

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Marijana Kraljić Roković

DERIVATI POLIANILINA U ZAŠTITI ČELIKA
OD KOROZIJE

Disertacija

Zagreb, srpanj 2005.

UDK broj: 66.091:621.039.333:667.637.27:678.7(043)=862

Znanstveno područje: tehničke znanosti

Znanstveno polje: kemijsko inženjerstvo

Institucija: Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zavod za elektrokemiju

Voditelj rada: dr. sc. Ljerka Duić, red. prof. FKIT

Broj stranica: 144

Broj slika: 95

Broj tablica: 15

Broj literaturnih referenci: 132

Datum obrane: 12. 7. 2004.

Sastav povjerenstva za obranu: dr. sc. Ema Stupnišek-Lisac, red. prof. FKIT
dr. sc. Ljerka Duić, red. prof. FKIT
dr. sc. Krešimir Kvastek, viši znanstveni suradnik, IRB,
Zagreb

Rad je pohranjen u: knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20; Nacionalnoj i sveučilišnoj biblioteci u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb; Biblioteci Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1; Biblioteci sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i Biblioteci Sveučilišta u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3.

Tema rada prihvaćena je na sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu održanoj dana 24. veljače 2003.

Zahvaljujem Dr.sc. Ljerki Duić na svestranoj pomoći i podršci koju mi je pružila tijekom izrade ovog rada.

Posebno zahvaljujem Dr.sc. Krešimiru Kvasteku što mi je omogućio provedbu mjerenja elektrokemijske impedancijske spektroskopije te mu zahvaljujem na stručnim savjetima pri analizi rezultata.

Zahvaljujem kolegi Marku Žicu za provedena ispitivanja pomoću AFM.

Dr.sc. Zoranu Mandiću zahvaljujem na stručnim savjetima.

Zahvaljujem Dr. sc. Višnji Horvat Radošević na stručnim savjetima.

Zahvaljujem kolegama i svim članovima Zavoda za elektrokemiju koji su mi na bilo koji način pomogli u radu.

SAŽETAK

U ovom radu ispitani su slojevi poli(*orto*-etoksianilina) (POEA) te slojevi polianilina modificiranog dodacima *orto*-fenilendiamina (PANI-o-PDA). Sinteza je provedena elektrokemijskim putem na uzorku nerđajućeg čelika (13% Cr) te na Pt elektrodi. Sinteza POEA je provedena iz otopina sumporne i fosforne kiseline, a sinteza PANI-o-PDA slojeva iz otopine sumporne kiseline. Provedena je detaljna karakterizacija sintetiziranih slojeva na Pt elektrodi.

Zaštitna svojstva prevlake u osnovnom elektrolitu ispitana su praćenjem potencijala otvorenog kruga (E_{ok}) u vremenu i primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije (EIS). Utvrđeno je da slojevi štite od korozije tj. održavaju E_{ok} u području potencijala pasivacije.

Pokazalo se da POEA pruža bolju zaštitu u odnosu na polianilin, što se tumači kompaktnijom morfologijom, a potvrđeno je AFM snimkama. POEAPO₄ je ispitan EIS metodom. EIS ispitivanjem POEAPO₄ na nerđajućem čeliku nije dobiveno čisto kapacitivno ponašanje, kao na Pt elektrodi, već je dobivena dodatna otporna komponenta. Ova mjerenja pokazuju da je dio sloja reduciran, tj. da postoji interakcija između polimera i čelika. Tanji film pokazuje veći otpor zbog većeg udjela LE unutar POEAPO₄ sloja kod tanjih filmova. EIS mjerenja su također ukazala da monomer prisutan u otopini utječe na formiranje pasivnog filma, te da polimer može biti djelomično ugrađen u oksidni film.

Također se pokazalo se da PANI-o-PDA slojevi pružaju bolju korozijsku zaštitu u odnosu na PANI slojeve, a razlog je i u ovom slučaju kompaktnija morfologija. Dodaci *orto*-fenilendiamina utječu na polimerizacijski proces i time mijenjaju strukturu i morfologiju polimera.

KLJUČNE RIJEČI: elektrokemijska impedancijska spektroskopija, elektrokemijska sinteza, zaštita od korozije, polianilin, poli(*orto*-etoksianilin), *orto*-fenilendiamin, morfologija.

ABSTRACT

Layers of poly(*ortho*-ethoxyaniline) (POEA) and polyaniline modified with additions of *ortho*-phenylenediamine (PANI-o-PDA) were investigated. Polymers were electrosynthesised on stainless steel (13% Cr) and on Pt electrode. POEA layers were prepared from sulphuric and phosphoric acid solutions, while PANI-o-PDA layers were prepared from sulphuric acid solution only.

The protecting properties of the coatings in supporting electrolytes were investigated by monitoring the open circuit potential (E_{oc}) vs. time, and by applying electrochemical impedance spectroscopy (EIS). It has been found that polymer layers provide corrosion protection, i.e. they stabilise the potential in the passive region. The protective properties of POEA layers are better compared to polyaniline layers. This can be explained by a denser morphology of POEA that is confirmed by AFM. POEAPO₄ layers were tested using EIS, and in the case of POEAPO₄ layers on stainless steel a pure capacitive behaviour was not obtained, what was in the case of POEAPO₄ on Pt electrode. An additional RC component was registered. This measurements show that a part of the layer is reduced, i.e. there is the existence of an interaction between polymer layer and stainless steel. Thinner layers exhibit much higher resistance, probably due to a higher portion of leucoemeraldine (LE) form. EIS measurements show monomers influence on the stainless steel oxide formation and that polymer is partly incorporated into oxide film.

It was shown that the protective properties of PANI-o-PDA layers are better pronounced than the protective properties of polyaniline, which can be explained by a denser morphology. The additions of *ortho*-phenylenediamine influence the polymerisation process and thus change of structure and morphology of polymer.

KEY WORDS: electrochemical impedance spectroscopy, electrochemical synthesis, corrosion protection, polyaniline, poly(*ortho*-ethoxyaniline), *ortho*-phenylenediamine, morphology.

SADRŽAJ:

1. UVOD	1
2. OPĆI DIO	2
2.1. VODLJIVI POLIMERI	2
2.1.1. OSNOVNE KARAKTERISTIKE VODLJIVIH POLIMERA, DOPIRANJE I STRUKTURA	3
2.1.1.1. Proces dopiranja	4
2.1.1.2. Strukturna istežanja: polaroni, bipolaroni i solitoni	6
2.2. POLIANILIN	16
2.2.1. MEHANIZAM POLIMERIZACIJE ANILINA	17
2.2.2. ELEKTROKEMIJSKA SVOJSTVA I REDOKS MEHANIZMI POLIANILINA	19
2.2.3. SUPSTITUIRANI OBLICI POLIANILINA	22
2.2.3.1. Poli(<i>orto</i> -etoksianilin)	22
2.2.3.2. Kopolimer anilina i <i>orto</i> -fenilendiamina	23
2.3. PASIVIRANJE METALA I PROCES KOROZIJE	25
2.3.1. PASIVIRANJE METALA	25
2.3.2. KOROZIJA METALA	27
2.3.3. ČELIK S DODATKOM KROMA	29
2.4. UPOTREBA VODLJIVIH POLIMERA U ZAŠTITI OD KOROZIJE	33
2.4.1. PRIMJENA IMPEDANCIJE KOD PROUČAVANJA ZAŠTITNOG DJELOVANJA VODLJIVOG POLIMERA	38
2.5. EKSPERIMENTALNE METODE	41
2.5.1. CIKLIČKA VOLTAMETRIJA	41
2.5.1.1. Reverzibilni procesi	42
2.5.1.2. Adsorpcija reaktanta na elektrodi	44
2.5.2. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (EIS)	45
2.5.2.1. Proučavanje vodljivih polimera EIS tehnikom	51

