

**T.C.
BİNGÖL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**BAKIR YÜZEYİNDE KENDİ KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALI
RODANİN FİLMLEİN OLUŞTURULMASI VE MODİFİYE
EDİLMESİ: KOROZYON, ELEKTROLİZ VE YAKIT PİLİ
UYGULAMALARI**

DOKTORA TEZİ

ABDULLAH SALCI

KİMYA ANABİLİM DALI

**TEZ DANIŞMANI
Prof. Dr. Ramazan SOLMAZ**

BİNGÖL-2019

ÖNSÖZ

Bu tez çalışması rodaninin kendi kendine biriken tek tabakalı filmlerinin hazırlanması, karakterize edilmesi ve bakırın korozyonuna inhibisyon etkilerinin incelenmesi çalışmaları Türkiye Bilimsel ve Teknolojik Araştırma Kurumu (TÜBİTAK) (Proje No: 115M613), filmlerin elektroliz ile hidrojen gazı üretimine ve metanol elektrooksidasyonuna elektrokatalitik etkileri Bingöl Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri Koordinasyon Birimi (BÜBAP) tarafından (Proje No: FEF.2017.00.013) desteklenmiştir. Doktora öğrencisi TÜBİTAK projesinde bursiyer olarak çalışmıştır. Desteklerinden dolayı TÜBİTAK ve BÜBAP’a sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez çalışması boyunca, tecrübesinden bilgi ve birikiminden faydalandığım tez danışmanım Prof. Dr Ramazan SOLMAZ’a derin minnet ve şükranlarımı sunarım.

Tez çalışması sırasında tez izleme komitesinde bulunan değerli hocalarım Prof. Dr. İbrahim Y. ERDOĞAN ve Prof. Dr. İskender DEMİRKOL’a katkılarından dolayı çok teşekkür ederim. Deneysel çalışmaların yürütülmesi ve karakterizasyon ölçümleri için sunmuş oldukları imkanlardan dolayı Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümüne ve Merkezi Laboratuvar çalışanlarına çok teşekkür ederim. Filmlerin karakterize edilmesinde fikir ve görüşleri ile yardımlarını esirgemeyen Dr. Öğretim Üyesi Sinan BAYINDIR’a, karakterizasyon ölçümlerinde katkılarından dolayı Derya ÖZDEMİR POLAT’a çok teşekkür ederim.

Doktora eğitimim esnasında maddi ve manevi her türlü desteği benden esirgemeyen değerli aile fertlerime ve bugünlere gelmeme yardımcı olan annem HALİME SALCI’ya en içten teşekkürlerimi sunuyorum.

Abdullah SALCI

Bingöl 2019

İÇİNDEKİLER

ÖNSÖZ.....	ii
İÇİNDEKİLER.....	iii
SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ.....	v
ŞEKİLLER LİSTESİ.....	vi
TABLolar LİSTESİ.....	viii
ÖZET.....	x
ABSTRACT.....	xi
1. GİRİŞ.....	1
1.1. Korozyon ve Korozyonun Önemi	1
1.2. Korozyon Rekasiyonun Oluşması, Mekanizması ve Termodinamiği.....	2
1.2.1. Korozyon Reaksiyonları.....	6
1.2.1.1. İnhibisyon Reaksiyon Çeşitleri.....	9
1.2.2. Metallerin Çeşitli Agrefis Ortamlarda Korozyon Reaksiyonları.....	10
1.2.2.1. Demir ve Çelik	11
1.2.2.2. Bakır ve Alaşımları.....	12
1.2.2.2. (a). Asidik ortamda Bakırın Davranışları.....	13
1.2.2.2. (b). Bakırın Nötr Ortamdaki Davranışlar	16
1.2.3. Bakır-Su Sistemleri İçin Potansiyel-pH Denge Diyagramı (25 °C) ...	17
1.3. Korozyon inhibisyon Verimi ve Korozyon Hız Ölçme Teknikleri.....	19
1.3.1. Kütle Kaybı Ölçümü.....	19
1.3.2. Akım ve Potansiye Bağlı Korozyon Hızı Ölçme Teknikleri.....	20
1.3.2.1. Tafel Eğrilerinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi.....	20
1.3.2.2. Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemi.....	23
1.3.2.3. Elektrokimyasal İmpedans Tekniği.....	25

1.4. Korozyon Önleme Teknikler.....	25
1.5. Kendi Kendine Oluşan Tek Tabakalı Filmler (SAMs).....	28
1.6. Hidrojen ve Hidrojen Enerjisi	31
1.7. Yakıt Pilleri	32
1.8. Çalışmanın Amacı.....	33
2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR.....	35
3. MATERYAL VE YÖNTEM.....	39
3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler.....	39
3.2. Elektrotların Hazırlanması.....	40
3.3. Çözeltilerin Hazırlanması.....	44
3.4. Filmlerin Karakterizasyonu.....	46
3.5. Filmlerin Korozyon İnhibisyonun Belirlenmesi.....	47
3.6. Elektrotların Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesi.....	49
4. BULGULAR VE TARTIŞMA.....	51
4.1. Rh-SAM Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Korozyon İnhibisyon Etkileri.....	51
4.1.1. Farklı Sürelerde Hazırlanmış Rh-SAM filmlerin Karakterizasyonu.....	51
4.1.2. Farklı Sürelerde Hazırlanmış Rh-SAM filmlerin Korozyonu.....	57
4.1.3. Farklı Derişimlerde Hazırlanmış Rh-SAM filmlerin Karakterizasyonu.....	71
4.1.4. Farklı Derişimlerde Hazırlanmış Rh-SAM Filmlerin Korozyonu....	76
4.2. Cu/Rh-SAM-Ni Elektrotların Hazırlanması ve Karakterizasyonu.....	88
5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER.....	100
6. KAYNAKLAR.....	102
7. ÖZGEÇMİŞ.....	107

SİMGELER VE KISALTMALAR LİSTESİ

Z	: İmpedans
Z'	: Gerçek İmpedans
Z''	: Sanal İmpedans
CPE	: Sabit Faz Elementi
SAM	: Kendi Kendine Biriken Tek Tabakalı Film
R_p	: Polarizasyon Direnci
LPR	: Lineer Polarizasyon Direnci
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
R_d	: Difüz Tabaka Direnci
R_s	: Çözelti Direnci
R_{por}	: Por Direnci
R_f	: Film Direnci
i_{kor}	: Korozyon Akım Yoğunluğu
β_c	: Katodik Tafel Sabiti
E_{kor}	: Korozyon Potansiyeli
EIS	: Elektrokimyasal İmpedans Spektrometresi
AFM	: Atomik Kuvvet Mikroskobu
SEM	: Taramalı Elektron Mikroskobu
ATR	: Azaltılmış Toplam Yansıma Spektrometresi
FT-IR	: Fourier Dönüşümlü İnfrared Spektroskopisi
M_A	: Mol ağırlığı
Cu	: Bakır
Cu/Rh-SAM	: Rh-SAM modifiye Edilmiş Bakır
Cu/Rh-SAM-Ni	: Üzerine Nikel Çöktürülmüş Rodanin Kaplı Bakır
mM	: Milimolar

ŞEKİLLER LİSTESİ

Şekil 1.1.	Elektrikli ara yüzeyin şematik gösterimi	3
Şekil 1.2.	25°C’de Cu için Pourbaix diyagramı (Pourbaix, 1974)	18
Şekil 1.3.	Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu	21
Şekil 1.4.	Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen bir akım-potansiyel eğrisi	24
Şekil 1.5.	SAM filmlerin yapısal özellikleri	29
Şekil 3.1.	Bakır elektrotların hazırlanması	41
Şekil 3.2.	Termal analiz ve FT-IR analizler (a) ile diğer yüzey analiz tekniklerinde kullanılan poliestere içerisine (b) ve teflon içerisine gömülmüş bakır numuneler	42
Şekil 3.3.	Film hazırlama prosesi	45
Şekil 3.4.	Su banyosunda sabit sıcaklık altında kullanılan elektrokimyasal ölçüm düzeneği	49
Şekil 4.1.	Kaplanmamış ve yüzeyi ince zımpara kağıdı ile parlatılmış bakır elektrotun 1000x ve 10 000x büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri...	51
Şekil 4.2.	Kaplanmamış bakırın EDX spektrumu (Solmaz, 2016).....	52
Şekil 4.3.	10 mM Rh içeren metanolde 2 (a), 6 (b), 12 (c), 24 (d), 48 (e) ve 72 (f) saat bekletilmiş bakır yüzeylerinin 1000x ve 10 000x büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri.....	53
Şekil 4.4.	10 mM Rh içeren metanolde 2 (a)i, 6 (b), 12 (c), 24 (d), 48 € ve 72 (f) saat bekletilmiş bakır yüzeylerinin iki (2D) ve üç (3D) boyutlu AFM görüntüleri.....	54
Şekil 4.5.	10 mM Rh içeren metanolde 2 (a), 6 filminin metal yüzeyindeki dağılımı (EDX haritalama) (C: kırmızı, N: yeşil, O: mavi ve S: Pembe)	56
Şekil 4.6.	10 mM Rh içeren metanollü ortamda değişik daldırma sürelerinde Rh-SAM kaplanmış bakır ve kaplanmamış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde açık devre potansiyelinin zamanla değişimi.....	57

Şekil 4.7.	Erbil tarafından önerilen impedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil 2002).....	59
Şekil 4.8.	24 mM Rh içeren metanollü ortamda değişik daldırma sürelerinde Rh-SAM kaplanmış bakır ve kaplanmamış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	60
Şekil 4.9.	Kaplanmamış bakır için önerilen eşdeğer devre (Gürten vd., 2014).....	61
Şekil 4.10.	Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotlar için önerilen eşdeğer devre, önerilen devreye göre fitting eğrisi ve deneysel eğrinin karşılaştırılması...	62
Şekil 4.11.	Kaplanmamış bakırın %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda LPR tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi.....	63
Şekil 4.12.	Kaplanmamış bakır (○) ve 10 mM Rh içeren metanol içersinde 24 saat bekletilerek Rh-SAM kaplanmış bakır (●) elektrotların anodik PPE eğrileri (a) ve aynı eğrilerin Tafel bölgesinin büyütülmüş grafiği (b) (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018).....	65
Şekil 4.13.	Kaplanmamış bakır (○) ve 10 mM Rh içeren metanol içersinde 24 saat bekletilerek Rh-SAM kaplanmış bakır (●) elektrotların katodik PPE eğrileri (a) ve aynı eğrilerin Tafel bölgesinin büyütülmüş grafiği (b)....	68
Şekil 4.14.	10 mM Rh içeren metanollü ortamda değişik daldırma sürelerinde Rh-SAM kaplanmış bakır ve kaplanmamış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik (a) ve katodik (b) PPE eğrileri (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018).....	70
Şekil 4.15.	Metanol içerisinde değişik derişimlerde Rh içeren çözeltilerde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeylerin 1000 ve 10 000 kat büyütmelede alınmış SEM görüntüleri.....	73
Şekil 4.16.	Metanol içerisinde değişik derişimlerde Rh içeren çözeltilerde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeylerin iki (2D) ve üç (3D) boyutlu AFM görüntüleri.....	74
Şekil 4.17.	Metanolde 0,1 mM a), 0,5 mM (b), 1,0 mM (c), 5,0 mM (d), 10,0 mM (e) ve 20,0 mM (f) Rh içeren çözeltilerde 24 saat sonunda oluşturulan SAM filmlerin metal yüzeyindeki dağılımları (EDX haritalama) (C: kırmızı, N: yeşil, O: mavi ve S: Pembe).....	75

Şekil 4.18.	Değişik derişimlerde Rh içeren metanollü ortamda 24 saat Rh-SAM kaplanmış bakır ve kaplanmamış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri.....	76
Şekil 4.19.	Değişik derişimlerde Rh içeren metanollü ortamda 24 saat Rh-SAM kaplanmış bakır ve kaplanmamış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik (a) ve katodik (b) PPE eğrileri.....	78
Şekil 4.20.	Kaplanmamış bakır ve optimum koşullarda Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde bir saat sonunda alınan CV eğrileri (Scan Rate: 10 mV sec ⁻¹ ; Sweep segment: 20).....	80
Şekil 4.21.	Saf Rh (a) ve Rh-SAM filmin (b) FTIR spektrumları.....	82
Şekil 4.22.	Rh bileşiğinin polimerleşmesi için önerilen mekanizma.....	83
Şekil 4.23.	Rhodanin (Rh) bileşiğinin Cu yüzey üzerinde polimerleşmesi için önerilen mekanizma.....	83
Şekil 4.24.	Kaplanmamış ve optimum koşullarda Rh-SAM kaplanmış bakır yüzeylerinin temas açıları.....	84
Şekil 4.25.	Saf Rh ve optimum koşullarda Cu yüzeyine kaplanan Rh-SAM filmlerin termal davranışlar.....	85
Şekil 4.26.	Cu ⁺² ve rodanin kompleksine ait XPS diagramı	86
Şekil 4.27.	Rh-Cu ⁺² and Cu ⁺² ait XPS spektrumları.....	87
Şekil 4.28.	Kaplanmamış Cu (a), Cu-Rh (b), Cu-Rh-Ni(1000k) (c), Cu-Rh-Ni(5000k) elektrotların SEM görüntüleri.....	88
Şekil 4.29.	Cu/Rh-SAM-Ni elektrot yüzeyinin EDX ve S ve Ni elementlerine ait EDX haritalama görüntüleri.....	89
Şekil 4.30.	Bakır elektroda ait 2D ve 3D AFM görüntüleri, SAM-Rh modifiye edilmiş Cu ve Ni-çöktürülmüş SAM-Rh elektrotların 2D ve 3D görüntüleri.....	90
Şekil 4.31.	Cu elektrotta 0,1 M KOH (a) ve 1 M CH ₃ OH içeren 0,1 M KOH (b) çözeltisinde 50 mV s ⁻¹ tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları.....	90

Şekil 4.32.	Cu elektrot (—), Cu/Rh-SAM (—) ve Cu/Rh-SAM-Ni (—) elektrotlarda 1.0 M metanol içeren 0.1 M KOH içerisinde 0.05 V s ⁻¹ tarama hızında elde edilmiş dönüşümlü voltamogramlar	92
Şekil 4.33.	Cu/Rh-SAM-Ni elektrotta 0,1 M KOH + 1 M CH ₃ OH çözeltisinde 10, 25, 50, 100, 200 ve 300 mV s ⁻¹ tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar.....	93
Şekil 4.34.	Cu (—), Cu/Rh-SAM (—) ve 5mA akım uygulanarak 1mikrogram ni çöktürülmüş Cu/Rh-SAM-Ni (—) elektrotların katodik akım potansiyel eğrileri.....	95
Şekil 4.35.	Cu (—), Cu/Rh-SAM (—) ve 5mA akım uygulanarak 1mikrogram ni çöktürülmüş Cu/Rh-SAM-Ni (—) elektrotların -200mV aşırı katodik potansiyelde elde edilmiş nyquist diyagramları.....	96
Şekil 4.36.	Cu/Rh-SAM-Ni elektrodun sırasıyla -100 (—), -200 (—) ve -300mV (—) aşırı katodik potansiyelde elde edilmiş nyquist diyagramları.....	97

TABLÖLAR LİSTESİ

Tablo 4.1.	Değişik daldırma sürelerinde oluşturulmuş SAM filmlerin AFM ölçümlerinden belirlenen pürüzlük yüzey pürüzlük faktörleri (R_a).....	55
Tablo 4.2.	EDX ölçümlerinden değişik daldırma sürelerinde bakır yüzeyinde belirlenen S oranları (%w).....	55
Tablo 4.3.	Kaplanmamış ve 10 mM Rh içeren metanollü ortamda değişik daldırma sürelerinde Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların LPR ölçümlerinden belirlenen R_p ve % IE değerleri.....	64
Tablo 4.4.	Kaplanmamış ve 10 mM Rh içeren metanollü ortamda değişik daldırma sürelerinde Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen PPE eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler.....	71
Tablo 4.5.	Değişik derişimlerde oluşturulmuş SAM filmlerin AFM analizlerinden belirlenen pürüzlük yüzey pürüzlük faktörleri (R_a).....	72
Tablo 4.6.	EDX ölçümlerinden değişik daldırma sürelerinde bakır yüzeyinde belirlenen S oranları (%w).....	76
Tablo 4.7.	Değişik derişimlerde Rh içeren metanollü ortamda 24 saat Rh-SAM kaplanmış bakır ve kaplanmamış bakır elektrotların LPR ölçümlerinden belirlenen R_p ve % IE değerleri.....	77
Tablo 4.8.	Değişik derişimlerde Rh içeren metanollü ortamda 24 saat Rh-SAM kaplanmış bakır ve kaplanmamış bakır elektrotların PPE ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametre.....	79
Tablo 4.9.	Rh ve Rh-SAM filmin FT-IR spektrum yorumları.....	81
Tablo 4.10.	Değişik koşullarda SAM-modifiye edilmiş bakır yüzeylerin ortalama temas açıları.....	84
Tablo 4.11.	Değişik aşırı gerilimlerde (η) EIS ölçümlerinden belirlenen..... elektrokimyasal parametreleri.....	98

BAKIR YÜZEYİNDE KENDİ KENDİNE BİRİKEN TEK TABAKALI RODANİN FİMLERİN OLUŞTURULMASI VE MODİFİYE EDİLMESİ: KOROZYON, ELEKTROLİZ VE YAKIT PİLİ UYGULAMALARI

ÖZET

Bu çalışmada, rodaninin (Rh) metanol içerisinde değişik film oluşum sürelerinde ve derişimlerde bakır yüzeyinde kendi kendine biriken tek tabakalı filmleri oluşturularak karakterize edilmiş ve bakırın %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonuna inhibisyon etkileri incelenmiştir. Hazırlanan filmler taramalı elektron mikroskobu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını spektroskopisi (EDX), atomik kuvvet mikroskobu (AFM), X-ray fotoelektron spektroskopisi (XPS), fourier transform infrared spektroskopisi (FT-IR), temas açısı ölçümleri, elektrokimyasal ve termal analiz yöntemleri ile karakterize edilmiştir. Filmlerin korozyon inhibisyon performansları ise elektrokimyasal impadans spektroskopisi (EIS), lineer polarizasyon direnci, potansiyodiyamik polarizasyon ölçümleri ile belirlenmiştir. Yüzey karakterizasyon ölçümleri çalışılan bütün koşullarda bakır yüzeyinde Rh-SAM filmlerinin oluşturulduğunu ve filmlerin özelliklerinin hazırlanma koşullarına bağlı olduğunu göstermiştir. Elektrokimyasal ölçümler bütün filmlerin bakırın korozyon hızını düşürdüğünü ve korozyon inhibisyon etkisinin aynı zamanda filmlerin hazırlanma koşullarına bağlı olduğunu göstermiştir. Elde edilen bulgular, bakırı korozyondan korumak için en uygun filmin metanolün çözücü olduğu koşullarda 10 mM Rh derişiminde ve 24 saat film oluşum süresinde hazırlandığını göstermiştir. Bu koşullarda hazırlanan filmler elektrokimyasal ve termal olarak son derece kararlıdır.

Optimum koşullarda hazırlanan Rh-SAM filmi elektrokimyasal olarak çok az miktarda Ni ile modifiye edilmiş ve elektroliz sisteminde katot, metanollü yakıt pillerinde anot olarak kullanılabilirliği incelenmiştir. Ni-modifiye edilmiş Rh-SAM filminin hidrojen gazı oluşumunu ve metanol elektrooksidasyon reaksiyonunu önemli ölçüde katalizlediği tespit edilmiştir.

Anahtar Kelimeler: Bakır, rodanin, kendi kendine biriken tek tabakalı filmler, korozyon, elektroliz, yakıt pilli.

PREPARATION AND MODIFICATION OF SELF-ASSEMBLED MONOLAYER OF RHODANINE ON COPPER: CORROSION, ELECTROLYSIS AND FUEL CELL APPLICATIONS

ABSTRACT

In this study, self-assembled monolayer films of rhodanine (Rh) were assembled in methanol on copper at different film formation time and concentrations, characterized and investigated their corrosion inhibition efficiencies for copper protection in 3.5%NaCl solution. The films were characterized using scanning electron microscopy (SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), atomic force microscopy (AFM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), contact angle measurements, electrochemical and thermal analysis techniques. The inhibitive performance of the films was determined with the help of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), linear polarization resistance (LPR) and potentiodynamic polarization measurements. Surface characterization measurements showed that Rh-SAM films were assembled in the case of all conditions and their properties dependent on the film formation conditions. Electrochemical measurements indicated that all films reduce corrosion rate of copper and their inhibition ability depend on the film assembling conditions. The best film for this aim was prepared when methanol was used as solvent, 10 mM Rh and 24 h film formation time. Electrochemical and thermal stability of the film assembled at the optimum conditions are very good.

The film prepared at the optimum conditions were electrochemically modified with small amount of Ni and tested as cathode in electrolysis system and anode in direct methanol fuel cells. It was found that Ni-modified Rh-SAM films significantly catalysis hydrogen gas production and methanol electrooxidation reactions.

Keywords: Copper, rhodanine, self-assembled monolayer films, corrosion, electrolysis, fuel cells.

1. GİRİŞ

1.1. Korozyon ve Korozyonun Önemi

İnsanoğlu, tarihsel süreç içerisinde sürekli uygarlık seviyesini yükseltmek için çeşitli çabalar içerisinde bulunmaktadır. Özellikle doğanın insanoğluna sunduğu imkanlardan yararlanılarak uygarlaşma seviyesini çok yükseklerle taşınmaktadır. İnsanoğlunun bu serüveninde özellikle günlük hayatta doğada bulunan maden cevherlerini dönüştürerek olağanüstü malzemelere sahip olmaktadır. Tarih boyunca doğada çeşitli cevherler halinde bulunan metaller doğadan alınıp işlenmiştir. Günümüze kadar farklı işlemlerde tabi tutulan metal cevherleri sanayi devrimin başlamasında ana rolü oynamıştır. İnsanoğlunun metale şekil vermesiyle başlayan sanayileşme yarışı ne yazık ki doğada sınırlı halde bulunan maden cevherlerin tükenmesine sebep olmaktadır. Cevher halinde bulunan madenler, metal ve metal alaşımlarına dönüştürülürken özellikle enerji işgücü harcanarak günlük hayata kullanılabilir ürünler elde edilmektedir. Doğada kararlı halde bulunan madden cevherleri sanayide işlendiği sırada yapılarına katılan enerji nedeniyle kararsız hallere dönmektedirler. Malzemeler yapısı gereği yapılarında bulunan fazla enerjiyi dış çevreye ileterek kararlı hale dönmek isterler. Sanayide işlenen maden cevherleri özellikle içerisinde bulundukları ortamda elektrokimyasal veya kimyasal yollarla üzerindeki fazla enerjiyi atarak kararlı hale geçmek isterler (Erbil 2012; Düdükçü 2004).

Bu dönüşüm işlemi esnasında işgücü, enerji, bilgi ve ham madde harcanarak kullanılabilir malzemeler elde edilmektedir. Sanayide işlenerek günlük hayatta kullanılacak hale gelen metal ve metal alaşımları zamanla bulundukları ortamdan kimyasal veya elektrokimyasal yollarla doğada bulundukları kararlı hallerine dönerler. Metallerin bu dönüşüm işlemine korozyon denir. Korozyon neticesinde metal ve alaşımların yapısında fiziksel ve kimyasal değişimler meydana gelir. Bu değişimler sonucunda insan ve çevre sağlığı yanı sıra ekonomik açıdan da ciddi zararlara sebebiyet vermektedir. Doğada sınırlı halde bulunan metal cevherlerin gelecek nesillere aktarılması için korozyon ve korozyonun önlenmesi

oldukça önem arz etmektedir. Bunun dışında korozyona uğrayan metallerin tekrar kazanılması yüksek maliyetli ve büyük miktarda enerji gerektiren işlemler arasındadır (Erbil 1985).

Günlük hayatımızda metal ve alaşımları kullanılmaya devam ettikçe korozyonun önemi ve önlenmesi için harcanan emek ve enerji miktarı da artacaktır. Metalin korozyonuna sebebiyet veren hasarların tanınması ve buna göre önlem alınması, metalin korunması açısından çok önemlidir. Özellikle boru hatlarında kullanılan metaller, inşaat sektöründe kimya endüstrisinde, uzay ve havacılık alanında petrokimya sanayide kullanılan metal malzemelerin korozyon ile karşılaşması çok kolay gerçekleşen bir durumdur. Bu alanlarda korozyon olayında daha iyi müdahale etmek amacıyla korozyonun boyutu, türü, metal korozyon sistemi çok iyi tanımlanmalıdır. Yukarıda bahsedilen alanlarda korozyondan dolayı meydana gelen kayıpların önlenmesi bilimsel çalışmaların sunduğu imkanlar çerçevesinde %30 kadar hasarların önlenebileceği tahmin edilmektedir. Dünya genelinde önemli problemler arasında yer alan korozyon ekonomik açıdan her ülkenin zarar ile karşılaşmasına sebep olmaktadır. Bu olayın önüne geçmek için korozyon sınıflandırılması olayın denetim altına alınması için son derece önemlidir (Erbil 1987).

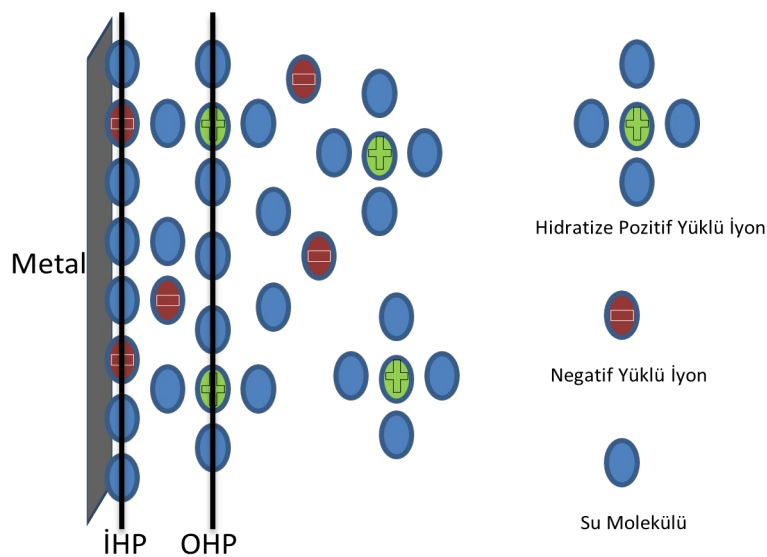
1.2. Korozyonun Reaksiyonun Oluşması, Mekanizması ve Termodinamiği

Korozyon olayı diğer bir deyişle aralarında potansiyel fark bulunan ve birbirleri ile elektrik ve elektrolit kontağı olan dış çevre ile metaller arasında meydana gelen çözünme ve buna karşılık indirgenme olayların meydana gelmesi ile olur. Metal yüzeyinde veya metaller arasında olan bu bölgede potansiyel bakımında daha zorlayıcı olan kısımda indirgenme reaksiyonları daha aktif olan diğer bölgede ise metalin çözünme reaksiyonları meydana gelir (Erbil 1987). Bu bölgeler arasında potansiyel farkların oluşmasının en önemli sebepleri; metal ve alaşımların fiziksel, kimyasal, sıcaklık farkları potansiyel farkı oluşturmalarının yanı sıra bu iki metal ve alaşımların birbiri ile temas etmesi sonucunda potansiyel fark meydana gelmektedir. Potansiyel farkın büyüklüğü metallerin yüzeyinde indirgenme ve çözünme reaksiyonların hızları ortam şartların etkisiyle artmaktadır. Bu potansiyel farkın oluşmasına neden olan diğer etken ise metal yüzeyinde bulunan indirgeyici türlerin yüzeyde farklı oranlarda bulunmasından kaynaklanabilir (Savaşkan vd. 1990). Metal yüzey arasında meydana gelen korozyon olayın mekanizmasının

açıklanması korozyon olayın aydınlatılması açısından son derece önemlidir (Gürten 2014).

Korozyon olayı, metal çözelti ara yüzeyinde meydana geldiği için bu bölge aynı zamanda elektriksel ara yüzey olarak tanımlanmaktadır. Bu tanım Şekil 1.1’de görüldüğü gibi özellikle metal çözelti ara yüzeyinde fazlar arasında bölgeyi oluşturan pozitif ve negatif iyonlar, ara yüzeyde rastgele yönelen dipol moleküller ve elektronlar arasındaki sıralanışı ifade etmek için kullanılan bir terimdir.

Metal yüzeyinde ilk önce hidrasyon tabakası bulunmaktadır. Bu tabaka, su molekülleri ve ortama göre yer alabilecek bazı özel iyonlar ile sıralı bir şekilde kaplıdır. Genelde çözelti ortamında yapıcı büyük anyonlar ve büyük katyonlar hidratize şeklinde bulunmazlar. Burada metal ile etkileşerek adsorplanmış iyonlara özel adsorbe iyonlar olarak tanımlanmaktadır. Bu özel adsorbe iyonlar metal yüzeyinde gerçekleşen kimyasal ve fiziksel değişimlere öncülük etmektedir. Burada gerçekleşen adsorpsiyonun büyüklüğü çözeltide bulunan iyonların yapısıyla denetlenebildiği gibi metalin yapısı ve metale uygulanan gerilim de bu adsorpsiyonun büyüklüğüne etki etmektedir. Bu tabakadan sonra küçük pozitif iyonlar bulunmaktadır. Bu iyonların hidratlaşma eğilimi daha yüksektir. Metal ile çözelti ara yüzeyinde metalle adsorplanmış özel iyonların ortasından geçtiği varsayılan düzleme İç Helmholtz (İHP), hidratize olmuş iyonların ortasından geçtiği varsayılan düzleme ise Dış Helmholtz (OHP) denir (Bockris et al. 1970, 2002).



Şekil 1.1. Elektrikli ara yüzeyin şematik gösterimi (Gürten 2014)

Şekil 1.1’de metal ile OHP arasındaki bölge yoğun elektriksel çift tabaka OHP ile çözelti içine doğru ilerleyen ve elektriksel yük yoğunluğu giderek azalan tabakaya difüz tabaka denir. Metal yüzeyine ulaşmak isteyen korozif iyon ve moleküller difüzlenerek yoğun elektriksel çift tabakaya ulaşırlar (Erbil 1987; Erbil 1987). Burada metal yüzeyinde adsorplanan iyon ve moleküller elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri meydana getirerek korozyonun oluşmasına sebep olurlar. Özellikle korozyon önleme yöntemlerinde bu katmanın korozif iyonlara karşı korunması korozyonu önleyici olacağı söylenmektedir (Üneri 1998). Metal çözelti ara yüzeyinde meydana gelen elektrokimyasal tepkimeler başlıca beş kademede oluşmaktadır. Bunlar öncelikle çözelti içerisinde bulunan iyon ve moleküllerin metal yüzeyine doğru difüzlenmesi şeklinde olmaktadır. Difüzlenerek metal yüzeyine ulaşan iyonlar yüzeye adsorbe olmaktadır. Yüzeyde adsorbe olanlar elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonlarına girerler. Bu reaksiyonlar sonucu oluşan ürünler desorbe olarak metal yüzeyinden ayrılırlar. Oluşan ürünler OHP düzlemini geçtikten sonra çözeltinin içlerinde doğru difüzlenirler (Üneri 1998; Bocris et al. 1970).

Geriye difüzlenme şeklinde son bulan bu olay ile birlikte elektrot yüzeyi tekrar serbest hale geçer bununla birlikte yukarıda bahsedilen basamaklar başka bir iyon için tekrar oluşmaktadır. Metal/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen tepkimelerde en önemlisi basamak adsorpsiyon kademesindedir. Adsorbsiyon olayı fiziksel ve kimyasal olmak üzere iki şekilde meydana gelmektedir. Fiziksel adsorpsiyon sisteminde, iyon veya moleküller adsorblanan yüzeyde Van der Waals kuvvetleri sayesinde yüzeye tutunurlar. Kimyasal adsorbsiyon olayında ise valans kuvvetleri etkin olduğundan adsorbsiyon olayın entalpileri fiziksel adsorbsiyona göre daha yüksek ve bağ kuvvetleri daha güçlü olmaktadır. Bu bağlanmadan dolayı fiziksel adsorbsiyonda, adsorbsiyon entalpileri oldukça düşük değerde olurlar (Erbil 1987, 2002).

Yukarıda beş basamakta gerçekleşen olay sırasında meydana gelen ürünlere korozyon ürünü denir. Bu ürünlerin metal yüzeyinde kalması veya uzaklaşması metal ve çevrenin özelliklerine göre değişmektedir. Özellikle korozyon ürünleri yüzeyden hemen uzaklaşıyorsa burada korozyonun devam etmesi söz konusudur. Buna karşıt olarak bu ürünler metal yüzeyinde kalması da söz konusu olabilir. Bu olay sonucunda metal

yüzeyinde biriken ürünler dış ortamdan gelen başka iyonların metal yüzeyine ulaşmasını engelleyebileceği için korozyon olayının durması söz konusu olabilir. Elektrot yüzeyinde genellikle korozyona karşı kalın ve sıkı film oluşturan ürünler genelde oksitlerdir. Bunlar sayesinde metalin korozyon hızı azalmaktadır. Bu tür ürünler koruyucu metal oksitler olarak tanımlanırlar. Metal yüzeyinde oluşan bu koruyucu ürünler metalin çevresi ile etkileşimini keserek metal yüzeyinde elektrokimyasal reaksiyonların meydana gelmesini engellemektedir. Ancak bu ürünler metal yüzeyini tamamen korumayarak yüzeyi gözenekli hale de getirebilirler. Bu durumda yüzeyde oluşan oksitlin gözenekli yapısına bağlı olarak metalin korozyonu ancak kısmen önlenabilir. Bu filmlere örnek olarak alüminyum üzerinde oluşan ince Al_2O_3 filmi koruyucu oksitleri, bakır yüzeyinde oluşan bakır oksit, demir yüzeyinde oluşan demir oksit olarak gösterilebilir (Gooch et al. 2007). Ancak, bazı demir oksitler korozyonu sadece belirli ölçüde engelleyebilirler. Bunların dışında oluşan bazı koroziif ürünler metal yüzeyinden uzaklaşarak metalin normal korozyonun devam etmesine sebep olabilirler. Buna örnek olarak civa gösterilebilir. Özellikle civanın korozyon ürünleri sıvı metal içinde amalgam meydana getirip ve bunun sonucunda yüzeyi kapatma özeliği göstermezler (Gürten 2014; Muradoğlu 2008).

Termodinamik parametreler bir olayın hangi bir şartlar altında gerçekleşip gerçekleşmeyeceğini göstermek için kullanılan parametrelerdir. Korozyon olayı kimyasal olarak meydana geldiği için metal yüzeyinde korozyonun olup olmayacağı termodinamik parametreler sayesinde belirlenebilir. Yukarıda da gösterildiği gibi korozyon olayında tepkimeye giren maddeler ayrı fazlar halinde aynı ortamda bulunabilirler. Bu ortamlardaki fazlar ve bunlar arasında gerçekleşen tepkimeler üç kısma ayrılabilir (Gürten 2014):

- a) Korozyona uğrayan metalin aktivitesi
- b) Faz sınırın kendine has özellikleri
- c) Koroziif ortamın aktivitesi

Metal yanı sıra metalin içinde bulunduğu ortam elektriksel bakımından iletken oldukları için bunlar arasında meydana gelen elektrokimyasal indirgenme ve yükseltgenme tepkimeleri yüklü taneciklerin faz sınırlarındaki iletimleri ile olur (Gürten 2014).

Korozyon olayının tam anlaşılabilmesi için anodik ve katodik yarı reaksiyonların tam olarak bilinmesi gerekir. Ayrıca, bu yarı hücrelerde gerçekleşen reaksiyonların hangi elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu kontrol edildiğinin iyi bilinmesi gerekiyor. Korozyon olayında gerçekleşen bu reaksiyonlar genelde Tafel eşitliği sayesinde tanımlanır. Elektrokimyasal kinetik yardımıyla elektrot yüzeyinde meydana gelen reaksiyonların korozyon potansiyeli ve oranı hesaplanabilir. Karışık potansiyel teori olarak adlandırılan bu durum Evans diyagramları yardımıyla daha açıklayıcı olmaktadır. Korozyon oranı genelde elektrot yüzeyinde çözeltiye geçen türün kütle transferi ve kütle transferin kinetiği tarafından kontrol edilir (Bocris et al. 1970).

1.2.1. Korozyon Reaksiyonları

Korozyon olayı metalik formdan iyonik forma elektron aktarımı şeklinde tanımlanabilir. Bu durum genelde şu şekilde gösterilir.



Metaller için bu ifade:



şeklinde gösterilir. Oksidasyon reaksiyonu sonucu serbest bırakılan elektron aynı yüzey üzerinde indirgenme reaksiyonu sonucunda tüketildiği için bu tür reaksiyonlar yarı hücre reaksiyonları denir. Aşağıda verilen indirgenme reaksiyonu tüm asidik çözeltilerde ortak gerçekleşen bir reaksiyondur (Frankel et al. 2016).



Çinko için toplam oksidasyon ve indirgenme reaksiyonu:



Burada yükseltgenme reaksiyonun gerçekleştiği kısma anot, indirgenme reaksiyonun gerçekleştiği kısma katot denir. Bir metal yüzeyinde gerçekleşen anodik ve katodik reaksiyonlar metalin heterojen özelliklerine bağlı olarak metal yüzeyinde farklı yerlerde gerçekleşirler. Buna ek olarak anodik ve katodik reaksiyonlar metal yüzeyinde gelişmiş güzel yerlerini değiştirebilirler. Bunun sonucunda metal yüzeyinde korozyonun çukurcuk korozyonu, çatlak korozyonu, taneler arası korozyon, ya da galvanik korozyon gibi formları oluşabilir. Çoğu koşullarda katodik bölgede gerçekleşen indirgenme reaksiyonu genelde metal yüzeyinde değil, su fazında gerçekleşmektedir. Sulu ortamlarda iki önemli indirgenme reaksiyonu korozyon olayında görülebilir. Bu reaksiyonların asidik çözeltide gerçekleşeni yukarıda verilmiştir. Bazik ve nötr ortamda gerçekleşen reaksiyon hidrojen indirgenmesi ve bazik çözeltide (Hughes et al. 2016);



şeklinde gösterilmektedir. Yukarıda verilen yarı hücre reaksiyonların dengede olduğu potansiyelle tersinir potansiyel, E^{ter} denir. Tüm ürünlerin ve girenlerin potansiyeli bir dengeye ulaştığı durumda tersinir potansiyel standart potansiyel olarak adlandırılır E^o . Yarı hücre reaksiyonların elektromotor kuvveti standart potansiyel tarafından düzenlenir. Bu standart potansiyeller reaksiyona katılan türlerin serbest enerjilerinden türetilir. Eğer reaktant ve ürünlerin kendi standart hallerinde değilse bu durum korozyon olayı ile alakalıdır ($E^{\text{ter}} \neq E^o$) (Hughes et.al, 2016). Böylelikle tersinir potansiyel Nerst eşitliği sayesinde hesaplanabilir. Oda sıcaklığında HER reaksiyonu için Nerst eşitliği düzenlenirse

$$E^{\text{ter}} \frac{\text{H}^+}{\text{H}_2} = E^o \frac{\text{H}^+}{\text{H}_2} + \left(\frac{0.059}{2} \right) + \log[\text{H}^+]^2 \quad (1.7)$$

$$= 0.059 \log[\text{H}^+] \quad (1.8)$$

$$= -0.059 \text{ pH} \quad (1.9)$$

Böylelikle, yukarıda verilen hidrojen indirgenme reaksiyonun tersinir potansiyeli -0.059pH 'dır (Erbil 1987; Erbil 1985). Eğer çözelti ortamında çözünmüş oksijen varsa asidik ve nötr çözeltilerde oksijen indirgenme reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Hughes et al. 2016).



Şeklinde gösterilir. Bu durum da Nerst eşitliği,

$$E^{\text{ter}}_{\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2\text{O}}} = E^o_{\frac{\text{O}_2}{\text{H}_2\text{O}}} + \left(\frac{0.059}{4} \right) + \log[\text{H}^+]^4 \quad (1.12)$$

$$= 1.229 - 0.059\text{pH} \quad (1.13)$$

Şeklinde oksijenin tersinir potansiyeli hesaplanır (Erbil 1987, 1985).

Korozyon reaksiyonları, bir yüzeydeki en reaktif noktalarda meydana gelme eğiliminde olmaktadır. Artan reaktifliğin sıralı bir listesi şunlar olabilir: kristal çıkıntılar, kristal kıvrımlar, ortaya çıkan çıkıklar, yüksek indeksli tane yüzleri, safsızlıklar, tane sınırları, inklüzyonlar, parçacıklar, ikinci fazlar, yarıklar ve çatlaklar şeklindedir. Örneğin, tek kristalli ve iyi hazırlanmış bir yüzey ile iyi bir şekilde tavllanmış olan çok saf bir metal için, reaksiyonlar kristalin çıkıntılar ve kink bölgelerinde gerçekleşebilir. Korozyon şekli, yüzeyde mevcut olan en hassas bölgelere bağlı olarak çıkıklarda, tane sınırında aşındırmada veya ikinci faz saldırısında aşındırma çukurları olabilir. Çoğu alaşımlı yüzeyler reaktif alanlar ve yüzey filmleri sağlayan heterojeniteye sahip olduğu için, atakların daha önce ortaya çıkan dislokasyonlar gibi daha az reaktif alanlara egemen olması nadirdir (Hughes et al. 2016).

Anodik ve katodik reaksiyonlar ayrı yerlerde gerçekleşmektedir, ancak bu bölgeler son derece yakın olabilir. Akımın katottan anoda geçmesi için potansiyel bir fark olması gerekir. Bununla birlikte, anotlar ve katotlar çok yakınsa, potansiyel fark çok küçük olacaktır. Korozyon işlemi ilerledikçe yüzey reaktivitesindeki küçük değişiklikler nedeniyle, lokal anodik ve katodik bölgeler sürekli olarak yüzey boyunca hareket ederse, tekdüze olarak korozyon meydana gelecektir. Anodik reaksiyonun konumu sürekli hareket etmiyorsa, ancak lokalize bölgelerde kalıyorsa, saldırı şekli lokalize olacaktır. Örneğin, bu bölgeler çözünme için en aktif yerler olarak kalıyorsa, çukurları çıkıklarda oluşacaktır. Anodik ve katodik reaksiyonların ayrılması devam ederse, çukurlar, çatlaklar, taneler veya çatlaklar şeklinde geniş çaplı lokalize saldırı meydana gelebilir. Lokal

korozyon olaylarında anot ve katodik bölgeler arasında potansiyelin yanı sıra bir gradyan bulunacaktır. Anyonların anotta doğru göçü de potansiyel gradyan nedeniyle gerçekleşecektir. Bu nedenle, lokal anot ortamı, hem klorürlü anyonlar hem de H^+ katyonları ile zenginleştirilebilir ve bu çok agresif bir çözüm oluşturur. Bu, geri dönüşümü önlemeye ve lokal korozyonun sürdürülmesine yardımcı olacaktır (Frankel et al. 2016).

