mansingh, A., 1996. Growth kinetics of polypyrrole, poly(N-methyl pyrrole) and their copolymer, poly(N-methylpyrrole-pyrrole): Effect of annealing on conductivity and surface structure. **Synthetic Metals**, 79 (1): 1-6.
- Stejskal, J., Trchova, M., Ananieva, I.A., Janca, J., Prokes, J., Fedorova, S., Sapurina, I., 2004. Poly(aniline-co-pyrrole): powders, films, and colloids. Thermophoretic mobility of colloidal particles. **Synthetic Metals**, 146:29-36.
- Stern, M., Geary, A.L., 1957, A theoretical analysis of the shape of polarization curves. **Electrochemical Society**, 104:56-63.
- 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.
- Tan, C. K., Blackwood D. J., 2003. Corrosion protection by multilayered conducting polymer coatings. **Corrosion Science**, 45:545-557.
- Tansuğ, G., 2004. Epoksi boyaların ve elektrokimyasal kaplamaların (PANI ve PPy) karbon çeliğin klorürlü/sülfatlı ortamlarda korozyon davranışları. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi, 96 sf.
- Tüken, T., Özyılmaz, A.T., Yazıcı, B., Erbil, M., 2004. Electrochemical synthesis of polyaniline on mild steel in acetonitrile-LiClO₄ and corrosion performance. **Applied Surface Science**, 236:292-305.
- Tüken, T., 2005. Elektrokimyasal olarak oluşturulacak polipirrol (PPy) kaplamanın demirli malzemelerin korozyon davranışları üzerine etkilerinin incelenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 156 sf.
- Üneri, S., 1998. Korozyon ve Önlenmesi. Korozyon Derneği. Ankara, 413 sf.
- Wang, L.X., LI, X-G., ve Yang, Y-L., 2001. Preparation, properties and applications of polypyrroles. **Reactive & Functional Polymers**, 47:125-39.
- Wankhede M. G., Gaikwad A. B., Patil P.P., 2006. Electrochemical polimerization of o-anisidine on low carbon steel from aqueous salicylate solution: Corrosion protection study. **Surface&Coatings Technology**, 201:2240-2247.
- Walter, G.W., 1986. A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted metals. **Corrosion Science**, 26 (9): 681-703.
- Wencheng, S., Iroh, J.O., 1999. Electropolymerization of pyrrole on steel substrate in the presence of oxalic acid and amines. **Electrochimica Acta**, 44:2173-84.
- Yakar, E., 2006. Elektropolimerizasyon yöntemiyle polipirrol ve polianilin ile kaplanmış alüminyumun asidik korozyonunun önlenmesinde farklı anyonların etkileri. Kocaeli Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. 121 sf.
- Yalçınkaya, S., 2008. Poli(pirrol-ko-o-toluidin)'in elektrokimyasal sentezi, karakterizasyonu ve demirli malzemeler üzerinde korozyon performansının belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Doktora Tezi, 146 sf.

- Yalçinkaya, S., Tüken, T., Yazıcı, B., ve Erbil, E., 2008. Electrochemical synthesis and corrosion performance of poly(pyrrole-co-o-anisidine). **Progress in Organic Coatings**, 62:236–244.
- Yalçinkaya, S., Tüken T., Yazıcı B., Erbil M., 2010. Electrochemical synthesis and corrosion behaviour of poly(pyrrole-co-o-anisidine-co-o-toluidine). **Current Applied Physics**, 10:783-789.
- Yiğitoğlu, O., 2009. Polipirol, poli(N-metilpirol) ve kopolimerlerinin sentezi ve uygulamaları. Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Yüksek Lisans Tezi. 123 sf.
- Yüksel, B., Çakır A.F., 2010. Demir grubu alaşımlarının anormal kaplama davranışlarına genel bir bakış. *İTÜ Dergisi*, 9 (2):114-122.
- Xu, P., Han, X.J., Wang, C., Zang, B., Wang, H-L., 2009. Morphology and physico-electrochemical properties of poly(aniline-co-pyrrole). **Synthetic Metals**, 150:430-434.

ÖZGEÇMİŞ

Yazar, 1983 yılında Diyarbakır’da doğdu. Üniversiteye kadar olan eğitimini aynı ilde tamamladı. 2000 yılında girdiği Harran Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2004 yılında kimyager olarak mezun oldu. 2006 yılında başladığı Mustafa Kemal Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsündeki yüksek lisans öğrenimini 2009 yılında tamamladı. 2010 yılında aynı üniversitede doktora eğitimine başladı.