3. METODIKA	55
3.1. APARATURA	55
3.2. KEMIKALIJE I OTOPINE	57
3.3. PROVEDBA MJERENJA	58
3.3.1. PRIPREMA ELEKTRODA ZA MJERENJE	58
3.3.2. SINTEZA POLIMERA	58
3.3.3. PRIREĐIVANJE POEA, PANI I PANI-o-PDA ELEKTRODA ZA SEM I AFM ANALIZU	61
3.3.4. ISPITIVANJE ZAŠTITNIH SVOJSTAVA POEA, PANI I PANI-o-PDA ELEKTRODA	62
4. REZULTATI	63
4.1. SINTEZA I ISPITIVANJE POLI(<i>orto</i> -ETOKSIANILINA)	63
4.1.1. SINTEZA	63
4.1.2. PRAĆENJE PROMJENE POTENCIJALA OTVORENOG KRUGA U VREMENU	72
4.1.3. ISPITIVANJE UZORAKA ELEKTROKEMIJSKOM IMPEDANCIJSKOM SPEKTROSKOPIJOM	74
4.1.4. MORFOLOGIJA POLI(<i>orto</i> -ETOKSIANILINA)	89
4.1.5. UTJECAJ MONOMERA NA NERĐAJUĆI ČELIK	92
4.2. SINTEZA I ISPITIVANJE POLIANILINA MODIFICIRANOG DODATKOM o-PDA	94
4.2.1. SINTEZA	94
4.2.2. PRAĆENJE PROMJENE POTENCIJALA OTVORENOG KRUGA U VREMENU	102
4.2.3. MORFOLOGIJA POLIANILINA MODIFICIRANOG DODATKOM o-PDA	104
5. RASPRAVA	115
5.1. SINTEZA I ISPITIVANJE POLI(<i>orto</i> -ETOKSIANILINA)	115
5.1.1. SINTEZA	115
5.1.2. PRAĆENJE PROMJENE POTENCIJALA OTVORENOG KRUGA U VREMENU	117

5.1.3. ISPITIVANJE UZORAKA ELEKTROKEMIJSKOM IMPEDANCIJSKOM SPEKTROSKOPIJOM	120
5.2. SINTEZA I ISPITIVANJE POLIANILINA MODIFICIRANOG DODATKOM o-PDA	126
5.2.1. SINTEZA	126
5.2.2. <i>PRAĆENJE PROMJENE POTENCIJALA OTVORENOG KRUGA U VREMENU</i>	<i>131</i>
6. ZAKLJUČAK	133
7. LITERATURA	136
<i>POPIS SIMBOLA</i>	142
<i>KRATICE</i>	144

1. UVOD

U dosadašnjim istraživanjima se pokazalo da vodljivi polimeri, među kojima se nalazi i polianilin, mogu biti djelotvorni u zaštiti od korozije. Vodljivi polimer štiti tako što održava potencijal metala u području potencijala pasivacije, tj. djeluje kao "kemijski potenciostat". Osim što održava potencijal, vodljivi polimer predstavlja i fizičku barijeru agresivnim tvarima u otopini, pa je stoga poželjno imati što kompaktniji sloj.

U ovom radu ispitan je poli(*orto*-etoksianilin) (POEA), te polianilin modificiran dodacima *orto*-fenilendiamina (PANI-*o*-PDA). Svrha rada je sinteza navedenih polimera na uzorku nerđajućeg čelika te ispitivanje djelotvornosti u zaštiti od korozije. Ispitivanju navedenih polimera se pristupilo jer su pokazali zgusnutiju strukturu u odnosu na polianilin, pa je za očekivati djelotvorniju zaštitu. Osim što su ispitana zaštitna svojstva polimera, ispitano je ponašanje polimera i na Pt elektrodi. Naime, prilikom sinteze na čeliku potrebno je zadovoljiti neke uvjete kao što je povećana koncentracija monomera ili odabir otopine kiseline koja će dovesti do formiranja kako kvalitetnog polimernog sloja tako i kvalitetnog oksidnog filma. U ovom slučaju to je otopina fosforne kiseline. Stoga je bilo potrebno proučiti sintezu na Pt elektrodi pod uvjetima koji u literaturi do sad nisu ispitani. Ispitivanja na Pt elektrodi olakšavaju interpretaciju rezultata dobivenih na nerđajućem čeliku, jer se na čeliku odvija više simultanih procesa.

Za karakterizaciju polimera na Pt elektrodi i elektrodi od nerđajućeg čelika korištena je metoda cikličke voltametrije, elektrokemijska impedancijska spektroskopija, skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), skenirajuća mikroskopija atomske rezolucije ("Atomic Force Microscopy"-AFM), a u slučaju kad je POEA sloj formiran na Pt elektrodi korištena je metoda potencijalnog skoka (sinteza kod konstantnog potencijala).

Zaštitna svojstva prevlaka ispitana su praćenjem potencijala otvorenog kruga u vremenu i primjenom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Na temelju dobivenih rezultata predložen je mehanizam zaštite. Ispitivanje je provedeno u otopinama kiseline u kojima je provedena sinteza, kako bi se izbjegla izmjenu protuiona prisutnih u sloju.

2. OPĆI DIO

2.1. VODLJIVI POLIMERI

Mnogi vodljivi polimeri su bili poznati u nevodljivom obliku prije nego što je bila otkrivena njihova vodljivost i druge osobine od interesa za primjenu. Neki su bili poznati i u vodljivom obliku, ali nisu bili dobro okarakterizirani i nije se puno pažnje posvetilo njihovoj vodljivosti. Npr. poli(*para*-fenilen sulfid) se komercijalno upotrebljavao kao termoplast pod imenom Ryton od 1970. godine, a sinteza poliacetilena provedena je 1958. godine. Međutim, tek 1974. godine [1] dobiven je poliacetilen u obliku filma metalnog sjaja.

1862. *Letheby* je izvijestio o kemijskoj oksidativnoj polimerizaciji anilina, a detalje o tome su objavili *Mohilner i sur.* [2] 1962. Polipirol (P(Py)) je bio poznat kao vodljivo pirolno crnilo koje je nastajalo spontano na stjenkama posude u kojoj se nalazio pirol (1973. godina), dok je njegova kemijska polimerizacija detaljnije proučavana još 1916. godine.

Od 1957. izvještavano je o proučavanju elektrokemijske oksidacije aromatskih monomera, koja sada ima široku upotrebu, pod različitim nazivima kao što su “elektro-organska sinteza” ili “elektro-oksidacija”. Električni vodljivi polimeri dobiveni iz pirola, tiofena i furana bili su okarakterizirani 1967. godine, a 1969. godine naznačena je i električna vodljivost polianilina. Možemo dakle reći, da su vodljivi polimeri u stanovitom smislu ponovno otkriveni materijali.

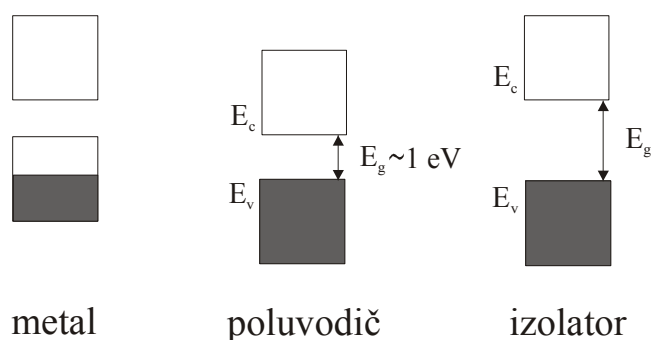
Važnost vodljivih polimera kao materijala od interesa za primjenu počela je otkrićem u suradnji između *Shirakawe, MacDiarmida i Heegera* koji su poliacetilen (P(Ac)) izložili parama joda i na taj način proizveli P(Ac) visoke vodljivosti [3]. Tako se otvorio put sintezi vodljivih organskih materijala. Daljnji pomak tom radu dao je *Diaz* [4] koji je detaljnije objasnio elektrokemijsku polimerizaciju pirola, koju je već prije opisao *dall'Ollio*, i okarakterizirao polimer.