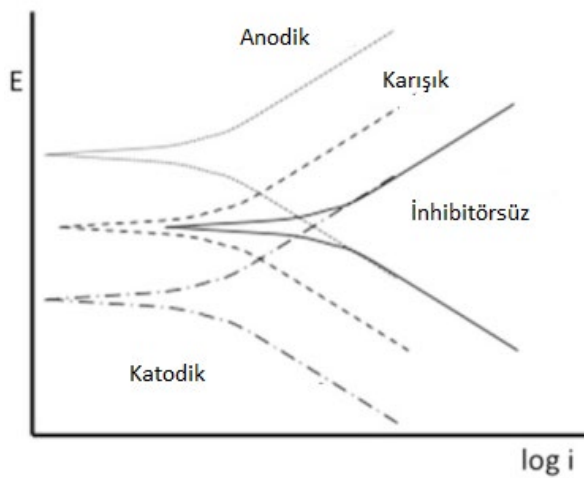
Korozif bir sulu ortama daldırılmış metalik bir elektrot düşünün. Elektrot yüzeyinde kendiliğinden anodik ve katodik reaksiyonlar meydana gelebilir ve bu da elektrotun korozyona uğramasına neden olur. Elektrotun ortaya çıkan potansiyeli, yüzeyde meydana gelen reaksiyonların her birinin tersine çevrilebilir veya denge potansiyellerinden farklı olabilir. Tepkimeye giren maddelerinin ve elektrot yüzeyindeki ürünlerin konsantrasyonu çözeltideki ile aynıysa, belirli bir reaksiyon için tersine çevrilebilir potansiyelden kaynaklanan potansiyel fark, aktivasyon aşırı gerilim veya yük aktarımı aşırı gerilim, η olarak adlandırılır (Hughes et al. 2016).

1.2.1.1. İnhibisyon Reaksiyon Çeşitleri

Korozyon inhibitörleri, çevreye maruz kalan metallerin korozyon oranını azaltmak için bir ortama eklenen kimyasallardır. İnhibitörlerin en yaygın uygulamaları, asit dekapaj banyoları veya kapalı devre su soğutma sistemleri gibi sınırlı boyutlu veya kapalı sistemlerdir. Asidik dekapaj banyoları, çelik üzerindeki demir oksit ölçeğini kimyasal olarak çözmek için kullanılır ve ölçeğin çözünmesinden sonra metal yüzeye adsorbe etmek için organik inhibitörler eklenir ve böylece çeliğin elektrokimyasal çözünmesi engellenir (Solmaz vd. 2008).

İnhibitörler ayrıca koruyucu organik kaplamalarda veya boyada çözünür pigmentler olarak eklenir. Boya suya doyurulduğunda oluşan poli-elektrolit, metali korur ve açıkta kalan metalin korunması için, önleyici türler ortamlara eklenir. İnhibitörün korozyon işlemi üzerindeki etkisi, inhibitör eklenmiş ve içermeyen ortamlarda polarizasyon eğrilerinin karşılaştırılmasıyla anlaşılabilir ve sınıflandırılabilir. İnhibitörler, bu şekilde gösterildiği gibi bir anodik, katodik veya karışık inhibitör olarak sınıflandırılabilirler. İsimlerin işaret ettiği gibi, bir anodik inhibitör anodik reaksiyonun oranını azaltırken,

katodik reaksiyon üzerinde daha az bir etkiye sahip olmakta, katodik bir inhibitör katodik reaksiyonun oranını azaltırken, anodik reaksiyon üzerinde daha az bir etkiye sahip olmakta bunun yanı sıra karışık inhibitör, her iki reaksiyonu eşit oranlarını azaltır. Korozyon potansiyeli, inhibitör içermeyen bir çözelti içindeki değere kıyasla, bir inhibitör içeren bir çözelti içinde farklı olacaktır ve bu değişikliğin doğası, farklı inhibitör sınıfları için farklı olacaktır. Korozyon potansiyeli, bir anodik inhibitör için artacak şekilde, bir katodik inhibitör için azalacak şekilde ve bir karışık inhibitör için değişmeyecektir şekildedir (Hughes et al. 2016; Solmaz vd. 2008)



Şekil 1.2. İnhibitörlerin korozyon reaksiyonları üzerine etkisi (Hughes et al. 2016)

1.2.2. Metallerin Çeşitli Agresif ortamlarda Korozyon Reaksiyonları

Metallerin korozyonu genelde ortamda bulunan nem ve havanın etkisiyle doğal olarak gerçekleşen birer reaksiyonlardır. Bu reaksiyonlar sonucunda kimyasal olarak daha aktif olan metal korozyona uğrar. Genel olarak paslanma ve korozyon aynı şeyi ifade ettiği söylene de ikisi de farklı olaylardır. Paslanma olayı demirin atmosfer altında demirin korozyona uğramış halidir. Korozyon ise metal yüzeyinde bulunan su ve nemin atmosferik oksijen ile oksitlenmesi olayıdır. Bu reaksiyon yukarıda belirtildiği gibi bir oksidasyon reaksiyonudur. Genel olarak demir yapı malzemesi şeklinde köprülerde binalarda gemilerde ve tren rayları gibi çok alanda kullanıldığı için korozyon olayı en çok demir metalinde karşılaşılmaktadır. Alüminyum da çok önemli bir metaldir ancak çok hızlı oksitlendiği için genelde yapılarda oksit hali şeklinde bulunur. Alüminyumun yüzeyinde bulunan oksit tabakası yapının çevre ile etkileşimini kestiği için korozyona

uğramayan metaldir. Alkali metaller ise çok çabuk korozyona uğrayacakları için genelde yağlı ortamda depolanırlar (Erbil 1985).

1.2.2.1. Demir ve Çelik

Çelik genel olarak demirden oluşan ve yapısında % 0,2 ile %2,1 arasında karbon içeren bir malzemedir. Karbon genelde demir için alaşım oluşturmakta kullanılmaktadır. Diğer alaşımlar ise manganez, krom, vanadyum, ve tungesten gibi metallerden oluşurlar. Malzeme yapısında bulunan alaşımların miktarı malzemenin sertliği tensiliği ve duktilitesni kontrol eden etmendir. Karbon içeriği zenginleştirilmiş bir çelik demirden daha sert ve dayanıklı hale gelir. Ancak bu tür alaşım demirden daha yumuşak olur. Korozyonun elektrokimyasal teorisi metal yüzeyinde küçük galvanik hücreler şeklinde tanımlanabilir. Metal yüzeyinin anodik bölgesinde çözeltiye karışan metal iyonları katodik bölgede gerçekleşen reaksiyon ile denge halinde gerçekleşir. Anodik bölgede aşağıdaki reaksiyon gerçekleşir (Erbil 1985).



bu reaksiyon çoğu ortamlarda oldukça hızlı gerçekleşir. Demir korozyona uğradığı sırada korozyon oranı genel olarak katodik bölgede gerçekleşen reaksiyon tarafından kontrol edilir. Bu reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Yukarıda verilen reaksiyon asidik ortamlarda oldukça hızlı meydana gelmesine rağmen alkalın ve nötr ortamlarda oldukça yavaş ilerler. Katodik bölgede gerçekleşen bu reaksiyon çözünmüş oksijen tarafından hızlandırılabilir. Depolarizasyon şeklinde tanımlanan bu reaksiyon (Hughes et.al, 2016, Solmaz vd. 2008);



şeklinde gösterilmektedir. Metal yüzeyinde geliş güzel adsorbe olan hidrojen ile çözünmüş oksijen reaksiyona girerek depolarizasyon meydana gelir. Bu olay metal

yüzeyindeki kirliliklerden bağımsız olarak gerçekleşir. Oksijen metal yüzeyine ulaştığında oksidasyon reaksiyonu meydana gelir. Bu reaksiyon denklemleri aşağıdaki gibidir.



Ferröz oksit [$\text{Fe}(\text{OH})_2$] oksijen ile reaksiyona girerek demir oksitler (Fe_2O_3 (kırmızı) ve Fe_3O_4 (siyah) meydana gelir. Demir ve çeliğin korozyon oranları çevre farklılığı atmosfer ve metalurjik etkenlere bağlı olarak değişiklik göstermektedir (Hughes et al. 2016).

1.2.2.2. Bakır ve Alaşımları

Kırmızımsı turuncu renkli bakır yer kabuğundaki en yaygın beşinci metal olup, saf veya alaşım formunda çok kullanışlı bir elementtir (Fateh et al. 2017). Pirinç, bakır-nikel ve bronz en önemli bakır alaşımlarıdır. Bakır ve alaşımları, iyi korozyon direnci, yüksek elektriksel ve termal iletkenlik, mekanik işlenebilirlik gibi bazı elverişli özellikler nedeniyle endüstrilerde yaygın olarak kullanılmaktadır (Amin ve Khaled, 2010; Davis 2001). Bakır ve alaşımları, elektronik endüstrilerinde, denizcilik endüstrilerinde, elektrik santrallerinde, ısı eşanjörlerinde ve soğutma kulelerinde tel, levha ve boru hatlarının üretiminde yaygın olarak kullanılmaktadırlar. Bakır, atmosfer altında yüzeyinde koruyucu bir pasif (oksit) film veya iletken olmayan korozyon ürünleri tabakası oluşması nedeniyle atmosferde ve bazı kimyasal ortamlarda korozyon direnci sağlamayan metal olarak bilinir. Bununla birlikte, çevre koşullarına bağlı olarak, oksijenin bulunduğu ortamda bakır yüzeyinde ve klorür ve sülfat iyonları gibi bazı agresif anyonlar sayesinde çukur korozyonu meydana gelebilir (Duran vd. 2012; Sherif et al. 2007).

Bakırın korozyonu ve yüzeyindeki korozyon ürünlerinin oluşumu bakırdan yapılmış bir sistemin performansına olumsuz etki eder ve sistemin verimliliğini düşürebilir. Farklı endüstrilerdeki bakırın yaygın olarak kullanılmasına bağlı olarak, bakırın korozyon ve korozyona karşı korunması konusu çok dikkat çekmiş ve bu konuda bugüne kadar pek çok çalışma yapılmış ve halen devam etmektedir. Bakırdan yapılan metalik sistemler (ısı eşanjörü ve elektrik panoları ve devreleri gibi) genellikle tuzlu su, petrol boru

hatlarındaki korozif sıvılara maruz kalarak korozyona uğrarlar. Ayrıca, deniz taşıtları ve iskelelerde kuru ve ıslak döngüler yapan gelgit dalgaları veya deniz dalgaları, pasif tabakanın kalitesindeki bir azalmaya bağlı olarak bakırın korozyonunu hızlandırır veya bu şartlarda barkı yüzeyinde pasif tabakanın oluşumunu engeller (Fateh et al. 2017). Korozyon direnç özelliklerine rağmen, endüstriyel alanda stratejik bir metal olarak kabul edilen bakır, birçok agresif iyon tarafından bulunduğu ortamlarda korozyona uğrar. Bu yüzden bakırın korozyon korunması çok önemlidir ve zorunlu bir konudur. Bu bağlamda, araştırmacılar, korozif ortamlarda ortaya çıkan zararları en aza indirmek için birkaç on yıl boyunca geniş çapta korozyon önleyici maddeler kullanmışlardır (Fateh et al. 2017).

Bu bölümde, bakırın maruz kaldığı korozif ortamlar ve bu ortamlarda bakırın gösterdiği davranışlar incelenecektir. Bakır davranışların incelenmesi aynı zamanda bakırın korozif ortamlardan korunması açısından bakırın korunması çok önemlidir. Korozyon önleyici maddelerin korozyon önleme verimliliği, sıcaklığa, korozyon önleyici konsantrasyona, pH'ya ve genellikle korozif ortamın durumuna ve korozyon önleyici tipine bağlıdır. Literatürde korozyon inhibisyon verimliliği hakkında birçok bilgi bulunmaktadır (Habib 1998; Souto et al.1992).

Çeşitli ortamlardaki bakırın çözünme ve korozyon hızı, bakır yüzeydeki anodik ve katodik reaksiyon hızları ile kontrol edilir. Korozyon inhibitörlerinin kullanımı, korozyon oranını azaltmak için etkili bir yöntemdir.

1.2.2.2. (a) Asidik Ortamda Bakırın Davranışları

Literatüre göre, asidik ortamda bakırın korozyonu üzerine birçok çalışma yapılmıştır. Asidik ortamlarda korozyon inhibitörleri (sülfürik asit, hidroklorik asit, fosforik asit) temizlik ve kireç çözme işlemlerinde korozyon saldırılarını azaltmak için yaygın olarak kullanılır. Korozyon ürünleri, sistemlerin performansı (ısı değiştiriciler gibi) üzerinde zayıflatıcı etkiye sahiptir ve sistemlerin verimliliklerini azaltır. Bu problemlerin üstesinden gelmek için, korozyon ürünleri metalin yüzeyinden uzaklaştırılır. HCl veya H_2SO_4 çözeltileri ile asit dekapaj işlemi için kullanılan önemli asitlerdir. Asit dekapajı metallerin asitle temizlenmesi ve metal yüzeyinden skala çıkarılması veya petrol kuyularının asitlenmesi gibi çeşitli işlemlerde kullanılır (Ravichandran et al. 2004).

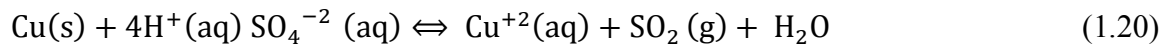
Metallerin yüzeyindeki oksitlerin uzaklaştırılması, bununla birlikte galvanizleme, renklendirme, elektrokaplama ve soğuk haddeleme gibi diğer işlemlerin bazıları da bu amaçla kullanılabilir. Oksidasyona uğramayan asitlerde depolarize edici ajanların (oksijen gibi) bulunmaması, bakırın korozyon oranını azaltır. Bu nedenle, HCl'de bakırın korozyon oranı (özellikle orta derecede) derişim) CuCl^- gibi çözünebilir bileşiklerin oluşumuna bağlı olan H_2SO_4 'ten daha yüksektir. Öte yandan, nitrik asit ve kromik asit gibi oksitleyici asitler bakırın korozyon oranını arttırmaktadır. Asidik çözeltideki oksijenin varlığı, bakır yüzeyindeki korozyonun artmasına neden olur. Bu durumda, bakırın toplam korozyon reaksiyonu aşağıdaki gibi gösterilir (Kear et al. 2000; Arjmand et al. 2012).



Bununla birlikte, bakırın korozyon oranı, muhtemelen bakır yüzeyi üzerinde koruyucu bir tabakanın oluşması nedeniyle, oksijen içeriğindeki artışla doğrusal olarak artmaz.

a) Sülfürik Asit

Sülfürik asit, yapısında hidrojen bağı ile birbirine bağlanabilen polar moleküllü güçlü bir asittir. Bu bileşik suda tamamen çözünür. Sülfürik asit deterjanlarda, boya renklerinde vb. ürünlerde kullanılır. Agresif sülfürik asit ortamında bakırın korozyon inhibisyonu korozyon inhibisyon verimi için azol ve amin türevleri ve çevreci korozyon inhibitörü gibi çeşitli korozyon önleyici bileşikler kullanılmaktadır. Endüstriyel asitler arasında sadece nitrik ve sülfürik asitler bakırın çözünmesi için yeterli oksitleyici ajanlar bulundurulur. Bakırın sülfürik asit içindeki korozyon reaksiyonu aşağıdaki gibidir (Liu et al. 2014).



b) Nitrik Asit

Bakırın nitrik asit içerisindeki korozyonu, bakır yüzeyden çözeltinin içine doğru aktarılan Cu^{+2} iyonlarının geçmesiyle sonuçlanır. Korozyon ürünleri ve çökeltiller bu agresif

ortamlarda bakır yüzey üzerinde koruyucu bir tabaka oluşturmamış olduğundan, bakır çözünme reaksiyonunun baskın elektrokimyasal reaksiyon olacağı beklenmektedir. Nitrik asitte bakır için elektrokimyasal reaksiyonları şöyle tartışmışlardır (Joseph and Joseph 2011):

Anodik reaksiyon:



Katodik reaksiyon:



Bunun yanı sıra katodik bölgede nitrat iyonları da indirgenir.



Nitrik asitin oksitleyici gücü sülfürik asitten daha yüksek olduğu için, bakırın çözünme oranı ve dolayısıyla nitrik asit içindeki Cu(II) iyonlarının konsantrasyonu daha yüksektir. Bakır, HCl ve HNO₃ gibi oksitleyici asitlerde korozyonu güçlü bir eğilime sahiptir. Bakırın korozyon direnci, çözeltinin korozivitesindeki artışla azalır. Organik ve inorganik korozyon önleyiciler, azol ve türevleri, Schiff bazlar, çevreci korozyon inhibitörleri ve farmasötik ilaçlar gibi doğal ürünler HNO₃ çözeltisinde bakırın korunması için korozyon inhibitörleri olarak kullanılır (Joseph and Joseph 2011).

c) Hidroklorik Asit

Endüstrideki bakır asit dekapaj prosesi, HCl solüsyonunda gerçekleştirir, dolayısıyla bu ortamda bakırın korozyonu daha fazla çalışılmıştır. Literatüre göre, bakırın HCl içindeki anodik çözünme reaksiyonu, metalik bakırın bakır iyonuna oksidasyonu yoluyla hızlı bir şekilde meydana gelir (Barcia et al. 1993).



Daha sonra bakır iyonu, klorür iyonu ile reaksiyona girer ve bakır yüzeyinde çözünmeyen CuCl 'yi bileşiği oluşur.



Oluşan CuCl , zayıf kohezyondan dolayı bakır yüzeyine yeterince koruma sağlamaz, böylece başka bir Cl iyonu ile birleşerek, çözünür bakır klorür kompleksi, CuCl_2^- 'ye dönüşür.



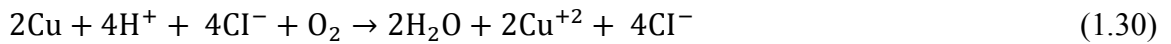
Böylelikle bakırın çözünmesi gerçekleşir. ancak bu çözünmüş kompleks bakır iyonlarına yükseltgenebilir (Sherif 2012).



Bakırın katodik reaksiyonu aşağıdaki gibidir:



böylelikle bakırın HCl içindeki toplam reaksiyonu şu şekilde gösterilebilir.



Çözelti ortamında klorür derişimi 1 M'dan fazla olduğu durumlarda CuCl_3^- ve CuCl_4^- gibi bakırın kompleks bileşikler oluşmaktadır (Fateh et al. 2017; Lee and Nobe 1986).

1.2.2.2. (b) Bakırın Nötr Ortamdaki Davranışları

Daha önce belirtildiği gibi, tuzdan arındırma sistemlerinin ısı değıştiricisi gibi bakırdan yapılmış metalik sistemlerin çoğı, klorür iyonları gibi bazı agresif iyonları da içerebilen nötr ortamlarda kullanılmaktadır. Buna ek olarak, bu agresif iyonların, elektrik ekipmanı veya baskılı devre kartlarındaki bakır üzerindeki varlığı korozyon oranını artırabilir.

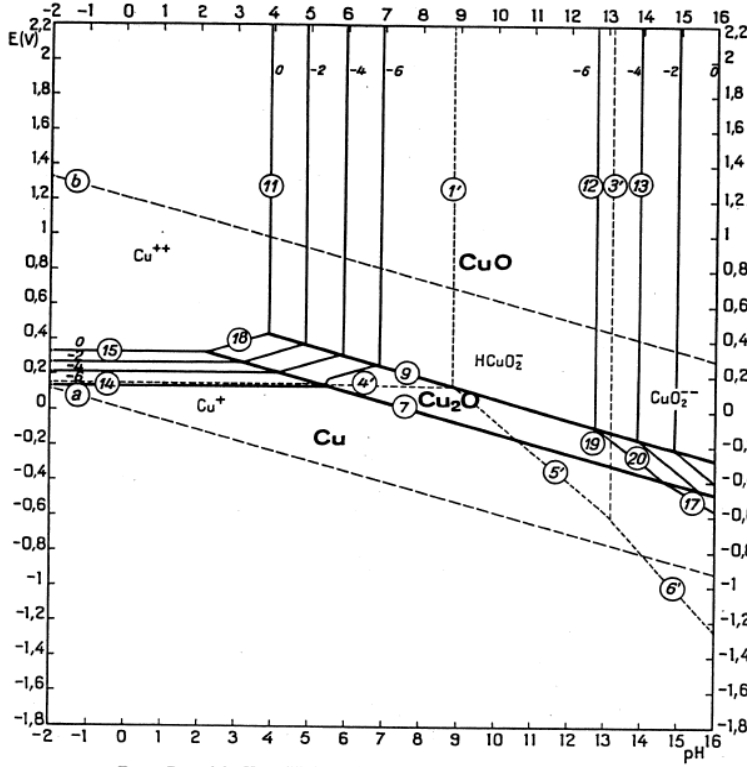
Bakırın korozyon ve korozyon koruması ile ilgili birçok araştırma su ve NaCl çözeltilerinde yapılmıştır. Kentsel yağmurda bakırın korozyona karşı korunması da bu ortamlarda araştırılmıştır. Klorlanmış nötr ve asidik ortamlardaki (HCl gibi) bakırın olağan korozyon reaksiyonları aşağıdaki gibidir. Bakır yüzeyinde gerçekleşen Oksijenin indirgenme reaksiyonu tüm klorlú ortamlarda genelde aynıdır ve şekilde gösterilmektedir. (Sherif and Park 2005).



Bakırın klorlú ortamda gerçekleşen anodik reaksiyonları yukarı HCl için verilen anodik reaksiyon mekanizmaları ile aynıdır. Kısaca özetlemek gerekirse başlangıçta, bakırın oksidasyonu ile bakır Cu^+ iyonuna dönüşür. Klorür agresif iyonların varlığında, yüzeyde çözünür bir film oluşturan Cl^- ile Cu^+ reaksiyonu meydana gelir. Bakır yüzeyinde oluşan CuCl filmi klorür iyonu ile birleşerek bakır yüzeyinden çözünebilir CuCl_2^- ye dönüşür. (Curkovic et al. 2010; Tüken vd. 2012).

1.2.3. Bakır-Su Sistemleri İçin Potansiyel-pH Denge Diyagramı (25 °C)

Metal ve alaşımların içerisinde bulundukları sulu ortamlarda davranışlarını gösteren en önemli parametre metalin korozyon ürünlerinin su içerisinde çözünüp çözünmediğidir. metal yüzeyinde biriken korozif ürünler yüzeyde kaplama oluşturarak metalin çözünmesini engellerler. Eğer bu ürünler çözünüp suya karışırsa metal çözünmeye devam eder. Genelde her metalin sulu ortamda korozyon ürünleri olur. bunların çözünüp çözünmediği termodinamik parametreler yardımıyla öğrenebiliriz. Özellikle Pourbaix tarafından geliştirilen Potansiyel-pH diyagramları metal oksit ve iyonların termodinamik açıdan kararlı oldukları bölgeleri göstermektedir.



Şekil 1.3. 25°C’de Cu için Pourbaix diyagramı (Pourbaix 1974)

Bakır yukarıda bahsedildiği gibi çok kuvvetli asidik ve bazik çözeltilerde korozyona uğrar. Ancak nötr ve kısmen alkali çözeltilerde bakır yüzeyinde oluşan tabaka bakırın pasifleşmesini sağlamaktadır. Bu durumda bakır yüzeyinde oluşan bu filmler bakırın kısmen olsa da korozyonunu yavaşlatmaktadır. Ancak bakırın çözünmesini engellemek kuvvetli asidik ve bazik ortamlarda mümkün olabilir (Gürten 2014).

Pourbaix, diyagramlarında yatay ekseninde pH ve dikey ekseninde redoks potansiyelleri gösterilmektedir. Çözelti ve metal yüzeyinde bulunan çok küçük miktardaki kirlilikler alaşım elementler bu diyagramların oluşmasına etki etmemektedir. Genel olarak bu diyagramlar termodinamik parametrelere dayanmaktadır ancak reaksiyon kinetiği hakkında herhangi bir bilgi vermemektedir. Yukarıda bakır için verilen potansiyel-pH diyagramı verilmektedir. Bu diyagramda görüldüğü üzere asidik ortamlarda bakır çözünüp çözelti ortamına karışmaktadır. Bazik çözeltilerde ise bakır yüzeyinde pasif tabaka oluşmaktadır. pH= 4’ te Cu elektrot 0,1 V’ ta Cu^+ iyonuna ve pH= 2’de 0,3 V civarında ta Cu^{2+} iyonu şeklinde çözünmektedir. pH = 9’da 0,15 V’ta ise elektrot yüzeyi oksitlerle örtülüp pasif tabaka oluşmasına neden olmaktadır. Potansiyelin artmasıyla Cu_2O , CuO gibi bileşikler meydana gelmektedir. Bazik bölgede oluşan $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ’ler

çözelti ortamında daha kararsız olup, CuO'e dönüşme durumları daha fazladır. (Pourbaix 1974). alkali ve nötral çevrelerde özellikle potansiyelin 0,1 V daha düşük olduğu durumlarda -0,6 V'a kadar bakır korozyona karşı bağışıktır (Gürten 2014).

Ancak, çözünmüş oksijen bakır metalin yeşil kahverengi arasında oksit tabakası ve koroziif ortama daha fazla maruz kaldığında bakır yüzeyindeki oksit filmin rengi daha koyu duruma dönüşür. Çözelti ortamında karbonik asitin varlığı, bakır yüzeyinde meydana gelebilecek oksitin pasif filmi engeller. Amonyum iyonu, siyanür iyonu bulunduran çözeltiler Cu(I) iyonları ile oldukça kararlı bileşikler oluştururlar.

1.3. Korozyon İnhibisyon Verimi ve Korozyon Hızı Ölçme Yöntemleri

Günümüzde değişik teknikler kullanılarak korozyon olayı izlenebilir. Metalin koroziif ortamlarda çözünme hızına dayalı olarak çeşitli teknikler geliştirilmiştir. Kütle kaybı, EIS, potansiyodiydinamik polarizasyon, LPR, taramalı elektrokimyasal mikroskop (SECM) ve taramalı titreşimli elektrot (SVET) teknikleri de geliştirilmiştir. Günümüzde teknolojinin gelişmesiyle birlikte metal yüzeyi incelenerek de korozyon olayın boyutu, inhibisyon mekanizması, maddeler arasındaki etkileşim hakkında bilgi edinilebilir. Bu amaçla, SEM, XPS, Auger elektron spektroskopisi (AES), Raman Spektroskopisi, FT-IR gibi metotlar çok kullanılır.

1.3.1. Kütle Kaybı Ölçümü

Korozyon hızı belirleme de en genel ve kolay tekniklerden bir tanesi de kütle kaybı ölçümü tekniğidir. Bu teknik dışında yukarıda bahsedilen diğer teknikler elektrokimyasal teknikler arasında yer almaktadır. Korozyon olayı sonucunda metalin elektrik ve mekanik özellikleri yanı sıra flux ve mekanik özellikleri de değişmektedir. Bu yöntemde kütlesi ölçülen korozyon miktarı zamanla öğrenilecek materyal her hangi bir koroziif ortama daldırıldıktan sonra çıkarılıp materyalin üzerindeki tüm koroziif ürünler temizlenir. Metalin son durumda tekrar kütlesi tartılır. Faraday yasası yardımıyla aşağıdaki eşitlik kullanılarak korozyon akımı bulunabilir.

$$KH = \frac{K(m_1 - m_2)}{A(t_1 - t_2)q} \quad (1.32)$$

Burada m_1 , m_2 başlangıç ve son kütleler (g), F faraday sabiti ($C.mol^{-1}$), K sabit, t_1 ve t_2 başlangıç ve bitiş korozyon süreleri, KH ise korozyon hızını belirtmektedir. (Muradoğlu, 2008). Diğer teknikler ile korozyon akım yoğunluğundan yararlanılarak korozyon kinetiği hakkında bilgi vermektedir. Kütle kaybı tekniğine göre daha az sürede ve metal yüzeyi tahrip edilmeden sonuca ulaşılmaktadır.

1.3.2. Akım ve Potansiyel Değişimine Bağlı Korozyon Hız Ölçme Teknikleri

Korozyona uğrayan bir metalin anot ve katot bölgeleri arasında akım meydana gelmektedir. Oluşan bu akımın çeşitli yöntemler kullanılarak ölçülmesi sonucunda metal yüzeyinde meydana gelen korozyonun hızı belirlenebilir. Elektrokimyasal tekniklerin kullanıldığı bu yöntemlerde korozyon olayından sorumlu akım ya da potansiyelden herhangi biri kontrolü uygulanarak diğerindeki değişim izlenebilir. Akımın değerinin farklı hızlarla sürekli değiştirilip uygulanması ve buna karşılık elde edilen potansiyelin sürekli incelenmesi mümkündür. Bu durum potansiyostatik yöntem olarak adlandırılır. Yukarıda bahsedilen durumun tersi de uygulanabilir. Bu durumda potansiyelin kontrolünde akım değişiminin incelenmesi durumuna "Kronoamperometrik Yöntem" denir. Bu teknikte sabit potansiyel altında ve buna karşı gelen kararlı akım değerleri incelenmektedir. Bunların yanı sıra diğer bir teknikte potansiyel değişik hızlarda değiştirilerek bunu karşılık elde edilen akım değerinin incelenmesi tekniğinde "Potansiyodinamik Yöntem" denir. Akım-potansiyel değişimi gözlemlenmesi sonucu çalışılacak potansiyel aralığı, korozyon hızının belirlendiği teknik baz alınarak seçilir. Özellikle bu amaca yönelik başlıca iki elektrokimyasal teknik kullanılmaktadır Bunlar Tafel eğrilerinin korozyon potansiyeline ekstrapolasyonu yöntemi, diğeri lineer polarizasyon direnci yöntemidir (Erbil 1985).

1.3.2.1. Tafel Eğrilerinin Korozyon Potansiyeline Ekstrapolasyonu Yöntemi

Yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrilerinde, korozyon potansiyelinden itibaren 40-50 mV aşırı anodik ve/veya da katodik tarafta elde edilen eğriler Tafel bölgeleri olarak bilinir ve bu bölgelerin doğrusal yerleri geriye doğru ekstrapole edildiğinde korozyon potansiyelinde birleşirler. Kuramsal olarak bu durumda, korozyon potansiyelinde

kesiştikleri yerde elde edilen akım, korozyon akımı olarak tanımlanır. Tafel bölgelerin ekstrapole edilmesi gereken doğrusal yeri çok önemlidir ve tespit edilen bu yerlerin güvenli olması için, korozyon potansiyelinden itibaren en az 30- 50 mV aşırı potansiyelde başlanması ve akımın en az 10 kat artışı bölgeye kadar doğrusal çizginin olması gerekir

Bu teknik özellikle aktivasyon denetimli reaksiyonlar için geçerlidir. Bunun yanı sıra difüzyon denetimli reaksiyonlarda, korozyon akımı katodik sınır akımı büyüklüğünde olmaktadır. Özellikle metalin pasif olduğu durumlarda ise korozyon akımı pasiflik akımına denk gelmektedir. Bahsedilen son iki kısımda, korozyon hızının belirlenmesi için, sırasıyla katodik sınır akımı veya pasiflik akımının belirlenmesi yeterlidir (Erbil 2012).

Tafel bölgelerinde akımın ölçülmesi için çeşitli denklemler kullanılmaktadır. Bu denklemler bir elektrot yüzeyinde gerçekleşen indirgenme ve yükseltgenme reaksiyonu gerçekleştiği sırada oluşan akımın ölçülmesinde dayanmaktadır. Butler-Volmer eşitliği bir elektronun ara yüzeyde taşınması sırasında oluşan akımın ölçülmesi ile ifade edilen eşitliktir.



Yukarıda verilen reaksiyon denklemi için M_A ve M_B sırasıyla A ve B türlerin konsantrasyonunu belirtmektedir. Bir A türün yüzeydeki derişime bağlı olarak ileri yöndeki reaksiyon hızı V_i olsun. Yüzeye belirli bir uzaklıktaki (x) ve bir t anındaki A'nın derişimi $M_0(x,t)$ olarak ifade edilirse t anındaki yüzey derişimi $M_0(0,t)$ olarak ifade edilebilir. Bu durumda, $M_0(0,t)$ 'nin ileri yönde reaksiyon hızına ait hız sabiti k_i olursa, ileri reaksiyon hızı aşağıdaki denklem şeklinde verilir;

$$V_i = k_i M_A(0,t) = \frac{i_k}{nFA} \quad (1.34)$$

Şeklinde gösterilir. n; bu reaksiyonda elektron aktarım sayısı, F; Faraday sabiti ve A, elektrot yüzey alanı olmak üzere; ileri reaksiyon için i_k ile gösterilen katodik akımdan bahsedilir. Yukarıdaki gibi k_g ; geri yönde hız sabiti olmak üzere, geri yönde bir reaksiyon hızı;

$$V_g = k_g M_B(0, t) = \frac{i_a}{nFA} \quad (1.35)$$

Şeklinde yazılabilir. Akım geri yönlü reaksiyon için anodik akım anlamına gelen i_a ile ifade edilir. Net bir reaksiyon hızı (i/nFA); ileri yönde gerçekleşen reaksiyon hızı ile ve geri yönde gerçekleşen reaksiyon hızı iki hızın farkına eşit olduğuna göre, bu durumda net akım aşağıdaki gibi gösterilir;

$$i = i_k - i_a = nFA[k_i M_A(0, t) - k_g M_B(0, t)] \quad (1.36)$$

Özellikle heterojen olan bir redoks reaksiyonunda, ara yüzey potansiyel farkı maddenin kinetik davranışını belirlemektedir. Metal çözelti ara yüzeyinde gerçekleşen reaksiyonlarında ara yüzey farkı kontrol altına alınabildiğinden k_i ve k_g 'nin bu potansiyele olan bağlılığın ifade edilmesi açısından, bu durumda ileri ve geri yönlü reaksiyon hız sabitleri aşağıdaki gibi gösterilir,

$$k_i = k^0 e^{-anf(E-E^0)} \quad (1.37)$$

$$k_g = k^0 e^{(1-a)nf(E-E^0)} \quad (1.38)$$

Burada, $f=F/RT$ aktarım katsayısı ve k^0 standart hız sabitidir. Sonuç olarak bütün ifadelerin bir araya getirilmesiyle eşitlik 1.39 elde edilir.

$$i = nFAk^0 [M_A(0, t)e^{-anf(E-E^0)} - M_B(0, t)e^{(1-a)nf(E-E^0)}] \quad (1.39)$$

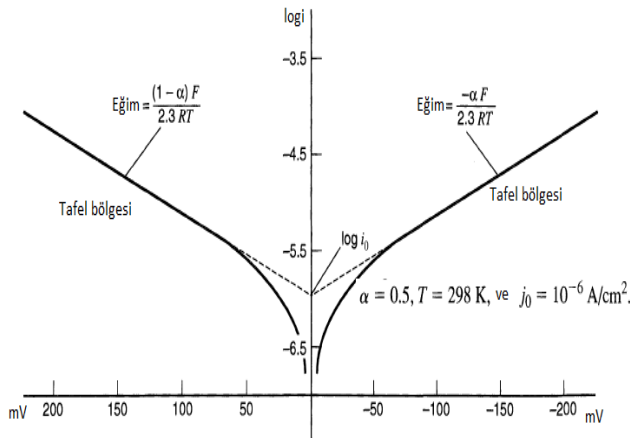
Elde edilen bu eşitliğe Butler-Volmer eşitliği denir. Bu eşitlikte yüksek anodik polarizasyon durumunda(yaklaşık 50mV aşırı gerilimden sonra) eşitliğin ikinci kısmı birinci kısmı tarafından domine edilecektir. Bu katodik polarizasyon durumunda da aynı şekilde eşitliğin birinci kısmı ikinci kısım tarafından domine edilir (Üstündağ 2008) .

$$i_{net} = i_0 \exp \left[\frac{-anFn_a}{RT} \right] \quad (1.40)$$

denklemleri elde edilir. 1.40 denklemi tekrar düzenlenirse elde edilen eşitlik Tafel denklemi olarak bilinir (1.41). Bu denklemde kayma ve eğim değerleri sırasıyla $a = \frac{2,3RT}{\alpha F} \log i_0$ ve $b = \frac{-2,3RT}{\alpha F}$ şeklindedir. Tafel denkleminde eksi kayma ve artı eğimli denklem anodik tafel denklemi artı kayma ve eksi eğimli olan denklem ise katodik tafel denklemi olarak adlandırılmıştır. (Erbil 1985, 1987, 2012).

$$\eta = \pm a \pm b \log i \quad (1.41)$$

Bu denklem çizgisel formda gösterildiğinde katodik akım için gösterilen eksi işareti yön olarak mutlak değer şeklinde hesaba katılmalıdır. Bu denklem kullanılarak elde edilen çizgisel eğri yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri olarak tanımlanır. Her bir anodik ve katodik dalda tafel gölgelerinde elde edilen eğim tafel sabitlerini göstermektedir.



Şekil 1.4. Anodik ve katodik tafel eğrilerin gösterildiği yarı logaritmik akım potansiyel eğrileri

1.3.2.2. Lineer Polarizasyon Direnci Yöntemi

Metal yüzeyinde gerçekleşen korozyon hızı Tafel eğrilerinin korozyon potansiyelinden ekstrapolasyonu yöntemi kullanılarak laboratuvar koşullarında kolayca belirlenebileceği halde bu uygulamanın kullanılmasında metal yüzeyi zarar görmektedir. Özellikle bu sistemin büyük tesislerde kullanılması açısından son derece sakıncalıdır. Çünkü akım potansiyel eğrilerin çizimi sırasında büyük akım geçecektir. Oysa Stern ve Geary'e göre akım-potansiyel eğrilerinin korozyon potansiyeli civarında çizgiseldir. korozyon

potansiyelinden itibaren $\pm 10\text{mV}$ 'luk aralığın eğimi ile korozyon akımı arasında aşağıdaki bağıntı vardır:

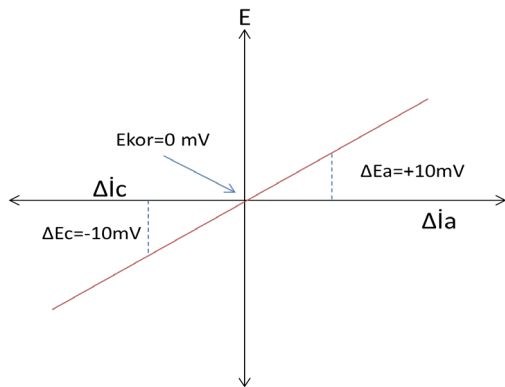
$$\frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{1}{i_{kor}} \left[\frac{(b_a \cdot b_c)}{2,303(b_a + b_c)} \right] \quad (1.42)$$

$$B = \left[\frac{(b_a \cdot b_c)}{2,303(b_a + b_c)} \right] \quad (1.43)$$

$$R_p = \frac{1}{i_{kor}} B \quad (1.44)$$

$$i_{kor} = B \cdot R_p^{-1} \quad (1.45)$$

Yukarıdaki bağlantılarda türetilen, R_p , polarizasyon direnci, B ise anodik (b_a) ve katodik (b_c) Tafel sabitleridir. $\Delta E/\Delta i$, bu doğrunun eğimidir ve "polarizasyon direnci (R_p)" şeklinde isimlendirilir. Burada, Δi veya ΔE farkı, sırasıyla korozyon potansiyelinden sonra uygulanan akım ve potansiyel değişimleridir. Korozyon potansiyeli civarında polarizasyon direncini tespit etmek için çizilen eğri örnek olarak Şekil 1.5.'de gösterilmiştir. Bu yöntemle çok kolay ve hızlı bir şekilde korozyon hızı belirlenir. Çalışma elektrotu ile karşılaştırma elektrotu arasında ilk ölçülen potansiyel korozyon potansiyeli olarak tanımlanır. Değişken bir direnç yardımıyla doğru bir akım kaynağında çalışma elektrotu ile karşıt elektrot arasında belirli akımlar uygulanır, her işlemten sonra elde edilen potansiyelin korozyon potansiyeline göre sapan miktarı kaydedilir.



Şekil 1.5. Polarizasyon direncini belirlemek için çizilen bir akım-potansiyel eğrisi (Gürten 2014)

Yukarıda bahsedilen işlem hem anodik hem de katodik yönde uygulanır. Bu yöntemle hesaplanan polarizasyon direnci çizilen eğrinin eğiminden hesaplanmaktadır. (Erbil 1985, 2012).

1.3.2.3. Elektrokimyasal İmpedans Tekniği

Sanayide korozyon hızı belirlenecek metalin yüzey özelliklerinin uygulanacak tekniğe bağlı olarak değişmemesi istenmektedir. Bu amaçla uygulanan tekniklerden elde edilen sonuçlar çok fazla vakit alacağından dolayı sanayide pratik uygulamalarda kullanılmak üzere elektrokimyasal tekniklerin kullanılması kaçınılmazdır. Bu amaçla geliştirilen ve en hızlı sonucun alındığı teknikler arasında olan polarizasyon direnci yöntemi yüzey özelliklerin doğal yapısını kısmen değiştirmektedir. Metal yüzeyine adsorbe olmuş molekül ve iyonların meydana getirdiği elektriksel alan dahi metal yüzeyin elektriksel davranışlarını değiştirdiği için daha güvenli ve hızlı sonuç verecek yöntemin arayışı sürmüştür ve sürmektedir. Metal yüzeyin polarize edildiği durumlarda bile net bir faradaik yük aktarımının olmadığı kabul edilen “AC impedansı Tekniği” son birkaç on yıldır uygulama alanı bulan bir tekniktir (Erbil 2012).

Özellikle direncin çok yüksek olduğu ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere kıyasla önemli bir avantaj sağlamaktadır. Yöntemin temelinde, metal/çözelti ara yüzeyinde meydana gelen çift tabakanın AC impedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Çalışılan metal yüzeyine farklı frekans aralığında küçük genlikli, düşük frekanslı alternatif akım belirlenen sürelerde elektrot yüzeyine uygulanmaktadır. Bu yöntemle elde edilen polarizasyon direnci (R_p) metal çözelti ara yüzeyinde karşılaşılan toplam dirence eşittir. Bu dirençler sırasıyla; yük transfer direncine (R_t = faradik direnç) bunun yanı sıra çift tabakanın kapasitif direnci (R_c), difüz tabaka boyunca oluşan indüktif direnç (R_d) ve dışa doğru birikintilerin oluşturduğu direnç (R_a) vb. dirençleri içermektedir (Erbil 1987, 2002; Gürten 2014).