Poliacetilen je u početku bio najproučavaniji vodljivi polimer sa znanstvenog i praktičnog stajališta. Međutim, zbog kemijske nestabilnosti na zraku zanimanje za poliacetilen bilo je ograničeno na znanstvene aspekte. Polianilin (PANI), polipirol i

poliofen su ostali najviše proučavani polimeri sa znanstvenog i praktičnog ili komercijalnog stajališta.

2.1.1. OSNOVNE KARAKTERISTIKE VODLJIVIH POLIMERA, DOPIRANJE I STRUKTURA

Tvari možemo podijeliti u tri kategorije, ovisno o njihovoj vodljivosti na sobnoj temperaturi, a to su izolatori, poluvodiči i vodiči.

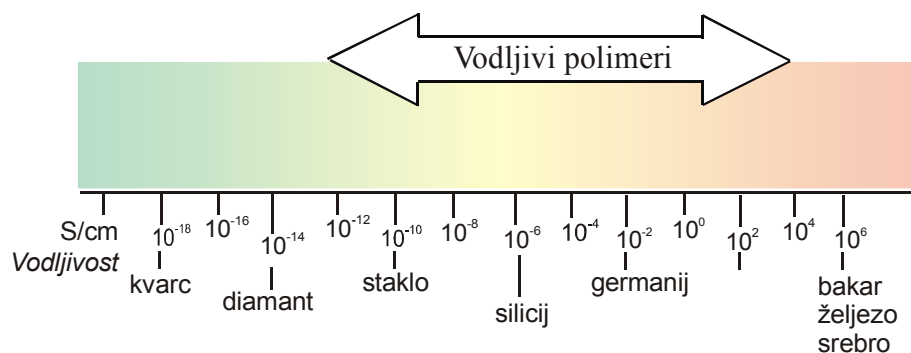


Slika 2.1. Shematska ilustracija valentne i vodljive vrpce te zabranjene energetske zone za metal, poluvodič i izolator.

Preklapanje pojedinih elektronskih stanja u materijalu proizvodi elektronske vrpce. Tako se valentni elektroni preklapaju tvoreći valentne vrpce dok elektronski nivoi iznad ovog daju vodljivu vrpcu. Zona između njih naziva se zabranjena energetska zona i najčešće se označava s E_g . Ako je zona veća od npr. 10 eV elektroni će teško prijeći iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu i takva tvar će biti, pri sobnoj temperaturi, **izolator**. Ako je zabranjena zona, npr. 1 eV, tada će elektron prijeći iz valentne u vodljivu vrpcu energetskom pobudom kao što je toplinska, vibracijska ili fotonska. U tom slučaju elektroni postaju pokretljivi i takva tvar je **poluvodič**. Da bi došlo do vodljivosti kovencionalnih, anorganskih, poluvodiča elektron mora biti pobuđen iz valentne u vodljivu vrpcu. Tako toplinska pobuda kod sobne temperature dovodi do vodljivosti mnogih anorganskih poluvodiča. Vodljivi polimeri su u odgovarajućem oksidiranom ili reduciranom stanju vodiči kao rezultat njihove jedinstvene, razvučene, π -konjugacije. Preklopljene π -orbitale tvore valentnu vrpcu, a

π^* -orbitale tvore vodljivu vrpce. Kod većine vodljivih polimera zabranjena energetska zona je veća od 1 eV. Izostanak zabranjene zone dovodi do preklapanja valentne i vodljive vrpce što je karakteristika metalne vodljivosti.

Ako unutar vrpce postoje nepopunjeni elektronski nivoi, kao odgovor na električno ili neko drugo polje, elektroni se premještaju u nepopunjene elektronske nivoe te im se povećava vodljivost. Ovakva vodljivost se javlja kod metalnih vodiča. Najviši okupirani nivo naziva se Fermijev nivo koji ima odgovarajuću Fermijevu energiju, E_F . Tri stanja vodljivosti su prikazana na slici 2.1., a na slici 2.2. nalazi se prikaz vodljivosti različitih tvari.



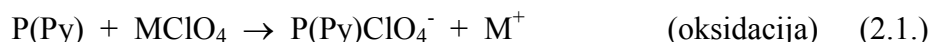
Slika 2.2. Usporedba vodljivosti različitih tvari.

2.1.1.1. Proces dopiranja

Kemijskom ili elektrokemijskom oksidacijom vodljivih polimera uklanjaju se elektroni iz valentne vrpce, što dovodi do prisustva naboja na vodljivom polimeru. Taj naboj je strogo delokaliziran preko nekoliko monomernih jedinki u polimeru i uzrokuje relaksaciju geometrije polimera u oblik koji je najstabilniji. Naboj se može donirati u vodljivu vrpce i procesom redukcije vodljivog polimera.

Oksidacija uzrokuje stvaranje pozitivnog naboja na polimeru, a uz pripadajući anion postiže se elektroneutralnost. Slično tome redukcija uzrokuje stvaranje negativnog naboja na polimeru koji je povezan s pripadajućim kationima. Slijedeće

jednadžbe prikazuju ovaj proces na primjerima polipirola i poliacetilena; M^+ i A^- su kation i anion:



Oba ova procesa omogućavaju vodljivost kod vodljivih polimera. Zbog analogije s nečistoćama koje uzrokuju povećanje vodljivosti kod anorganskih poluvodiča kao što su silicij ili CdSe, oksidacija vodljivih polimera uz anione ili redukcija uz katione nazvana je **dopiranje**. Anioni odnosno kationi (protuioni) su nazvani **dopanti**. Dopanti se mogu ugraditi u polimer tijekom sinteze ili se mogu ugraditi naknadno. Oni mogu biti anioni ili kationi, pr. ClO_4^- , Na^+ ili veća polimerna čestica kao što su polielektroliti (poli(stiren-sulfonska kiselina) i poli(vinil-sulfonska kiselina)).

Stupanj dopiranja označava omjer između protuiona i monomera u polimeru. Tako npr. za jedan protuion na četiri monomerne jedinice, stupanj dopiranja iznosi 25 %. U tablici 2.1. su dati neki maksimalni stupnjevi dopiranja koji se mogu postići.

Tablica 2.1. Tipični maksimalni stupnjevi dopiranja

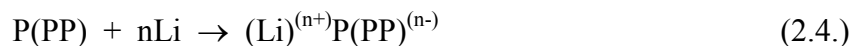
POLIMER	MAKSIMALNI STUPNJEVI DOPIRANJA
polipirol	33 % (ClO_4^-)
politiofen	30 % (ClO_4^-); 6 % (PF_6^-)
polianilin	42 % (Cl^-)
poli(p-fenilen)	44 % (Li^+)

Ako vodljivi polimer nije sintetiziran u dopiranom stanju, dopiranje se može provesti kemijski, izlaganjem pari ili otopini dopanta, ili elektrokemijski, izlaganjem vodljivog polimera u otopini određenom potencijalu. Kada je primijenjen pozitivni potencijal, na polimer nanesen na elektrodu, protuion iz otopine difundira u polimer da bi neutralizirao naboj u polimeru, u ovom slučaju dopant je anion. Ovakvo dopiranje se naziva anionsko ili **p-tip dopiranja**. Slično, ako na polimer nanesen na elektrodu primijenimo negativan potencijal kationi će se gibati iz otopine prema elektrodi. Ovakvo dopiranje se naziva kationsko ili **n-tip dopiranja**. U jednadžbama 2.3. i 2.4. dati su primjeri za anionsko i kationsko dopiranje.