Elektrokimyasal impedans uygulaması son derece kolay olduğundan, bu uygulamanın kullanımı son yıllarda giderek artmaktadır (Erbil, 1987; Tüken vd., 2000). AC impedans tekniği laboratuvar ortamında yaygın halde, korozyon hızının belirlenmesi ve yapılan kaplamaların özelliklerinin incelenmesinde kullanılmaktadır. (Bayol 2005; Gürten 2002).

1.4. Korozyon Önleme Teknikleri

Metal malzemeler doğaları gereği içinde bulundukları çevre ile etkileşime girerek korozyona uğrama eğilimi gösterilirler. Metallerin korozyonun önlenmesi için tarihsel süreç içerisinde değişik teknikler uygulanmıştır. Bunun için geliştirilen tekniklerin çoğu korozyon olayını tamamen ortadan kaldıramamıştır. Ancak korozyon olayı arzu edilebilecek ölçüde yavaşlatılmıştır. korozyon olayını önlemek için özellikle malzemeyi çok iyi tanımak gerekir. Metal malzemelerin hangi alanlarda ve ortamlarda kullanılıp kullanılmayacağı çok iyi bilinmelidir. Bu aşamada özellikle metalin seçimi uygulanacak alandaki korozyonun önlenmesi açısından en önemli etmenlerden bir tanesidir. malzeme seçiminden sonra ortam ile ilgili önlemlerin alınması gerekir. Ortamda metali tahrip edecek nem, su gibi doğal korozyon yapıcı maddeler ortamdan uzaklaştırılmalı ya da bu maddelerin malzemeye ulaşmasını engellemek için metal boya, polimer, tek tabakalı organik filmler veya başka metaller ile kaplanması gerekir. Eğer metalin konulduğu ortam çok aşırı koroziv madde içeriyorsa ortam ile ilgili başka önlemler alınması gerekiyor. Bu aşamada metal ile koroziv ortam arasındaki ilişkiye kesmek için ortama inhibitör gibi korozyon önleyici maddeler eklenmesi gerekiyor. inhibitör uygulaması ve yukarıda sayılan uygulamalar dışında önlem alınabilecek diğer teknik ise korozyona uğrayan metalin yüzey potansiyeli korozyon potansiyeline göre değiştirilmesi gerekir. Daha anodik bölgelere kaydırılacak olan potansiyel metal yüzeyinde koruyucu oksit tabaka meydana getirerek metalin çalışılan ortamda korozyondan korunması sağlanabilir. bu teknik genelde anodik koruma olarak adlandırılır. Potansiyel değiştirme ile ilgili diğer uygulama ise metalin potansiyeli katodik potansiyellere polarize edilerek metalin korozyona uğraması yavaşlatılabilir. Bu teknik genel olarak katodik koruma şeklinde adlandırılır (Erbil 2012; Gürten 2014).

Metallerin korozyondan korunmasının ilk adımı metallerin bulunduğu ortam ile etkileşiminin çok iyi bilinmesi gerekmektedir. herhangi bir metalin bir ortamda gösterdiği davranış başka bir metalin aynı ortamda gösterdiği davranış ile benzer özellikler göstermemektedir. Bunun yanı sıra her metalin tek başına gösterdiği korozyon davranışı ile o metalin alaşımların gösterdikleri korozyon davranışları çok farklı olmaktadır. Metal malzemenin yapısında bulunan bileşenlerin metale kazandıracığı özellikler, bu özellikleri nasıl farklılaştırdığı ve bileşenlerin miktarı ile ilişkisi son derece

önemlidir. Örnek olarak kullanım alanı çok sık olan paslanmaz çelikler içinde Cr, Ni, Mo gibi metal katkıları ve bu katkıların oranları çeliğin çevre ile olan davranışlarını belirleyici temel etkenlerden bir tanesidir. Ayrıca çeliğin yapısında bulunan Ti, Nb ve Ta'un içinde metalin örgü arası korozyonuna karşı direncin artmasını sağlamaktadır. Bunun yanı sıra çelik malzemeler içerisinde koruyucu oksit oluşturabilen Al, Cr, Si gibi elementlerin bulunması da korozyon önlemede son derece önemlidir. Bu bileşenlerin hepsinin aynı bir malzeme içinde bulunması gerektiği düşünülmemelidir. Metalin kullanılacağı çevre ve çevresel koşullara bağlı olarak malzemede ne tür bileşenlerin olması korozyona karşı direnç meydana getiriyorsa kullanılan bileşenlerin üzerinde durulması son derece önemlidir. Özellikle metal ve alaşımların yüzeyinde koruyucu oksit tabakası oluşarak metalin korozyonuna karşı bir koruma sağlanabiliyorsa bu oksitlerden yararlanılabilir. Daha çok Ni içine Li, Zn içine Al eklenmesi bu faydayı sağlamaktadır. NiO içindeki istenmeyen durumlar Li katkısıyla, ZnO içindeki istenmeyen durumlar da Al eklenmesiyle azaltılabilir ve oksit tabakalarının koruyucu etkisi değiştirilebilir. Koroziif çevre açısından alınacak önlemler ya koroziif ortamdaki bileşenlerin uzaklaştırılması ya da bu aşındırıcı bileşenlerin malzeme yüzeyine ulaşmasının önlenmesi şeklinde olabilir. Sulu ortamda bulunan oksijen, asit, tuz vb. koroziif bileşenlerin ortamdaki uzaklaştırılması için uygulanan işlem bileşenin türüne bağlıdır. Örnek olarak su ortamında bulunan çözünmüş oksijenin uzaklaştırılması için sulu ortamda azot ya da argon ile muamele etme, vakumla, oksijen ile reaksiyona girebilecek sodyum sülfid, hidrazin gibi oksijenin sulu ortamdaki miktarını azaltacak kimyasallar yardımıyla faydalanılabilir. Asit bulunan ortama alkali maddeler eklenerek asidin koroziif etkisi azaltılabilir. Tuzların bulunduğu ortama iyon değiştiriciler ya da ters osmoz gibi tekniklerle tuzlar ortamdaki uzaklaştırılabilir. Havada bulunan nemin ortamdaki uzaklaştırılması nem tutucu maddeler kullanılarak sağlanılabilir. bunun yanı sıra ortamın sıcaklığı belli bir miktar yükseltilmesiyle ortamda bulunan bağıl nemin düşürülmesi sayesinde nem uzaklaştırılabilir (Gürten 2014).

Anodik koruma tekniğinde korozyon hızı yavaşlatılması istenen malzemenin potansiyeli korozyon potansiyeline göre daha anodik bölgeye kaydırılarak malzemede gerçekleşebilecek korozyon hızı yavaşlatılmış olur. Böyle yöntemlerde metalin akım potansiyel özellikleri hakkında detaylı bilgiye sahip olunması gerekir. Genelde pasifleşebilme potansiyeli yüksek malzemelerde kullanılabilecek bir tekniktir. Metalin

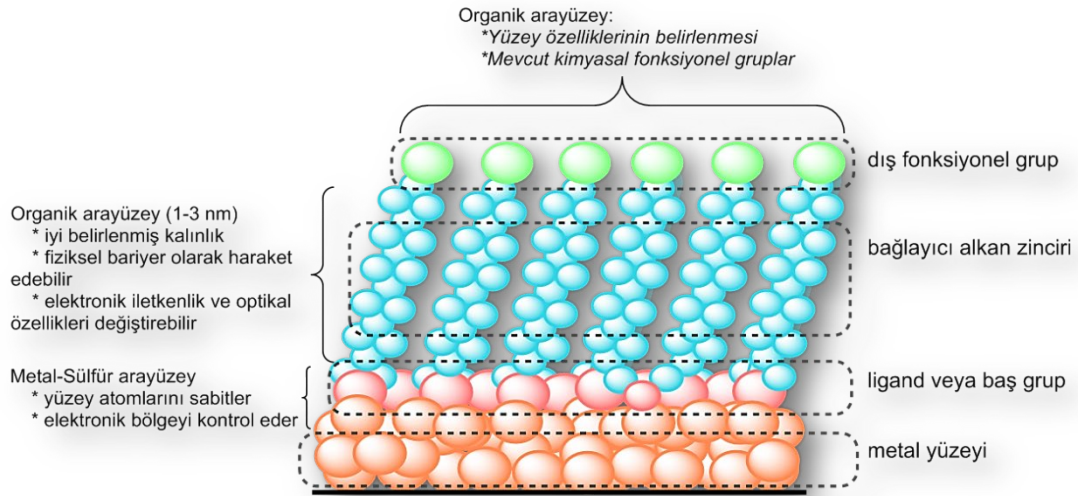
daha fazla çözünmesini engellemek için pasif bölgede potansiyel uygulanır. Uygulanan bu potansiyel sonucunda metal ilk olarak yüzeyde biraz çözünür çözünen tabaka metalin yüzeyini kapatarak yüzeyde pasif bir tabaka meydana getirir. Özellikle malzemeye sürekli anodik pasif potansiyel uygulanarak bu bölgenin koruyucu özeliği devam ettirilmiş olur. Yukarıda bahsedildiği gibi bu teknikte çalışırken metallerin pasifleşme potansiyelleri çok iyi bilinmelidir. Bu konuda yapılabilecek en basit bir hata korozyona uğranması istenmeyen malzeme daha fazla çözünebilir (Erbil 1985).

Katodik koruma tekniğinde aralarında elektriksel temas sonucunda korozyona uğrayan metalin potansiyeli galvanik seride kendinden üst sıralarda yer alan metal ile kontakt sağlanması sonucunda katodik koruma sağlanmış olur. Bu durumda korozyondan korunması icap eden metal katot özelliği kazanarak galvanik yönden sistemde pil oluşturulur. Böyle tekniklerde genelde yükseltgenme potansiyeli daha en fazla olan çinko ve magnezyum kullanılır. Bu yöntem daha çok deniz araçlarında aracın su ile temas edilen pervane ve dümen kısımlarında anot malzemeler yerleştirilerek korozyona uğranması istenmeyen bu bölümler katot yapılarak korunmuş olur. Çeşitli durumlarda karbon grafit ve platin gibi çok soy metaller anot olarak kullanılarak sisteme dışarıdan akım verilir. Bu durumda korunması istenen malzemedan çözelti ortamına katodik akım geçer. Özellikle yer altı boru hatlarında buhar kazanları ve gemilerde bu teknik sayesinde istenmeyen korozyon olayları önlenmiş olur (Erbil 1985).

1.5. Kendiliğinden Biriken Tek Tabakalı Filmler (SAM)

SAM filmleri uygun metal yüzeyleri üzerinde kendiliğinden oluşan, yoğun, kompakt, iyi düzenlenmiş, çok ince organik filmlerdir. Bu filmlerin oluşum kolaylığı, sıkıca metal yüzeyine bağlanmaları sayesinde farklı uygulama alanlarında kullanılmaktadırlar. Uygun bir yüzey üzerinde adsorbe edilen SAM filmleri, yüzeyin ıslanma, yapışma, sürtünme gibi özelliklerini değiştirirler. Bu filmler mikro elektronik cihazlarda, biyoteknoloji, nano teknoloji ve korozyon korunması gibi olağanüstü potansiyel uygulamalar sağlar (Salcı ve Solmaz 2009). Özellikle elektronik cihazların minyatürleştirilmesine yönelik artan talep sayesinde malzeme bilimi araştırmacıları SAM filmlerin iletkenlik, ıslanabilirlik, korozyon korunma yetenekleri ve bunların oluşumu yanı sıra SAM filmlerin fiziksel özellikleri de dahil olmak üzere çeşitli özellikleri üzerinde yoğun bir araştırma

yapmaktadırlar (Love et al. 2005; Salcı ve Solmaz 2018). Bilimsel anlamda, SAM bir organik çözücü veya su içerisinde adsorbsiyon özelliğine sahip molekülün içinde bulunduğu ortama bir metalin daldırılması sonucunda metal üzerinde kendiliğinden oluşan, yoğun, kompakt, iyi düzenlenmiş, çok ince organik filmlerdir. Bu düzenli molekülerin yapısı metal yüzeyine sıkıca bağlanan yüzey aktif baş grup, filmin dış yüzeyini oluşturan kuyruk grup ve yüzey özelliklerini değiştiren modifiye edilmiş bir zincir ya da omurgadan oluşmaktadır (Salcı ve Solmaz 2018). SAM filmlerin yapısı ve yüzeydeki yoğunluğu yüzey ile organik molekül arasındaki bağ yapmamış elektronlar, elektrostatik ve Van der Walls kuvvetleri birlikte oluşan bağın uzunluğu ve bunun gibi benzeri etkileşimler sayesinde gerçekleştiği bilinmektedir. SAM filmleri sayesinde metal yüzey özelliklerinin istenilen bir şekilde oluşturulması mümkündür. Özellikle SAM filmlerin nano boyutlu olması bu filmler için uygulanan yüzeye ayrı bir özellik kazandırmaktadır. Bu özellikler, SAM alanındaki çalışmalarda önemli araştırma ve uygulama faaliyetlerinin olmasına ve mikroskobik boyutlarda SAM yapısını anlamada ilerlemelerin kaydedilmesini sağlamıştır (Gürten 2014).



Şekil 1.6 SAM filmin yapısal özellikleri (Love et al. 2005)

Organosülfür bileşiklerinde (tiyoller, disülfürler, sülfürler) kullanılarak yapılan SAM filmleri sıvı veya buhar fazından kendiliğinden adsorpsiyon ile uygun yüzeyler üzerinde oluşurlar. Laboratuvar ortamlarında yapılan bu filmler genelde hücre kültürü, hücre kültürü destekleri ve ıslatma çalışmaları için uygun ve yeterlidir (Ulman, 1996). Ancak SAM filmleri belirli spektroskopi analizi için kullanılacağı zaman, ultra yüksek vakum koşulları altında hazırlandığından dolayı bu filmlerin gaz fazından oluşturulması gereklidir. Altın, gümüş, paladyum, bakır, cıva ve diğer malzemeler üzerinde SAM'ler

hazırlamak için en yaygın çalışma, temiz bir substratın üzerinde tiyollerin seyreltik (1-10 mM) ve etanolik çözeltisine daldırılıp oda sıcaklığında 12-18 saat bekletilmesiyle elde edilmiştir. Bu prosedür SAM filmlerin başlangıçta kullanılmasıyla birlikte günümüze kadar SAM filmlerin oluşturması için yaygın olarak kullanılmaktadır (Ulman, 1996). Adsorbatların ilk olarak yüzeye yoğun adsorbsiyonu çok düşük konsantrasyona sahip çözücülerden (milisaniyeden dakikalara) hızlı bir şekilde elde edilir. Bu aşamadan sonra metal yüzeyinde yavaş bir yeniden yapılanma işlemi ve SAM oluşturan moleküllerin yoğunluğunu daha üst düzeye çıkarmak için SAM oluşum işlemin dakikalar ve hatta saatler alacaktır. Bununla birlikte, metal yüzeyinde oluşturulan SAM'in yapısını ve oluşma oranını etkileyebilen bir dizi deneysel faktör vardır. Çözücü, sıcaklık, organik molekülün konsantrasyon, daldırma süresi, molekülün saflığı, çözeltideki oksijen konsantrasyonu, SAM oluşturulacak yüzeyin temizliği ve molekülün zincir uzunluğu (daha genel olarak adsorbatın yapısı). Daldırma süresi, adsorbat konsantrasyonu ve zincir uzunluğu gibi bazı parametrelerin SAM'ların yapısı ve özelliklerine olan etkileri azdır. Fakat diğerleri hakkında daha az bilgi biliniyor (solvent seçimi, sıcaklık). Bu faktörlerin bazılarına ilişkin spesifik deneyler veya ampirik kanıtlarla belirlenen mevcut bilgiler sayesinde bazı veriler elde edilmiştir (Ulman 1996; Gürten 2014)

Etanol, SAM filmi hazırlamak için en yaygın kullanılan çözücüdür. Alkanetiollerin etanolik çözeltilerden oluşturulan filmlerin sınırlayıcı kütle kapsama alanı ve ıslanabilirliği etanol (tetrahidrofuran, dimetilformamit, asetonitril, siklooktan, toluen) dışındaki çözücülerini içeren diğer çözücülerden önemli ölçüde farklılaşmamaktadır. Herhangi bir çözücünün SAM filmi oluşum prosesin kinetiği ve mekanizmasını üzerindeki etkileri oldukça karmaşıktır. Bu konudaki çalışmalar, çözücünün film oluşum sürecini nasıl etkileyebileceğine dair bazı kalitatif bulgular elde edilmiştir. Bir çözücünün varlığı organik molekülün yüzey adsorpsiyonunu düzenleyen dinamik dengeyi etkilemektedir: Çözücü yüzey ve çözücü organik molekül etkileşimleri, SAM filminin termodinamiğini ve kinetiğini karmaşıktır. Çözücü yüzey etkileşimleri, tiyollerin çözeltiden adsorpsiyon oranını engelleyebilir (Zamborini ve Crooks, 1998). Çünkü çözücü molekülleri adsorplanan moleküllerden daha az yaygın olan tiyollerin adsorpsiyonundan önce yüzeyden uzaklaştırılmalıdır. Çalışmalar, alkanethiolatların SAM'lerinin oluşum hızının, bazı polar olmayan çözücülerdeki (heptan, heksanlar) etanolden daha hızlı olduğunu göstermektedir. Çözücü olarak dodekan ve heksadekan

gibi uzun hidrokarbonların kullanılması, etanolik çözeltilerden SAM filmlerin oluşturulması oluşum oranlarını azaltır. Hidrokarbon çözücüler, bazı durumlarda oluşum kinetiğini geliştirebilir, ancak bu çözeltilerdeki güçlü çözücü-adsorbat etkileşimleri, alkanetiollerden oluşturulan SAM filmlerin yüzey üzerinde düzenlenmesini engeller. Polar olmayan organik çözücülerdeki tiyol moleküllerin, etanol içinde oluşturulan SAM filmlerinden daha az organize olmaktadır. SAM filmlerin oluşumun etkileyen diğer faktör sıcaklıktır. Özellikle 25° C'nin üzerindeki sıcaklıklarda film oluşturmak SAM kinetiğini geliştirebilir ve SAM yapılarındaki kusurları önemli oranda azaltabilir. Yüksek sıcaklıklarda metal yüzeyi üzerinde film haline getirilen moleküller için desorpsiyon hızını artırır ve filmin yeniden düzenlenmesi ve adsorplanan moleküllerin yeniden düzenlemeleri gibi işlemlerin oda sıcaklığından daha kolay şekilde aktivasyon bariyerini geçmesini olanak sağlamaktadır (Ulman 1996). SAM filmlerin oluşturulmasında konsantrasyon ve film oluşum süresi arasında ters ilişki bulunmaktadır. Özellikle çözelti ortamında bulunan düşük tiyol konsantrasyonları uzun daldırma süreleri gerektirmektedir (Ulman 1996).

SAM filmleri yapısal olarak önemli avantajlar sağlamaktadırlar. Bu avantajlar genelde SAM filmi oluşum prosesinden kaynaklanmaktadır. İlk olarak basit kimyasal adsorbsiyon işlemi ile metal yüzeyinde sıkı ve yoğun bir filmin oluşması, film kalınlığı yukarıda bahsedilen film oluşturma parametrelerin değiştirilmesi ile çok ince filmlerin elde edilmesi, bunun sonucunda metal yüzeyinde oluşturulan film metal yüzeyin spesifik özelliklerin değiştirmesi vb özelliklerden dolayı (Ulman 1996). SAM filmleri metal yüzeyi farklı korozyon ortamlarında korozyondan korumada oldukça büyük olanaklar sağladığı literatürde rapor edilmiştir (Li et al. 2004).

1.6. Hidrojen ve Hidrojen Enerjisi

Günümüzde çok yaygın olarak kullanılan fosil yakıtlar ve kullanılan diğer enerji yakıtlarına oranla hidrojenin birim kütledeki ısı değeri çok olan alternatif bir yakıt olarak düşünülmektedir. Isıl değeri ise 10,2 MJ/m³ ve -252,77°C gibi çok düşük bir sıcaklıkta sıvı olarak bulunan hidrojenin ısı değeri petrolün %28'i kadardır. Sıvı hidrojene göre metal hidrürlerin kütle oranına bağlı olarak enerji içeriği 2-0 MJ/kg gibi bir oranda bulunmaktadır. Sıvı hidrojene göre ısı değeri çok az olmasına rağmen metal hidrürlerin

hacimsel enerji içeriği 12,6-14,3 MJ/m³ aralığında bulunmaktadır (Derya 2016). Özellikle sanayi devrimin başlangıcına sebep olan fosil yakıtların dünya üzerinde çok kısıtlı bir miktara sahip olmasından dolayı günümüzde bilim insanları fosil yakıtlara alternatif olarak çeşitli enerji arayışları içerisinde olmaktadır. Bu bilimsel çalışmalar sonucunda hidrojen ve hidrojen enerjisi alternatif enerji kaynakları arasında önemli bir yere sahiptir. Hidrojen genel olarak en basit teknikle suyun hidrolizinden elde edilme oranı çok yüksektir. Bu teknikte hidrojen kaynağı olarak suyun kullanılması, su hidroliz tekniğinin çok ucuz olması ve yanma ürünü olarak zehirli gazların elde edilmemesinden dolayı hidrojene büyük önem verilmektedir. Araştırmacılar suyun hidrolizi sonucunda elde edilen hidrojen gazının daha az enerji harcanarak elde edilmesi için çeşitli teknikler geliştirme uğraşı içerisindeyler (Derya 2016).. Bu teknikler arasında metal çözelti arayışında hidrojen iyonunu çok düşük potansiyelde indirgeyebilecek çeşitli elektrotların geliştirilmesi üzerinde çok sık çalışılmaktadır. Pt metali bu reaksiyonu en iyi katalizleyen metal olmasına karşın fiyatının yüksek olması ve dünya rezervlerinin düşük olması pratikte kullanımını sınırlamaktadır. Alternatif olarak geçiş metalleri bu amaçla çalışılmaktadır. Bunların içerisinde en iyi verim Ni ile elde edilmiştir. Ancak, bu metalde elde edilen verim Pt ile kıyaslanmayacak kadar düşüktür. Bu nedenle, Ni'in verimini arttırmak için çalışmalar yapılmaktadır (Derya 2016). Bu amaçla Ni'in diğer metallerle alaşımları hazırlanmakta veya nanoboyutlarda Ni malzemeler hazırlanmaktadır (Handan 2017). SAM filmlerin bu amaçla kullanılması ise henüz rapor edilmemiştir. Ayrıca, bu filmler üzerine çok az miktarda Ni çöktürülmesi ile geniş yüzey alanına sahip elektrotlar elde edilebilecektir. SAM filmlerin zamanla kararlılığı bu amaçla altlık olarak kullanılmaları açısından önemli avantajlar sağlayacaktır.

1.7. Yakıt Pilleri

Kimyasal enerjiyi çeşitli sistemler aracılığıyla elektrik enerjisine çeviren sistemlere yakıt pilli denir. Bu sistemler ayrıca batarya olarak isimlendirilir. Daha çok hidrojenin yakıt olarak kullanıldığı bu sistemlerde son zamanlarda metanol, etanol, doğal gaz ve benzinin de kullanılabildiği yakıt pilleri geliştirilmiştir. Bu tür yakıt pili sistemlerinde oksijen ile hidrojenin yakılması sonucunda su elde edildiği için bu reaksiyonlarda yan ürün olarak herhangi bir kirletici çıkışı olmamaktadır (Derya 2016). Yakıt pillerin son zamanlarda çok önem kazanmasının sebebi, çevresel kirlilik ve küresel ısınma gibi olumsuz etkilerin

olmamasından kaynaklanmaktadır. Elektrokimyasal bir sistem olan yakıt pilleri anot, katot ve elektrolit bir ortamdan oluşmaktadırlar. Hidrojen ve küçük organik molekülerin yakıt olarak kullanıldığı bu pillerde enerji, yakıtın oksidasyonu sonucu elde edilir. Yanma sonucunda elde edilen karbondioksit bir dışarıya verilirken elde edilen elektron dış devre aracılığıyla katot bölgesine taşınması sonucu elektrik enerjisi elde edilir. Anot bölgesinde oluşan hidrojen iyonları geçirgen membran aracılığıyla katot bölgesine taşınır burada dış devre aracılığıyla gelen elektronlar ile birleşerek su elde edilir. Bilim insanları yakıt pilli sistemlerinde anot, katot ve geçirgen membranlar üzerinde çalışarak enerji verimi yüksek ve ucuz yakıt pilleri geliştirme çabasındadırlar (Derya 2016).

Yakıtın ucuz olması taşınmasının ve üretiminin kolay olması gibi nedenlerden dolayı doğrudan metanollü yakıt pilleri son derece ilgi çekmektedir. Bu yakıt pillerinde anodun zehirlenmesi, zamanla kararlı olmaması ve düşük verim en önemli sorunlardır. Pt metanolü en iyi yükseltgeyen metal olmasına karşın ara ürün olarak oluşan CO tarafından geri dönüşümsüz olarak zehirlenmesi ve pahalı olması kullanımını sınırlamaktadır. Alternatif olarak Ni ve Cu gibi geçiş metalleri üzerine çalışmalar yoğunlaşmıştır. Elektrokataliz bir yüzey işlemi olduğundan Ni gibi geçiş metallerinin yüzey alanının arttırılması bu reaksiyonun verimini de arttıracaktır. SAM filmi gibi organik filmlerin bu amaçla kullanımları ise henüz rapor edilmemiştir. Ni metalinin çok az miktarda bu filmlerin üzerine çöktürülmesi geniş yüzey alanı oluşturacağından olumlu sonuçlar vermesi beklenmektedir.

1.8. Çalışmanın Amacı

Metal yüzeylerin organik filmler ve polimerler tarafında modifiye edilmesi ile metallerin korozi ortamdan korunması ve korozyon hızının azaltılması açısından son derece önemlidir. Metal yüzeyinde oluşan bu filmlerin kalınlıkları genellikle 10-100 μm arasında değişen aralıklarda olmaktadır. Bunun yanı sıra çeşitli parametreler sayesinde metal yüzeyinde ince ve ultra ince filmler elde edilmektedir. Kalınlığı 10 μm 'den düşük olan bu SAM filmler mikro mekanik veya mikro elektronik uygulamalar için son yıllarda kullanılmaları dikkat çekmektedir (Ulman 1996).

Metallerin korozyon süreçleri genel olarak iki önemli reaksiyon üzerinde yürümektedir. Metallerin anodik olarak çözünme reaksiyonları ve katodik olarak oksijenin indirgenme reaksiyonları şeklinde gösterilebilir (Erbil 2012). İnhibitör uygulamalarında korozyon inhibitörleri bu reaksiyonların her ikisini ya da herhangi birisini inhibe edecek şekilde etki göstermektedirler. Korozyon önleme amaçla yapılan çoğu kaplama uygulamaları su ve oksijen için yüksek geçirgenliğe sahiptirler. Bu durum özellikle korozyon açısından koruma sağlamamaktadır. Metal yüzeyinde yapılan kaplamada deliklerin ve çukurların bulunması, yüzey oksijenin indirgenmesi sonucu serbest kalan agresif iyonların saldırısına uğrar ve böylelikle kaplama ile metal arasındaki koruyucu bağın kopmasına sebep olmaktadır. Bu durum malzeme yüzeyinde korozyon olayının ilerlemesine sebep olmaktadır (Erbil 2012). Metal yüzeyinde oluşturulan SAM filmleri son derece sıkı dayanıklı, çok ince bir kaplama yukarıda bahsedilen sorunların meydana gelmesini önlemektedir. Bu çalışmada rodanın molekülü kullanılarak bakır yüzeyinde kendi kendine biriken rodanın filmleri oluşturulacaktır. SAM filmleri metanol içerisinde değişik derişimlerde ve film oluşum sürelerinde hazırlanacak ve en uygun film oluşum koşulları belirlenecektir. Filmler, SEM, EDX, XPS, AFM, temas açısı ölçümleri, FT-IR ve termal analiz yöntemleri ile karakterize edilecektir. Bakırın korozyonuna inhibisyon etkileri ise %3,5 NaCl çözeltisinde 25°C’de çok sayıda elektrokimyasal ve yüzey analiz teknikleri ile belirlenecektir. Bakır yüzeyinde optimum koşullarda elde edilen SAM filmin yüzeyine çok az miktarda nikel çöktürülerek su elektroliz olayında katot olarak test edilecektir. Bunun yanı sıra yüzeyine nikel çöktürülen Rh-SAM-Ni filmin metanol yakıt pillerinde kullanılmak üzere anot olarak test edilecektir.

2. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

Yang et al. (2017), çalışmalarında okta-dekantiyoölün ve benzotriazolün bakırın korozyon inhibisyonu etkinliğin arttırmak için bakır yüzeyinde tek tabakalı filmleri oluşturmuşlardır. Bakır yüzeyinde korozyona karşı oldukça etkin olan bu filmler taramalı elektron mikroskobu, raman spektroskopisi, X-ray fotoelektron spektroskopisi kullanılarak karakterize edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre seçilen moleküler bakır yüzeyinde oldukça kompakt filmler oluşturulmuştur. Bu filmlerin korozyon inhibisyon etkinlikleri elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodiyamik polarizasyon teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümlere göre en iyi korozyon inhibisyonunun her iki molekülün bir arada kullanılarak elde edilen tek tabakalı filmde elde edildiği belirlenmiştir.

Chen et al. (2017), çalışmalarında 2,4,6-Trimerkapto-1,3,5-triazine (TMTA) molekülünün basit teknikler kullanılarak bakır yüzeyinde tek tabakalı filmi oluşturulmuştur. Elde edilen filmin karakterizasyonu FT-IR ve temas açısı ölçümleri kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen verilere göre sulu ortamda oldukça yüksek çözünürlüğe sahip bu molekülün bakır yüzeyinde oluşturduğu film yüzeye hidrofilik özellik kazandırmıştır. TMTA filminin korozyon inhibisyon etkinliği 0,5 M NaCl ortamında test edilmiştir. Elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve potansiyodiyamik polarizasyon eğrileri kullanılarak korozyon inhibisyon etkinliği test edilmiştir. Elektrokimyasal verilere göre TMTA katodik etkinliği yüksek karışık tip korozyon inhibitörü şeklinde davranmıştır. Filmin kalitesi film oluşum zamanının artırılmasıyla artmış ancak klorür iyonların konsantrasyonların artmasıyla inhibisyon etkinliği azalmıştır. Ayrıca deneysel veriler ışığında teorik verilerde çalışılmış ve elde edilen veriler kıyaslanmıştır.

Liang et al. (2010), 3-andekan-4-amino-5-merkapt-1,2,4-triazol (UAMT) molekülünün SAM filmi bakır yüzeyinde elde edilmiştir. Bu filmin karakterizasyonu temas açısı ve X-ray fotoelektron teknikleri kullanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre bakır yüzeyinde kendiliğinden oluşan sıkı filmin klorürlü ortamda korozyon inhibisyon etkinliğinin oldukça

yüksek olduğu tespit edilmiştir. Elektrokimyasal ölçümler sonucunda UAMT filmi bakır yüzeyinde önce hızlı bir şekilde adsorbe olmuş, ardından adsorbe olan bu moleküler kendi aralarında düzenlenerek sıkı bir film meydana getirmişlerdir. UAMT'nin bakır yüzeyine adsorpsiyonu Langmuir izoternine uyduğu belirlenmiştir. Bunun yanı sıra film oluşum süresi ve UAMT konsantrasyon etkisi incelenmiştir. En iyi film oluşum süresi 3 saat olarak belirlenmiş ayrıca konsantrasyonun artırılmasıyla filmin korozyon inhibisyon etkinliği daha da artmıştır.

Zhang et al. (2009), çalışmalarında demir yüzeyinde kendiliğinden biriken imidazol ve türevlerinin SAMs- filmleri oluşturulmuştur. Elde edilen filmler 0,5 M sülfürik asit çözeltisi içerisinde elektrokimyasal impedans spektroskopisi ve polarizasyon teknikleri kullanılarak demirin korozyon inhibisyonu test edilmiştir. Elektrokimyasal veriler sonucunda demir yüzeyinde oldukça kararlı ve inhibisyon verimi çok yüksek tek tabakalı imidazol türevlerinin filmi elde edilmiştir. İmidazol türevleri arasında demir yüzeyinde en iyi korozyon inhibisyonu (E)-metil 3-(4-((1H-imidazol-1-yl)metil)fenil)akrilat (MIMMP) molekülünün gösterdiği tespit edilmiştir. Ayrıca bu filmlerin karakterizasyonu X-ray fotoelektron spektroskopisi ile yapılmıştır.

Alagta et al. (2008), karbon çeliği üzerinde farklı alkil uzunluklarına sahip hidroksiamik asitlerin tek tabakalı filmlerin oluşumu incelenmiştir. Bu filmlerin özellikleri hem elektrokimyasal hem de mikroskobik teknikler kullanılarak yapılmıştır. XPS verileri, karbon çeliği üzerinde hidroksiamik asit yapıların varlığını göstermekte ve elde edilen bu filmin hidrofobik özellikte olduğu görülmüştür. Bununla birlikte, molekül zincir uzunluğu ve film oluşum süresi incelenmiştir.

Qin et al. (2011), çalışma arkadaşları, 2,5-Dimerkapto-1,3,4-tiadiazole (DMTD) molekülünün bakır yüzeyinde kendiliğinden biriken tek tabakalı filmlerinin koroziv çözeltideki korozyon inhibisyonları test edilmiştir. Bu amaçla elektrokimyasal tekniklerden yararlanmıştır. Ayrıca moleküle simülasyon yardımıyla DMTD filmin adsorpsiyon modeli tartışılmıştır. Elde edilen verilere göre; DMTD tek tabaka filmi 0,5 M HCl çözeltisinde bakır elektrotta karma tip inhibitör olduğunu tespit edilmiştir. Bu amaçla DMTD filmi çeşitli bekletme sürelerinde ve derişimler de elde edilmiştir. En yüksek inhibisyon verimin 10 saat ve 7,5 mM DMTD içeren çözeltide elde edilmiştir. Ayrıca bu film FT-IR ve taramalı elektron mikroskobu kullanılarak karakterize edilmiştir.

Wang et al. (2010), yılında yayınlanan bu çalışmada, çözeltide bakır üzerine kendi kendine biriken 1-dodekantiyol (DT) molekülünün sulu misel içindeki filmleri hazırlamak için yeni bir metot araştırmıştır. Bakır yüzeyinde elde edilen SAM filminin yapısı, X-Işını fotoelektron spektroskopisi, temas açısı teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Elde edilen sonuçlara göre sulu misel çözeltide çözünen DT molekülü bakır yüzeyine iyi düzenlenmiş bir SAM yapısı oluşturmuştur. Bu filmin güçlü tiyolat bağları vasıtasıyla hızlı bir şekilde adsorplanmakta olduğunu tespit edilmiştir. Bunun yanı sıra etanol ortamında DT tek tabakalı filmi oluşturularak, diğer ortamda elde edilen film ile kıyaslanmıştır. Elektrokimyasal teknikler, bakır elektrotun bekleme süresinin sulu misel çözeltide artmasıyla elde edilen filmin inhibisyon etkinliği değerinden daha fazla olduğu görülmüştür. En yüksek inhibisyon etkinliğinin de % 98,94 olduğunu ifade etmişlerdir

Rao et al. (2010), bakır yüzeyi nitrik asit ile aşındırıldıktan sonra 5-metoksi-2-(oktadesiltiyo)benzimidazol (MOTBI) filmi bakır yüzeyinde elde edilmiştir. Bakır yüzeyinde elde edilen bu filmin en uygun optimum şartların belirlenmesi için elektrokimyasal impedans spektroskopisi kullanılarak elde edilmiştir. Bu veriler sonucunda en iyi film metanol çözücüsü içerisinde 10 mM'lık MOTBI derişiminde ve 24 saat film oluşum süresinde elde edilmiştir. Bakır yüzeyindeki MOTBI tek tabakalı filmi X-Işını foto elektron spektroskopisi, temas açısı testleri ve yansıma absorpsiyon FTIR spektroskopisi teknikleri kullanılarak incelenmiştir. Bakır yüzeyinde oluşturulan MOTBI SAM filminin korozyon inhibisyon özeliği NaCl çözeltisinde elektrokimyasal impedans, kütle kaybı elektrokimyasal kuartz kristal nanobalans sistemi (EQCN), potansiyodinamik polarizasyon teknikleri kullanarak araştırılmıştır. Standart bakır metalin yük transfer direnci 0,20 M NaCl çözeltisinde 1,89 k Ω cm² iken üzerinde SAM filmi oluşturulan bakır elektrotta ise 123,4 k Ω cm² olarak tespit edilmiştir. Çalışılan şartlar altında koroziif çözeltide MOTBI tek tabakalı filminin korozyon inhibisyon etkinliği % 98 - % 99 arasında değıştiği tespit edilmiştir. Ayrıca, bakır yüzeyinde bu film katodik olarak etkin olduğu gözlemlenmiştir. Ayrıca kuantum kimyasal hesaplamaların MOTBI'nin HOMO ve LUMO arasındaki ΔE 'nin oldukça küçük olduğunu ve imidazol halkasındaki geniş negatif yük bakır yüzeyi üzerindeki [Cu+MOTBI] oluşumunu kolaylaştırdığını rapor etmişlerdir.

Rao et al. (2008), yılında yayımlamış oldukları makalelerinde, kendi kendine biriken tek tabaka oluşturan 3-metil-5oktadesilsülfanil[1,2,4-triazol-4ylamin] (MOSTY) molekülünü 7 M nitrik asitle 30 saniye yüzeyi aşındırılmış bakır elektrot yüzeyinde optimum koşullarda

oluşturmuşlardır. Araştırmacılar, SAM kaplı bakırın 0,02 M HCl ve 0,02 M NaCl çözeltilerindeki elektrokimyasal davranışlarını incelemişlerdir. İnhibisyon etkinliklerini kütle kaybı yöntemine göre belirlemişlerdir. Kütle kaybı sonuçlarına göre NaCl ortamında SAM filminin %98 HCl ortamında %86 koruma sağladığı bulunmuştur. Araştırmacılar, SAM kaplı ve SAM kaplı olmayan elektrotların polarizasyon eğrileri kıyaslandığında SAM kaplı elektrotların hem anodik hem de katodik akımlarının azalttığını ve inhibitörün karma tip inhibitör olduğunu rapor etmişlerdir.

3. MATERYAL YÖNTEM

3.1. Kullanılan Araç ve Gereçler

Rodanin (Rh): Bakır yüzeyine SAM filmi oluşturmak için metanol çözücüsünde hazırlanarak kullanılmıştır.

Film oluşturma çözücüsü (metanol): Bakır yüzeyinde SAM filmlerin hazırlanmasında çözücü olarak kullanılmıştır. Bakır elektrotun yüzeyi film oluşturma çözeltisine daldırılmadan önce mutlak etanol ile temizlenmiş ve ultrasonik banyoda mutlak etanol içerisinde bekletilmiştir.

Etanol (teknik): Cam malzemelerin ve elektrotların temizlenmesinde kullanılmıştır.

Aseton (Teknik): Cam malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

NaCl: Korozyon test çözeltisinin (%3,5 'ik NaCl) hazırlanmasında kullanılmıştır.

HNO₃: SAM oluşturma çözeltilerine daldırılmadan önce bakır elektrotların yüzeylerinin aşındırılmasında ve oksitlerin temizlenmesinde 7 M'lık nitrik asit çözeltisi kullanılmıştır. Pt elektrotların temizlenmesinde HNO₃:H₂O=1:1 oranında seyreltilmiş çözelti kullanılmıştır.

H₂SO₄: Pt elektrotun elektrokimyasal olarak temizlenmesinde kullanılmıştır.

Azot Tüpü ve Gazı: SAM film kaplamalar sırasında inert ortam oluşturmak için kullanılmıştır.

Poliester: Bakır elektrotların ölçüm yapılmayan kısımlarının kapatılmasında kullanılmıştır.

Potasyum dikromat (teknik): Cam malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

Destile Su: Korozyon test çözeltisinin hazırlanmasında, elektrot ve diğer malzemelerin temizlenmesinde kullanılmıştır.

Ultra Saf Su: Referans elektrotun iç çözeltisinin (3 M KCl) hazırlanmasında ve SAM filmleri hazırlanmasında çözücü olarak kullanılmıştır.

Korozyon Test Çözeltisi: %3,5 NaCl çözeltisi kullanılmıştır.

Çalışma Elektrotları:

Çalışma Elektrotu : Bakır (Cu), SAM kaplanmış bakır (Cu/SAM)

Referans Elektrot : Gümüş- gümüş klorür elektrot (Ag, AgCl/KCl, 3 M)

Karşı Elektrot : Platin

Su banyosu (Nüve): Çözeltilerin sıcaklıklarının ayarlanmasında kullanılmıştır.

Termostat/Kriyostat (Lab. Compaion RW1025G): Çözeltilerin sıcaklıklarının ayarlanmasında kullanılmıştır.

Distile/Ultra su Cihazı (GFL 2004/Human Power I): Destile/Ultra saf su üretmek amacı ile kullanılmışlardır.

Etüv (Nüve): Elektrotların kurutulmasında kullanılmıştır.

Desikatör: Elektrotların muhafaza edilmesi için kullanılmıştır.

Manyetik Karıştırıcı: Çözeltileri karıştırmak için kullanılmıştır.

Mekanik Parlatıcı (Imro Propol-VTD): Elektrotların yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

Elektrokimyasal Cam Hücre: Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

Cam Hücre: SAM filmlerin hazırlanmasında kullanılmıştır. SAM filmlerin oluşturulabilmesi için gerekli atmosfere kapalı ortamı oluşturmak için özel olarak tasarlanmıştır.

Ultrasonik Banyo (Elma S60H Elmasonic): Bakır elektrotun yüzeyinin temizlenmesi ve film oluşturulacak bileşiklerin çözülmesi için kullanılmıştır.

Kronometre: Süreyi ölçmek için kullanılmıştır.

Potansiyostat-Galvanostat (CHI 660D ve CHI 6096E): Elektrokimyasal ölçümlerde kullanılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM) (JEOL 6510): Elektrotların yüzeylerinin incelenmesinde kullanılmıştır.

Enerji Dağılımlı X-Ray Spektroskopisi (EDX) (JEOL 6510): SAM-modifiye edilmiş bakır elektrotların yüzeylerinin elementel analizlerinde ve SAM filmleri oluşturulan moleküllerin yapısında bulunan bazı elementinin metal yüzeyindeki dağılımının belirlenmesinde (filmin yüzeydeki dağılımının belirlenmesinde) kullanılmıştır (EDX-haritalama).

Atomik Kuvvet Mikroskopu (Nanoteknoloji Park System XE-100): Elektrotların yüzey yapılarının ve porozitelerinin incelenmesinde kullanılmıştır.

Temas Açısı Ölçüm Cihazı (Biolin Scientific, Theta Lite): Bakır yüzeyinin hidrofobik/hidrofilik özelliklerinin belirlenmesinde kullanılmıştır.