Anionsko dopiranje:



Kationsko dopiranje:

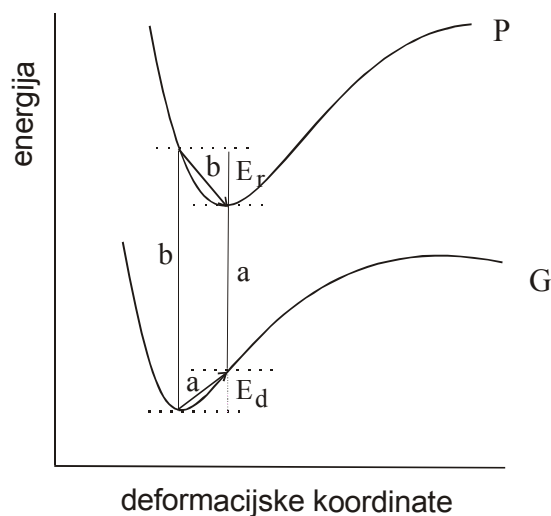


Kod kemijskog dopiranja dopant, tj. oksidans ili reducens, ima redoks potencijal pogodan za oksidaciju/redukciju tj. dopiranje vodljivog polimera. Ionizacijski potencijal vodljivog polimera mora biti dovoljno malen (ili dovoljno velik) da to olakša. Npr. kod kemijskog dopiranja poliacetilena s I_2 , I_2/I^- redoks potencijal je takav da je moguća oksidacija poliacetilena, tj. dopiranje, (u ovom slučaju dopant je I_3^-). Tako se izlaganjem nedopiranog poliacetilena parama I_2 ili HCl dobije p-dopirani poliacetilen s I_3^- ili Cl^- kao protuionom. Prilikom procesa dopiranja/dedopiranja, dopant fizički ulazi, odnosno izlazi iz mase vodljivog polimera pa tako dolazi do bubrenja, odnosno skupljanja polimera.

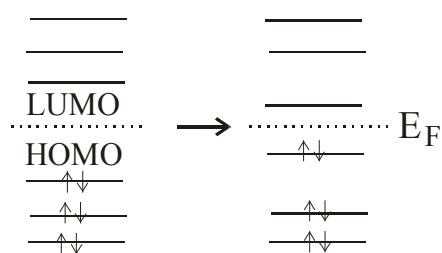
2.1.1.2. Strukturna istežanja: polaroni, bipolaroni i solitoni

Nakon uvođenja naboja u vodljivi polimer dolazi do relaksacije ili strukturnog savijanja polimera, što je energetski povoljno i stabilizira polimer. Efekt strukturnih relaksacija se može vizualno opisati ako promatramo ionizaciju organske molekule prema standardnom Franck-Condon principu, prikazanom na slici 2.3.. Tu vidimo da osnovno stanje, G, i ionizirano ili pobuđeno stanje, P, imaju različite geometrije (tj. različito je savijanje geometrije P u usporedbi sa stanjem G), što se vidi po pomicanju energetskog minimuma. Ionizacija se može provesti preko početnog savijanja geometrije osnovnog stanja te pobuđivanjem elektrona (put a), ili se može provesti putem b, tj. standardnim vertikalnim Franck-Condonovim pobuđivanjem unutar geometrije osnovnog stanja koje je zatim praćeno relaksacijom do geometrije ravnotežnog pobuđenog stanja. Ako je relaksacijska energija, E_r , veća od energije savijanja, E_d , tada je put b favoriziran kod ionizacije. Savijanje osnovnog stanja uzrokuje pomicanje najviše zauzete molekulske orbitale (HOMO) prema većim

energijama (gore) i pomicanje najniže slobodne molekulske orbitale (LUMO) prema manjim energijama (dolje), kao što je prikazano na slici 2.4..



Slika 2.3. Ionizacija organske molekule prema standardnom principu Franck-Conдона.

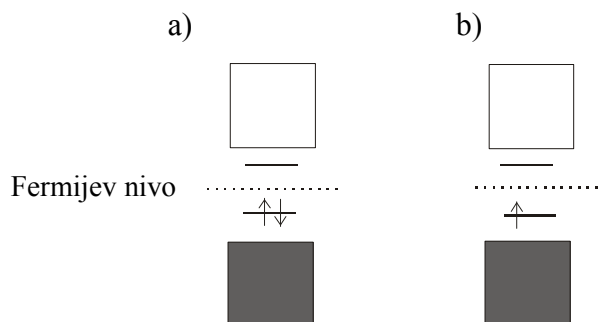


Slika 2.4. Fotoionizacijski efekt na HOMO, LUMO i E_F .

Promatrati ćemo slično, ali lokalizirano, geometrijsko savijanje osnovnog stanja u organskom poluvodiču koji posjeduje standardnu strukturu poluvodičke veze. Da bi došlo do lokalnog savijanja potrebna je energija savijanja, E_d , koja dovodi do podizanja elektronskih stanja u zabranjenu zonu kao što je prikazano na slici 2.5. (gdje je E_F , Fermijev nivo, ravnotežni energetska nivo koji se odnosi na kemijski potencijal sustava). Kao što je prikazano na prethodnoj slici (slika 2.4.) dolazi do malog, lokalnog, pomaka HOMO orbitale (valentna vrpca) prema gore i LUMO orbitale (vodljiva vrpca) prema dolje. Ako želimo ukloniti elektron iz ovog

lokaliziranog stanja, tj. oksidirati ili “p-dopirati” vodljivi polimer, dobije se struktura vrpce kao što je prikazano na slici 2.5.b.

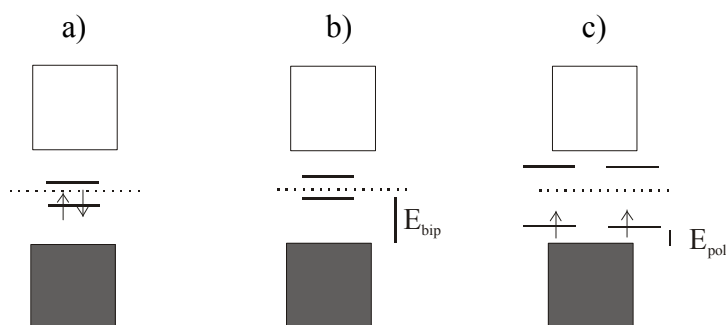
Polaron prikazan na slici 2.5.b je radikal kation (jedan nespareni elektron) koji je lokalno povezan sa strukturnim istežanjem u vodljivom polimeru.



Slika 2.5. Formiranje polarona.

Prethodno je prikazano formiranje polarona gdje se javlja najprije lokalno savijanje strukture vodljivog polimera nakon čega slijedi uklanjanje elektrona. U praksi, naravno, veća je vjerojatnost da se proces javi u suprotnom smjeru, tj. uklanjanje elektrona iz vodljivog polimera uzrokuje lokalno savijanje strukture, što onda služi kao stabilizacija naboja koji je povezan s uklanjanjem iona.

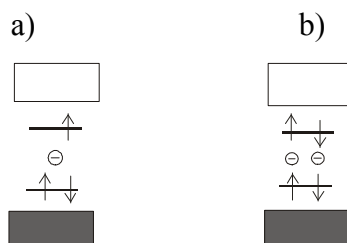
Bitno je uočiti da kod formiranja polarona vodljiva vrpca ostaje prazna, a valentna vrpca ostaje puna. Ako nije formiran dovoljan broj polarona nema visoke vodljivosti, tj. ne onoliko visoke vodljivosti koja se javlja kad uklonimo isti broj elektrona kod “konvencionalnih” poluvodiča. Novo stvoreni, polu-zauzeti, elektronski nivo ostaje prilično lokaliziran u zabranjenoj zoni.



Slika 2.6. Formiranje bipolarona.

Uklanjanje dva elektrona uz nastajanje bipolarona (slika 2.6.b) može se usporediti s prikazom za nastajanje dva polarona (slika 2.6.c). Smanjenje ionizacijske energije za uklanjanje dva elektrona uz nastajanje polarona jednaka je $2E_{\text{pol}}$, dok je za uklanjanje dva elektrona i nastajanje bipolarona jednaka $2E_{\text{bip}}$ i ona je značajnije veća. Teorijskim i eksperimentalnim istraživanjima je utvrđeno da je energija savijanja, E_d , potrebna za nastajanje polarona i bipolarona ista. Dakle, bipolaron je značajnije stabilniji nego dva polarona.

Do sada smo razmatrali slučaj kada nastaje pozitivno nabijeni polaron i bipolaron, tj. “p-dopiranje” ili oksidacija, uz uklanjanje elektrona iz lanca vodljivog polimera i prihvatanje aniona. Može se, također, provesti n-dopiranje tj. redukcija ili doniranje elektrona u vodljivi lanac. Tada nastaju negativno nabijeni polaroni i bipolaroni kao što je prikazano na slici 2.7.a-b. Uočava se da uz pozitivno i negativno nabijene polarone i bipolarone, postoje neutralni polaroni i bipolaroni koji se odnose na strukturalna istezanja prije uklanjanja elektrona, i može se reći da postoje samo hipotetski.



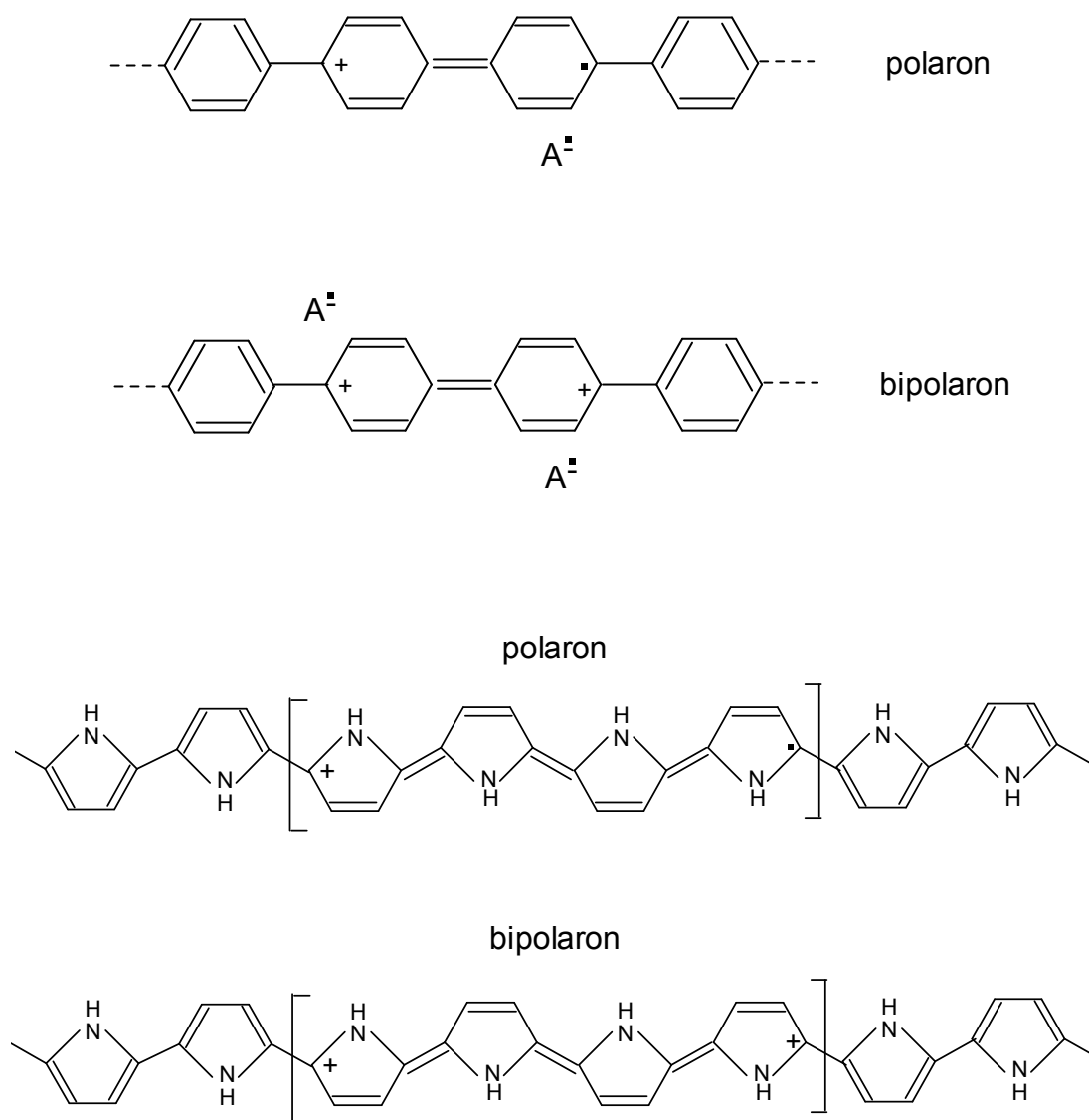
Slika 2.7. Negativno nabijeni polaroni i bipolaroni.

Činjenica koju treba uočiti, promatrajući bipolaronske nivoe, je da su oni ili prazni (p-tip dopiranja) ili potpuno zauzeti (n-tip dopiranja) i da nemaju spina. Važan uzrok zašto je model uočen kod vodljivih polimera različit od “konvencionalnih” poluvodiča je činjenica da visoko dopirani vodljivi polimer nema nesparene elektrone, što je pokazala elektronska spinska rezonancija i mjerenje vodljivosti uz apsorpciju elektronskom spinskom rezonancijom.

Slika 2.8. prikazuje primjere struktura nekih vodljivih polimera koje sadrže polarone i bipolarone, prikazani su poli(*para*-fenilen) i polipirol. Vidljivo je da područje polaron/bipolaron predstavlja domenu gdje je aromatska struktura prekinuta,

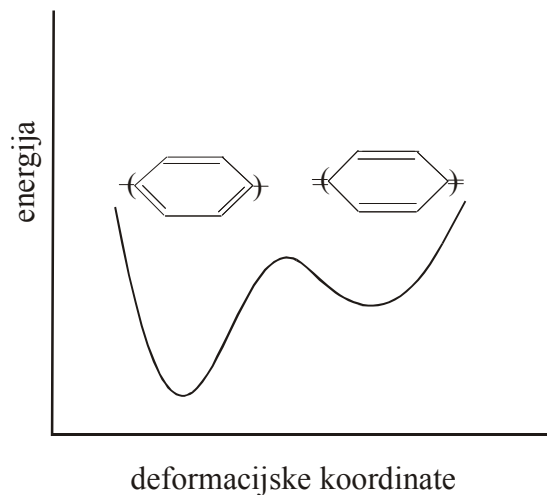
tj. aromatski prsten, **benzoidna** struktura, je zamijenjen **kinoidnom** strukturom, što se jasno vidi na slici.

Karakteristika bipolarona je da su mobilni i mogu se širiti duž lanca vodljivog polimera pa tako kod dovoljne koncentracije oni predstavljaju nosioce naboja. Kod bipolarona dva naboja nisu izolirana na specifičnoj monomernoj jedinki, već su delokalizirani preko nekoliko (6-8) monomernih jedinki, izuzetak je polianilin gdje se dva naboja nalaze na dva susjedna dušikova atoma.