Termal Analiz Cihazı (TGA/DSC/STA) (PERKİN ELMER 6000/4000): SAM filmlerin termal davranışlarının belirlenmesinde kullanılmıştır.

FT-IR (Perkin Elmer Spektrum 100): SAM filmlerin yapı aydınlatılmasında kullanılmıştır.

D.C. Doğru Akım Kaynağı (GW INSTEK): Platin elektrotların yüzeylerinin elektrokimyasal olarak temizlenmesinde kullanılmıştır.

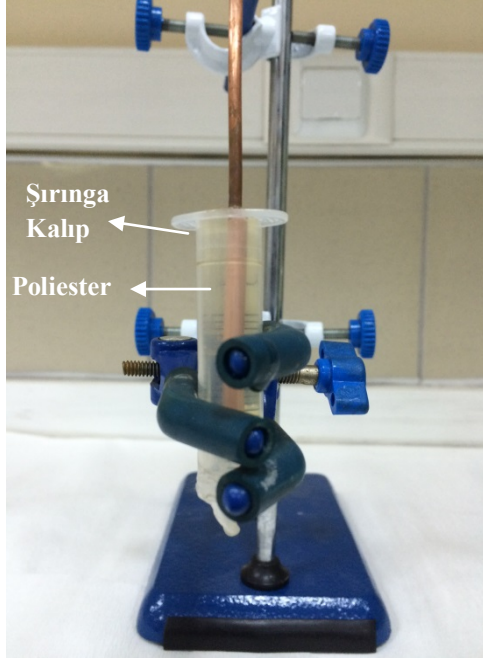
Metal Testere: Bakır elektrotların kesilmesi için kullanılmıştır.

Analitik Terazı (Denver Instrument S1-234): Kimyasalların tartılmasında kullanılmıştır.

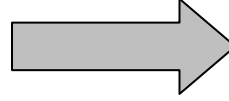
Zımpara Kağıtları (Değişik gritlerde): Bakır elektrotların yüzeylerinin parlatılmasında kullanılmıştır.

3.2. Elektrotların Hazırlanması

Bakır Elektrotlar: SAM filmlerin oluşturulacağı bakır metali çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Bakır elektrotlar, silindirik şeklindeki ve 3 mm çapındaki bakır çubuklardan yaklaşık 20 cm uzunluğunda kesilip sadece filmlerin oluşturulacağı ve ölçümlerin yapılacağı ucu açıkta kalacak şekilde poliestere içerisine gömülerek hazırlanmıştır (Poliester içerisine gömülmüş elektrotlar poliesterin çözülmediği su, metanol ve etanol çözeltilerinde kullanılmıştır). Çalışma elektrotu olarak kullanılacak bakırın çözelti ile temas eden yüzey alanı $0,0707 \text{ cm}^2$ 'dir (Şekil 3.1).

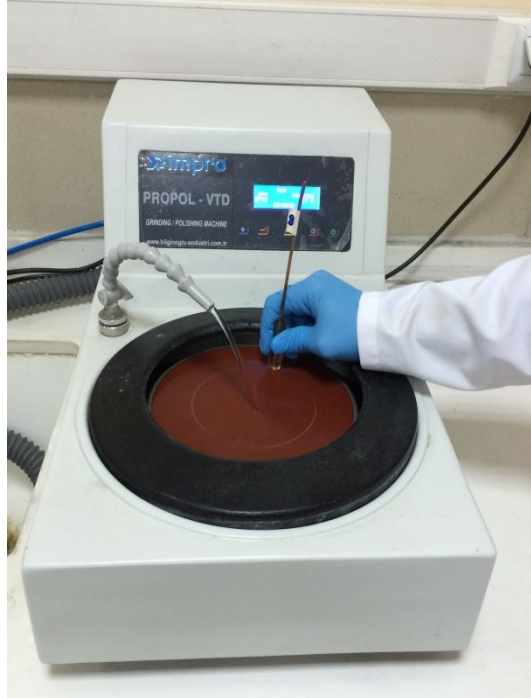
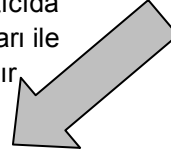


Cu çubuk, şırınga kalıp içerisine dik olarak yerleştirilmiş ve içerisine yaklaşık 5 cm yüksekliğe kadar poliester dökülmüştür. 2 saat sonra poliester donduktan sonra elektrot kalıp içerisinden çıkarılarak çalışma elektrotu



Elektrotun çalışma yüzeyi (Toplam yüzey alanı $0,0707 \text{ cm}^2$)

Elektrotların yüzeyi mekanik parlatıcıda zımpara kağıtları ile parlatılmıştır



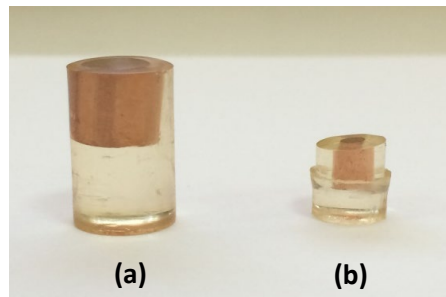
Şekil 3.1. Bakır elektrotların hazırlanması (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

Elektrotların çözelti ile temas eden açık yüzeyleri deneylerden önce mekanik parlaticıda 320-2000 gritlik zımpara kağıtları ile parlatılmıştır. Elektrotun yüzeyi daha sonra saf su ile yıkanarak 7 N HNO_3 çözeltisinde karıştırılarak 10 s bekletilmiş ve yüzeyindeki oksitler temizlenerek çözülmüştür. Bu prosedür ile moleküllerin yüzeye daha iyi tutunduğu gözlenmiştir. Sonrasında, elektrot yüzeyi tekrar saf su ile yıkanarak kurutulmuş, mutlak etanol ile yıkanmış ve mutlak etanol içerisinde 3-4 dakika ultrasonik banyoda bekletilmiştir. Böylece parlatmadan sonra veya asit ile kimyasal çözülmeden sonra yüzeyde kalan metal partikülleri yüzeyden uzaklaştırılmış ve film için uygun, temiz bir yüzey elde edilmiştir. Ultrasonikten çıkarılan elektrotun yüzeyi tekrar mutlak etanol ile yıkanmış, kurutulmuş ve zaman kaybetmeden yarım saat öncesinden azot gazı geçirilmiş film oluşum çözeltilerine/korozyon test çözeltisine daldırılmıştır.

Elektrokimyasal ölçümlerde ve karakterizasyon ölçümlerinde (SEM-EDX, AFM, temas açısı vb. cihazlarına uygun) kullanılmak üzere farklı uzunluklarda elektrotlar hazırlanmıştır. Elektrotların hazırlanma prosedürleri aşağıda detaylı bir şekilde verilmiştir. Bakır elektrotların hazırlanması Şekil 3.2’de şematik olarak gösterilmiştir.

TGA ve FT-IR Analizlerinde Film Oluşturmak İçin Kullanılan Bakır Numuneler:

Bu analizlerde bakır yüzeyinde oluşturulan SAM filmler neşter yardımı ile yüzeyden mekanik olarak sökülmüş ve kullanılmıştır. Ancak, çapı 3mm olan elektrot yüzeyinde oluşturulan filmlerin miktarı çok azdır. Bu nedenle, analizler için yeterli miktarda film elde edilebilmesi için Şekil 3.2a’da verilen ve çapı 1 cm olan daha geniş bakır elektrotlar kullanılmıştır.



Şekil 3.2. Termal analiz ve FT-IR analizler (a) ile diğer yüzey (b) analiz tekniklerinde kullanılan poliestere kaplı bakır elektrotlar (115M613 No’lu TUBİTAK Projesi 2018)

Yaklaşık 1 cm uzunluğunda kesilmiş bakır çubuklar Şekil 3.2a’da gösterildiği gibi sadece film oluşturulan yüzey açıkta kalacak şekilde poliester içerisine gömülerek hazırlanmıştır. Geniş çaplı elektrotlar kullanıldığında tek seferde daha fazla film elde edilmektedir. Bu şekilde hazırlanmış elektrotlar tekrar tekrar parlatılarak kullanılabilir.

Diğer Yüzey Analiz Tekniklerinde Kullanılan Bakır Elektrotlar: SEM, EDX, AFM, temas açısı ölçümlerinde kullanılmak üzere 3 mm çaplı bakır çubuktan yaklaşık 1 cm uzunluğunda kesilen örnekler sadece ölçüm yapılan ucu açık kalacak şekilde poliester (Şekil 3.2 b) içerisine gömülerek hazırlanmıştır. Bu şekilde hazırlanmış elektrotlar her defasında aynı yüzey alanına sahip olacağından tekrar tekrar parlatılarak kullanılmıştır.

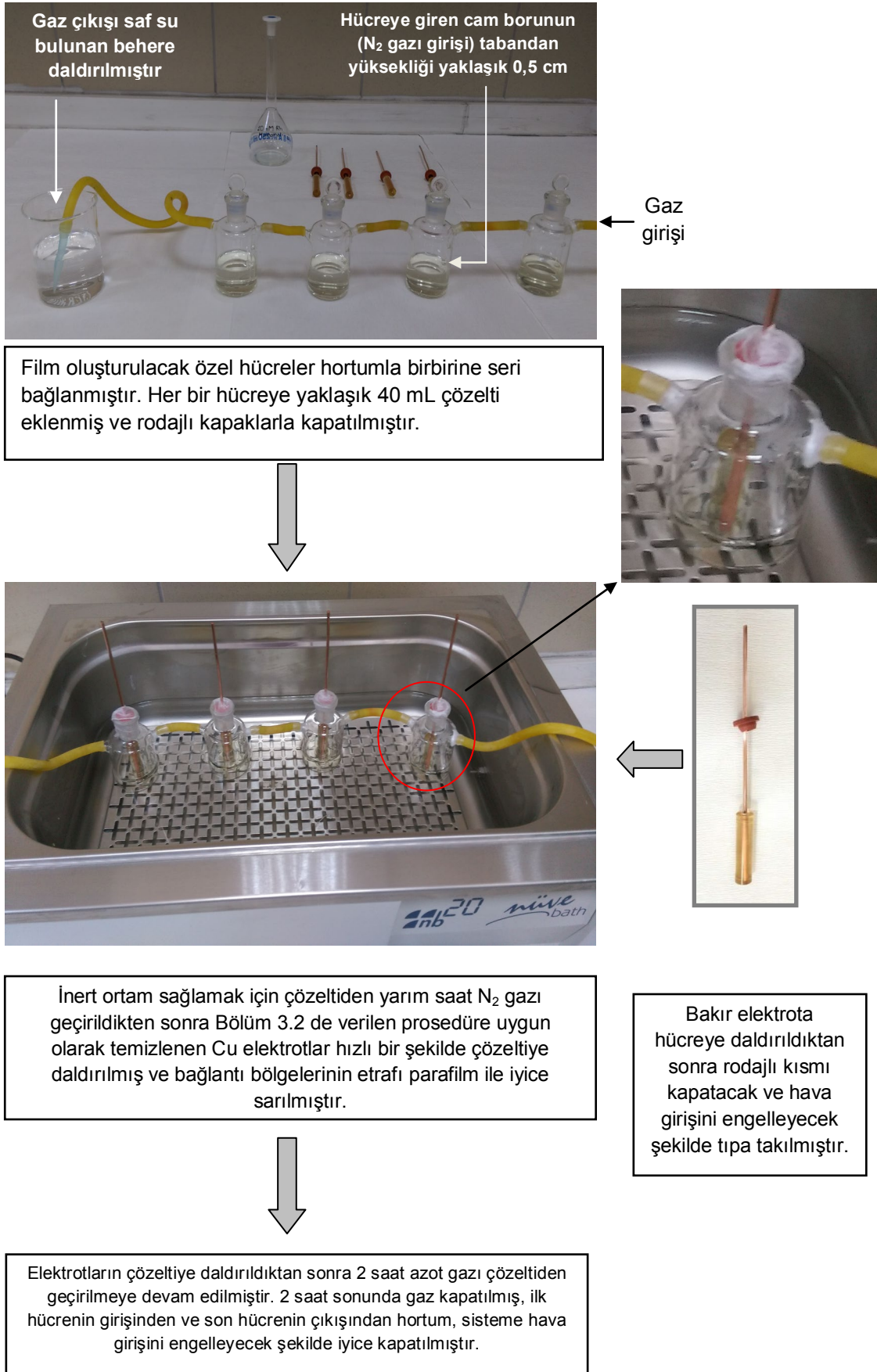
Platin Elektrot: Elektrokimyasal ölçümlerde karşı elektrot olarak Pt (%99,999 saflıkta) kullanılmıştır. Platin elektrotlar ölçümlerden önce 1:1 $\text{HNO}_3\text{:H}_2\text{O}$ çözeltisinde bir süre bekletilmiş ve saf su ile yıkanmıştır. Daha sonra 0,5 M H_2SO_4 çözeltisinde hidrojen gazının çıktığı uygun bir katodik sabit potansiyel veya akım uygulanarak elektrokimyasal olarak temizlenmiştir. Pt yüzeyinin temiz olduğundan emin olmak için Pt’in 1 M KOH çözeltisindeki standart dönüşümlü voltamogramı alınarak kontrol edilmiştir. Proje süresince bu işlem kontrol amaçlı tekrarlanmıştır.

Referans Elektrot: Bu çalışmada referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) kullanılmıştır. Bütün potansiyeller bu elektrota karşı verilmiştir. Referans elektrotlar satın alınmıştır. Referans elektrotların çözeltisi zamanla kirlenebileceğinden veya içerisindeki çözelti derişimi değişebileceğinden potansiyelinde değişimler olabilmektedir. Bu nedenle belirli periyotlarla çözeltisi dökülmüş, içi iyice yıkanmış ve yeni hazırlanmış 3 M KCl çözeltisi ile tekrar doldurulmuştur. Çözeltisi doldurulduktan sonra elektrot potansiyeli, deneylerde kullanılmamış ve referans amaçlı kullanılan (potansiyelin sabit olduğu varsayılan) başka bir Ag/AgCl referans elektrot ile kıyaslanarak aynı potansiyel elde edildiği tespit edilmiştir. 3 M KCl çözeltisi hesaplanan miktarda analitik saflıkta KCl yaklaşık 90 mL ultra-saf suda çözülmüş ve bir süre kaynatılmıştır. Soğutulduktan sonra 100 mL’lik bir balonjojede başka bir yerde kaynatılıp soğutulmuş saf su ile 100 mL’ye tamamlanarak hazırlanmıştır.

3.3. Çözeltilerin Hazırlanması

Korozyon Test Çözeltisi: Korozyon deneyleri deniz suyunu temsilen %3,5 NaCl çözeltisinde yapılmıştır. Analitik saflıkta 35 g NaCl destile bir miktar saf suda çözülmüş ve 1 L'lik balonjojede 1 L'ye saf su ile tamamlanarak hazırlanmıştır. Mevsimsel sıcaklık değişimleri göz önünde bulundurularak bütün korozyon testleri termostat/kriyostat veya su banyosu ile 25°C'de sabit tutulmuştur. Korozyon ölçümleri atmosfere açık koşullarda ve test çözeltisi karıştırılmadan yapılmıştır.

SAM Filmleri Hazırlama Çözeltileri: Proje kapsamında SAM filmler değişik derişimlerde rodanın türevlerini içeren çözeltilerde değişik daldırma sürelerinde elde edilmiştir. Çözücü metanol test edilmiştir. Derişimler maddelerin çözünürlükleri ve elde edilen film kalitesine göre belirlenmiştir. Çözeltiler film hazırlanacak kimyasaldan uygun miktarda tartıldıktan sonra çözücü ile istenilen sıcaklığa seyreltilerek hazırlanmıştır. Düşük derişimlerde daha hassas hazırlamak için en derişik çözeltinin stoğu hazırlanmış ve bundan seyreltilerek daha seyreltik çözeltiler hazırlanmıştır Örneğin 50 mL 10,0 mM Rh stok çözelti 100 mL'lik balonjojede 50 mL aynı çözücü ile 100 mL'ye tamamlanarak 10,0 mM Rh çözeltisi hazırlanmıştır Film oluşumu süresince çözelti sıcaklıkları su banyosunda 25°C'de sabit tutulmuştur



Şekil 3.3 Film hazırlama prosesi (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

3.4. SAM Filmlerin Karakterizasyonu

Bu tez kapsamında en uygun koşullarda bakır yüzeyinde oluşturulan SAM filmlerin aşağıda verilen teknikler ile karakterize edilmesi öngörülmüştür. Korozyona dayanıklı en iyi filmlerin oluşturulduğu optimum koşullar elektrokimyasal ölçümlerle belirlenmiştir. Daha net karar verebilmek için aşağıda verilen bazı karakterizasyon deneyleri bütün numuneler için yapılmıştır.

Taramalı Elektron Mikroskopu (SEM): Şekil 3.2. b’de verilen bakır yüzeyinde değişik çözücülerde, derişimlerde ve sürelerde oluşturulan SAM filmlerin yüzeyleri SEM ile incelenmiştir.

Enerji Dağılımlı X-Işını Spektroskopisi (EDX): SEM analizlerinin yapıldığı aynı yüzeylerin elementel analizleri SEM cihazı ile kombine çalışan EDX ile yapılmıştır. Bazı elementlerin metal yüzeyindeki dağılımları ayrıca belirlenmiştir (EDX-haritalama). Böylece filmlerin yüzeydeki homojen/heterojen dağılımları hakkında bilgi edinilmiştir.

Atomik Kuvvet Mikroskopu (AFM): Şekil 3.2. b’de verilen bakır yüzeyinde oluşturulan SAM filmlerin yapıları SEM analizlerine ilave olarak AFM ile incelenmiştir. Elde edilen verilerden yüzey poroziteleri hakkında bilgi edinilmiştir.

Temas Açısı Ölçümleri: Kaplanmamış bakır ve değişik çözücü, süre ve derişimlerde film oluşturulmuş bakır örneklerin (Şekil 3.2. b) yüzeylerinin hidrofobik/hidrofilik özellikleri temas açısı ölçümleri ile incelenmiştir. Ölçümler saf su kullanılarak yapılmıştır.

FT-IR Spektroskopisi: Bakır elektrot üzerine en uygun çözücü, süre ve derişimde moleküllerin metal yüzeyi ile etkileşimi FT-IR spektroskopisi ile $3200-450\text{ cm}^{-1}$ dalga sayısı aralığında incelenmiştir. Ölçümler KBr pelet ile yapılmıştır (ATR ile alınan ölçümlerde piklerin çoğu görülememiştir). FT-IR analizleri için Şekil 3.2. a’da verilen çok sayıda bakır numune üzerine AM filmler oluşturulmuş ve neşter yardımı ile yüzeyden mekanik olarak sökülerek biriktirilmiştir.

Termogravimetrik Analiz (TGA): Metal yüzeylerinde hazırlanan SAM filmlerin termal özellikleri farklı alanlarda uygulanabilmeleri açısından önem arz etmektedir. Bu nedenle, en uygun çözücü, süre ve derişimde hazırlanan filmlerin termal davranışları TGA ile incelenmiştir. Ölçümler Pyris Diamond TG/DTA Perkin-Elmer thermal analysis ve Pyris 7.0 data-processing sistem kullanılarak azot atmosferinde ve oda sıcaklığından başlayarak filmlerin tamamen parçalandığı sıcaklığa kadar 10°C/dakika tarama hızı ile yapılmıştır. TGA analizleri için Şekil 3.2. a’da verilen çok sayıda bakır numune üzerine Rh-SAM filmi oluşturulmuş ve neşter yardımı ile yüzeyden mekanik olarak sökülerek biriktirilmiştir.

3.5. SAM Filmlerin Bakırın Korozyonuna İnhibisyon Etkilerinin Belirlenmesi

Bakır yüzeyinde oluşturulan SAM filmlerin bakırın korozyonuna inhibisyon etkileri deniz suyunu temsilen %3,5 NaCl çözeltisinde 25°C’de aşağıda verilen teknikler ile incelenmiştir. Elektrokimyasal ölçümlerinde üç elektrot tekniği kullanılmıştır (Çalışma elektrotu olarak kaplanmamış ve SAM kaplanmış bakır, referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) ve karşı elektrot olarak Pt).

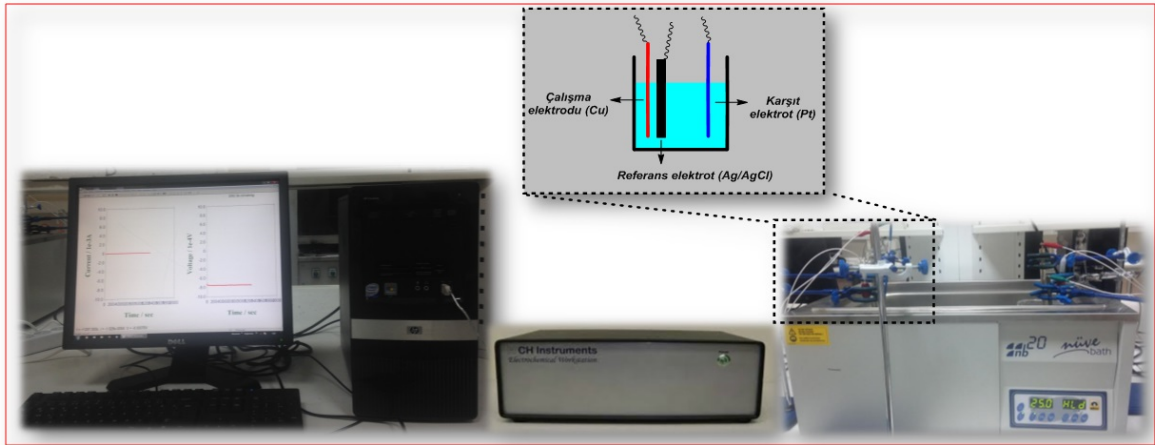
Açık Devre Potansiyelinin Zamanla Değişimi (E_{ocp-t}): Açık devre potansiyelinin zamanla değişimi ile korozyonun başlaması ve ilerlemesi mekanizmaları, ayrıca filmin anodik veya katodik reaksiyonlardan hangilerini nasıl etkilediği hakkında önemli bilgiler edinilebilmektedir. Bu ölçümlerde çalışma elektrotu olarak SAM-modifiye edilmiş ve edilmemiş bakır elektrotlar, karşı elektrot olarak Pt ve referans elektrot olarak da Ag/AgCl test çözeltisine daldırılmış ve bakır elektrotların açık devre potansiyeli %3,5 NaCl çözeltisinde referans elektrota karşı ölçülerek zamana karşı grafiğe geçirilmiştir.

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi (EIS): Test çözeltisine, çalışma elektrotu olarak SAM-modifiye edilmiş ve edilmemiş bakır elektrotlar, karşı elektrot olarak platin (Pt) ve referans elektrot olarak Ag/AgCl (3 M KCl) daldırılmış ve elektrot potansiyeli dengeye geldikten sonra ölçümler açık devre potansiyelinde 100 kHz frekanstan başlayarak 5 mV genlik ile yapılmıştır. Elde edilen EIS sonuçlarına göre Cu-SAM/çözelti ara yüzeyini temsil edecek eşdeğer devre modelleri önerilmiştir.

Lineer Polarizasyon Direnci (LPR): EIS ölçümleri bitir bitmez aynı sitemde LPR ölçümleri yapılmıştır. Lineer polarizasyon direnci belirleme ölçümleri açık devre potansiyelinden 10 mV daha negatif potansiyelden başlanarak +10 mV daha pozitif potansiyele kadar 1 mV s^{-1} tarama hızı ile yapılmıştır. Elde edilen akım-potansiyel eğrilerin eğiminden polarizasyon dirençleri (R_p) hesaplanmıştır. Modifiye edilmiş ve edilmemiş elektrotlarda belirlenen R_p değerlerinden SAM filmlerinin inhibisyon etkinliği (%E) hesaplanmıştır.

Potansiyodinamik Polarizasyon Eğrileri (PPE): LPR ölçümleri bitir bitmez aynı sitemde yapılmıştır. Ölçümler açık devre potansiyelinden itibaren anodik veya katodik potansiyellere doğru 1 mV s^{-1} tarama hızı ile yapılmıştır (Anodik ve katodik eğriler ayrı ayrı alınmıştır). Elde edilen yarı logaritmik $\log i-E$ eğrilerinden bazı elektrokimyasal parametreler hesaplanmıştır.

Dönüşümlü Voltametri (CV): Bakır elektrotun açık devre potansiyeli dengeye geldikten sonra (1 saat) %3,5 NaCl çözeltisinde hidrojen ve oksijen gazı çıkış potansiyelleri aralığında 10 mV s^{-1} tarama hızı ile CV ölçümleri yapılmıştır (20 segment). SAM-modifiye edilmiş ve edilmemiş bakır elektrotların eğrileri kıyaslanarak filmin özellikleri hakkında bilgi edinilmeye çalışılmıştır



Şekil 3.4. Su banyosunda sabit sıcaklık altında alınan elektrokimyasal ölçüm düzeneği (Derya 2017)

3.6. Hazırlanan Elektrotların Hidrojen Gazı Oluşumuna ve Metanol Elektrooksidasyonuna Katalitik Aktivitesinin Belirlenmesi

Bakır, Cu/Rh-SAM ve Cu/Rh-SAM-Ni elektrotların hidrojen gazı oluşumuna katalitik etkileri 1 M KOH, metanol elektrooksidasyonu deneyleri 0,1 M KOH + 1 M CH₃OH çözeltisinde 25°C’de üç elektrot tekniği kullanılarak aşağıda verilen teknikler ile incelenmiştir. Pt karşı ve Ag/AgCl referans elektrot olarak kullanılmıştır.

Elektrokimyasal İmpedans Spektroskopisi: Bu yöntem kullanılarak 10000 Hz 0,005 Hz frekans aralığında sisteme 0,005 V genlik uygulanarak Nyquist eğrileri elde edilmiştir. Yapılan tüm elektrokimyalar ölçümler oda sıcaklığında 3 elektrot tekniği yardımıyla yapılmıştır.

Katodik Akım Potansiyel Eğrileri: Akım-potansiyel eğrileri açık atmosfer altında oda sıcaklığında -1,80 V ile -0,1 V aralığında 0,005 Vs⁻¹ tarama hızı uygulanarak elde edilmiştir.

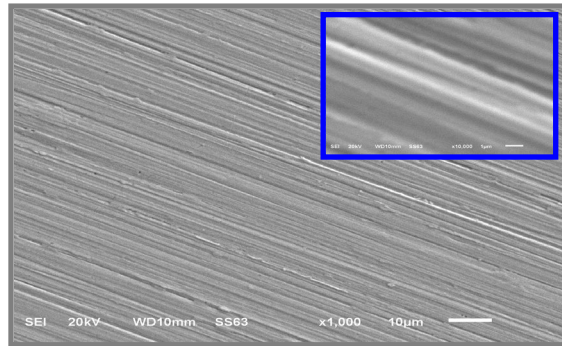
Dönüşümlü Voltametri: Dönüşümlü voltammogramlar hidrojen gaz çıkışının başladığı katodik potansiyellerden başlanarak 10, 25, 50, 100, 150, 200 ve 300 mV s⁻¹ hızlarında yapılmıştır.

4. BULGULAR VE TARTIŞMA

4.1. Rh-SAM Filmlerin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Korozyon İnhibisyon Etkileri

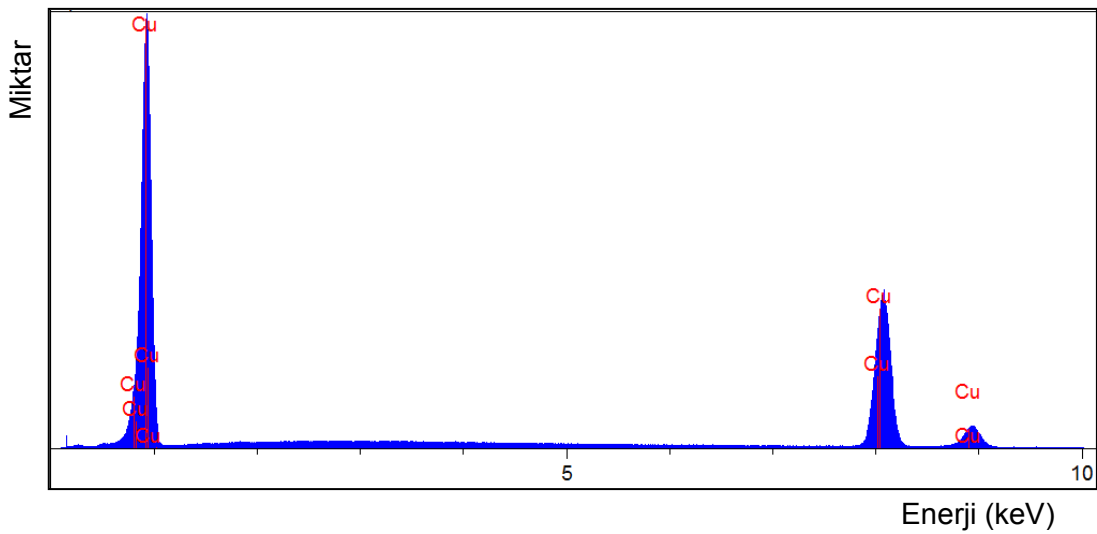
4.1.1. Farklı sürelerde hazırlanmış Rh-SAM filmlerin Karakterizasyonu

Literatür bilgilerine göre SAM filmlerinin oluşumu; *i)* moleküllerin metal yüzeyine kimyasal olarak tutunmaları (hızlı) ve *ii)* moleküllerin yüzeyde yeniden düzenlenerek sıkı film oluşturmaları (yavaş) olmak üzere iki aşamadan oluşur (Ulman 1996). Film oluşumunun tamamlanma süresi organik moleküllerin türüne göre değişiklik göstermektedir. Filmlerin kalitesi çözeltilere daldırma süresine son derece bağlı olup, sürenin değiştirilmesi ile filmin hem fiziksel hem de bu çalışma kapsamında test edilecek olan korozyon dayanımları önemli ölçüde değişiklik göstermektedir (Salcı ve Solmaz 2018). Bu nedenle, metanol çözücüsü içinde öncelikle literatür verilerine uyumlu seçilen sabit bir derişimde ve farklı film oluşum sürelerinde bekletilerek Rh-SAM filmi için uygun süre belirlenmiştir. Seçilen bekletme süresi 2, 6, 12, 24, 48, 72 saat olarak belirlenmiştir.



Şekil 4.1. Kaplanmamış ve yüzeyi ince zımpara kağıdı ile parlatılmış bakır elektrotun 1000x ve 10 000x büyötmelerde alınmış SEM görüntüleri (115M613 No’lu TUBİTAK Projesi 2018)

SAM filmlerin yüzeydeki yapılarını daha iyi inceleyebilmek amacı ile öncelikle kaplanmamış bakırın SEM görüntüsü alınmış ve yüzeyin kimyasal bileşimi EDX ile analiz edilmiştir. Kaplanmamış ve yüzeyi ince zımpara kağıdı ile parlatılmış bakır yüzeyinin değişik büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri Şekil 4.1’de verilmiştir. Elde edilen görüntüden açık bir şekilde görülebileceği gibi kaplanmamış bakır yüzeyinde herhangi bir farklı madde bulunmayıp zımpara kağıdı ile aşındırmadan kaynaklanan sıyrıklar ve çizgiler oluşmaktadır. Aynı yüzeyin EDX spektrumu Şekil 4.2’de gösterilmiştir.



Şekil 4.2. Kaplanmamış bakırın EDX spektrumu (Solmaz, 2016) (115M613 No’lu TUBİTAK Projesi 2018)

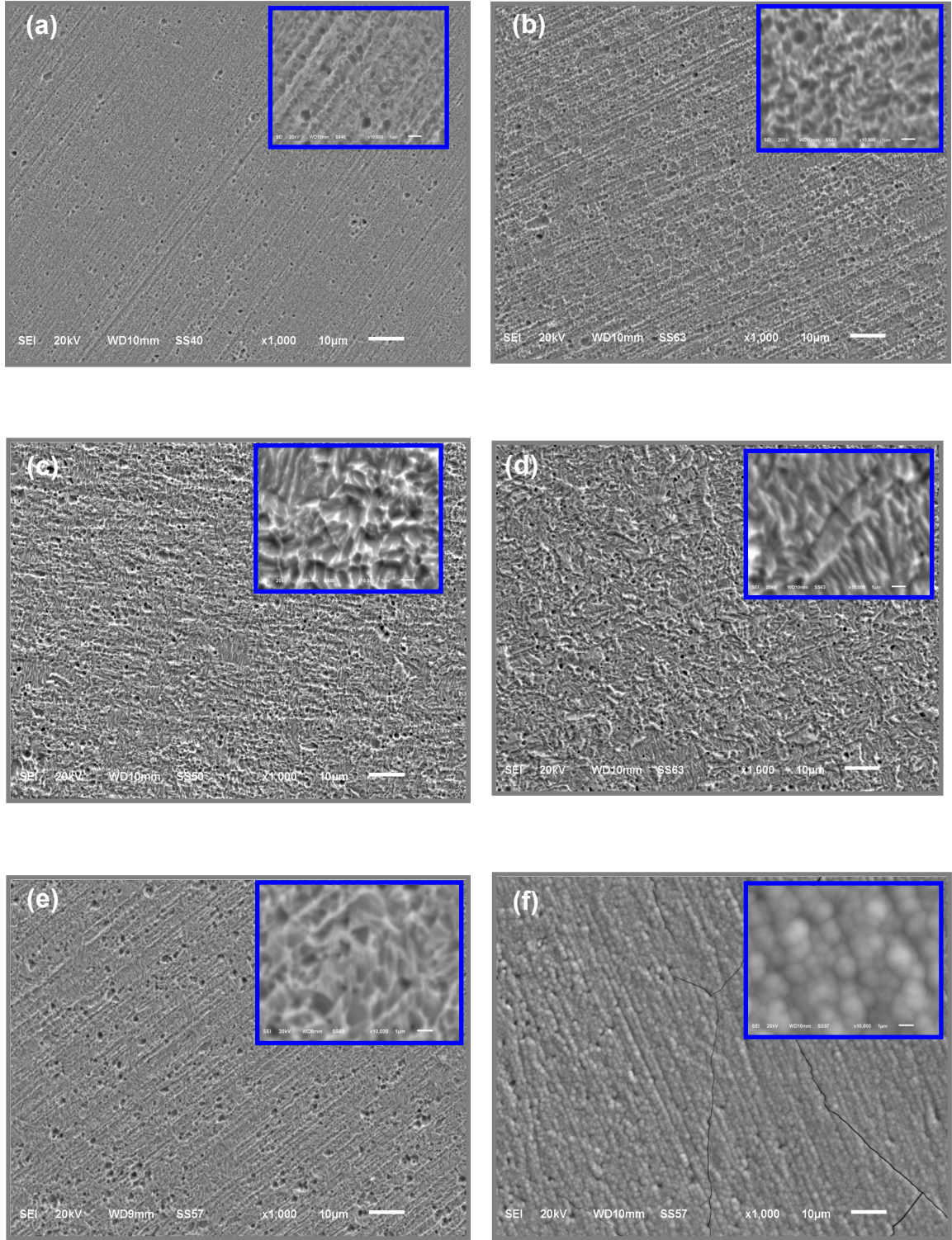
Tez kapsamında satın alınıp kullanılan bakır numunelerin satın alınan firma tarafından sertifikalandırılmış ve ölçülmüş kimyasal bileşiminde Cu içeriğinin %99,98 ile %99,99 aralığında olduğu belirtilmiştir. Şekil 4.2.’de verilen spektrumda Cu dışında herhangi bir pike rastlanmamıştır (Solmaz 2016).

SAM oluşumu; moleküllerin metal yüzeyine kimyasal olarak tutunmaları (hızlı) ve moleküllerin yeniden düzenlenerek sıkı film oluşturmaları (yavaş) olmak üzere iki aşamadan oluşur (Gürten 2014). Film oluşumunun tamamlanması organik moleküllerin türüne göre değişiklik göstermektedir. Bu nedenle, Cu metali film oluşturma çözücüsü olarak belirlenen metanol içerisinde sabit Rh derişiminde farklı sürelerde bekletilerek en uygun film oluşum süresi belirlenmiştir. Daldırma süresi olarak 2, 6, 12, 24, 48, 72 (72

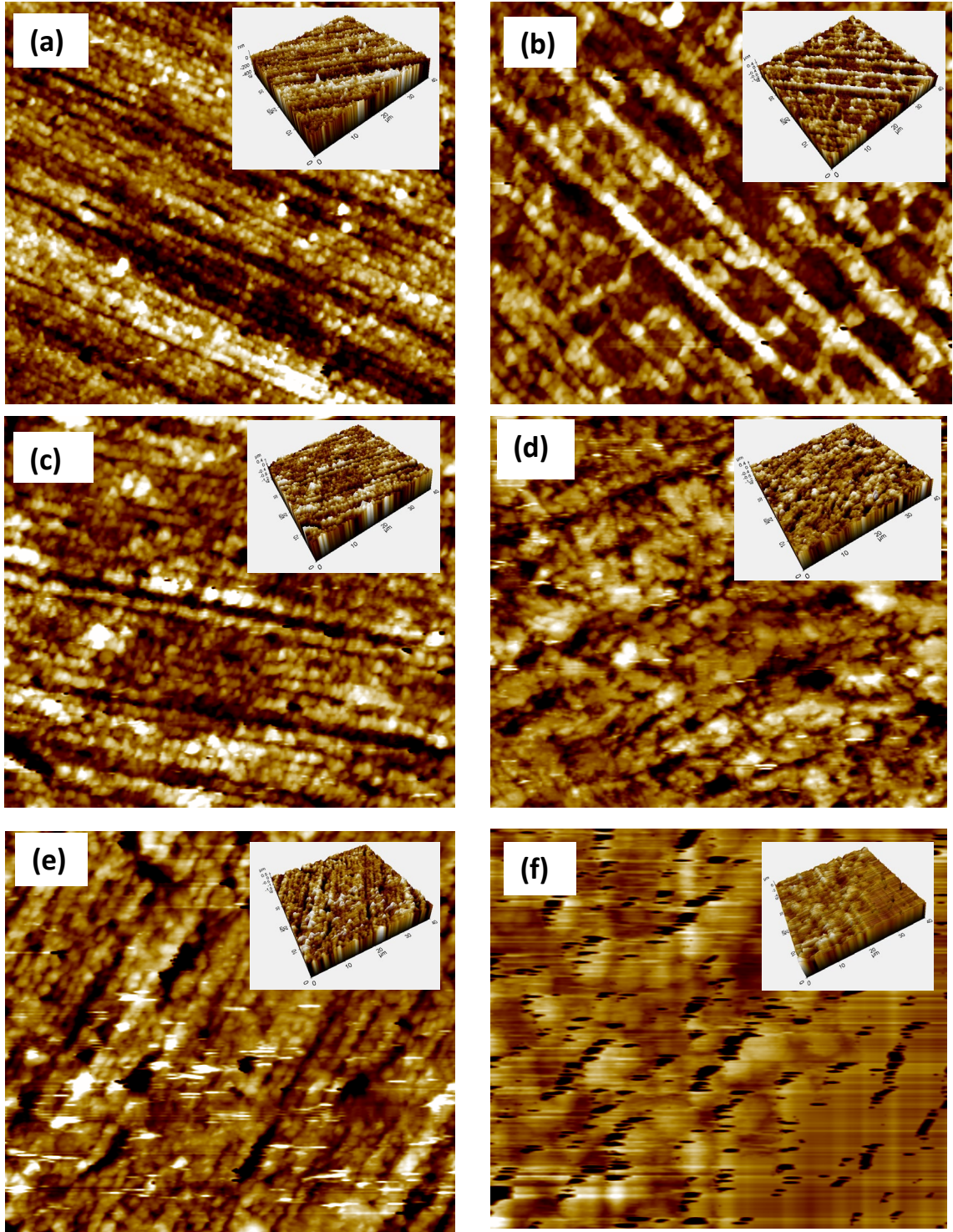
saatten sonra film fiziksel olarak çok kalitesi ve yüzeyden atmakta). Seçilen süreler elde edilen filmin fiziksel ve elektrokimyasal özelliklerine göre karar verilmiş olup bu süreler genel olarak literatür verileri ile de uyumludur.

10 mM Rh içeren metanol çözeltisinde değişik sürelerde bekletilmiş bakır yüzeylerin 1000 ve 10000 kat büyütmelede alınmış SEM görüntüleri Şekil 4.3’de verilmiştir. Daldırma sürelerinin alt ve üst limitleri, filmlerin fiziksel ve elektrokimyasal (korozyon inhibisyon etkileri) özelliklerine göre belirlenmiştir (Solmaz 2016). Şekil 4.1’de verilen kaplanmamış bakır yüzeyi ile kıyaslandığında bütün sürelerde metal yüzeyinde bir SAM filmi oluştuğu görülebilmektedir. Ancak, filmlerin görüntüleri daldırma sürelerine göre önemli ölçüde değişmektedir. Bu değişim özellikle 10000 kat büyütülmüş görüntülerinden daha net görülmektedir. 2 saat sonunda çok ince ve yüzeyi çok iyi kapatamayan Rh-SAM filmi oluşmuştur. Daldırma süresinin artması ile film daha homojen ve sıkı olmaktadır. 48 saatten sonra film kalitesi tekrar düşmüştür. En sıkı ve yüzeyi iyi kapatan Rh-SAM filmi 24 saat daldırma sonunda elde edilmiştir.

SEM görüntüleri verilen filmler çıplak göz ile de görülebilmektedir. Filmin yoğunluğu daldırma süresi arttıkça artmakta ve 48 saat sonunda kalitesi bozularak yüzeyin bazı bölgelerinde attığı gözlenmiştir.



Şekil 4.3. 10 mM Rh içeren metanolde 2 (a), 6 (b), 12 (c), 24 (d), 48 (e) ve 72 (f) saat bekletilmiş bakır yüzeylerinin 1000x ve 10 000x büyütmelerde alınmış SEM görüntüleri (115M613 No’lu TUBİTAK Projesi 2018)



Şekil 4.4. 10 mM Rh içeren metanolde 2 (a), 6 (b), 12 (c), 24 (d), 48 (e) ve 72 (f) saat bekletilmiş bakır yüzeylerinin iki (2D) ve üç (3D) boyutlu AFM görüntüleri (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

AFM görüntüleri incelendiğinde SEM görüntüleri ile son derece uyumlu olduğu görülmektedir. Elektrot yüzeyi daldırma süresinin artması ile artmakta ve 24 saat sonuna

oldukça sıkı ve homojen bir yapı oluşturmaktadır. Daha yüksek daldırma sürelerinde film kalitesi tekrar azalmaktadır. AFM ölçümlerinden belirlenen R_a değerleri Tablo 4.1’te verilmiştir. R_a değerinin kaplı elektrotlarda yüksek çıkması SEM görüntülerinde de görülebileceği gibi yüzeyde organik filmin oluşması nedeni ile beklenen bir sonuçtur (Döner vd 2011; Solmaz 2016). Çok yüksek daldırma süreleri sonunda R_a ’nın aşırı artması film kalitesinin bozulması ve sıkı bir film oluşturmada yüzeyde birikintilerin oluşmasından kaynaklanmaktadır.

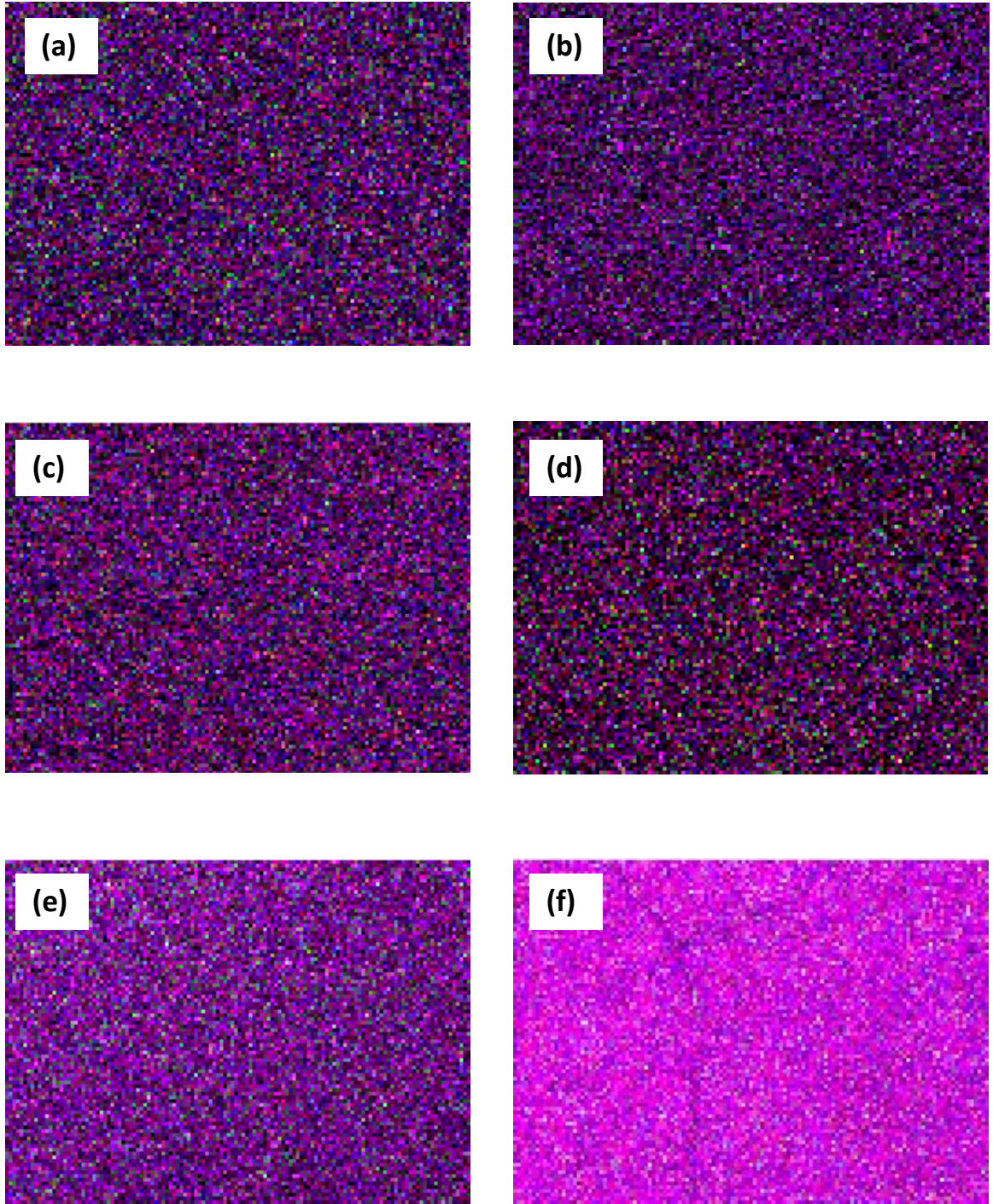
Tablo 4.1 Değişik daldırma sürelerinde oluşturulmuş SAM filmlerin AFM ölçümlerinden belirlenen R_a değerleri

Cu	2 saat	6 saat	12 saat	24 saat	48 saat	72 saat
20	32	123	62	65	114	328

EDX ölçümleri ile yüzeydeki Rh miktarı yaklaşık olarak tahmin edilmeye çalışılmıştır. Bu amaçla Rh yapısında bulunan S elementinin (molekül yapısında 2 adet var) yüzdesi belirlenmiş ve Tablo 4.2’de verilmiştir. Tablodan da görülebileceği gibi daldırma süresinin artması ile birim yüzeydeki Rh miktarı artmaktadır. Bu sonuç, yüzeyde Rh moleküllerinin daha çok adsorblandığını ve/veya sıkılaştığını göstermektedir. 48 ve 72. saatlerde %S miktarı daha da artmıştır. Bu sonuç, yüzeyde düzenli bir film oluşumundan ziyade fazla miktarda birikmelerden kaynaklanmıştır. Elektrot yüzeyinde çıplak göz ile homojen olmayan ve yüzeyden belirli bölgelerde atmış filmler gözlenmiştir. Yukarıda çözücü optimizasyonunda olduğu gibi zaman optimizasyonunda da EDX haritalama yöntemi ile moleküllerin yüzeydeki dağılımı incelenmiş ve en homojen dağılımın 24. saatte olduğu belirlenmiştir.

Tablo 4.2. EDX ölçümlerinden değişik daldırma sürelerinde bakır yüzeyinde belirlenen S oranları (%w).

2 saat	6 saat	12 saat	24 saat	48 saat	72 saat
0,17	0,32	0,55	0,84	2,12	21,34



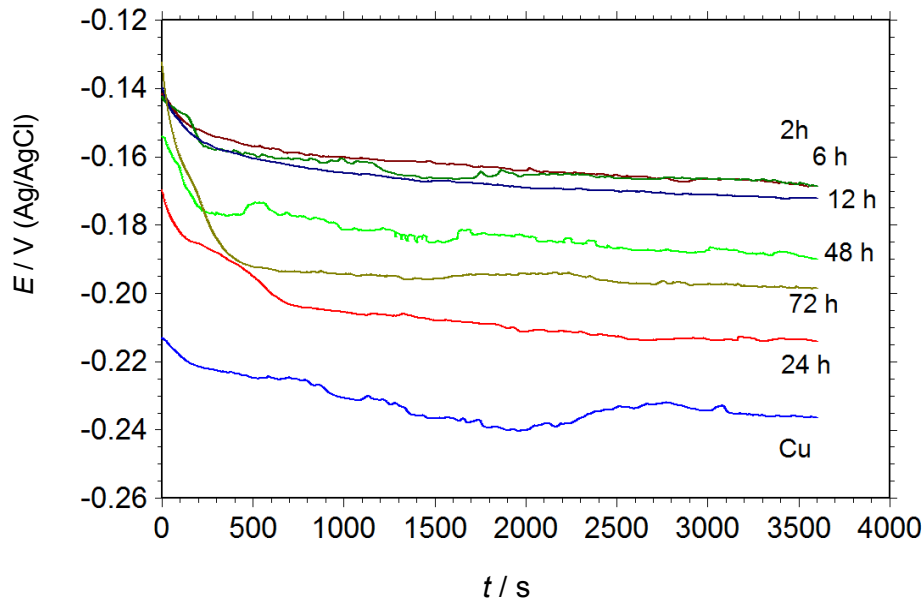
Şekil 4.5. 10 mM Rh içeren metanolde 2 (a), 6 (b), 12 (c), 24 (d), 48 (e) ve 72 (f) saat bekletilmiş bakır yüzeylerinde filminin metal yüzeyindeki dağılımı (EDX haritalama) (C: kırmızı, N: yeşil, O: mavi ve S: Pembe) (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

Şekil 4.5'den görülebileceği gibi Rh-SAM filmi metal yüzeyinde oldukça homojen bir şekilde dağılmıştır. En yoğunlaşmış ve sıkı film 24. saatte oluşmaktadır. Bu dağılım, metalin her tarafının korozyondan korunması açısından son derece önemlidir. Dekoratif

amaçlı yüzey filminin görüntüsünün de homojen olması açısından önemlidir. Yüksek daldırma sürelerinde moleküllerin bazıları yüzeye tutunmuş moleküllerin üzerinde ikinci bir tabaka ve düzenli olmayacak şekilde dağılmış olabilir. Elbette bunun net bir şekilde açıklanması için çok daha detaylı analizler gerekmektedir.

4.1.2. Farklı Sürelerde Hazırlanmış Rh-SAM filmlerin Korozyon inhibisyonu

10 mM Rh derişiminde metanol içerisinde değişik daldırma sürelerinde hazırlanan Rh-SAM kaplı bakır elektrotların açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi Şekil 4.6'da verilmiştir. Kıyaslamak amacı ile kaplanmamış bakır elektrotun eğrisi de aynı koşullarda alınmış ve verilmiştir.



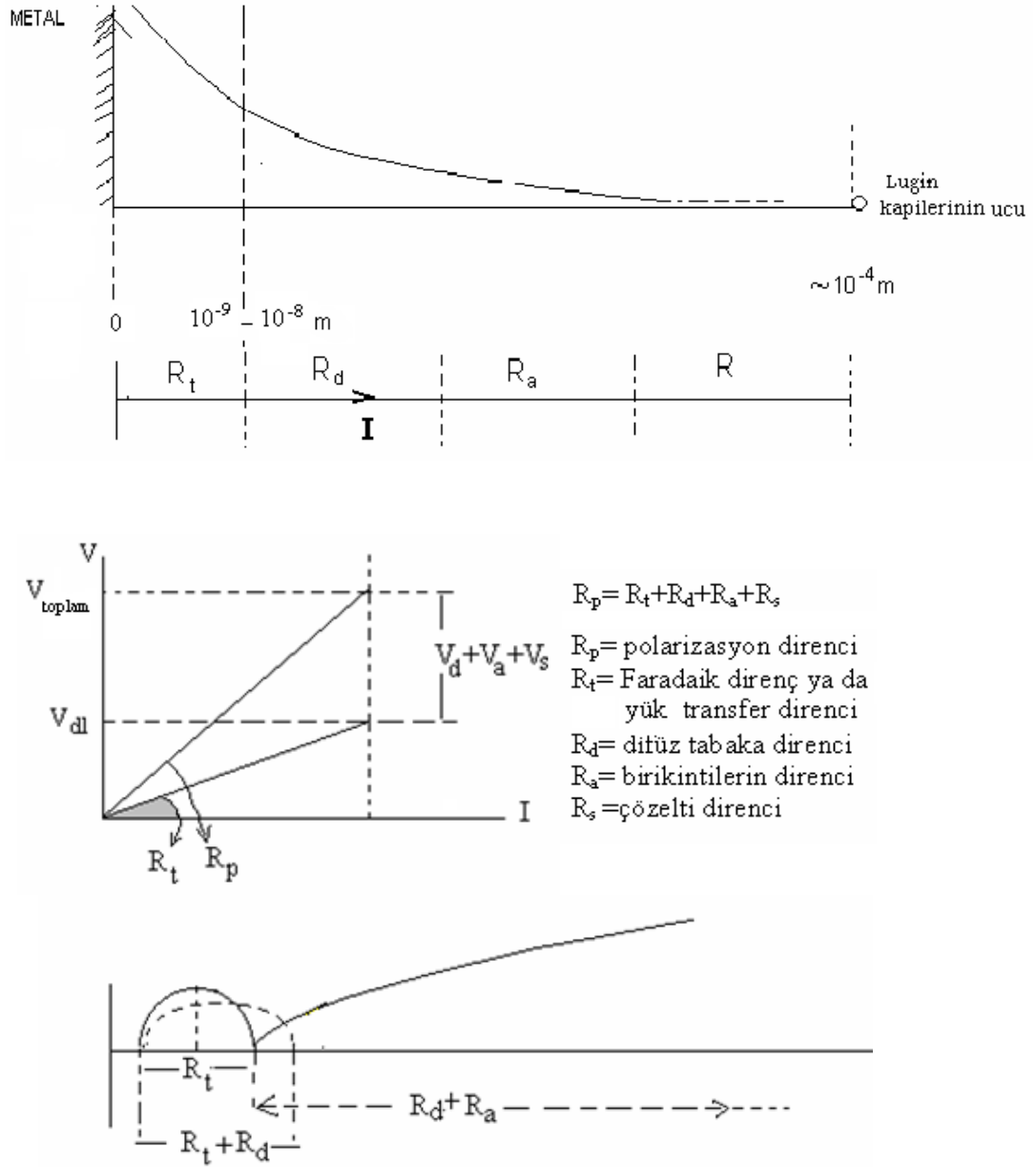
Şekil 4.6.10 mM Rh içeren metanollü ortamda değişik daldırma sürelerinde Rh-SAM kaplanmış bakır ve kaplanmamış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde açık devre potansiyelinin zamanla değişimi (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

Açık devre potansiyelinin zamanla değişimi ($E_{ocp}-t$) inhibitörler veya organik filmlerin metal yüzeyine adsorpsiyonu, metal yüzeyindeki kararlılığı, korozyonun başlaması, ilerlemesi ve mekanizması hakkında önemli bilgiler verebilmektedir. Ayrıca, elektrokimyasal ölçümlerin sağlıklı ve güvenilir olabilmesi için öncelikle açık devre potansiyelinin dengeye gelmiş olması gerekmektedir. Bu nedenle elektrokimyasal ölçümlerden önce kaplanmamış ve değişik SAM kaplanmış bakır elektrotların açık devre

potansiyellerinin zamanla değişimi takip edilmiştir. Çalışılan bütün elektrotlarda yaklaşık 1 saat sonunda açık devre potansiyeli dengeye ulaşmıştır. Kaplanmamış bakır ve metanolün çözücü olarak kullanıldığı koşullarda 10 mM Rh içeren çözeltide farklı süreler sonunda Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların açık devre potansiyellerinin zamanla değişimi Şekil 4.6'da grafiğe geçirilmiştir. Elektrotların potansiyelinin 1 saat sonunda dengeye geldiği bu eğrilerden görülebilmektedir. Elde edilen $E_{ocp}-t$ eğrileri incelendiğinde kaplanmamış bakırın E_{ocp} değeri -0,213 V'tan başlayarak daha negatif değerlere kaymıştır. Klorür iyonları metal yüzeylerinde pasif filmlerin oluşumunu çözümler bileşikler oluşturarak çözme özelliğine sahiptir. Bu nedenle bu tür çözeltilerde metaller zorla kararlı hale gelmekte ve yüzey daima aktif durumdadır. Bu durum kaplanmamış bakır için elde edilen eğriden de açık bir şekilde görülebilmekte olup potansiyel değeri salınımlar göstermektedir. 1 saat sonunda potansiyel hemen hemen sabit kalmıştır. Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotlarda başlangıç E_{ocp} değeri kaplanmamış elektroda göre daha anodik potansiyelde görülmektedir. Bu durum elektrotların potansiyeli zamanla daha negatif potansiyellere kaymakta ve yaklaşık 700 s'den itibaren hemen hemen dengeye gelmektedir. SAM kaplanmış elektrotlarda potansiyelin daha pozitif potansiyellere kayması, filmin yüzeyde pasif bir fiziksel bariyer etki yaptığını göstermektedir. Bu elektrotlarda da potansiyelin başlangıçta bir miktar negatife kayması, film gözeneklerinden bir miktar klorür iyonlarının yüzeye difüzyonundan veya filmin katodik reaksiyonu daha fazla kontrol etmesinden kaynaklanabilir. Rh-SAM kaplı elektrotta potansiyelin çok kısa süre içerisinde dengeye gelmiş olması ve zamanla oldukça kararlı olması filmin yüzeyde oldukça sıkı, koruyucu ve kararlı bir yapı oluşturduğunu göstermektedir.

Elektrokimyasal impedans spektroskopisi (EIS) tekniği, metal yüzeylerinin incelenmesinde özellikle korozyon çalışmalarında son dönemlerde oldukça yaygın kullanılmaktadır. Bu teknikte metale küçük genlikli alternatif akım (veya potansiyel) uygulanmakta ve metalin davranışları incelenmektedir. Doğrusal akım (veya potansiyel) uygulanmadığından yüzey polarize olmamakta ve bozulmamaktadır. Bu durum son derece avantajlar sağlamaktadır. Metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmedikten metalin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili daha doğru sonuçlar elde edilebilmektedir. Bu yöntem ile belirlenen direnç polarizasyon direnci olup, buna ilave olarak yük transfer direnci, yüzeydeki kaplama veya film direnci

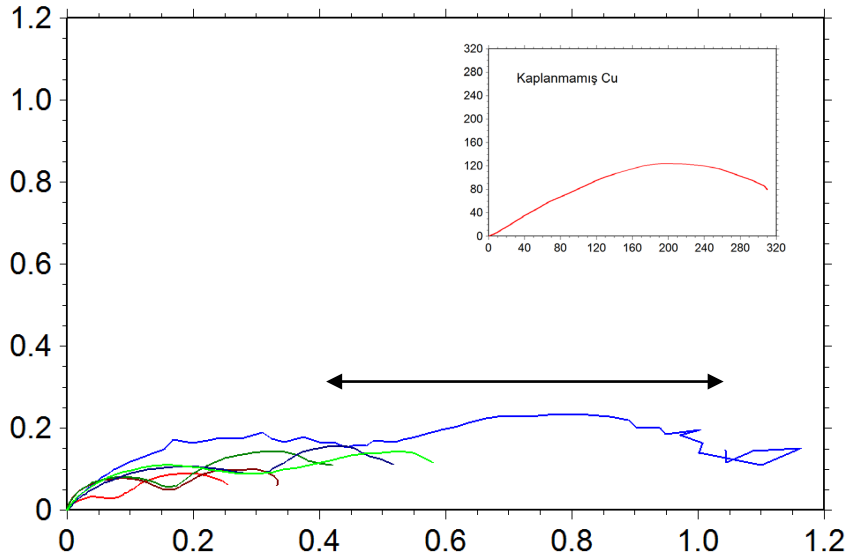
ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili ayrıca bilgi edinilebilmektedir. Bu çalışmada elde edilen impedans eğrilerini açıklamak için Erbil tarafından ileri sürülen yarım-elips modeli kullanılmıştır (Erbil 1987; 1988; 2002).



Şekil 4.7. Erbil tarafından önerilen impedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil 2002)

Metal /çözelti ara yüzeyi Şekil 4.7’te görüldüğü gibi tasarlanabileceği ileri sürülmüştür (Erbil 2002). Metal/çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP) metalin yüzeyinden yaklaşık $10^{-9} - 10^{-8} \text{ m}$ uzaklıktadır. Metal çözelti arasında elektron alışverişi bu bölgede gerçekleşmektedir. Yüzeyde birikinti olan sistemlerde OHP ve difüz tabaka

birbirinden ayrılmamakta ve bir yarım elips oluşmaktadır. Burada ölçülen direnç yük transfer direnci ve OHP ile Lugin kapileri (çözelti direncini minimize etmek amacı ile referans elektrot genellikle Lugin kapileri içerisine koyulur) arasında oluşan difüz tabaka direncini içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Yani $R_p = R_t + R_d$ olmalıdır. Burada yük transfer direnci polarizasyon direncinin bir kısmını karşılamaktadır.



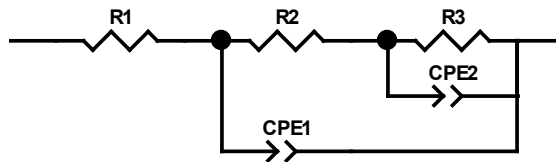
Şekil 4.8. 24 mM Rh içeren metanollü ortamda değişik daldırma sürelerinde Rh-SAM kaplanmış bakır ve kaplanmamış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri. (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

Şekil 4.8'ten de görülebileceği gibi film oluşum süresinin artması ile SAM filminin direnci artmakta, 24 saatte maksimuma ulaştıktan sonra tekrar azalmaktadır. Dolayısı ile EIS ölçümlerinden en uygun film süresinin 24 saat olduğu görülmektedir. Daha yüksek daldırmalarda ise direnç tekrar azalmaktadır. Yüksek daldırma sürelerinde gözlenen bu düşüş, SEM görüntülerinden de görülebileceği gibi filmlerin daha az kapatıcı özelliği olan farklı bir yapıda olmaları ile açıklanmıştır. Yüzey fotoğrafları ve EDX analizleri 48 saat sonunda filmin daha koyu renkli ve daha yüksek oranda Rh içerdiğini göstermişti. Bu filmin direncinin 24 saat sonunda elde edilen filmde daha düşük olması Rh moleküllerinin yüzeydeki dizilimi ile açıklanabilir. Daha az oranda SAM filmi içermesine rağmen, 24 saat sonunda elde edilen film daha iyi kapatma özelliği göstermiştir. LPR ölçümlerine göre en uygun daldırma süresi EIS ölçümlerinde olduğu gibi 24 saat daldırma süresi sonunda elde edilmektedir.

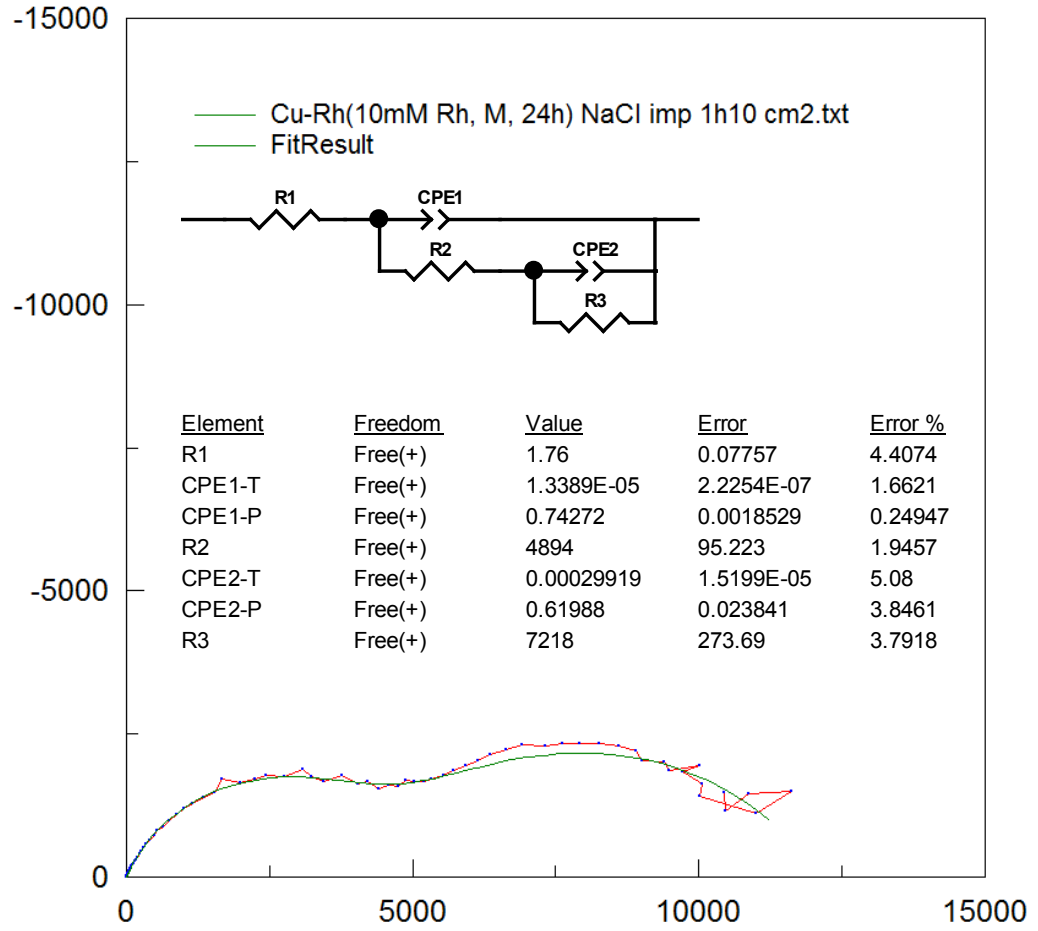
Kaplanmamış bakır ve 10 mM Rh ve metanolde 24 saat sonunda Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.10'da verilmiştir. Metal/çözelti ara yüzeyini sembolize eden elektriksel eşdeğer devresi Şekil 4.9'da önerilmiş ve deneysel değerler ZView programı ile fitting edilerek elektrokimyasal parametreler belirlenmiştir.

Kaplanmamış bakır için önerilen eşdeğer devre modelinde çözelti direnci (R_1), CuCl kompleksine ait direnç (R_2), por direnci (R_3), yük transfer direnci (R_{ct}), difüz tabaka direnci (R_d), birikinti (R_a) $\{R_3 = R_{ct} + R_d + R_a\}$ dirençlerinden oluşmaktadır. CPE_1 komplekse ait kapasitansı, CPE_2 ise çift tabaka kapasitansını göstermektedir. Rh-SAM kaplı bakır elektrotun eşdeğer devre modelinde; çözelti direnci (R_1), CuCl kompleksine ve SAM filmine ait direnç (R_2) direnci, por direnci (R_3) ise yine yük transfer direnci (R_{ct}), difüz tabaka direnci (R_d), birikinti direnci (R_a) $\{R_3 = R_{ct} + R_d + R_a\}$ dirençlerin toplamını temsil ederken, CPE_1 , CuCl kompleksi ve SAM kapasitansını, CPE_2 , çift tabaka kapasitansına karşılık gelmektedir. Eşdeğer devrede verilen R_2 ve R_3 dirençlerinin toplamı polarizasyon direncini, R_p , ($R_p = R_2 + R_3$) vermektedir (Gürten vd. 2014).

10 mM Rh içeren metanol çözeltisinde 24 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrisi için Şekil 4.9'da verilen devre önerilmiş ve elde edilen teorik eğri ve deneysel olarak elde edilen eğri ile birlikte Şekil 4.10'da verilmiştir. Görüldüğü gibi hata oranları son derece düşük ve teorik ile deneysel eğriler neredeyse üst üste çakışmış olup önerilen devrenin son derece uyumlu olduğu söylenebilir.



Şekil 4.9. Kaplanmamış bakır için önerilen eşdeğer devre (Gürten vd. 2014)



Şekil 4.10. Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotlar için önerilen eşdeğer devre, önerilen devreye göre fitting eğrisi ve deneysel eğrinin çakıştırılması (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

Organik filmlerin korozyon dirençlerini belirlemek için kullanılan bir diğer önemli teknik lineer polarizasyon direncidir (LPR). LPR tekniğinde, hemen hemen doğrusal bir değişimin gözlemlendiği elektrotun açık devre potansiyeline çok yakın potansiyel aralığında düşük bir potansiyel tarama ile akım-potansiyel eğrileri elde edilir (Şekil 4. 11). Elde edilen akım-potansiyel eğrilerinin eğiminden polarizasyon dirençleri (R_p) hesaplanmıştır (eşitlik 4.1).

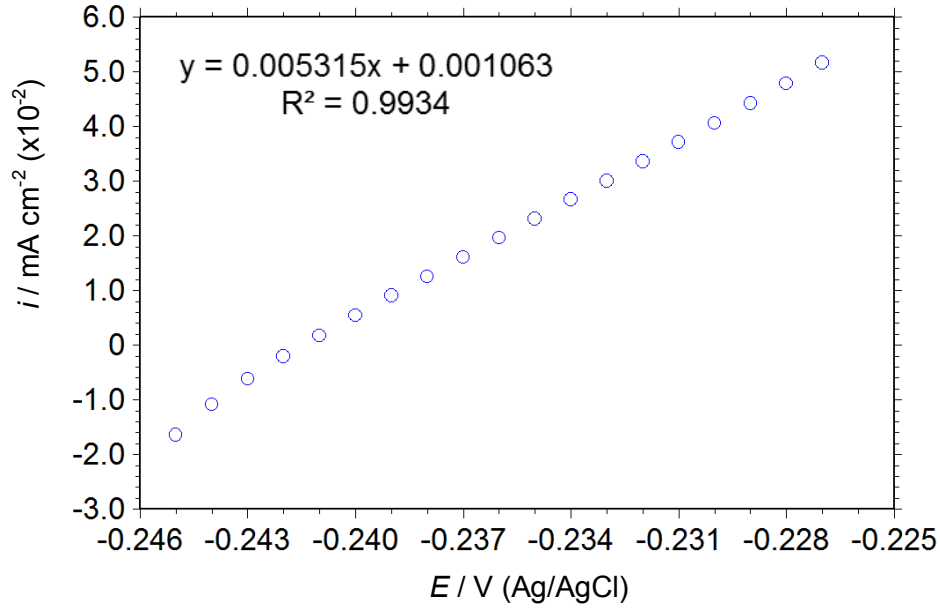
$$R_p = \frac{SdE}{di} \quad (4.1)$$

Burada R_p , S , E ve i sırası ile elektrotun polarizasyon direnci, yüzey alanı sisteme uygulanan potansiyel ve sistemden geçen akımdır.

Belirlenen R_p değerlerinden SAM filmlerinin inhibisyon etkinliği (%IE) eşitlik (4.2) kullanılarak hesaplanmıştır.

$$\%IE = \left(\frac{R_p' - R_p}{R_p'} \right) \times 100 \quad (4.2)$$

Burada R_p ve R_p' sırası ile kaplanmamış ve Rh-SAM modifiye edilmiş bakır elektrotun korozif ortamdaki polarizasyon direncidir. LPR tekniğinde hesaplanan direnç sistemdeki bütün dirençlerin toplamıdır.



Şekil 4.11. Kaplanmamış bakırın %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda LPR tekniği ile elde edilen akım-potansiyel eğrisi (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

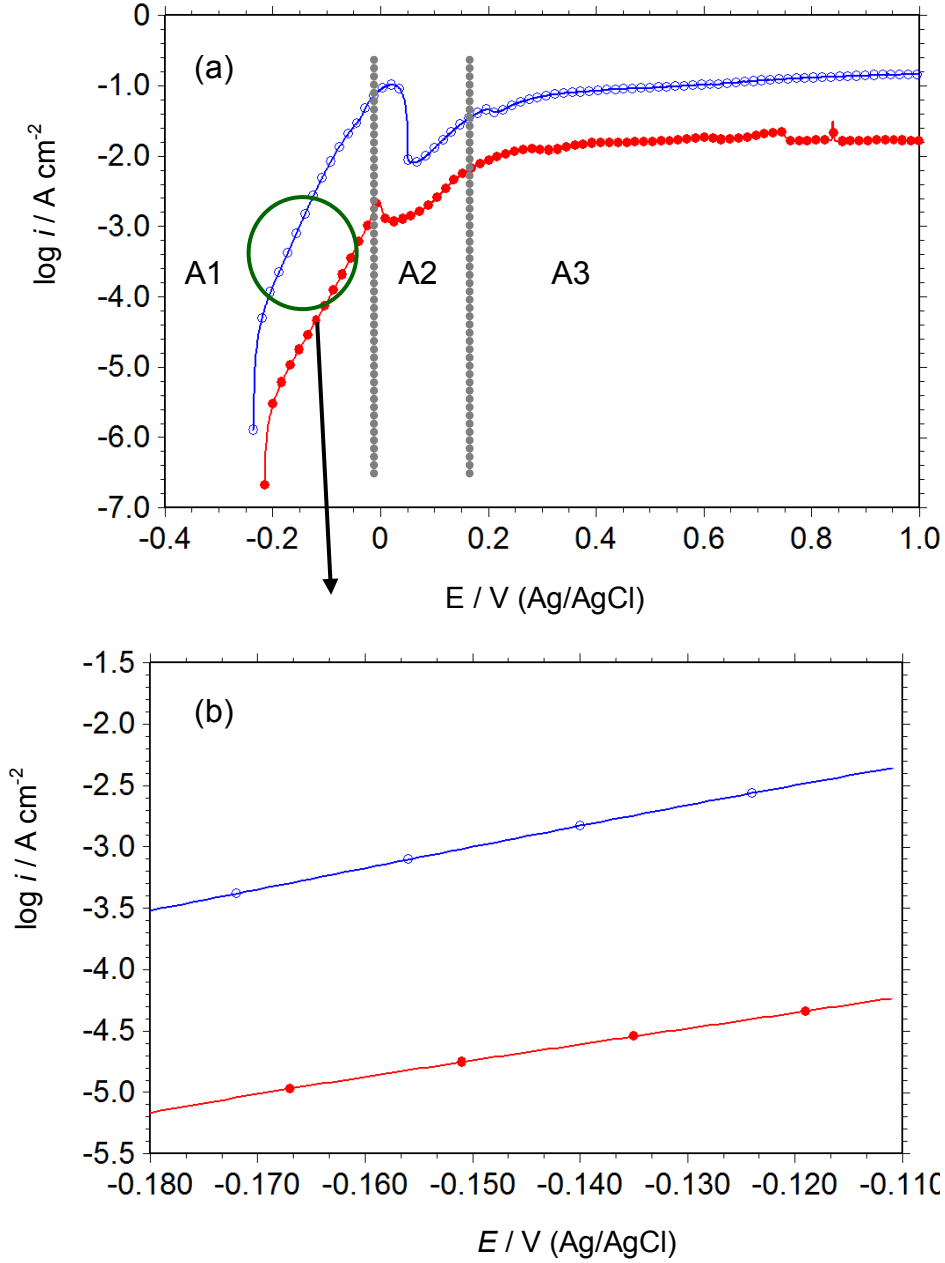
Kaplanmamış bakır ve 10 mM Rh içeren metanollü ortamda değişik daldırma sürelerinde Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonra LPR tekniği ile belirlenen R_p değerleri ve eşitlik 4.2'den hesaplanan $\%IE$ değerleri Tablo 4.3'te verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde daldırma süresinin artması ile filmin direnci artmakta ve 24 saat sonunda maksimum değere ulaşmaktadır. Daha yüksek daldırmalarda ise direnç tekrar azalmaktadır. Yüksek daldırma sürelerinde gözlenen bu düşüş, SEM görüntülerinden de görülebileceği gibi filmlerin daha az kapatıcı özelliği olan farklı bir yapıda olmaları ile açıklanmıştır. Yüzey fotoğrafları ve EDX analizleri 48 saat sonunda filmin daha koyu renkli ve daha yüksek oranda Rh içerdiğini göstermişti. Bu filmin direncinin 24 saat sonunda elde edilen filmde daha düşük olması Rh moleküllerinin yüzeydeki dizilimi ile açıklanabilir. Daha az oranda SAM filmi içermesine rağmen, 24 saat sonunda elde edilen film daha iyi kapatma özelliği göstermiştir. LPR ölçümlerine

göre en uygun daldırma süresi EIS ölçümlerinde olduğu gibi 24 saat daldırma süresi sonunda elde edilmektedir.

Tablo 4.3. Kaplanmamış ve 10 mM Rh içeren metanollü ortamda değişik daldırma sürelerinde Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların LPR ölçümlerinden belirlenen R_p ve $\%IE$ değerleri

C_{Rh} (mM)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	$\%IE$
Kaplanmamış Bakır	188	
2	2017	90,7
6	2603	92,8
12	2842	93,4
24	7515	97,5
48	4046	95,4
72	7259	97,4

Kaplanmamış bakır ve metanol içerisinde 10 mM Rh içeren çözeltide 24 saat bekletilerek Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda anodik PPE eğrileri Şekil 4.12’de verilmiştir. Benzer eğriler diğer sürelerde Rh-SAM kaplanan elektrotlar için de elde edilmiş ancak SAM filminin kaplanmamış bakırın elektrokimyasal davranışlarına nasıl etki ettiğini grafik üzerinde daha net görebilmek (Rh-SAM modifiye elektrotlarda grafikler bir birine çok yakın çıkmıştır) ve grafiklerin daha iyi açıklanabilmesi için grafikleri verilmemiş olup bu eğrilerden belirlenen elektrokimyasal ölçümler Tablo halinde verilmiştir (Tablo 4.4).

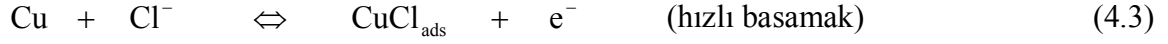


Şekil 4.12. Kaplanmamış bakır (○) ve 10 mM Rh içeren metanol içersinde 24 saat bekletilerek Rh-SAM kaplanmış bakır (●) elektrotların anodik PPE eğrileri (a) ve aynı eğrilerin Tafel bölgesinin büyütülmüş grafiği (b) (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

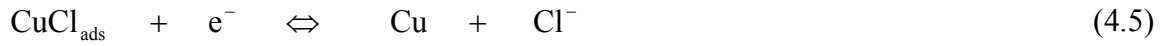
Anodik ve katodik bölgelerde gerçekleşen reaksiyonlar aşağıda detaylı bir şekilde açıklanmıştır.

Klorür içeren çözeltiler içinde bakırın anodik çözünmesi, Cu'nun, Cu (I)'e ve daha sonra çözünür Cu (II)'ye oksidasyonu olarak literatürde belirtilmektedir (Liu vd. 2014; Sherif vd. 2006).

Klorür çözeltisinde bakırın anodik çözünme mekanizması eşitlik 4.3 ve 4.4'te verilmiştir (Fateh et al 2017).



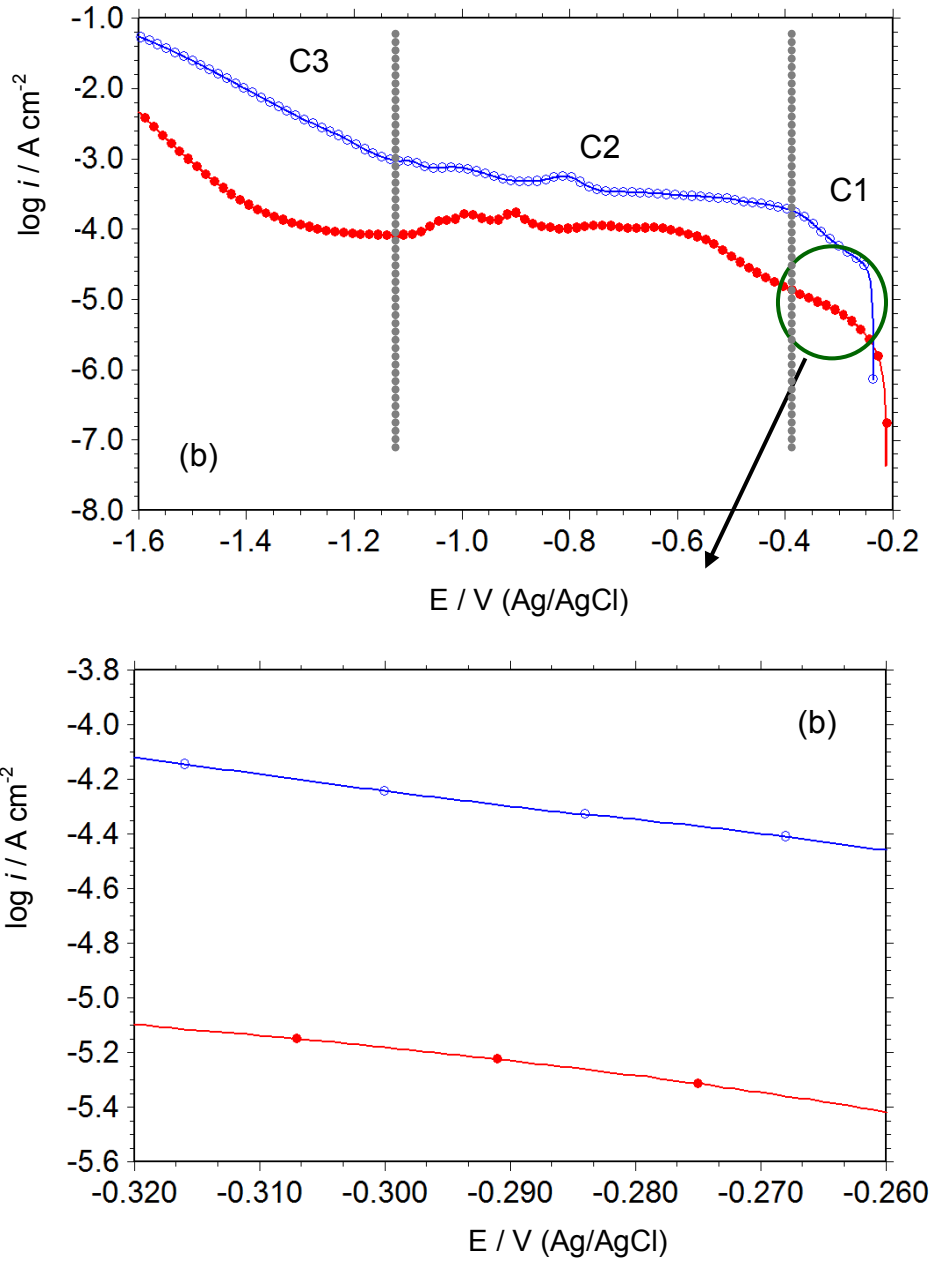
Oluşan CuCl_2^- kompleksi daha sonra çözünür bakır (II), bakır oksit veya hidroklorüre yükseltgenmektedir. Ters yöne taramada, bakır yüzeyinde adsorplanmış CuCl ürünü eşitlik 4.5'deki denklemde görüldüğü gibi metalik bakıra kısmen indirgenmektedir. Yüzeydeki çözünür CuCl_2^- türlerinin de indirgenmesi söz konusu olabilmektedir.



Kaplanmamış bakır elektrotun %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda ölçülen E_{ocp} değeri -0,236 V'tur. Açık devre potansiyelinden daha anodik potansiyellere doğru potansiyelin artırılması ile birlikte (Şekil 4.12 a) anodik akımın hızlı bir şekilde arttığı görülmektedir (A1 bölgesi). Akımdaki artış bakırın hızla çözünmesinden (Cu/Cu (I) dönüşümü) kaynaklanmaktadır. A1 bölgesinde oldukça geniş bir alanda E -log*i* değişimi doğrusal olup Tafel davranışı gösterdiği açık bir şekilde görülmüştür. Doğrusal değişim bakırın çözünmesinin aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Anodik eğrilerin Tafel bölgesi büyütülerek Şekil 4. 12 b'de verilmiştir. Potansiyelin daha da arttırılması ile yaklaşık 0,02 V'ta bir pik oluşmaktadır (A1 ve A2 kesişme noktası). Bu pikin akım yoğunluğu 103,1 mA cm⁻² olarak ölçülmüştür. Bu potansiyelden itibaren düşük çözünürlüklü bakır (I) klorürün yüzeyi kapatmasından dolayı akım tekrar azalmıştır. Ancak CuCl_2^- oluşumu ile birlikte akım tekrar artarak yaklaşık +0,2 V dolayında ikinci bir pik vermiştir (A2 bölgesi). Bu pikin akım yoğunluğu 45,97 mA cm⁻²'dir. Bu potansiyelden itibaren Bakır (II) oluşumu ile birlikte akım tekrar artmıştır (A3 bölgesi). Kaplanmamış bakır elektrot ile kıyaslandığında Rh-SAM kaplanmış elektrotun 1 saat sonundaki E_{ocp} değeri daha pozitif potansiyellere kaymıştır (-0,215 V). Bu davranış, $E_{\text{ocp}}-t$ eğrilerinden gözlenen davranış ile paralellik göstermekte olup yüzeyde bariyer etkisi gösteren koruyucu bir filmin varlığını göstermektedir (Salcı ve Solmaz 2018).