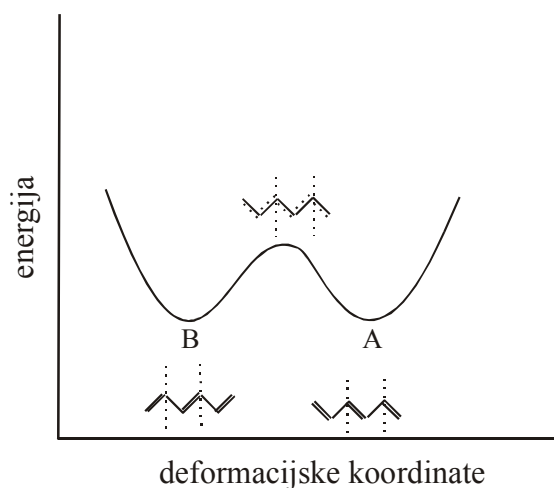


Slika 2.8. Strukture polarona/bipolarona u poli(*para*-fenilenu) i polipirolu.

Općenito, za većinu vodljivih polimera, moguće su dvije ekstremne geometrijske strukture, potpuno benzoidna i potpuno kinoidna struktura. Kinoidna struktura posjeduje nešto veću energiju i zato je manje favorizirana od benzoidne strukture. Ovo je shematski prikazano u energetsom dijagramu za poli(*para*-fenilen), slika 2.9..



Slika 2.9. Benzoidno/kinoidna struktura poli(*para*-fenilena).

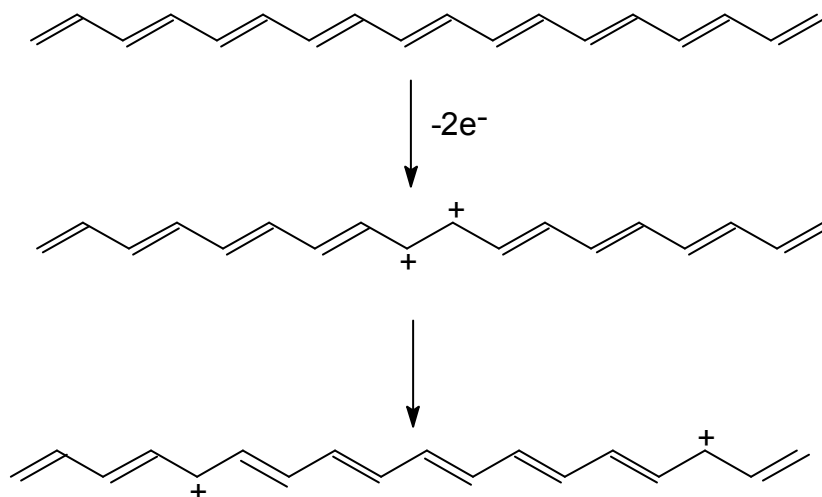


Slika 2.10. Solitonski potencijalni minimumi kod poliacetilena.

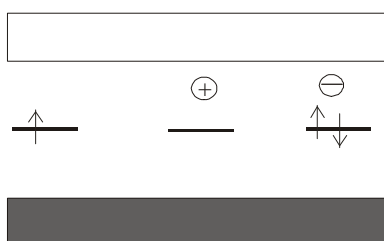
Kod *trans*-poliacetilena postoje dvije ekvivalentne, degenerirane, strukture osnovnog stanja koje se razlikuju samo u položaju dvostruke i jednostruke veze, s dva ekvivalentna energetska minimuma što je shematski prikazano na slici 2.10.. Stoga,

kad imamo kationski bipolaron, tj. dva pozitivna naboja u poliacetilenu, oni se mogu lako odvojiti kao što je prikazano na slici 2.11.. Kod ove strukture je vidljivo da je strukturni element na jednoj strani naboja različit od onog na drugoj u položaju jednostruke/dvostruke veze. Ovakav naboj, koji stvara dva ekvivalentna minimuma, razdvajajući različita (degenerirana) strukturna područja, je poznat kao **soliton**.

Osim neutralnih solitona postoje također pozitivno nabijeni i negativno nabijeni solitoni. Strukturne vrpce za neutralni, negativni i pozitivni soliton su prikazane na slici 2.12.. Kao što je spomenuto za bipolarone i polarone, soliton je također delokaliziran preko nekoliko monomernih jedinki. Neutralni soliton nema naboj, ali posjeduje spin, pozitivni i negativni solitoni posjeduju naboj, ali nemaju spin.

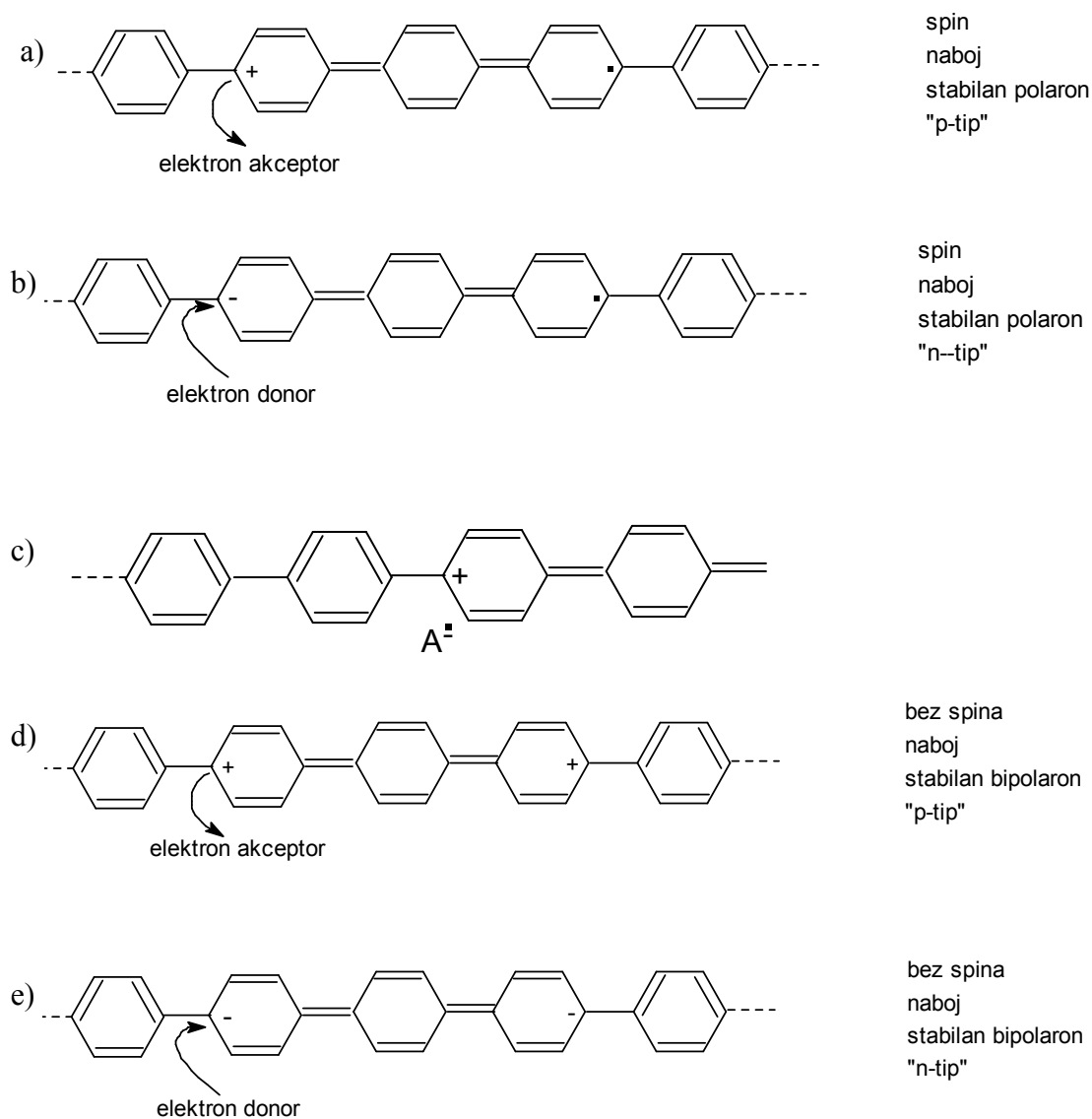


Slika 2.11. Formiranje dva solitona od bipolarona kod poliacetilena.