Şekil 4.12 a ve b’den de net bir şekilde görülebileceği gibi akımın modifiye elektrotta oldukça azalması SAM filminin koruyucu özelliğinden kaynaklanmaktadır. Bakır metali, korozyon iyonların yüzeye ulaşabildiği kadar çözüneceği söylenebilir. A1 ve A2 bölgelerinin sonunda oluşan piklerin şiddetinin azalması, filmin bakırın yükseltgenme reaksiyonlarını yavaşlattığının işaretidir. Şekil 4.12 b’de açık bir şekilde görülebileceği gibi yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrilerinin bu potansiyelde paralel olması, Rh-SAM filminin reaksiyonun mekanizmasını değiştirmeden inhibisyon sağladığını göstermektedir. Dolayısı ile film, yüzeyi kapatabildiği ölçüde korozyon hızı azalacaktır. Modifiye elektrotun A3 bölgesinde çok yüksek potansiyellere kadar bu özelliğini koruması, yüzeydeki filmin oldukça kararlı olduğunu göstermektedir. İnhibitör uygulamalarında, yüksek potansiyellerde metalin aşırı çözünmesinden dolayı genellikle film yüzeyden atmakta/deforme olmaktadır. Dolayısı ile SAM filminin bu özelliği önemli bir avantaj olarak değerlendirilebilir (Salcı ve Solmaz 2018).

Kaplanmamış bakır ve 10,0 mM Rh içeren metanolde 24 saat bekletilerek Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda katodik PPE eğrileri Şekil 4.13 a’da ve bu eğrilerin Tafel bölgesine yakın bölgelerinin büyütülerek elde edilmiş doğrusal eğriler Şekil 4. 13 b’de verilmiştir. Kaplanmamış bakır elektrotun potansiyelinin E_{ocp} ’den itibaren daha katodik potansiyellere doğru artırılması ile gözlenen akım artışı çözelti içerisindeki oksijen moleküllerinin indirgenmesinden kaynaklanmaktadır (C1). Bu bölgede her ne kadar belirli bir potansiyel aralığında E -log*i* değişimi doğrusal olsa da tam olarak Tafel davranışı gözlenmemiştir (Teorik olarak açık devre potansiyelinden 50 mV aşırı gerilimden itibaren akımın 10 kat arttığı bölgede doğrusallığın gözlenmesi). Dolayısı ile bakır katodik bölgede Tafel davranışı göstermemiştir. Bununla birlikte bu bölgede gözlenen doğrusal değişim, bakır yüzeyinde çözünmüş oksijenin indirgenmesinin aktivasyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Katodik eğrilerin Tafel bölgesi büyütülerek Şekil 2.13 b’de verilmiştir. Yaklaşık -0,40 V ile -1,175 V aralığında (C2 Bölgesi) akım hemen hemen sabit kalmıştır. Bu davranış, reaksiyonun bu potansiyel aralığında difüzyon kontrollü olduğunu göstermektedir. Yani reaksiyon hızı, oksijen moleküllerinin çözeltide çözülmesi ve elektrot yüzeyine difüzyon hızına bağlıdır. -1,175 V’tan itibaren tekrar gözlenen akım artışı elektrot yüzeyinde hidrojen gazının da oluşmaya başlamasından kaynaklanmaktadır (C3 Bölgesi) (Salcı ve Solmaz 2018).

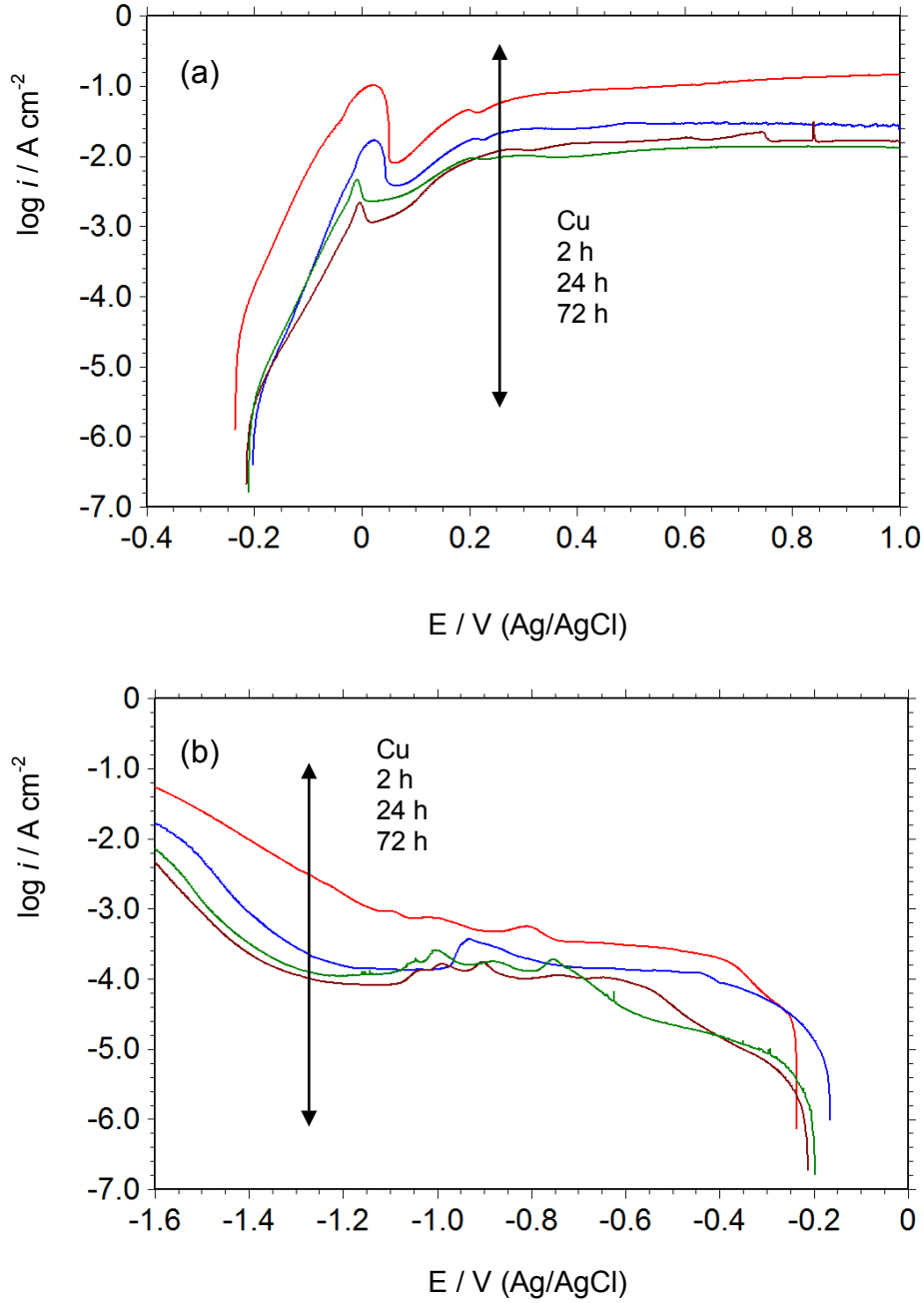


Şekil 4.13. Kaplanmamış bakır (○) ve 10 mM Rh içeren metanol içersinde 24 saat bekletilerek Rh-SAM kaplanmış bakır (●) elektrotların katodik PPE eğrileri (a) ve aynı eğrilerin Tafel bölgesinin büyütülmüş grafiği (b) (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

Elektrotun yüzeyinin Rh-SAM ile modifiye edilmesi ile bütün potansiyelerde akım yoğunluğu son derece azalmıştır. Bu etki, filmin oksijen indirgenme ve hidrojen gazı oluşumu reaksiyonlarını yavaşlattığını göstermektedir. Hem oksijen indirgenme (C1 Bölgesi) hem de hidrojen gazı oluşumu (C3 Bölgesi) reaksiyonlarına karşılık gelen yarı logaritmik eğrilerin hemen hemen bir birine paralel olması, filmin bu iki reaksiyonun mekanizmasına etki etmediğini göstermektedir. Dolayısı ile SAM filminin yüzeyi

kapatarak iyonların yüzeye difüzlenerak indirgenmesini yavaşlatarak etki ettiği söylenebilir. Yani, yüzey kapanabildiği ölçüde inhibisyon sağlanmaktadır. Oksijen indirgenmesinin ve hidrojen gazı oluşumunun gözlendiği -0,3 V ve -1,40 V potansiyellerde kaplanmamış bakırın akım yoğunlukları 57,27 ve 9799 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ iken, 10 mM Rh içeren ortamda Rh-SAM kaplanmış bakırda akım yoğunlukları sırası ile 0,47 ve 16,43 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ ’ye düşmüştür.

Kaplanmamış ve 10 mM Rh içeren metanollü ortamda değişik daldırma sürelerinde Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen anodik ve katodik PPE eğrileri Şekil 4.14’te verilmiştir (Bütün sürelerde benzer bir davranış gözlenmiş, eğriler birbirine yakın olduğundan daha net göstermek amacı ile grafikte sadece belirli daldırma sürelerinde kaplanan elektrotların eğrileri verilmiştir). Hem anodik hem de katodik eğriler incelendiğinde daldırma süresinin artması ile anodik metal çözünme reaksiyonu ve katodik oksijen indirgenme ile hidrojen gazı oluşum reaksiyonlarının hızları azalmaktadır. 24 saat daldırma ile kaplanmış modifiye elektrotta en iyi inhibisyon sağlanmıştır. Yukarıda da açıklandığı gibi bu derişimde ve sürede yüzeyde oldukça düzgün dizilerek tutunmuş Rh molekülleri oldukça iyi bir bariyer etki göstererek inhibisyon sağlamaktadır. Daha yüksek daldırma sürelerinde ise akım yoğunlukları tekrar artmakta ve inhibisyon etkisi yavaşça düşmektedir. Bu düşüş, Rh moleküllerinin yüzeyde daha az kapatma yeteneği olan farklı yapıların oluşmasından kaynaklanmaktadır (Bkz. SEM görüntüleri). Bütün sürelerde anodik Tafel bölgelerinin oluşması metalin çözünme reaksiyonunun kinetik kontrollü olduğunu göstermektedir. Tafel bölgesinde PPE eğrilerinin bir birine paralel olması (Şekil 4.14 a düşük aşırı gerilimlerde) değişik sürelerde oluşturulmuş SAM filmlerin çözünme reaksiyonunun mekanizmasına etki etmeden basit fiziksel bariyer etki ile inhibisyon sağladığının kanıtıdır. Katodik bölgede ise, hidrojen oluşumuna karşılık gelen potansiyellerde bütün eğriler paralel iken oksijen indirgenme potansiyelinde farklı eğimli eğriler oluşmaktadır. Dolayısı ile kaplamaların hidrojen indirgenme reaksiyonuna etki etmediği ancak oksijen indirgenme reaksiyonunun mekanizmasına da etki ettiği söylenebilir.



Şekil 4.14. 10 mM Rh içeren metanollü ortamda değişik daldırma sürelerinde Rh-SAM kaplanmış bakır ve kaplanmamış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik (a) ve katodik (b) PPE eğrileri (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018)

Kaplanmamış ve 10 mM Rh içeren metanollü ortamda değişik daldırma sürelerinde Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen anodik ve katodik PPE eğrileri belirlenen bazı elektrokimyasal parametreler Tablo 4.4'te verilmiştir. Tablo dan görülebileceği gibi SAM filminin korozyon inhibisyon etkisi zamanla artarak 24 saatte maksimuma ulaşmakta ve daha yüksek daldırma sürelerinde tekrar bir miktar azalmaktadır. Anodik Tafel eğimleri hemen hemen eşit olup SAM filminin bakırın

çözünme mekanizmasına etki etmeden yüzeyi kapatarak korozif iyonların yüzeye ulaşmasını engellemekte ve inhibisyon sağlamaktadır. Bu şekilde olan etki mekanizmalarında, filmin yüzeyi kapattığı ölçüde inhibisyon sağlanmaktadır. PPE sonuçları diğer elektrokimyasal veriler ile uyum içerisinde olup en kaliteli, sıkı ve yüzeyi kapatıcı etkisi olan filmlerin 24. saatte elde edildiğini göstermiştir

Tablo 4.4. Kaplanmamış ve 10 mM Rh içeren metanollü ortamda değişik daldırma sürelerinde Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen PPE eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler

t (Saat)	E_{ocp} (V/Ag/AgCl)	$-b_a$ (mV dec ⁻¹)	i_{kor} (μ A.cm ⁻²)	IE (%)
Cu	-0,236	60	70,75	
2	-0,176	62	6,57	90,7
6	-0,179	60	5,39	92,4
12	-0,186	62	4,87	93,1
24	-0,215	66	1,92	97,3
48	-0,184	67	5,95	91,6
72	-0,198	54	3,83	94,6

Elektrokimyasal ölçümlerden elde edilen sonuçlar, SEM-EDX ve filmlerin fiziksel özellikleri bir arada değerlendirildiğinde bakırın %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyonunu en iyi önleyen Rh-SAM filminin metanollü çözücü olarak kullanıldığı koşullarda 24 saat daldırma elde edilebileceğini göstermiştir.

4.1.3. Farklı Derişimlerde Hazırlanmış Rh-SAM filmlerin Karakterizasyonu

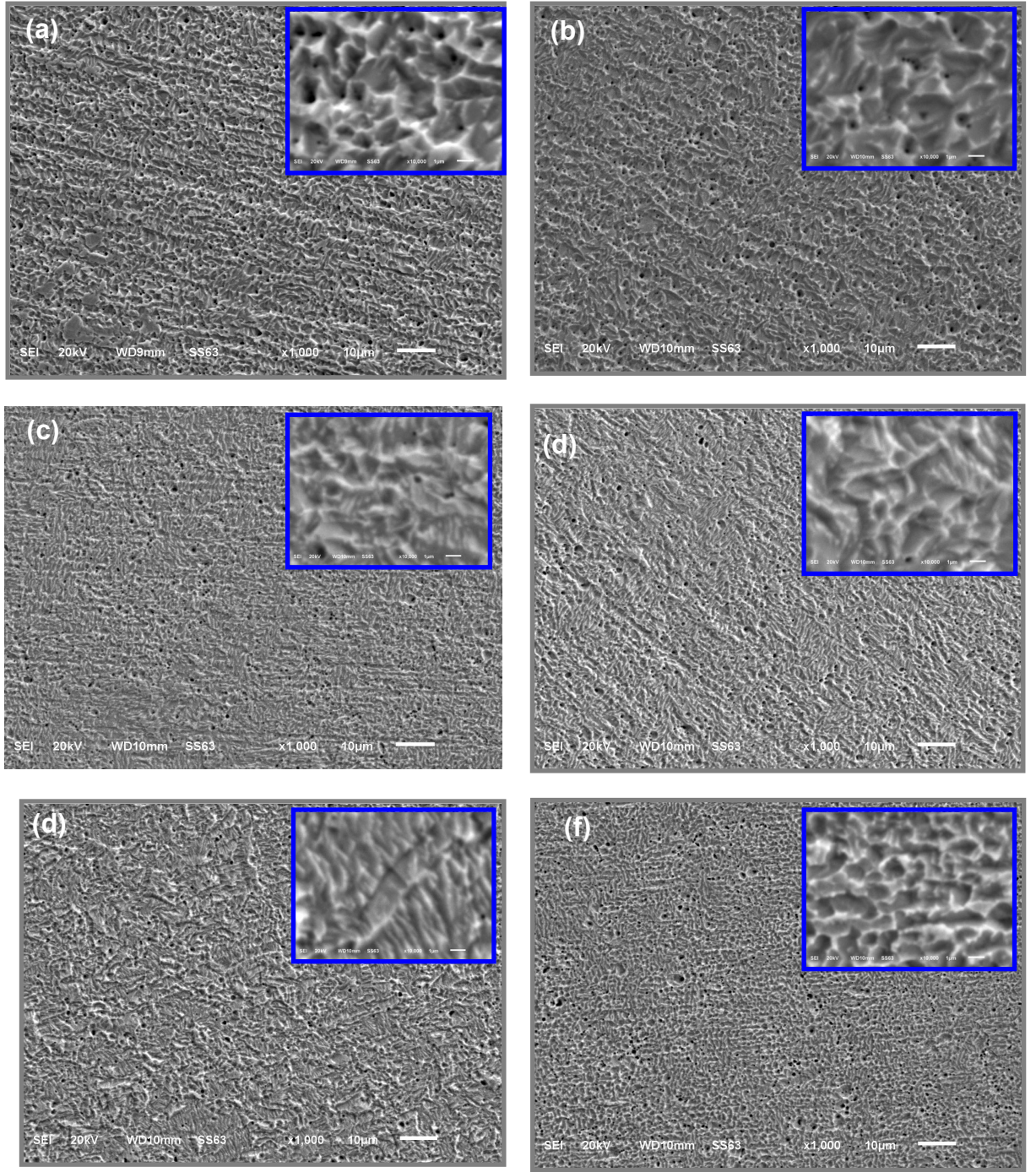
Metanol içerisinde değişik derişimlerde Rh içeren çözeltilerde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeylerin 1000 ve 10000 kat büyütmelede alınmış SEM görüntüleri Şekil 4.15'te verilmiştir. Şekilden de görülebileceği gibi bütün derişimlerde yüzeyde Rh-SAM filmi oluşmaktadır. Genel olarak derişimin artması ile yüzeyde daha fazla kapatma etkisi yapan bir yapı oluşmaktadır. Bu film yüzeyde korozif iyonlara karşı bir bariyer etki göstererek korozyona karşı koruma sağlamaktadır. Bakır yüzeyinde Rh molekülünün oluşturduğu bu yapı, klorürlü ortamda bakırın korozyona karşı iyi bir direnç oluşturabilecektir. 10

mM'da maksimuma oluşan film kalitesi derişimin daha da arttırılması ile tekrar azalmıştır. 10 mM'ın üzerinde filmin yapısı değişmektedir. Çıplak gözle de yüksek derişimlerde filmin homojenliğinin tekrar azaldığı gözlenmiştir. Bu derişimde filmin korozyon inhibisyon yeteneği de azaldığından üst limit olarak seçilmiştir. Özellikle büyütölmüş görüntüden görölebileceğı gibi en iyi Rh-SAM filmi 10 mM derişimde oluşmaktadır.

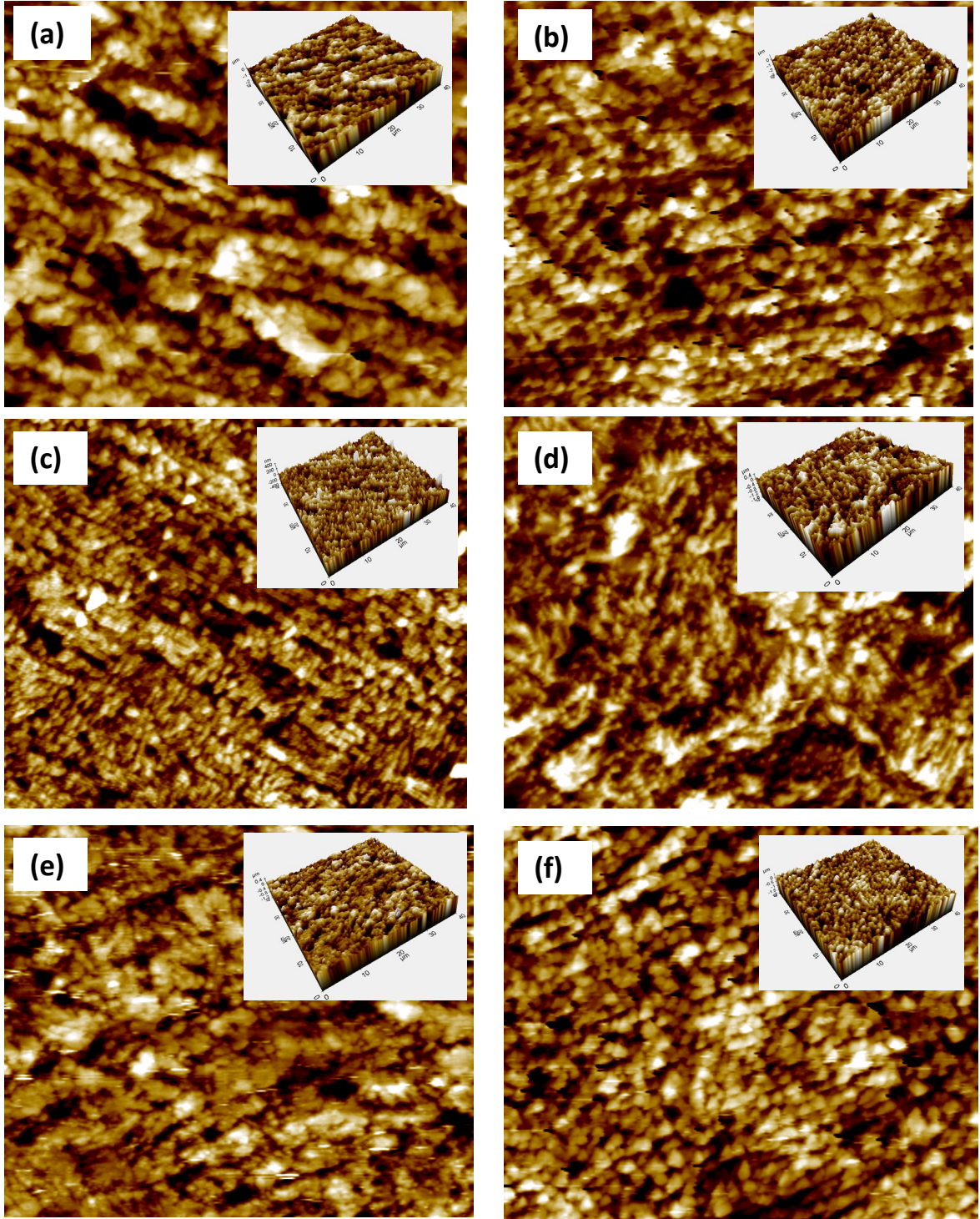
Aynı elektrotların AFM görüntüleri Şekil 4.16'da verilmiştir. SEM verilerine benzer şekilde derişimin arması ile filmin kalitesi ve yüzeyi kapatma etkisi artmakta ve 10 mM da maksimuma ulaşmaktadır. AFM analizlerinden belirlenen ortalama R_a değerleri Tablo 4.5'te verilmiştir. R_a değerleri düz bir yüzeyde film veya partiköl bulunduğı zaman artarken bu film veya partiköller sıkılaştığında tekrar azalmaktadır. Düşük derişimlerde yüksek R_a değerlerinin gözlenmesi yüzeydeki Rh filmlerin yeterince sıkılaşmamasından kaynaklanmaktadır. Çok yüksek derişimlerde ise SEM görüntülerinden de gösterildiğı gibi filmin yapısı değiştiğinden R_a artmaktadır.

Tablo 4.5. Değışik derişimlerde oluşturulmuş SAM filmlerin AFM analizlerinden belirlenen pürüzlük yüzey pürüzlük faktörleri

Cu	0,1 mM	0,5 mM	1,0 mM	5,0 mM	10,0 mM	20,0 mM
20	141	171	55	103	65	99



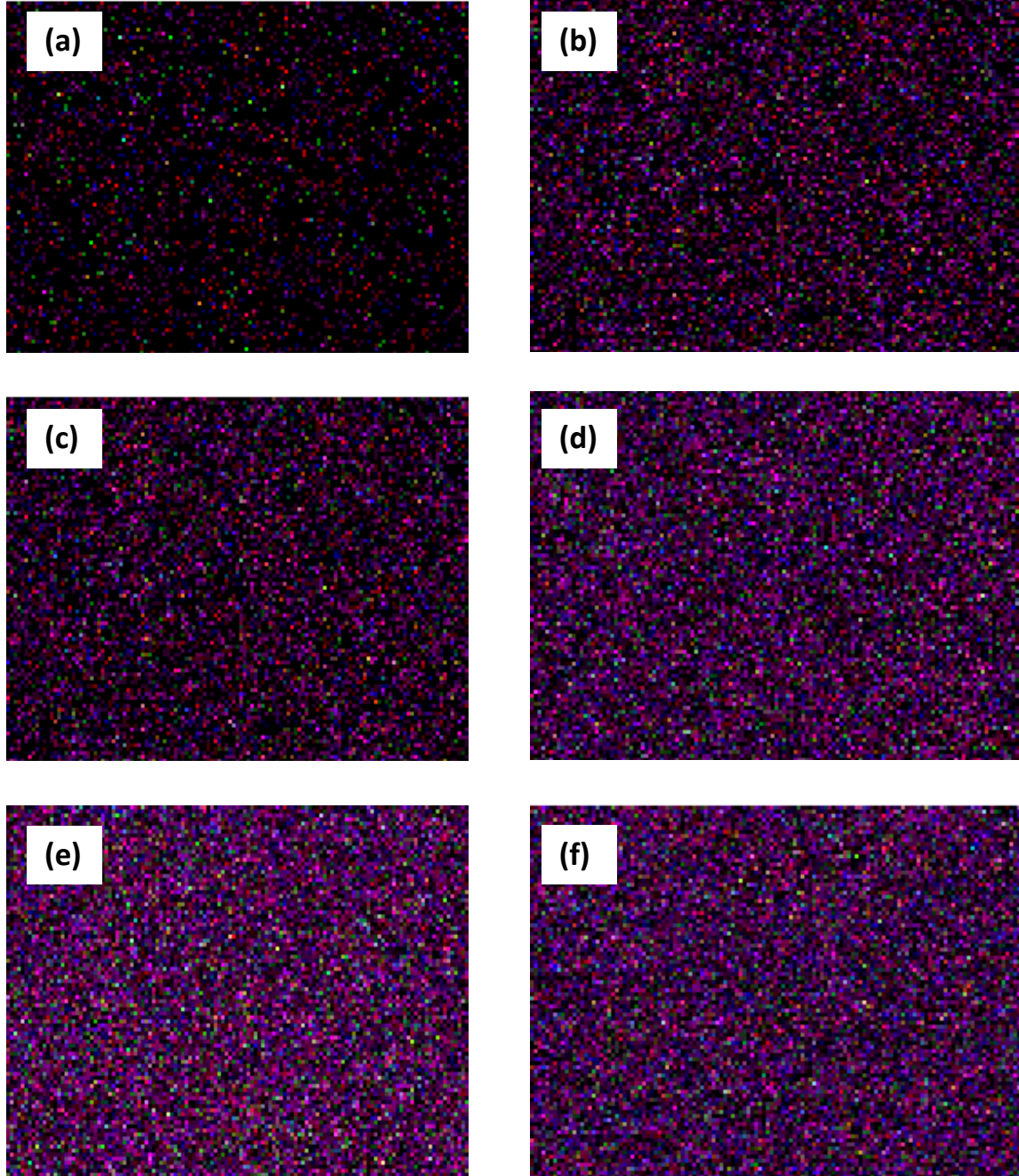
Şekil 4.15. Metanol içerisinde 0,1 mM (a), 0,5 mM (b), 1,0 mM (c), 5,0 mM (d), 10,0 mM (e) ve 20,0 mM (f) derişimlerde Rh içeren çözeltilerde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeylerin 1000 ve 10000 kat büyütmelede alınmış SEM görüntüleri (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)



Şekil 4.16. Metanol içerisinde 0,1 mM a), 0,5 mM (b), 1,0 mM (c), 5,0 mM (d), 10,0 mM (e) ve 20,0 mM (f) derişimlerde Rh içeren çözeltilerde 24 saat bekletilmiş bakır yüzeylerin iki (2D) ve üç (3D) boyutlu AFM görüntüleri (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

Bütün derişimlerde yüzeyde oluşan Rh-SAM filminin dağılımı EDX haritalama yöntemi ile incelenmiştir. Elde edilen EDX haritalamaları Şekil 4.17'de verilmiştir. Şekil 4.17'den

açık bir şekilde görülebileceği gibi SAM filmi bütün derişimlerde yüzeyde bulunmaktadır. Film, derişimin artması ile birim yüzeyde daha fazla yoğunlaşmaktadır. En sıkı ve homojen film 10 mM Rh içeren çözeltide elde edilmiştir.



Şekil 4.17. Metanolde 0,1 mM a), 0,5 mM (b), 1,0 mM (c), 5,0 mM (d), 10,0 mM (e) ve 20,0 mM (f) Rh içeren çözeltilerde 24 saat sonunda oluşturulan SAM filmlerin metal yüzeyindeki dağılımları (EDX haritalama) (C: kırmızı, N: yeşil, O: mavi ve S: Pembe) (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

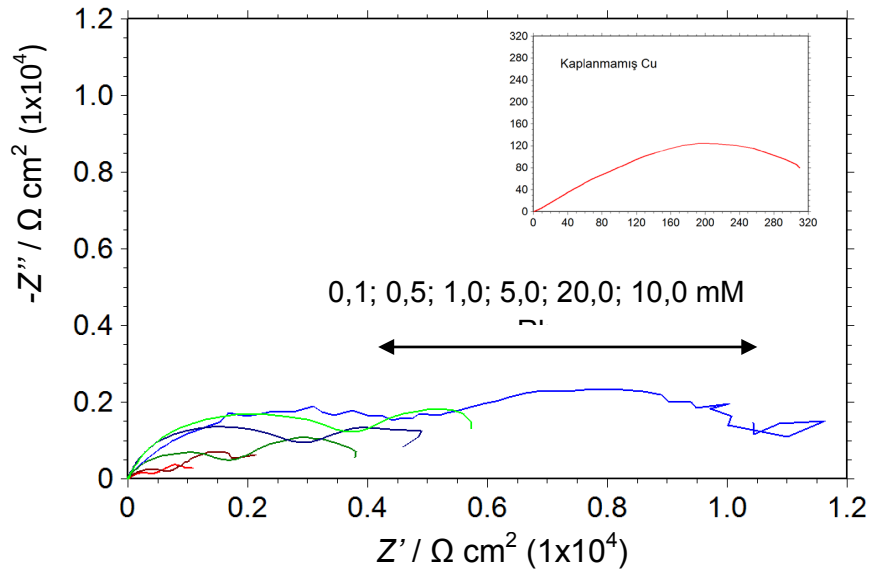
EDX ölçümleri ile yüzeydeki SAM filminin yüzeydeki miktarı molekül yapısında bulunan S elementinin analizi ile belirlenmiştir. Tablo 4.6'dan görüldüğü gibi derişimin artması ile yüzeydeki SAM miktarı da artmaktadır.

Tablo 4.6. EDX ölçümlerinden değişik daldırma sürelerinde bakır yüzeyinde belirlenen S oranları (%w).

0,1 mM	0,5 mM	1,0 mM	5,0 mM	10,0 mM	20,0 mM
0,40	0,49	0,55	0,77	0,84	0,88

4.1.4. Farklı Derişimlerde Hazırlanmış Rh-SAM filmlerin Korozyon İnhibisyonu

Kaplanmamış ve değişik değişik derişimlerde Rh içeren metanollü çözeltilerde 24 saat sonunda Rh-SAM modifiye edilmiş bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri Şekil 4.18'de verilmiştir. Şekilden'de görüldüğü gibi derişimin artması ile polarizasyon direnci artmakta ve 10 mM'da maksimuma ulaşmaktadır. Bu artış, SEM, EDX ve AFM ölçümlerinden de gösterildiği gibi yüzeyde daha yoğun bir filmin oluşması ve bu filmin metali koroziv iyonlara karşı daha iyi korumasından kaynaklanmaktadır.



Şekil 4. 18 Değişik derişimlerde Rh içeren metanollü ortamda 24 saat Rh-SAM kaplanmış bakır ve kaplanmamış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen Nyquist eğrileri. (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

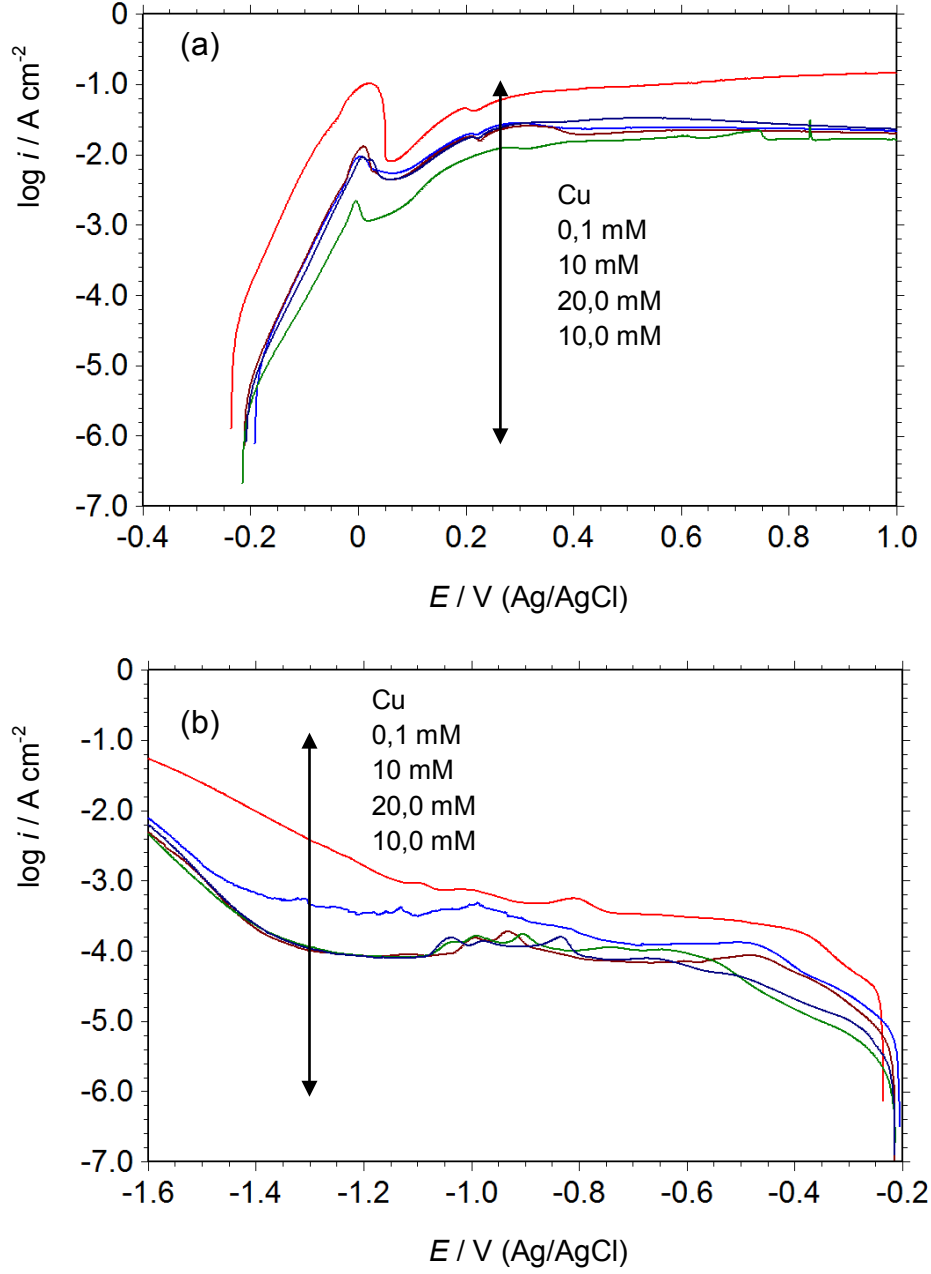
Tablo 4.7. Değişik derişimlerde Rh içeren metanollü ortamda 24 saat Rh-SAM kaplanmış bakır ve kaplanmamış bakır elektrotların LPR ölçümlerinden belirlenen R_p ve $\%IE$ değerleri

C_{Rh} (mM)	R_p ($\Omega \text{ cm}^2$)	$\%IE$
Kaplanmamış Bakır	188	
0,1	981	80,8
0,5	1171	84,0
1,0	1984	90,5
5,0	2206	91,5
10,0	7515	97,5
20,0	3830	95,1

*LPR ölçümleri en az 5 tekrar ölçümün ortalamasıdır.

Kaplanmamış ve değişik değişik derişimlerde Rh içeren metanollü çözeltilerde 24 saat sonunda Rh-SAM modifiye edilmiş bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen LPR tekniği ile belirlenen R_p değerleri ve eşitlik 4.2'den hesaplanan $\%IE$ değerleri Tablo 4.7'de verilmiştir. Elde edilen veriler incelendiğinde derişimin artması ile filmin direnci artmakta ve 10,0 mM Rh derişiminde maksimum değere ulaşmaktadır. Daha yüksek derişimlerde ise direnç tekrar azalmaktadır. LPR ölçümlerine göre en uygun derişim EIS ölçümlerinde olduğu gibi 24 saat daldırma süresi sonunda elde edilmektedir.

Kaplanmamış ve değişik değişik derişimlerde Rh içeren metanollü çözeltilerde 24 saat sonunda Rh-SAM modifiye edilmiş bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde elde edilen anodik ve katodik PPE eğrileri Şekil 4.19'da ve çalışılan bütün derişimlerde elde edilen PPE eğrilerinden belirlenen elektrokimyasal parametreler Tablo 4.8'de verilmiştir. Elde edilen veriler EIS ve LPR ölçümleri ile paralellik göstermektedir. Derişimin artması ile anodik ve katodik akımlar azalmaktadır. En yüksek etkinlik 10,0 mM Rh'ta elde edilmiştir. Tafel bölgesinde anodik eğrilerin hemen hemen paralel olması derişimin metalin çözünme reaksiyonuna etki etmeden basit fiziksel bariyer etki ile korozyonu önlediği söylenebilir. Yüksek potansiyellerde dahi filmin yüzeyden atmaması filmin dayanıklılığını göstermektedir. Katodik bölgede hem oksijen hem de hidrojen indirgenme reaksiyonları mekanizmaları değiştirilmeden inhibe edilmektedir.



Şekil 4.19 Değişik derişimlerde Rh içeren metanollü ortamda 24 saat Rh-SAM kaplanmış bakır ve kaplanmamış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik (a) ve katodik (b) PPE eğrileri (115M613 No'lu TÜBİTAK Projesi 2018)

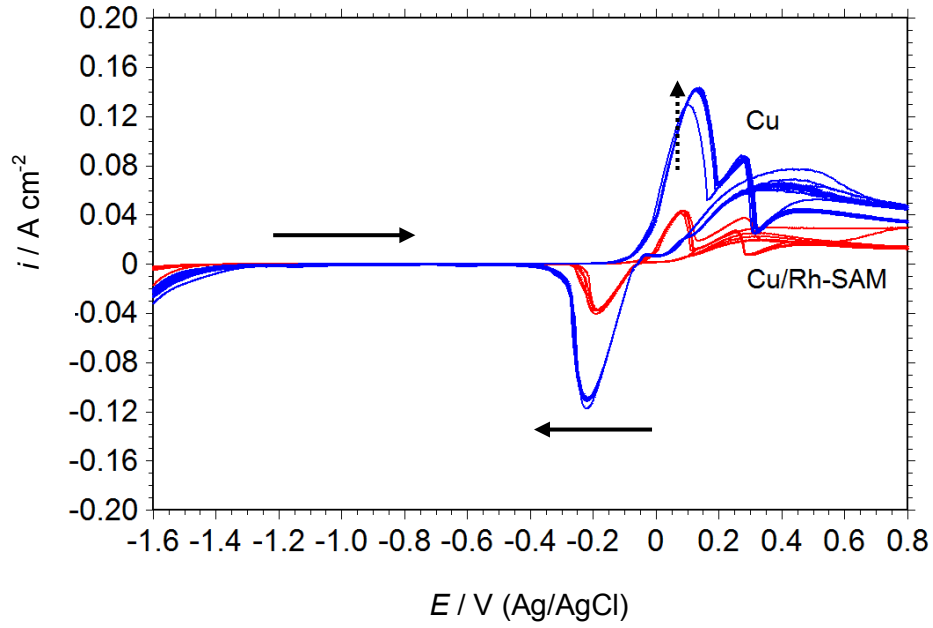
Tablo 4.8. Değişik derişimlerde Rh içeren metanollü ortamda 24 saat Rh-SAM kaplanmış bakır ve kaplanmamış bakır elektrotların PPE ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametre

t (Saat)	E_{ocp} (V/Ag/AgCl)	$-b_a$ (mV dec ⁻¹)	i_{kor} ($\mu A\ cm^{-2}$)	IE (%)
Cu	-0,236	60	70,75	
0,1	-0,195	61	9,88	86,0
0,5	-0,195	63	7,49	89,4
1,0	-0,208	62	5,68	92,0
5,0	-0,209	61	4,91	93,1
10,0	-0,215	66	1,93	97,3
20,0	-0,208	63	4,32	94,9

Elde edilen bütün yüzey karakterizasyon, fiziksel gözlemler ve elektrokimyasal ölçümler bakırın NaCl çözeltisindeki korozyonunu en iyi önleyecek Rh-SAM filminin metanol içersinde 10,0 mM Rh derişiminde 24 saat daldırma süresinde oluşturulduğu tespit edilmiştir. Bundan sonraki deneylerde belirlenen bu optimum koşullarda film sentezlenecektir.

4.1.5. Optimum Koşullarda Hazırlanan Rh-SAM Filmlerin Karakterizaasyonu

Optimum koşullarda hazırlanan SAM filmlerin elektrokimyasal kararlılıkları dönüşümlü voltametri (CV) ile belirlenmiştir. Karşılaştırmak amacı ile benzer deneyler kaplanmamış bakır elektrotta da elde edilmiştir. Çıplak bakır elektrot CV eğrisinde (Şekil 4.20), 0,145 V ve 0,300 V (Ag/AgCl)'larda sırasıyla akım yoğunluğu değerleri 244,5 mA cm⁻² ve 137 mA cm⁻² olan iki oksidasyon pikleri vardır. Klorür içeren çözeltiler içinde bakır anodik çözünmesi, Cu'nun, Cu (I)'e ve daha sonra çözünür Cu (II)'ye oksidasyonu olarak literatürde belirtilmektedir (Salcı ve Solmaz 2018). Geri dönüşte -0,240 V'ta 188,4 mA cm⁻² akım yoğunluklu indirgenme piki bakır iyonlarının metalik bakıra indirgenmesine karşılık gelmektedir. Kaplanmamış bakır elektrotta elde edilen anodik ve katodik akım yoğunluğu değerleri, Rh-SAM kaplı elektrotlarda son derece azaldığı görülmektedir. Bu sonuç, SAM filminin bakırın hem yükseltgenme hem de indirgenme tepkimesini büyük ölçüde engellediğini ve metalin yüzeyini klorür iyonlarının saldırısına karşı etkili bir şekilde koruduğunu göstermektedir (Liao et al. 2011; Zang et al. 2012).