Slika 2.12. Neutralno, pozitivno i negativno nabijeni soliton za poliacetilen.

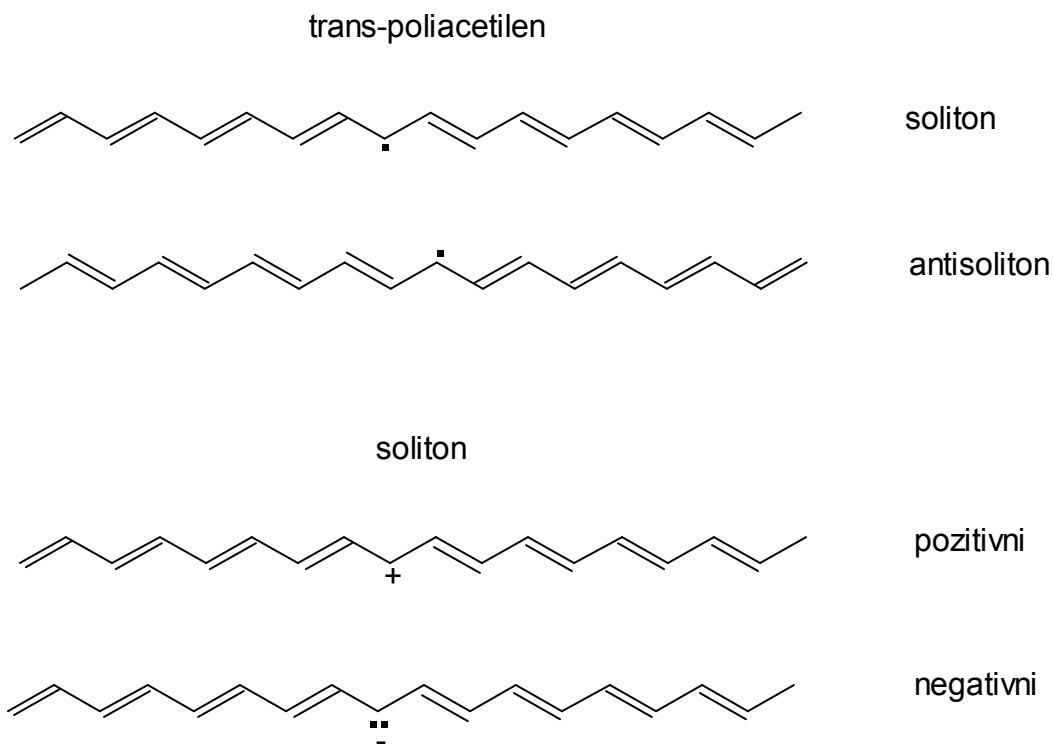
Kod poli(*para*-fenilena) (slika 2.13.) mogu postojati a) pozitivno nabijeni polaron (radikal kation, također nazvan p-tip polarona ili polaronska rupa); b) negativno nabijeni polaron (radikalni anion, također je nazvan n-tip polarona ili elektronski polaron); oba ova tipa posjeduju spin. Može postojati i c) soliton (kation bez spina). Bipolaroni mogu biti d) pozitivno nabijeni (p-tip, bipolaronska rupa); a mogu imati i e) negativni naboj (n-tip elektronskog bipolarona, dianion).



Slika 2.13. Strukture polarona/bipolarona kod poli(*para*-fenilena).

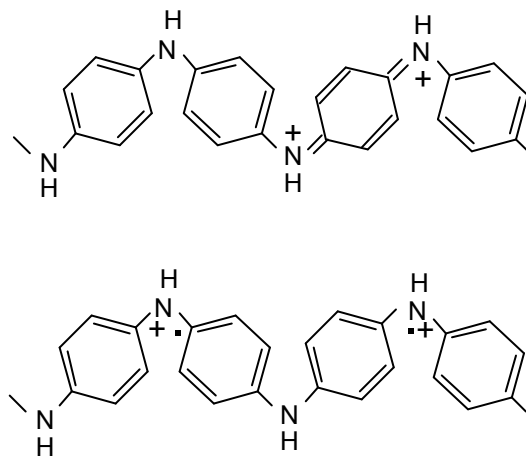
Za polipirol, pozitivno nabijeni polaroni i bipolaroni su prethodno prikazani na slici 2.8.. Negativno nabijeni polaroni i bipolaroni se mogu prikazati analogno

poli(*para*-fenilenu), ali u praksi oni ne postoje jer polipirol ne može biti n-dopirano stabiliziran. Za *trans*-poliacetilen (slika 2.14.) može postojati a) neutralni soliton i “antisoliton” koji posjeduju spin te b) pozitivni i negativni soliton bez spina. Dva pozitivna solitona su ekvivalentna bipolaronu koji se degenerira u dva solitona.



Slika 2.14. Solitonske strukture kod *trans*-poliacetilena.

Poseban slučaj vodljivosti kod vodljivih polimera javlja se kod polianilina i njegovih derivata, kod kojih je nastajanje polarona i bipolarona procesom oksidacije moguće samo ako se polianilin nalazi u emeraldinskom obliku i ako je protoniran. Naime, za razliku od spomenutih polimera broj elektrona na polimernom osnovnom lancu zadržan je konstantnim, ali se mijenja broj protona. Takav polimer se sastoji od četiri prstena od kojih su tri u benzoidnom, a jedan u kinoidnom obliku. Izmjena benzoidnih i kinoidnih prstena s nabojem na svakoj strani kinoidnog, predstavlja se kao dvostruko nabijeni bipolaron. Rastavljanje spinova i naboja od prosječno dva N-N razmaka vodi do stvaranja polaronske rešetke. U tom slučaju polaroni su centrirani na svakom drugom dušikovom atomu



Slika 2.15. Shematski prikaz prijelaza bipolaronske u polaronsku rešetku za emeraldinsko stanje polianilina.

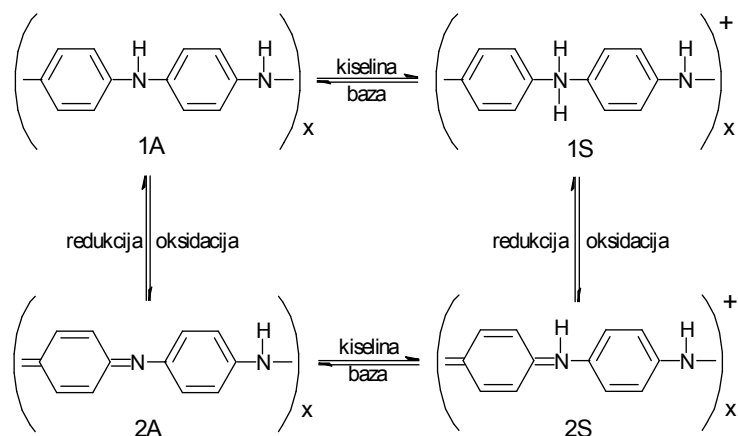
2.2. POLIANILIN

Polianilin je poznat već više od 150 godina kao "anilinsko crnilo". Prvi ga je proizveo i analizirao *Runge* 1834. godine. Polianilin je amorfnog tipa, stabilan na zraku do 300°C i netopiv u mnogim organskim i vodenim otapalima.

Pod nazivom polianilin podrazumijevaju se polimeri izgrađeni ponavljanjem različitog broja benzoidnih i kinoidnih jedinaka čineći osnovnu strukturu lanca od osam anilinskih molekula. Najjednostavnije jedinke, čijom je kombinacijom u različitim određenim omjerima izgrađena molekula polianilina, označene su s 1A i 2A i prikazane na slici 2.16. 1A jedinka je reducirani oblik osnovne jedinke i sadrži dvije benzoidne jezgre, a 2A jedinka je oksidirani oblik i sastoji se od jedne benzoidne i jedne kinoidne jezgre [5].