Şekil 4.20. Kaplanmamış bakır ve optimum koşullarda Rh-SAM kaplanmış bakır elektrotların %3,5 NaCl çözeltisinde bir saat sonunda alınan CV eğrileri (Tarama Hızı: 10 mV sec^{-1} ; Döngü Sayısı: 20) (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

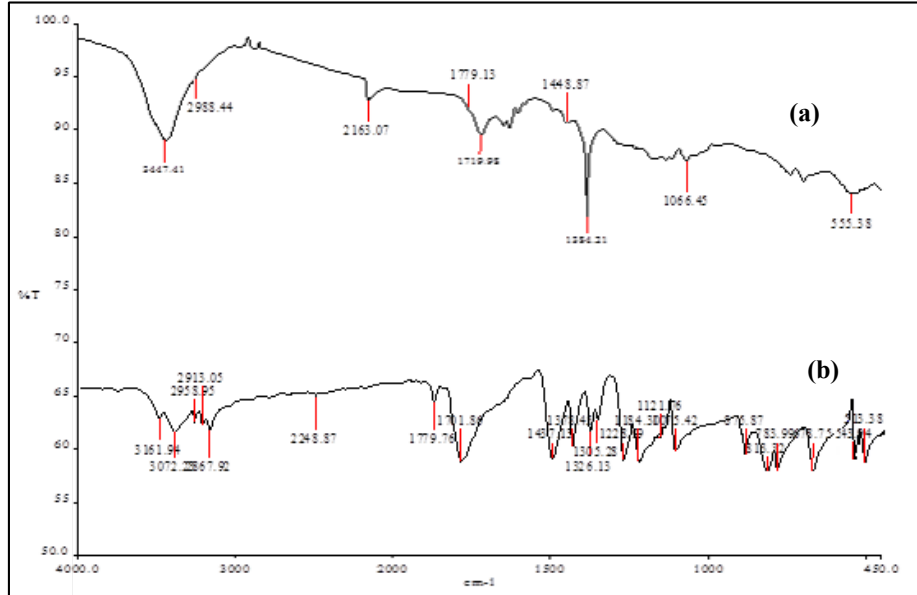
Bakır elektrot yüzeyine Rh-SAM kaplanmasıyla elde edilen malzemenin FT-IR spektrumları alınarak bağlanmanın ne şekilde olabileceği incelenmiştir. Bu amaçla gerçekleştirilen FT-IR analizi sonucunda elde edilen, Rh'nin KBr ile alınmış spektrumu Şekil 4.21b'de verilirken malzemenin KBr ile alınan spektrumu ise Şekil 4.21 a'da verilmiştir. Burada ilk olarak Şekil 4.20b'de ki veriler kullanılarak Rhodanin molekülüne ait fonksiyonel grupların neden olabilecekleri etkileşim bantlarının analizi literatür verileri ışığında gerçekleştirilmiştir (Tablo 1) (Kardas vd 2007; Yang et al. 2015) Benzer şekilde bakır yüzeyine Rh kaplanması ile elde edilen malzemenin Şekil 2a'da ki FTIR spektrumundaki değerlerinde hangi etkileşimlerinden kaynaklanıyor olabileceği yine literatür verileri ışığında Tablo 4.9'da gösterilmiştir.

Tablo 4.9. Rh ve Rh-SAM filmin FT-IR spektrum yorumları (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

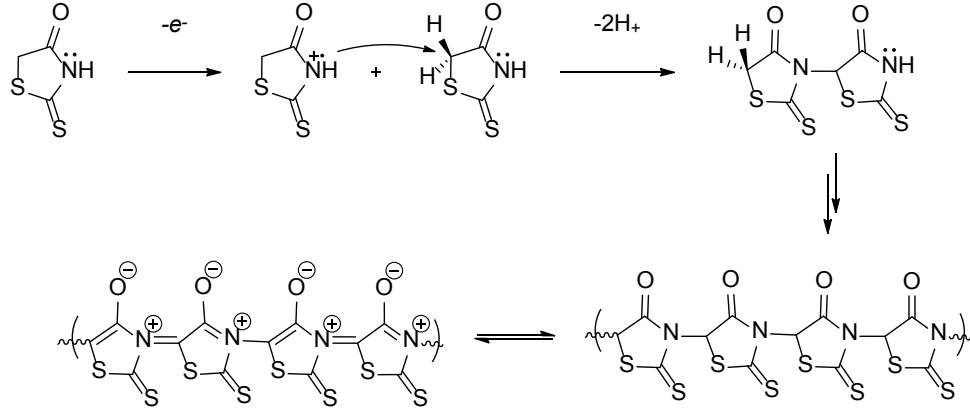
Rh	Rh-SAM	Etkileşime Sebep Olan Gruplar
Wavenumber (cm ⁻¹)		
-	3447 (sh)	$\nu(\text{NH})$, $\nu(\text{N-H})$, $\nu(\text{S-H})$
3162 (w)	-	$\nu(\text{C=O}) + \delta_{\text{ip}}(\text{N-H})$; C=O gerilme ve NH gruplarının düzlemsel deformasyon etkileşiminden kaynaklanan etkileşim piki
3072 (m)	2988	$\nu(\text{N-H})$; NH gruplarının gerilme piki
2913 (w)		$\nu(\text{CH}_2)$; CH ₂ grubunda bulunan H ₉ ve H ₁₀ hidrojenlerinin simetrisinden
2867 (w)		kaynaklanan gerilme pikleri.
1779 (w)	1779 (vw)	$\nu(\text{C=O})$; C ₁ =O fonksiyonel grubuna ait gerilme etkileşim piki
1701 (vs)	1719 (m)	
1437 (vs)	-	$\nu(\text{C}_3\text{-N})$, $\delta_{\text{ip}}(\text{N-H})$; Halka içerisindeki C ₃ -N grubunun gerilme ve düşük miktarda NH grubunun düzlemsel deformasyon etkileşim pikleri
	1443 (vw)	$\nu(\text{C=N}^+)$; C ₂ =N ⁺ fonksiyonel grubuna ait gerilme etkileşim piki (Kardas vd 2007; Yang et al.2015)
1378 (m)		$\delta_{\text{ip}}(\text{CH}_2)$; CH ₂ grubuna ait bağların düzlemsel deformasyonlar pikleri
1326 (m)		
-	1384 (s)	$\nu(\text{Cu-O})$; Cu---O etkileşim piki
1228 (vs)	-	$\nu(\text{C}_1\text{-N})$, $\nu(\text{C}_3\text{-N})$, $\nu(\text{C}_1\text{-C}_1)$ ve $\delta_{\text{ip}}(\text{C=O})$; C ₁ -N, C ₃ -N ve C ₁ -C ₁ bağlarından kaynaklanan gerilme ve C=O grubunun düzlemsel deformasyon pikleri
-	1250 (vw)	$\nu(\text{C}_1\text{-O})$; C ₁ -O grubunun gerilme piki (Yang et al. 2015)
1184 (sh)	-	$\nu(\text{C}_3\text{-N})$, $\nu(\text{C=S})$, $\omega(\text{CH}_2)$ ve $\delta_{\text{ip}}(\text{NH})$; C ₃ -N ve C=S bağlarından kaynaklanan gerilme, CH ₂ grubunun salınım bunlarla etkileşen NH grubunun düzlemsel deformasyondan kaynaklanan geniş ve omuzlu bir pik
1075 (sh)	-	$\nu(\text{C}_1\text{-N})$, $\nu(\text{C=S})$ ve $\delta_{\text{ip}}(\text{halka})$; C ₁ -N ve C=S bağlarından kaynaklanan gerilme, CH ₂ grubunun salınım bunlarla etkileşen NH grubunun düzlemsel deformasyondan kaynaklanan geniş ve omuzlu bir pik
-	1066 (vw)	$\nu(\text{C=S})$; C=S bağlarından kaynaklanan gerilme piki
-	555 (vw)	$\nu(\text{CuO})$; CuO etkileşme piki

Şekil 4.21'e bakıldığında 3447 (sh: yayvan pik) cm⁻¹'de ki N-H ve S-H gerilme ve muhtemel molekül içi hidrojen bağı yapan –NH bağlarından kaynaklanan etkileşim piklerin varlığı göze çarpmaktadır. Rh kaplı bakır yüzeyinin FTIR spektrumunda Rh molekülünün ana iskeletinde bulunan ve karakteristik pikler olan 1779 (w: zayıf pik) ve 1719 (vs: çok güçlü) cm⁻¹ (C=O) piklerinin varlığı bakır yüzeyin Rh ile kaplandığının bir

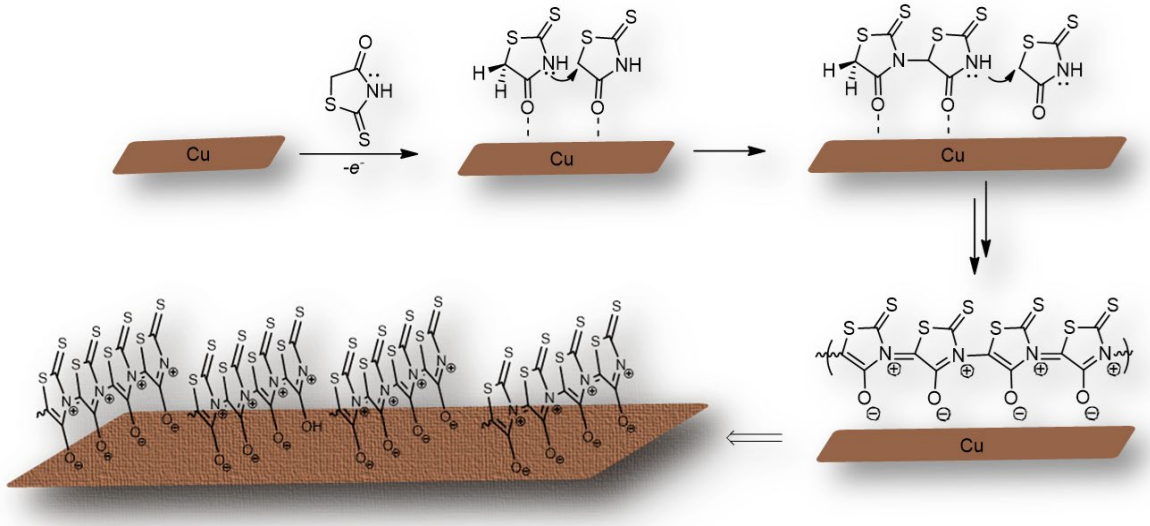
göstergesidir. Benzer şekilde literatür verileri ışığında Rh kaplı bakır yüzeyinin FTIR spektrumunda $1384 \text{ (s: güçlü pik)} \text{ cm}^{-1}$ Cu-O pikinin varlığı bize Rh molekülünün oksijen grupları üzerinden bakır yüzeyiyle etkileştiğinin bir göstergesi olabilir (Shinde vd 2015; Umer vd 2014). Burada bu pikin oluşmasının diğer bir sebebi ise materyalin yüzeyden alınarak FT-IR analizi yapılmaya kadarlık süre zarfında oksitlenmiş olabilme ihtimalidir. Rh ana iskeletinde bulunan C=S fonksiyonel grubuna ait gerilme pikinin $1066 \text{ (vw: çok zayıf pik)} \text{ cm}^{-1}$ de geldiği görülmektedir. Bu sonuç bize ana iskeletin korunduğu ve her hangi bir tautomerizasyonun oluşmadığı göstermektedir. Yine literatür verileri ışığında Rh kaplı bakır elektrotun FTIR spektrumunda bulunan $1443 \text{ (vw)} \text{ cm}^{-1}$ deki pikin ise ($\text{C}=\text{N}^+$) grubuna ait olabileceği düşünülmektedir (Kardas vd 2007, Yang et al. 2015). Bu pikin varlığı Rh bileşiğinin Cu elektrot üzerinden birikmeye başlamasının ardından belli bir süre sonra Şekil 4.22'deki gibi polimerleşiyor olabileceğinin göstergesidir. Bu veriler ışığında bu çalışma kapsamında elde edilen Rh kaplı bakır elektrotun FTIR spektrumunda bulunan 1443 cm^{-1} ve 1384 cm^{-1} deki piklerin sırasıyla $\text{C}=\text{N}^+$ ve Cu-O gruplarına ait olduğunu ve bununda Cu yüzeyi ile Rodanin molekülü arasındaki kompleks oluşumunun polimerleşme sonucu oluşan C-O⁻ grupları üzerinden olabileceğini göstermektedir.



Şekil 4.21. Saf Rh (a) ve Rh-SAM filmin (b) FTIR spektrumları

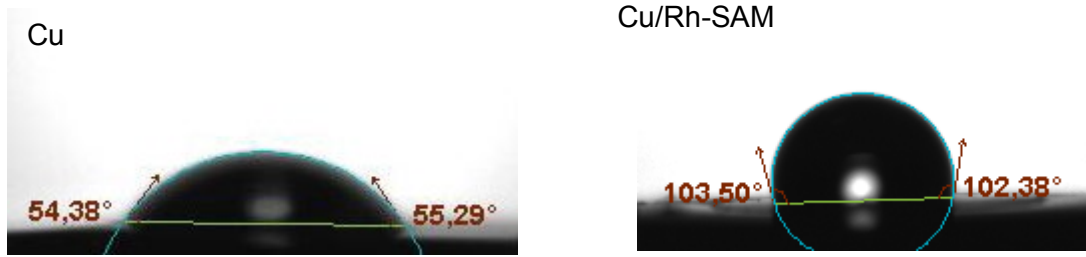


Şekil 4.22. Rh bileşiğinin polimerleşmesi için önerilen mekanizma (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)



Şekil 4.23. Rh bileşiğinin Cu yüzey üzerinde polimerleşmesi için önerilen mekanizma (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

Rh moleküllerinin, metal yüzeyine tutunduktan sonra polimerleşmeden molekül içi etkileşimler yaparak sıkı bir şekilde yeniden düzenlenmesi de olasıdır.



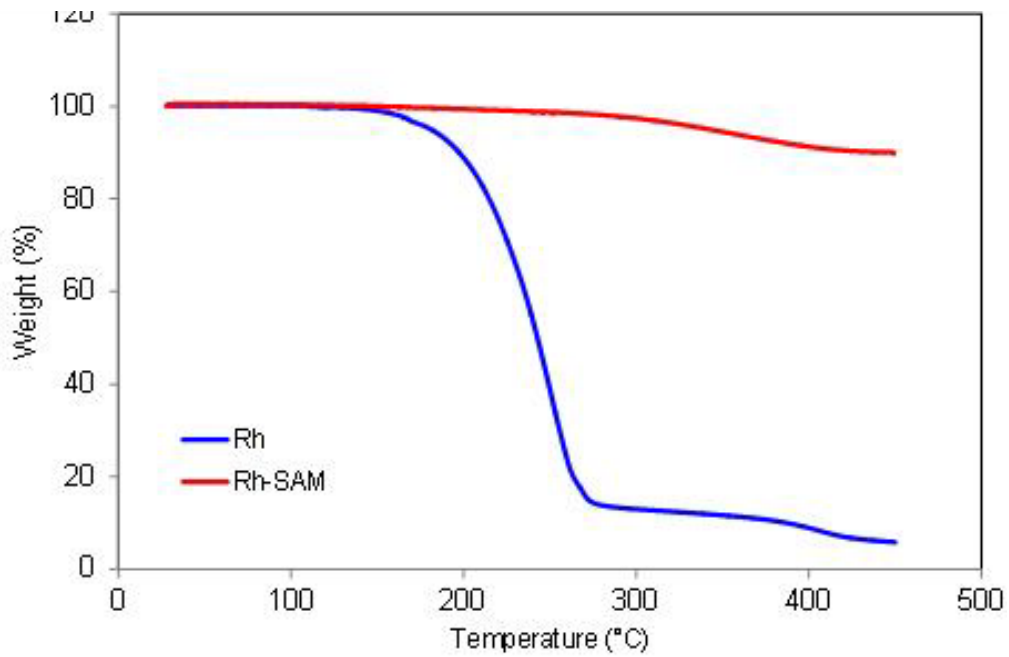
Şekil 4.24. Kaplanmamış ve optimum koşullarda Rh-SAM kaplanmış bakır yüzeylerinin temas açıları (115M613 No'lu TUBİTAK Projesi 2018)

SAM kaplanmış yüzeyin hidrofobik/hidrofilik özellikleri hakkında bilgi edinmek amacı ile en uygun derişim ve sürede bakır üzerinde hazırlanan filmin temas açısı ölçülmüştür. Kıyaslamak amacı ile parlatılmış bakırın ölçümleri de yapılmış ve optimum koşullarda hazırlanmış filmin görüntüleri kaplanmamış bakır ile birlikte Şekil 4.24.'te verilmiştir. Diğer filmlerin verileri Tablo 4.10'da verilmiştir. SAM kaplamadan sonra temas açısının artması, yüzeyin hidrofobikliğinin artması anlamına gelmektedir. Dolayısı ile daha hidrofilik özelliği olan $-OH$ gruplarının filmin metal kısmına doğru yönelmiş olabileceği söylenebilir (Salcı ve Solmaz 2018). Bu sonuçlar, FT-IR ve XPS ölçümlerine dayanılarak önerilen adsorpsiyon modelini desteklemektedir.

Tablo 4.10. Değişik koşullarda SAM-modifiye edilmiş bakır yüzeylerin ortalama temas açıları

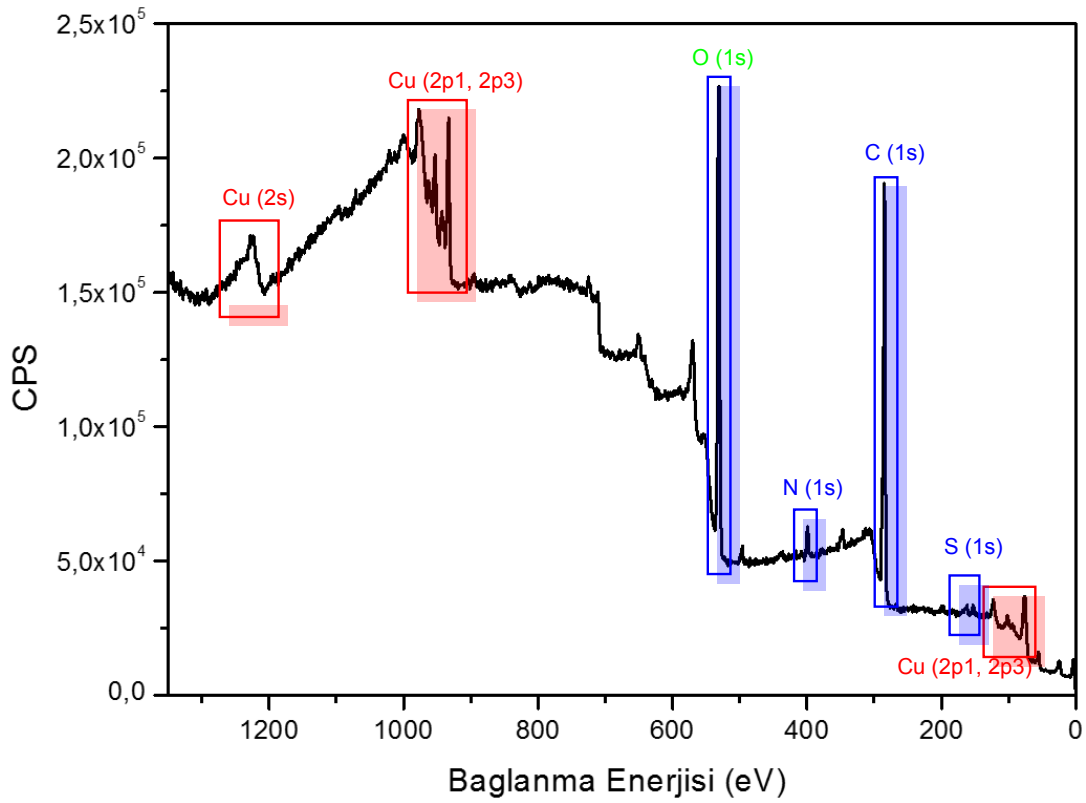
10 mM Rh, 24s							
Çözücü	S	M	E	A	AN	K	T
Temas Açısı	100,58	103,4	82,64	90,42	69,67	81,76	71,56
10 mM Rh, M							
Zaman (Saat)	2	6	12	24	48	72	
Temas Açısı	85,035	93,48	91,61	103,4	80,79	89,57	
10 mM Rh, M, 24s							
Derişim (mM)	0,1	0,5	1,0	5,0	10,0	20,0	
Temas Açısı	92,98	95,21	75,01	86,96	103,4	87,75	

Metal yüzeylerinde hazırlanacak filmin termal özellikleri farklı alanlarda uygulanabilmeleri açısından önem arz etmektedir. Bu nedenle, en uygun derişim ve sürede hazırlanacak filmin termal davranışı TGA ile incelenmiştir. Bu amaçla, optimum koşullarda bakır yüzeyine oluşturulan Rh-SAM filmleri neşter yardımı ile yüzeyden mekanik olarak sökölümüş ve analiz edilmiştir (Bu amaçla çok sayıda film sentezlenmiş ve biriktirilmiştir). Elde edilen veriler Şekil 4.25’de verilmiştir. Şekilden de görölebileceğı gibi saf Rh yaklaşık 210°C’de bozulurken/parçalanırken SAM-filminin termal dayanıklılığı artmış ve 300°C’ye kadar dayanıklılığını korumaktadır.



Şekil 4.25. Saf Rh ve optimum koşullarda Cu yüzeyine kaplanan Rh-SAM filmlerin termal davranışlar (115M613 No’lu TUBİTAK Projesi 2018)

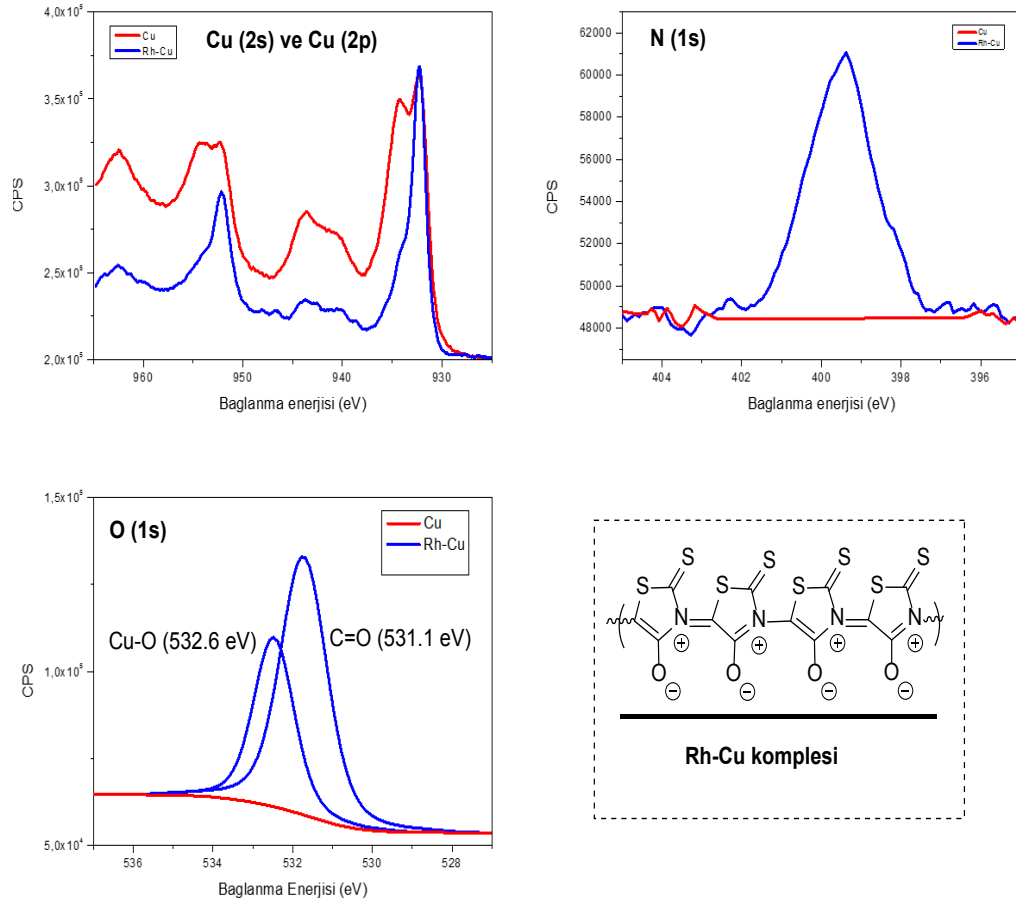
Rh ile Cu^{+2} iyonlarının yaptığı kompleksin koordineli yapısını belirlemek için alınan XPS spektrumuna bakıldığında molekülün yapısında bulunan C (1s), N (1s) S (1s) ve O (1s) pikleri literatürle uyumlu bir şekilde; 283 (C), 399 (N) 162 (S) ve 531-533 (O) eV’ta görölmektedir. Metal-Rh kompleksinin yapısında bulunan Cu iyonlarına ait; Cu (2s), Cu (2p1) ve Cu(2p3) pikleri ise yine literatürle uyumlu bir şekilde sırasıyla 1223, 977 ve 932 eV’ta görölmektedir (Şekil 4.26).



Şekil 4.26. Cu²⁺ ve Rh kompleksine ait XPS diagramı

XPS analizi, Rh-Cu²⁺ kompleksinin koordineli yapısının belirlenmesi için yapılmıştır. Bunun için Cu²⁺ varlığında ve yokluğunda Rh'nin yapısında bulunan N (1s) ve O (1s) atomlarına ait piklerin değişimleri kıyaslanarak bağlanmanın olup olmadığının yanı sıra bağlanmanın ne şekilde olduğu da belirlenebilir. Rh, Rh-Cu²⁺ kompleksi ve Cu²⁺ iyonlarına ait XPS spektrumları Şekil 4.26'da verilmiştir. XPS ölçümleri neticesinde alınan en ilginç sonuç literatür verilerine göre 531,1 eV'ta gelmesi beklenen O (1s) pikinin iki farklı şekilde 531,1 eV, ve 532,6 eV'ta gelmesidir. Literatür verileri ile kıyaslandığında bu piklerden 531,1 eV'ta gelen pikin Rh'nin yapısında bulunan C=O gruplarına, 532,6 eV'de gelen pikkin ise Cu-O gruplarına ait olduğu düşünülmektedir (Zhang et al.2016). 532,6 (Cu-O) eV'ta ki piklerin varlığı bize Rh'nin bakır yüzeyine C=O grupları üzerinden bağlandığı göstermektedir. Ayrıca Cu²⁺ iyonları için alınan XPS spektrumu ile Rh-Cu²⁺ etkileşimi için alınan XPS spektrumu kıyaslandığında Cu²⁺ iyonları ile Rh'nin etkileştiği görülmektedir. Etkileşim sonucu 954,039 ve 952,272 eV'ta bulunan Cu (2p_{1/2}) piklerden 954,039 eV'ta bulunan pik kaybolurken, 952,272 eV'ta bulunan pikin ise yaklaşık 1 eV kayarak 951,012 eV'ta geldiği görülmektedir. Yine benzer şekilde 934,150 ve 932,181 eV'ta bulunan Cu (2p_{3/2}) piklerinin ise yaklaşık 0,3

eV aşağıya kayarak 931,401 eV'ta tek bir pik vermesi de yine Rh'nin Cu^{+2} iyonları ile etkileştiğinin önemli bir göstergesidir (Appa Rao et al. 2010) (Şekil 4.27).

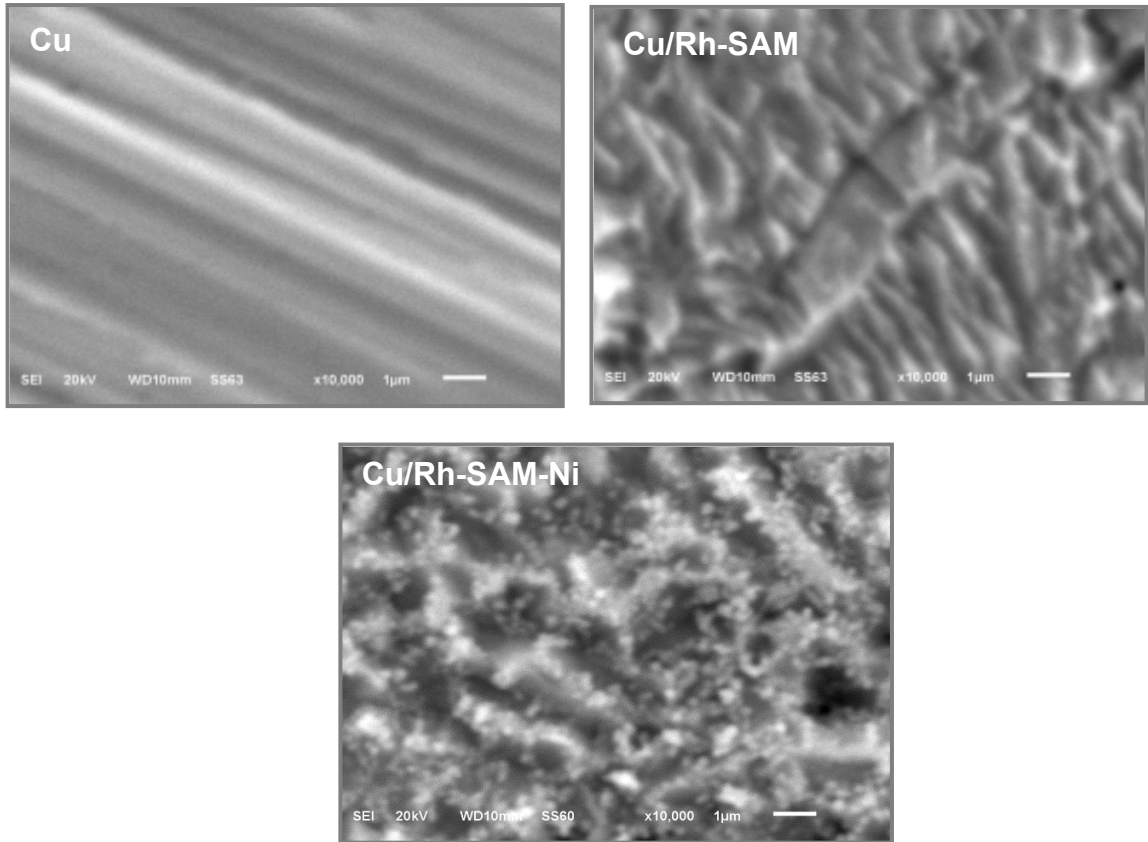


Şekil 4. 27. Rh- Cu^{+2} and Cu^{+2} ait XPS spektrumları

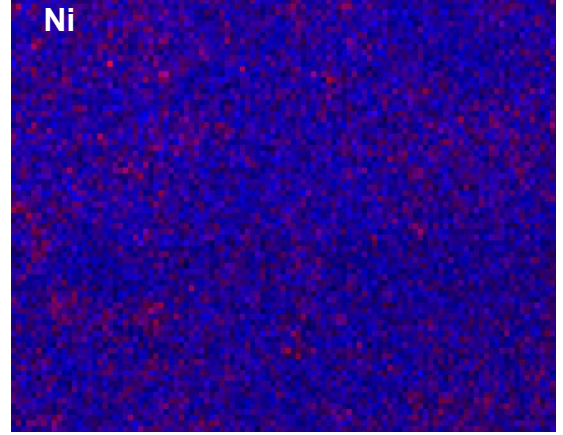
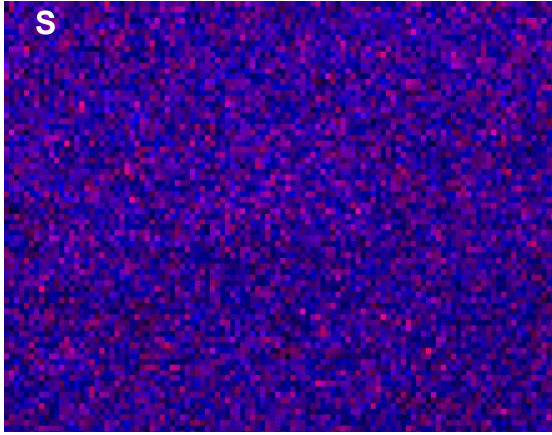
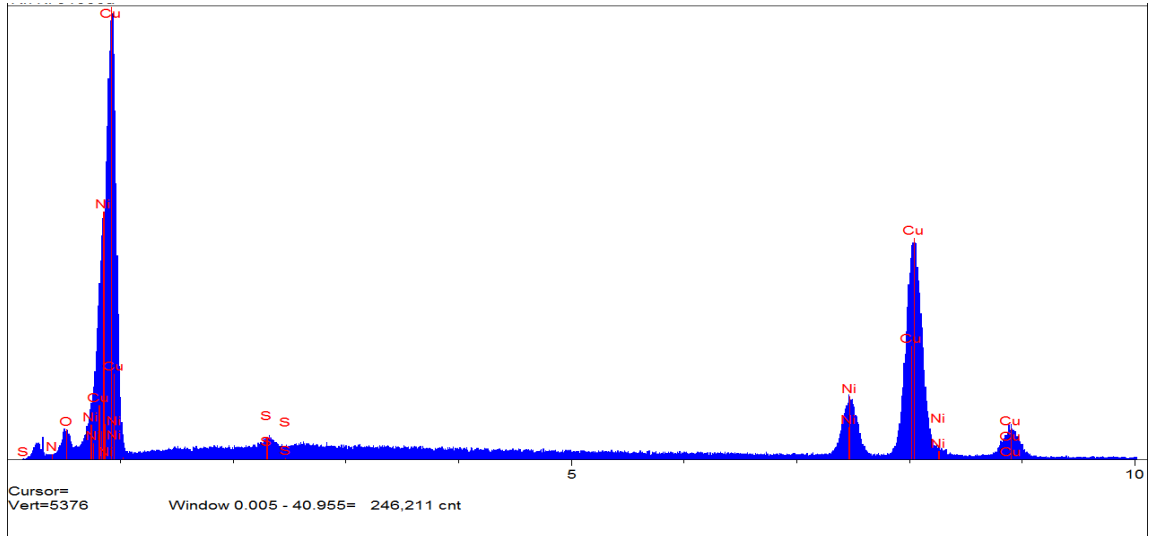
4.2. Cu/Rh-SAM-Ni Elektrotların Hazırlanması ve Karakterizasyonu

Optimum koşullarda Cu üzerine hazırlanan Rh-SAM filmi üzerine çok az miktarda Ni elektrokimyasal olarak çöktürülmüştür. Ni çöktürme işlemi NiCl_2 banyosunda elektroliz sistemine -5 mA cm^{-2} katodik akım yoğunluğu 1 mg cm^{-2} Ni olacak şekilde uygulanarak gerçekleştirilmiştir. Ölçümlerden önce metal modifiye edilmiş film elektrokimyasal olarak kararlı hale getirilmiştir.

Şekil 4.28’de Rh-SAM modifiye edilmemiş bakır Cu yüzeyini, SAM film oluşturulmuş bakır yüzeyi ve film üzerine elektrokimyasal olarak 1 mg Ni çöktürülmüş yüzeylerin değişik büyütme ölçeklerinde alınmış SEM görüntüleri verilmektedir. Bu görüntülerde görüldüğü gibi Ni metali yüzeyde hemen hemen homojen ve çok az miktarda çöktürüldüğü görülmektedir. Aynı yüzeyin EDX haritalama görüntülerinden görülebildiği gibi Ni metallinin yüzeyin tamamına homojen olarak dağıldığı görülmektedir.

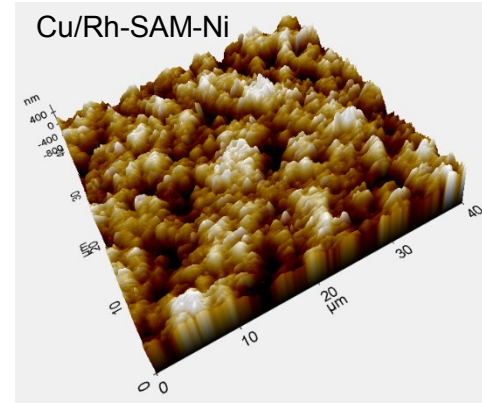
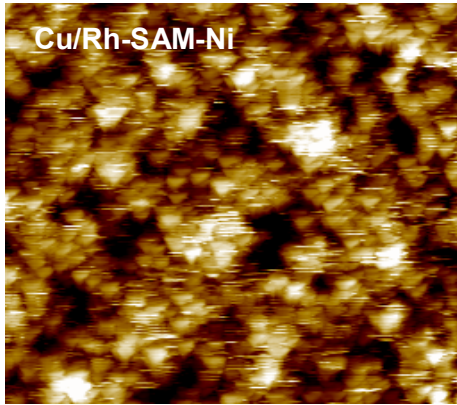
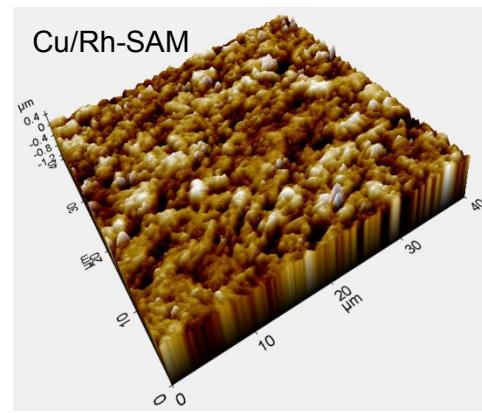
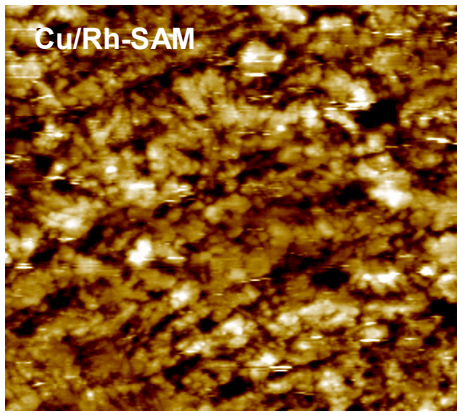
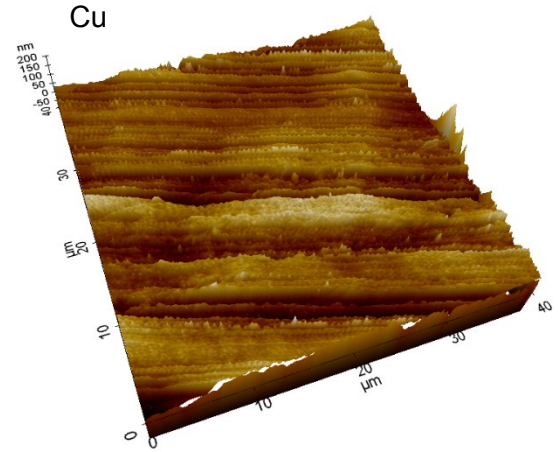
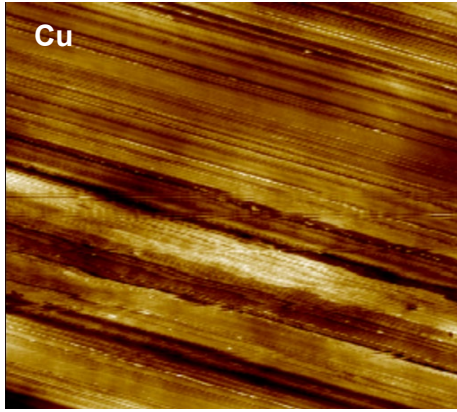


Şekil 4.28. Kaplanmamış Cu (a), Cu/Rh-SAM (b), Cu/Rh-SAM-Ni (1000 kX) (c), elektrotların SEM görüntüleri



Şekil 4.29. Cu/Rh-SAM-Ni yüzeyinin EDX spektrumu, S ve Ni elementlerinin yüzeydeki dağılımları (EDX haritalama)

Şekil 4.29’da verilen EDX spektrumunda, S O ve N elementlerinin varlığı yüzeyde SAM filminin oluştuğunu, Ni varlığı ise Ni metalinin bu yöntemle filmin üzerine çöktürüldüğünü göstermektedir. EDX haritalama görüntüleri hem SAM filminin hem de çöktürülen Ni metalinin yüzeyde son derece homojen olarak dağıldığını göstermektedir. Elektrokataliz bir yüzey işlemi olduğundan yüzeyin her tarafında reaksiyonun gerçekleşmesi açısından hazırlanan organik-metal kompozit filminin son derece avantajlı olacağı söylenebilir.



Şekil 4.30. Bakır elektroda ait 2D ve 3D AFM görüntüleri, SAM-Rh modifiye edilmiş Cu ve Ni-çöktürülmüş SAM-Rh elektrotların 2D ve 3D görüntüleri

Şekil 4.30'da çıplak bakır, Rh-SAM modifiye edilmiş bakır ve Ni çöktürülmüş Rh-SAM modifiye edilmiş bakır elektrotların 2D ve 3D AFM görüntüleri verilmektedir. Elde edilen bu verilerin SEM görüntüleri ile oldukça uyumlu oldukları görülmektedir. Şekil 4.30 b'de görüldüğü gibi oldukça sıkı ve homojen Rh-SAM filminin bakır yüzeyinde

oluştugu ve bu film çıplak bakır ile kıyaslandığında oldukça gözenekli yapıya sahip olduğu görülmektedir. AFM analizlerinde elde edilen pürüzlük faktörleri karşılaştırıldığında sırasıyla çıplak bakır (20), Rh-SAM (65) modifiye edilmiş bakır ve Ni çöktürülmüş Rh-SAM (135) elektrodun pürüzlük faktörlerin artığı tespit edilmiştir. Pürüzlük faktörlerin artması özellikle de elektrokimyasal prosesler için oldukça avantajlı bir durumdur. Elektrokimyasal katalitik reaksiyonlar birer yüzey reaksiyonları oldukları için geniş yüzey alanların geliştirilmesi genel de tercih edilen bir durumdur. Ni çöktürülmüş Rh-SAM elektrodun yüzey alanının diğerlerine göre oldukça yüksek olması metanol elektrooksidasyon olayında avantaj sağlamaktadır.

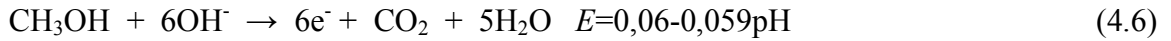
4.2.1. Cu/Rh-SAM-Ni Elektrotun Metanol Elektrooksidasyonuna Katalitik Etkisi

Literatür çalışmalarına göre daha önce bakır yüzeyinde kendi kendiliğinde modifiye edilmiş Rh filmin metanol katalitik aktivitesi çalışılmadığı tespit edilmiştir. Ancak bakırın korozyon ortamda korozyon direnci düşük olduğundan dolayı bakır yüzeyine çok kalın (40 um) Ni filmi oluşturularak hazırlanan elektrotlar çeşitli geçiş metalleri ile modifiye edilerek elektroliz uygulamasında katot ve metanol yakıt pillerinde anot olarak kullanılmıştır. Bu çalışmada bakırın korozyon direncini artırmak amacı ile bakır yüzeyine çok ince Rh-SAM filmi oluşturulmuştur. Modifiye elektrotun metanol elektrooksidasyonuna katalitik etkisini arttırmak için de hazırlanan bu filmin üzerine çok az miktarda Ni metali çöktürülmüştür. Hazırlanan Cu/Rh-SAM-Ni elektrotun metanol aktivitesini belirlemek için kıyaslanmak amacı ile öncelikle bakır elektrotun 0,1 M KOH ve 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltilerdeki elektrokimyasal davranışı incelenmiştir.

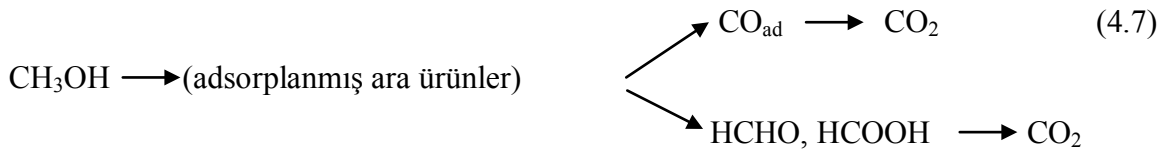
Metanol elektrooksidasyonu sırasında metal yüzeyinde meydana gelen reaksiyonlar aşağıda verilmiştir.



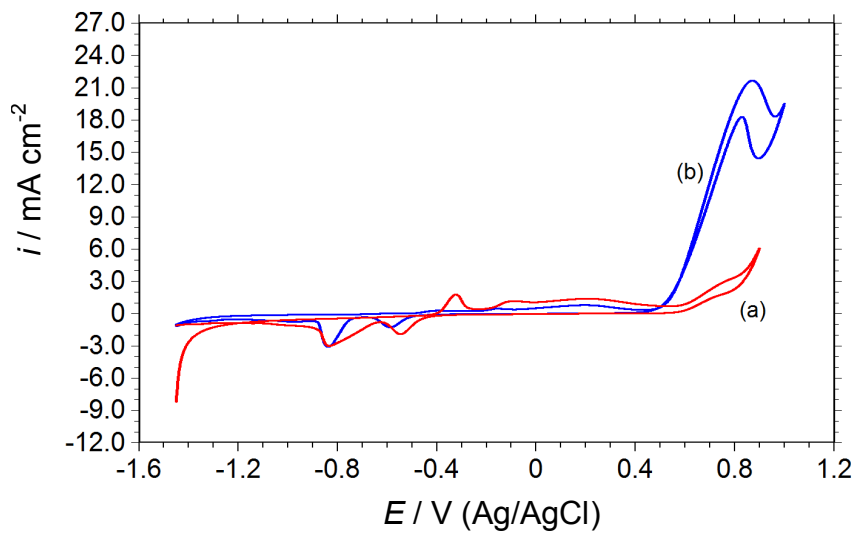
Metanol içeren ortamda elde edilen voltamogram incelendiğinde, oksijen gazı çıkış potansiyeli ile metanol oksidasyon piklerin çakıştığı görülmektedir. Her iki pik tam olarak gözlemlendiği durumda anodik yönde alkolsüz ortam ile kıyaslandığında daha düşük potansiyelde akım artışı gözlemlenmektedir. Bu durum oksijen ve metanol oksidasyonuna karşılık gelen toplam akımın göstergesidir. Bundan dolayı bakır elektrot üzerinde metanolün yükseltgendiği söylenebilir (Derya 2016). Anodik bölgede metanol elektrooksidasyonu için literatürde aşağıdaki reaksiyon önerilmiştir.



Bu tepkimenin birkaç basamak üzerinden gerçekleştiği belirtilmiştir (Breither vd 1969).

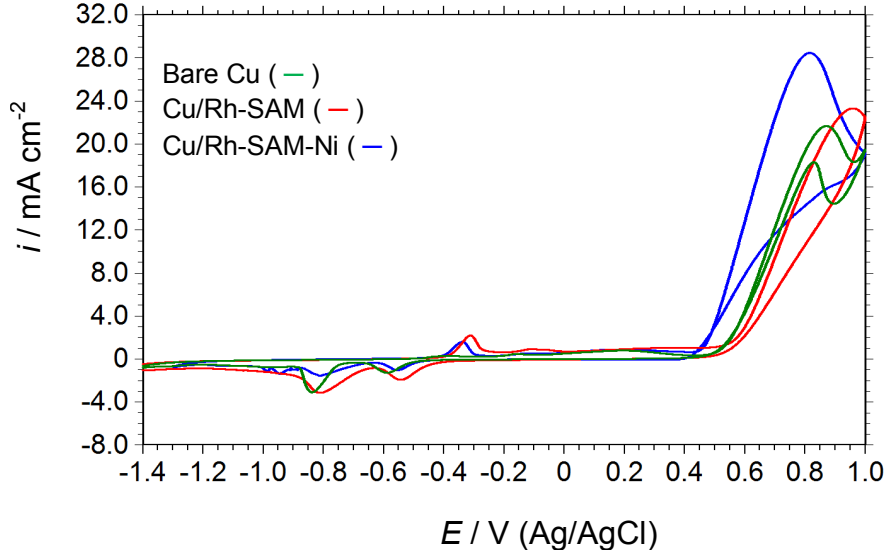


Bununla birlikte literatür verileri metanol elektrooksidasyonunun çoğu zaman çok daha kompleks bir şekilde ilerlediğini göstermiştir. Rh-SAM ile modifiye edilmemiş Cu elektrotun metanol içeren ve içermeyen 0,1 M KOH çözeltisinde 50 mV s^{-1} tarama hızı ile elde edilen dönüşümlü voltamogramı (CV) Şekil 4.31’de verilmiştir.



Şekil.4.31. Cu elektrotta 0,1 M KOH (a) ve 1 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH (b) çözeltilerinde 50 mV s^{-1} tarama hızında elde edilen dönüşümlü voltamogramları

Elde edilen voltamogramlar incelendiğinde; metanol içermeyen çözelti ortamda ileri yönde tarama sırasında yaklaşık -0,65 V dolayında bir adet anodik pik görülmektedir. 0,65 V anodik potansiyelden sonra görülen bu hızlı akım artışı Cu elektrot yüzeyinde oksijen gazı çıkışına denk gelmektedir (Pourbaix 1966; Işık 2015).

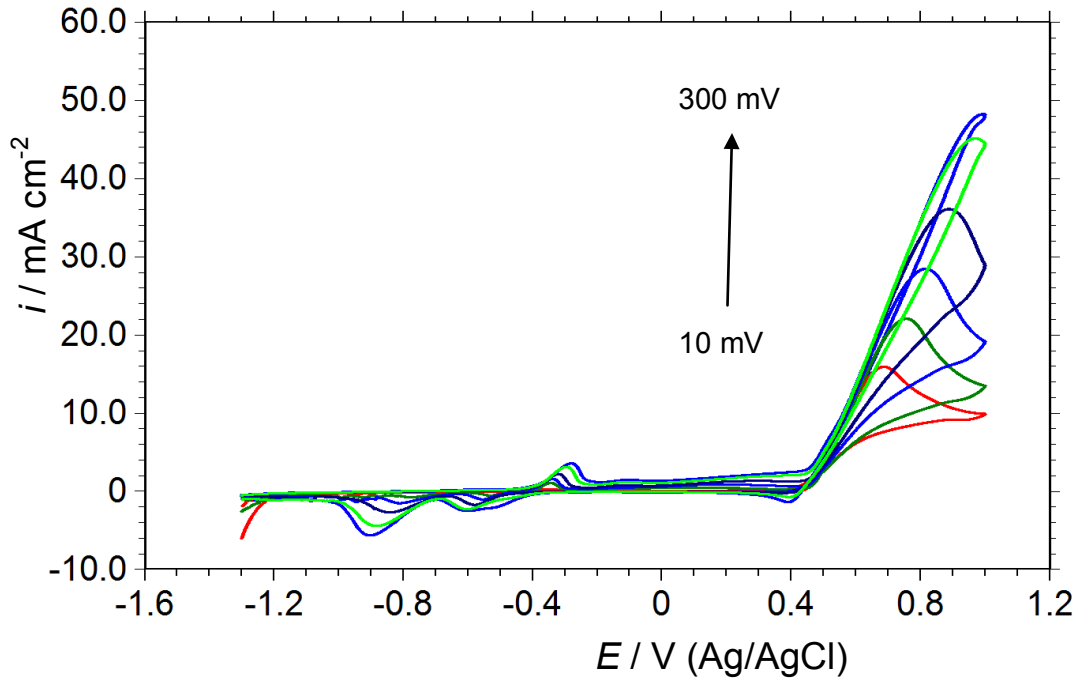


Şekil.4.32. Cu elektrot (—), Cu/Rh-SAM (—) ve Cu/Rh-SAM-Ni (—) elektrotlarda 1.0 M metanol içeren 0.1 M KOH içerisinde 0.05 V s⁻¹ tarama hızında elde edilmiş dönüşümlü voltamogramlar

Rh-SAM ve Rh-SAM-Ni modifiye edilmiş elektrotlarının metanol elektrooksidasyonuna katalitik aktivitesi, elektrokimyasal teknikler kullanılarak 25°C’de 298 K’de 1,0 M CH₃OH içeren 0,1 M KOH çözeltide incelenmiştir. Elde edilen veriler Şekil 4.32’de verilmiştir. Şekilden de görüldüğü gibi her bir elektrot için metanol elektrooksidasyonuna karşılık gelen iyi tanımlanmış anodik pikler oluşmuştur. Metanolün oksidasyonu sırasıyla Cu, Cu/Rh-SAM ve Cu/Rh-SAM-Ni elektrotlarında yaklaşık 0.50, 0.550 ve 0.440 V’de başlamaktadır. Metanol reaksiyon hızına karşılık gelen pik akım yoğunlukları kıyaslandığında Cu yüzeyinin SAM filmi ile modifiye edilmesi ile reaksiyon hızının bir miktar arttığı görülmektedir.

Şekil 4.32’den de görülebileceği gibi C/Rh-SAM elektrot ile kıyaslandığında Cu-Rh-Ni elektrotta metanol elektrooksidasyonu daha kolay (düşük potansiyellerde) başlamaktadır. C/Rh-SAM elektrotta metanol elektrooksidasyonu başlama potansiyeli +0,50 V iken bu değer Ni çöktürülmüş elektrotta +0,40 V’a düşmüştür. Potansiyeldeki bu düşüş bu elektrotta reaksiyonun daha kolay başladığını göstermektedir. Metanol oksidasyon

piklerindeki akım yoğunlukları kıyaslandığında (yaklaşık 0,65 V'ta) Cu/Rh-SAM-Ni elektrotta metanolün daha iyi yükseltgendığı (daha yüksek pik akım yoğunluğu) görülmektedir. Katalitik etkideki bu artış, Rh-SAM yüzeyine çöktürülen Ni ve SEM görüntülerinden de gösterildiği gibi artan yüzey alanı ile açıklanabilir.

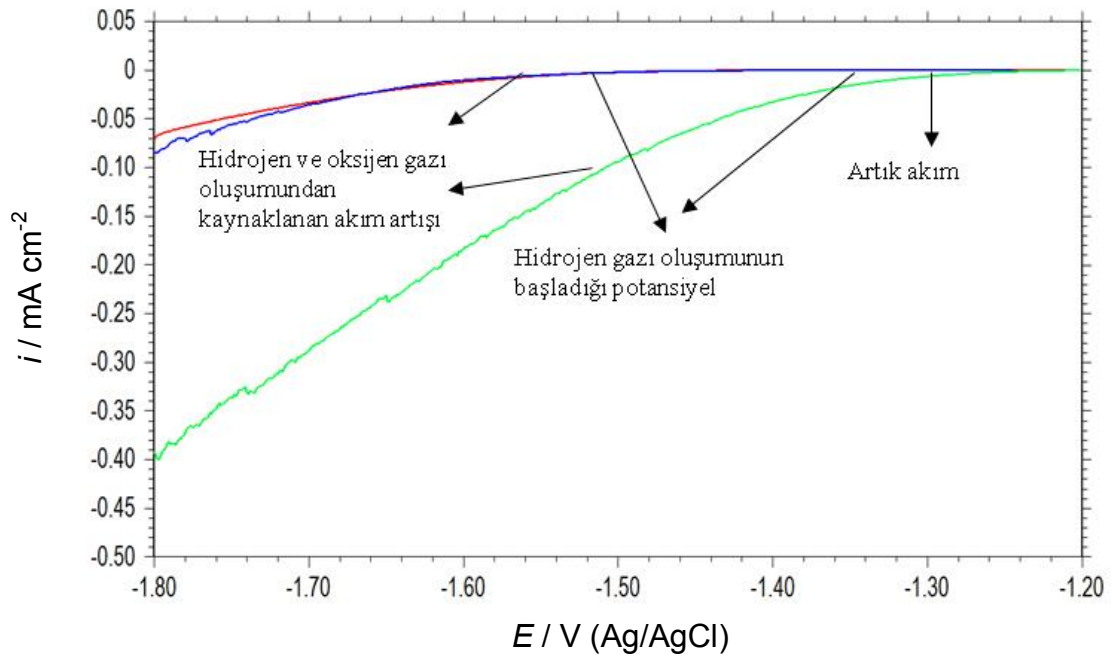


Şekil 4.33. Cu/Rh-SAM-Ni elektrotta 0,1 M KOH + 1 M CH₃OH çözeltisinde 10, 25, 50, 100, 200 ve 300 mV s⁻¹ tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar

Cu/Rh-SAM-Ni elektrotta 0,1 M KOH + 1 M CH₃OH çözeltisinde 10, 25, 50, 100, 200, 250 ve 300 mV s⁻¹ tarama hızlarında elde edilen dönüşümlü voltamogramlar Şekil 3.33'de görülmektedir. Elde edilen voltammogramlar incelendiğinde tarama hızının artması ile metanol oksidasyonuna karşılık gelen pik akım yoğunluklarının doğru orantılı olarak arttığı görülmektedir. Tarama hızının artması ile pik potansiyelleri de kaymaktadır. Bunun nedeni tarama hızıyla elektron transferi hızlanarak ohmik direnç (IR) düşüşü daha fazla meydana geldiği içindir (Derya 2016). Yüksek tarama hızlarında elektron transferi daha kolay gerçekleştiğinden metanol oksidasyon hızı da artmaktadır. Tarama hızının artmasıyla akım değerlerinin artması olayın difüzyon kontrollü olduğunu gösterir (Telli 2011).

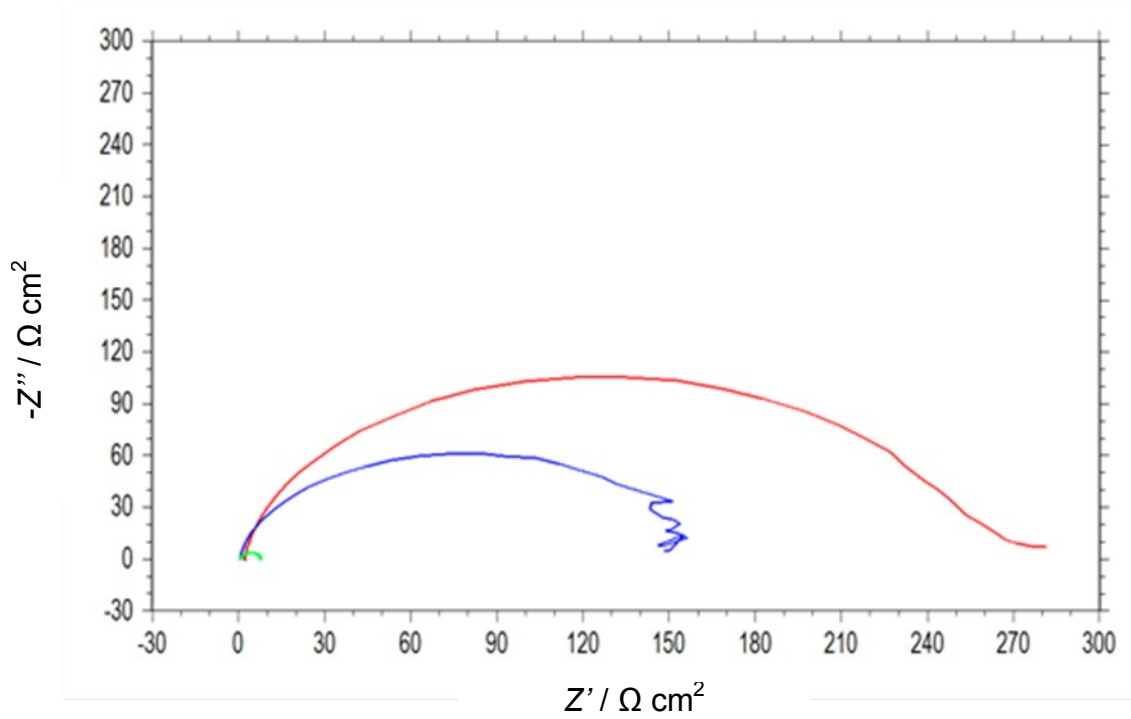
4.2.2. Cu/Rh-SAM-Ni Elektrotun Hidrojen Gazı Oluşumuna Katalitik Etkisi

Cu/Rh-SAM elektrotun hidrojen üretimi için elektroliz sisteminde katot olarak kullanılabilirliği 0,1 M KOH çözeltisinde 25°C’de elektrokimyasal yöntemler ile incelenmiştir. Cu, Cu/Rh-SAM ve Cu/Rh-SAM-Ni elektrotların açık devre potansiyeli ile -1,80 V potansiyel aralığında elde edilen katodik akım-potansiyel Şekil 4.34’te gösterilmektedir. Elde edilen veriler incelendiğinde saf Cu elektrotta yaklaşık -1,6 V’a kadar önemli bir akım değişimi gözlenmemiştir. Bu potansiyele kadar gözlenen ihmal edilebilir akım artık akım olarak adlandırılmakta olup iyon hareketinden kaynaklanmaktadır. Bu potansiyelden itibaren hidrojen gazı oluşumu ile birlikte akım artışı gözlenmektedir. Cu yüzeyinin ince Rh-SAM filmi ile kaplanması hidrojen oluşum potansiyelini bir miktar düşürmektedir. Hidrojen gazı oluşumuna karşılık gelen potansiyeldeki akımın daha da artması, filmin hidrojen gazı oluşumunu katalizlediğini göstermektedir (Boylu 2014).



Şekil.4.34. Cu (—), Cu/Rh-SAM (—) Ni modifiye edilmiş Cu/Rh-SAM-Ni (—) elektrotların katodik akım-potansiyel eğrileri

Cu/Rh-SAM yüzeyine çok az miktarda Ni çöktürülmesi ile hidrojen gazı oluşumunun çok daha düşük potansiyellerde başlatmaktadır. Bu sonuç, modifiye elektrotun elektroliz sisteminde kullanılması ile gaz oluşumunu başlatmak için reaksiyonu kolaylaştırarak daha düşük enerji gerektireceğini göstermektedir. Hidrojen gazı oluşumuna karşılık gelen potansiyellerde oldukça yüksek akım yoğunluğu oluşmaktadır. Bu sonuç, Ni-modifiye elektrotun reaksiyonu son derece katalizlediğini aynı potansiyelde daha fazla miktarda hidrojen gazı oluşturulacağını göstermektedir. Elektrotun yüksek katalitik etkisi SEM görüntülerinden de görüleceği gibi geniş yüzey alanına sahip olması ve Ni'in katalitik etkisi ile açıklanabilir.

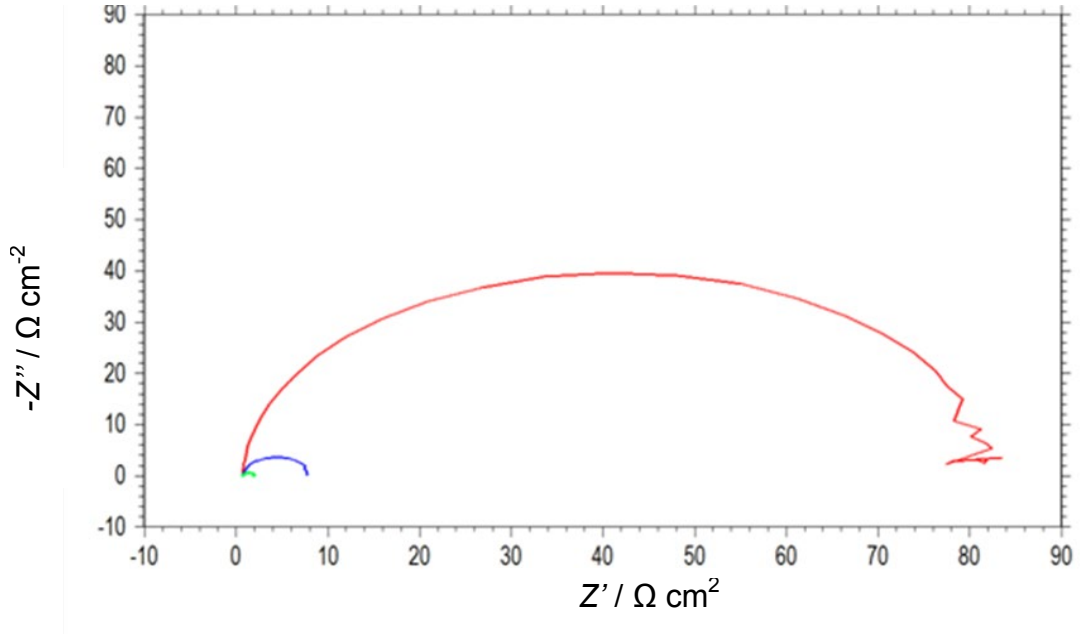


Şekil. 4.35. Cu (—), Cu-Rh-SAM (—) ve Ni modifiye edilmiş Cu-Rh-SAM-Ni (—) elektrotların -200mV katodik aşırı potansiyelde elde edilmiş Nyquist diyagramları

Şekil 4.35’de -200 mV katodik aşırı potansiyel altında elde edilen Nyquist eğrileri gösterilmektedir. Bütün elektrotlarda bir tane basık yarım daire oluşmaktadır. Bu davranış reaksiyonun yük transfer kontrollü olduğunu göstermektedir.

Nyquist eğrilerinin yarıçapı reaksiyona karşı gösterilen dirence karşılık gelen yük transfer direncini göstermektedir. Elde edilen eğriler, Cu yüzeyine ince bir Rh-SAM filminin oluşturulmasının hidrojen gazı oluşumuna karşılık gelen direnci düşürdüğünü yani

reaksiyonun daha kolay gerçekleştiğini göstermektedir. Rh-SAM filmi üzerine çok az miktarda Ni çöktürüldüğünde ise -200mV aşırı gerilimde direnç yaklaşık $8 \Omega \text{ cm}^2$ altına kadar düşmüştür. Elde edilen bu bulgular akım-potansiyel eğrilerinden elde edilen veriler ile uyumlu olup metal modifiye edilmiş elektrotta hidrojen gazı oluşumunun son derece hızlandığını göstermektedir.



Şekil. 4.36. Cu/Rh-SAM-Ni elektrotun sırasıyla -100 mV (—), -200 mV (—) ve -300 mV (—) katodik aşırı potansiyelde elde edilmiş Nyquist diyagramları

En iyi katalitik aktivitenin gözlemlendiği elektrotta 100, 200, 300 mV katodik aşırı potansiyelerde Nyquist eğrileri elde edilmiş ve Şekil 4.36'da verilmiştir. Uygulanan potansiyelin artması ile eğrilerin yarıçapı, dolayısı ile direnci azalmıştır.

DeneySEL olarak elde edilen EIS verileri ZView programı ile fitting edilmiş ve elde edilen elektrokimyasal parametreler Tablo 4.11'de verilmiştir. Burada *CPE* sabit faz elementi, R_{ct} yük transfer direncini göstermektedir. *n* ise ideal kapasitanstan sapma ve yüzey pürüzlüğünün bir göstergesi olarak değerlendirilmektedir. Tablodan da görülebileceği Rh-SAM modifiye edilmiş elektrot ile Ni çöktürülmüş Rh-SAM filmin *CPE* değerleri artmakta ve R_{ct} değerleri azalmaktadır.

Tablo 4.11. Değişik aşırı gerilimlerde (η) EIS ölçümlerinden belirlenen elektrokimyasal parametreleri

Çalışma Elektrotları	$-\eta$ (mV)	CPE ($10^{-6}/s^n \Omega^{-1} \text{ cm}^2$)	n	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)
Cu/Rh-SAM	100	1029,8	0,86	831
	200	437,56	0,91	151
	300	535,01	0,90	14,2
Cu/Rh-SAM-Ni	100	3666,9	0,98	81,3
	200	3489,6	0,97	7,23
	300	3177,1	0,98	1,21

5. SONUÇLAR VE ÖNERİLER

Bu tez çalışmasında Rh molekülünün farklı bekleme ve derişimlerde bakır yüzeyindeki SAM filmleri hazırlanmıştır. Hazırlanan filmler değişik elektrokimyasal, mikroskopik ve spektroskopik tekniklerle karakterize edilmiştir. Filmlerin bakırın deniz suyunu temsilen %3,5 NaCl çözeltisindeki korozyon inhibisyonu elektrokimyasal ve yüzey karakterizasyon teknikleri ile incelenmiştir. Optimum koşullarda hazırlanmış Rh-SAM filmler Ni ile modifiye edilerek doğrudan metanollü yakıt pillerinde anot, elektroliz sisteminde hidrojen gazı üretmek için katot olarak kullanılabilirliği ayrıca incelenmiştir. Elde edilen verilerden aşağıdaki sonuçlar ve öneriler özetlenebilir:

- ❖ Metanol içerisinde farklı derişim ve film oluşum sürelerinde Rh-SAM filmler hazırlanmıştır. Hazırlanan filmlerin özellikleri derişim ve bekletme süresine bağlı olarak önemli ölçüde değişmektedir. En uygun filmler 10 mM Rh derişiminde 24 saat bekleme süresinde elde edilmiştir.
- ❖ Hazırlanan filmler SEM, EDX, AFM, FT-IR, TGA, temas açısı, elektrokimyasal ölçümler ve termal analiz gibi teknikler ile karakterize edilmiştir. Filmlerin tamamını yüzeyde neredeyse homojen dağıldığı ve yüzeyi iyi kapattığı belirlenmiştir. En homojen ve sıkı filmler 10 mM Rh derişiminde 24 saat bekleme süresinde elde edilmiştir.
- ❖ Bütün filmler bakırın %3,5 NaCl ortamında korozyon hızını azaltmaktadır. Filmlerin korozyon inhibisyon etkileri hazırlanma koşullarına bağlı olup 10 mM Rh derişiminde 24 saat bekleme süresinde en yüksektir.
- ❖ Optimum koşullarda hazırlanmış filmler elektrokimyasal ve termal olarak son derece kararlıdır.

- ❖ Hazırlanan tüm filmlerin hem anodik hem de katodik reaksiyonların mekanizmasına etki etmeden reaksiyon hızlarını düşürdüğünü göstermiştir. Dolayısı ile Rh-SAM filmi yüzeyde fiziksel bir bariyer oluşturarak korozyon hızına etki etmektedir.
- ❖ Temas açısı, FT-IR ve XPS ölçümleri, Rh molekülünün bakırın yüzey enerjisinin azatlığı ve hidrofobik grupların daha çok dışa doğru yönelmesi sonucu bakırın hidrofobik özeliğini arttırdığını göstermiştir.
- ❖ Elektrokimyasal olarak Rh-SAM filmi üzerine çok az miktarda ve homojen dağılımlı Ni çöktürülmüştür.
- ❖ Bakır yüzeyine ince bir Rh-SAM filmi kaplandığında metanol elektrooksidasyonunu arttırdığı belirlenmiştir. Bununla birlikte, Rh-SAM modifiye elektrot üzerine çok az miktarda Ni çöktürüldüğünde metanol oksidasyon reaksiyonunun daha düşük potansiyellerde başladığı ve reaksiyon hızının son derece arttığı belirlenmiştir.
- ❖ Bakır yüzeyine ince bir Rh-SAM filmi kaplandığında bazik ortamda hidrojen gazı üretim hızı artmaktadır. Bununla birlikte, Rh-SAM modifiye elektrot üzerine çok az miktarda Ni çöktürüldüğünde hidrojen ayrışma gerilimi son derece düşmekte ve hidrojen gazı oluşum hızı oldukça artmaktadır.

Elde edilen bulgularda, bakır yüzeyine çok ince bir Rh-SAM filmi oluşturulduğunda metalin korozyon hızı önemli ölçüde azalmaktadır, ayrıca kataliz uygulamalarında kullanılmak üzere iyi bir altlık olmaktadır. Bu filmler korozyondan korunma uygulamalarında kullanılabilecektir. Ayrıca, filmin Ni ile modifiye edilmesi ile hazırlanacak elektrotun yakıt pillerinde anot, elektroliz sistemlerinde de katot olarak kullanılabileceği önerilmiştir.

6. KAYNAKLAR

Amin MA, Khaled K (2010) Copper corrosion inhibition in O₂ saturated H₂SO₄ solutions. *Corros. Sci.* 52:1194–1204

Adeloju S, Hughes H (1986) The corrosion of copper pipes in high chloride-low carbonate mains water. *Corros. Sci.* 26:851–870

Antonijević M, Milić SM, Petrović MB (2009) Films formed on copper surface in chloride media in the presence of azoles, *Corrosion Science* 51(6):1228-1237

Appa BV, Iqbal MY, Sreedhar B (2010) Electrochemical and surface analytical studies of the self-assembled monolayer of 5-methoxy-2-(octadecylthio) benzimidazole in corrosion protection of copper, *Electrochimica Acta* 55(3): 620-631

Appa Rao BV, M Narsihma Reddy (2014) Formation, characterization and corrosion protection efficiency of self-assembled 1-octadecyl-1H-imidazole films on copper for corrosion protection, *Arabian Journal of Chemistry* <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.12.026>

Appa Rao BV, Yakub Iqbal M, Sreedhar B (2009) Self-assembled monolayer of 2-(octadecylthio) benzothiazole for corrosion protection of copper *Corrosion Science* 51(6):1441-1452

Alagta, A, Felhősi I, Bertoti I, Kálmán E, (2008) Corrosion protection properties of hydroxamic acid self-assembled monolayer on carbon steel, *Corrosion Science*, 50:6 1644-1649

Barcia OE, Mattos OR, Pebere N (1993) Tribollet, B., Mass-Transport Study for the Electrodeposition of Copper in 1M Hydrochloric Acid Solution by Impedance *Journal of the Electrochemical Society* 140(10):2825-2832

Bayol E (2005) Hekzametilentetramin'in klorürlü ve sülfatlı ortamlarda çeliğin korozyon davranışına etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, N.Ü. Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde

Barcia O, Mattos O, Pebere N, Tribollet B (1993) Mass transport study for the electrodeposition of copper in 1 M hydrochloric acid solution by impedance. *J. Electrochem. Soc.* 140:2825–2832

Boylu S (2014) Cu-Mo çöktürülmüş karbon keçe elektrotların hazırlanması karakterizasyonu ve hidrojen gazı üretimine katalitik etkilerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Bingöl

Bockris, J.O'M., Reddy A.K.N., "Modern Electrochemistry", Plenum Press, New York, 1432, 1977

Curkovic HO, Stupnisek-Lisac E, Takenouti H (2010) The influence of pH value on the efficiency of imidazole based corrosion inhibitors of copper. *Corros. Sci.* 52:398–405

Chen W, Hong S, Luo HQ, et al. *J. of Materi Eng and Perform* (2014) 23:527. <https://doi.org/10.1007/s11665-013-0788-4>

Liang C, Wang P, W Bo Huang N, (2010) inhibition of copper corrosion by self assembled monolayers of triazole derivative in chloride-containing solution *J Solid State Electrochem* 14:1391–139

Davis JR (2001) Electrochemical impedance spectroscopy investigation of the electrochemical behaviour of copper coated with artificial patina layers and submitted to wet and dry cycles. *Electrochim. Acta* 56:2801–2814

Derya DÖ (2016) MoP Katalizörlerin Elektroliz sisteminde ve doğrudan Metanolü Yakıt Pillerinde elektrot malzemesi olarak kullanımının incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Bingöl Üniversitesi Fen bilimleri Enstitüsü , Bingöl

Duran B, Bereket G, Duran M (2012) Electrochemical synthesis and characterization of poly (m-phenylenediamine) films on copper for corrosion protection. *Prog. Org. Coat.* 73:162–168

Döner A, Solmaz R, Özcan M, Kardaş G (2011) Experimental and theoretical studies of thiazoles as corrosion inhibitors for mild steel in sulphuric acid solution, *Corrosion Science* 53(9):2902-2913

Düdükçü M (2004) Paslanmaz Çeliğin (316) Korozyon Davranışları Üzerinde İletken Polimer Kaplamaların ve Organik İnhibitörlerin Katkılı Etkilerinin Belirlenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Anabilim dalı Doktora Tezi. Adana

Erbil M (2012) Korozyon İlkeler-Önlemler, Korozyon Derneği, Ankara

Erbil M (1987) Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi, Doğa, TU Kim.D.C., 11(3), pp. 100–111

Erbil M (1985) Korozyon 1, Segem, Ankara, pp. 1-248

Fateh A, Aliofkhazraei M, Rezvanian AR (2017) Review of corrosive environments for copper and its corrosion inhibitors *Arabian Journal of Chemistry* <http://dx.doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>

Frankel, GS, Fundamentals of Corrosion Kinetics Springer Series in Materials Science 233, DOI 10.1007/978-94-017-7540-3-2

Gürten AA (2014) Bakırın Korozyonuna Kendi Kendine Biriken 4-(2-Aminofeniltiyo)-5-(5-Merkapto Pentiltiyo) Ftalonitril Filminin İnhibisyon Etkisinin Belirlenmesi Tubitak KBAG 212T252

Habib K (1998) In-situ monitoring of pitting corrosion of copper alloys by holographic interferometry. Corros. Sci. 40:1435–1440

Hughes AE, Mol JMC, Zheludkevich ML, Buchheit RG (2016) Active Protective Coatings Springer Netharlands 10.1007/978-94-017-7540-3

Işık M (2015) Doğrudan metanollü yakıt pillerinde kullanılmak üzere bakır içerikli anot malzemelerinin geliştirilmesi, (Yüksek Lisans Tezi, Danışman. Doç. Dr. Ramazan Solmaz) Bingöl

Khaled K, Fadl-Allah SA, Hammouti B (2009) Some benzotriazole derivatives as corrosion inhibitors for copper in acidic medium: Experimental and quantum chemical molecular dynamics approach, Materials Chemistry and Physics, 117(1):148-155

Kear G, Barker, BD, Walsh FC, (2004) Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride mediaa critical review. Corros. Sci. 46:109–135.

Nobe K, Lee HP, (1986) Kinetics and mechanisms of Cu electrodisolution in chloride media, Journal of the Electrochemical Society, 133(10):2035-2043

Li Y, Lu, W, Wang Y, Tran T (2009) Studies of (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane and bis (trimethoxysilyl) ethane sol-gel coating on copper and aluminum, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 73(5):922-928.

Liao QQ, Yue ZW, Yang D, Wang Z H, Li ZH, Ge HH, Li YJ (2011) Inhibition of copper corrosion in sodium chloride solution by the self-assembled monolayer of sodium diethyldithiocarbamate, Corrosion Science 53(5):1999-2005

Liu A, Ren X, Antonijevic J, Wang C, Yang, P, Zhang J, An M, Higgins D, Li Q, Wu G (2014) Theoretical and experimental studies of the corrosion inhibition effect of nitrotetrazolium blue chloride on copper in 0.1 M H₂SO₄. RSC Adv. 4:40606–40616

Liao QQ, Yue ZW, Yang D, Wang Z. H, Li ZH, Ge, HH, Li YJ (2011) Self-assembled monolayer of ammonium pyrrolidine dithiocarbamate on copper detected using electrochemical methods, surface enhanced Raman scattering and quantum chemistry calculations, Thin Solid Films 519:6492-6498

Muradoğlu S (2008) Pirinç'in sulu çözeltilerdeki korozyonu, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, Ankara, 69s

Murarka SP (1997) Multilevel interconnections for ULSI and GSI era Materials Science Engineering R 19(3-4):87-151

Petrović Ž, Metikoš-Huković M, Babić R (2008) Modification of copper with self-assembled organic coatings, Progress in Organic Coatings, 61(1):1-6.

Pourbaix M (1974) Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, National Association of Corrosion Engineers, Houston-Texas 384

Qin TT, Li J, Luo Q, Li M, Li NB (2011) Corrosion inhibition of copper by 2, 5-dimercapto-1, 3, 4-thiadiazole monolayer in acidic solution, Corrosion Science, 53(3):1072-1078

Ravichandran R, Nanjundan S, Rajendran N (2004) Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion and dezincification of brass in neutral chloride solution. J. Appl. Electrochem 34:1171–1176

Ravichandran R, Nanjunda, S, Rajendran N, (2004) Effect of benzotriazole derivatives on the corrosion and dezincification of brass in neutral chloride solution. J. Appl. Electrochem. 34:1171–1176

Ravichandran R, Rajendran N (2005) Electrochemical behaviour of brass in artificial seawater: effect of organic inhibitors. Appl. Surf. Sci. 241:449–458

Rao BVA, Iqbal Y, Sreedhar B (2010) Electrochemical and surface analytical studies of the self-assembled monolayer of 5-methoxy-2-(octadecylthio)benzimidazole in corrosion protection of copper Electrochimica Acta 55-620-631

Rao BVA, Sreedhar B Iqbal Y, Kumar KC (2008) Corrosion protection of copper by self-assembled monolayers <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2009.09.007>

Quan ZL, Wu XJ, Chen SH, Zhao S, Ma H (2001) Self-assembled monolayers of Schiff bases on copper surfaces, Corrosion, 57(3):195-201

Joseph B, Joseph A (2011) Inhibition of copper corrosion in 1 M nitric acid-electro analytical and theoretical study with (E)-(4-(4-methoxybenzylideneamino)-4H-1,2,4-triazole-3,5-diyl) dimethanol (MBATD). Portugaliae Electrochim. Acta 29:253–271

Salcı A, Solmaz R, (2018) Fabrication of rhodanine self-assembled monolayer thin films on copper: Solvent optimization and corrosion inhibition studies Progress in Organic coatings, 125: 516-524.

Sherif E, Park SM (2006a) 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions. Corros. Sci. 48:4065–4079.

Sherif EM, Park SM (2006) Effects of 2-amino-5-ethylthio-1, 3, 4-thiadiazole on copper corrosion as a corrosion inhibitor in aerated acidic pickling solutions, Electrochimica Acta 51(28):6556-6562

Sherif ESM (2012) Corrosion behavior of copper in 0.50 M hydrochloric acid pickling solutions and its inhibition by 3-amino- 1,2,4-triazole and 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazole. *Int. J. Electrochem. Sci.* 7:1884–1897

Sherif ESM Erasmus R, Comins J (2007) Corrosion of copper in aerated acidic pickling solutions and its inhibition by 3-amino- 1,2,4-triazole-5-thiol. *J. Colloid Interface Sci.* 306:96–104

Sherif E, Park SM (2006a) 2-Amino-5-ethyl-1,3,4-thiadiazole as a corrosion inhibitor for copper in 3.0% NaCl solutions. *Corros. Sci.* 48:4065–4079

Skoog DA, Holler FJ, Nieman T (1998) *Principles of Instrumental Analysis*, Harcourt Brace and Company

Solmaz R (2018) Rodanın türevi bileşiklerin bakırın yüzeyinde kendi kendine biriken tek tabakalı filmlerin oluşturulması ve karakterizasyonu: Korozyon inhibisyon uygulamaları TUBİTAK 115M613

Souto R, Sa' nchez, M.P Barrera M, Gonza' lez, S, Salvarezza R, Arvia A (1992) The kinetics of pitting corrosion of copper in alkaline solutions containing sodium perchlorate. *Electrochim. Acta* 37:1437–1443

Tüken T, Yazıcı B, Erbil M (2000) An Investigation on Natural Occuring Corrosion Inhibitors, in *Proceeding of the 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors (9 SEIC) Ann.Univ. Ferrara N.S., Sez. V, 11:115–126*

Telli E., “Nikel çinko kaplı grafit elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisinin araştırılması” Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, 2011.

Ulman A (1996) Formation and structure of self-assembled monolayers, *Chem. Rev.* 96, 1533-1554

Ulman A (1991) *An Introduction to Ultra thin Organic Films*, Academic Press: Boston,

Üneri S (1998) Korozyon ve Önlenmesi, Korozyon Derneği, Ankara, 1-412

Üstündağ Z (2008) Katyonlara duyarlı modifiye elektrotların hazırlanması ve karakterizasyonu, Doktora tezi, Ankara Üniversitesi

Yang W, Li T, Zhou H, Huang Z, Fu C, Chen L, Li M, Kuang, Y (2016) Electrochemical and anti-corrosion properties of octadecanethiol and benzotriazole binary self-assembled monolayers on copper *Electrochimica Acta* 220:245–251

Wang CT, Chen SH, Ma H.Y Qi C.S (2003) Protection of copper corrosion by carbazole and N-vinylcarbazole self-assembled films in NaCl solution, *Journal of applied electrochemistry*, 33(2):179-186

Wang CT, Chen S, Ma H, Hua L, Wang NX (2002) Study of the stability of self-assembled N-vinylcarbazole monolayers to protect copper against corrosion, *Journal of the Serbian Chemical Society*, 67(10):685-696

Wang P, Liang C, Wu B, Huang N, Li J (2010) Protection of copper corrosion by modification of dodecanethiol self-assembled monolayers prepared in aqueous micellar solution, *Electrochimica Acta* 55(3):878-883

Zhang Z, Chen S, Li Y, Li S, Wang L, (2009) A study of the inhibition of iron corrosion by imidazole and its derivatives self-assembled films, *Corrosion Science*, 51:2, 291-300,

7. ÖZGEÇMİŞ

1985 yılında Bingöl’de doğdu. İlk ve ortaokulu Bingöl’de, liseyi Nusaybin Lisesi’nde tamamladı. 2004 yılında Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünü kazandı. 2010 yılında Balıkesir Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden mezun oldu. 2010 yılından itibaren özel sektörde çalışmaktadır. 2019 Ocak ayında Bingöl Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Kimya Ana Bilim Dalı Doktora Programından başarıyla mezun oldu.