Osnovne jedinke 1A i 2A mogu u kiselom mediju biti potpuno ili djelomično protonirane čineći soli 1S i 2S (slika 2.16.).

Elektrokemijskom oksidacijom i redukcijom prevode se osnovne jedinke 1A i 1S u 2A i 2S i obrnuto (slika 2.16.).



Slika 2.16. Četiri osnovne jedinke polianilina koje se međusobno mogu prevesti jedna u drugu elektrokemijskom oksidacijom ili redukcijom.

Kombinacijom jedinki 1A i 2A mogu se opisati moguće forme polianilina, od kojih je potpuno reducirani oblik leukoemeraldin, a potpuno oksidirani pernigranilin. Kinoidni vez je rezonantno stabiliziran i jednoliko raspoređen duž lanca.

Iako je dušikov atom koji pripada amino skupini jača baza od imino dušika u kinoidnoj skupini, *MacDiarmid i sur.* [5] smatraju da je proton vezan na imino a ne na amino dušik, te da je najstabilnija forma polianilina protonirani emeraldin koji je sastavljen od 1A i 2S jedinice (slika 2.17.).

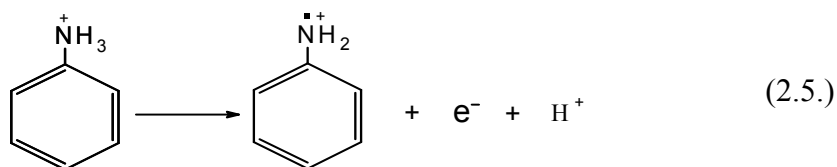
Taj spoj je, kao i ostali oblici polianilina, rezonantno stabiliziran. U tom slučaju, svi dušikovi atomi u polimeru, sve benzenske jezgre i sve C-N veze su istovjetne.

2.2.1. MEHANIZAM POLIMERIZACIJE ANILINA

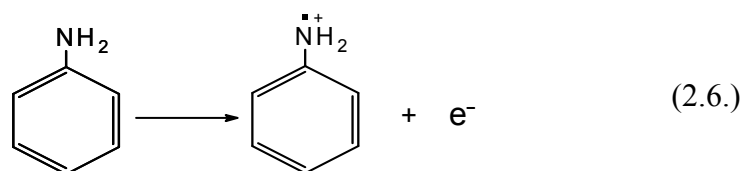
Polianilin se može sintetizirati na različite načine, a njegova svojstva ovise o načinima i uvjetima pripreme. Sinteza se provodi oksidacijom anilina u vodenim ili nevodenim medijima kemijskim ili elektrokemijskim putem.

Kao rezultat brojnih istraživanja koja su provedena na PANI i njegovim derivatima predloženi su razni polimerizacijski mehanizmi od strane raznih autora.

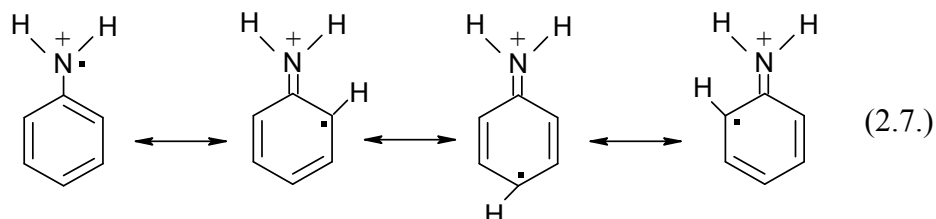
Prvi korak u reakciji polimerizacije u kiselom mediju je oksidacija anilina uz izdvajanje protona i nastajanje radikal-kationa prema jednadžbi 2.5..



U lužnatom mediju se oksidira neprotonirani anilin, a rezultirajući produkt je također radikal-kation:



Radikal kation je rezonantno stabiliziran i može se predočiti sljedećim oblicima:

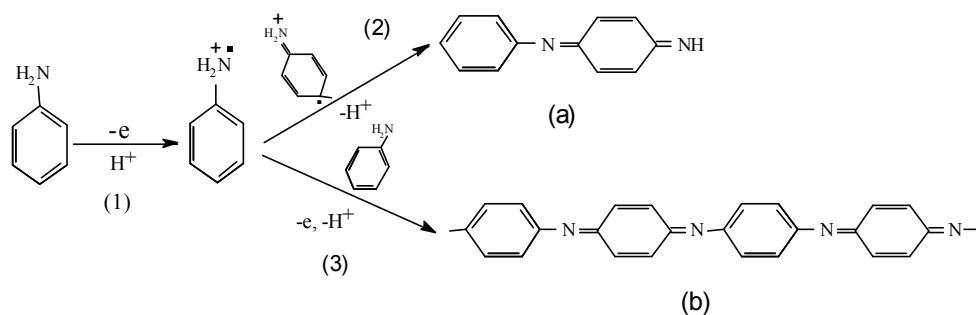


Nastali radikal kationi mogu dati reakcijom kopulacije različite produkte ovisno o mediju u kojem se reakcija odvija.

Mohilner [2] je predložio da oksidacija anilina u kiselom mediju slijedi ECE mehanizam (elektrokemijska-kemijska-elektrokemijska reakcija) rezultirajući uglavnom u *para*-aminodifenilaminu (PADPA) i manjim dijelom u *orto*-aminodifenilaminu (OADPA).

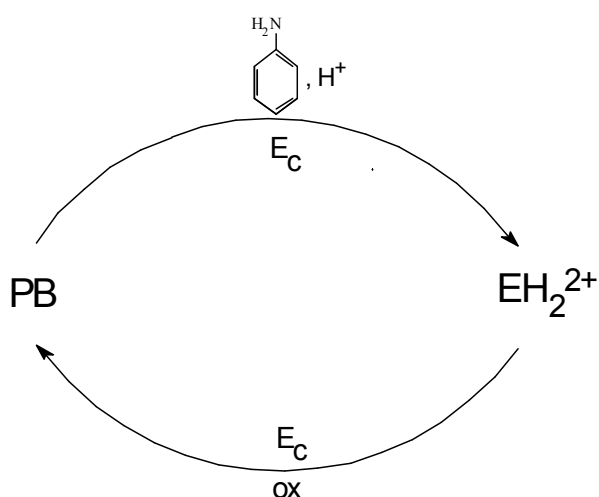
Genies i sur. [6] su stoga predložili reakcijsku shemu nastajanja polianilina u kojoj se PADPA nakon reakcije kopulacije oksidira u PADPA radikal kation, što rezultira u dobivanju trimera, rezultirajući na kraju lancem velike molekulske mase.

Duić i sur. [7] su predložili mehanizam rasta polianilina. Polimerizacijski mehanizam se odvija elektrokemijskom reakcijom koja odgovara lančanoj propagaciji polimera, sve dok je elektroda na potencijalu oksidacije emeraldina u pernigranilin (slika 2.17., reakcija 3). U reakciji nastaje *para*-aminodifenilamin kao konačni produkt reakcije kopulacije i on ne doprinosi formiranju PANI sloja.



Slika 2.17. Mogući putovi oksidacije anilina u kiselom mediju [7].

Početni mehanizam polimerizacije prikazan je reakcijom 3 danom uz sliku 2.17., dok slika 2.18. prikazuje daljnji rast PANI sloja na već formiranoj strukturi polimera. Pošto je pernigranilin najviše oksidacijsko stanje PANI, za odvijanje navedene reakcije neophodno je održavati potencijal na odgovarajućem potencijalu oksidacije u pernigranilin, tj. iznad 750 mV prema z.k.e. Na taj način posredstvom reakcije oksidacije anilina, omogućen je prijelaz elektrona u PANI, prilikom prelaska pernigranilina u emeraldin. Opisana reakcija se odvija sve dok se potencijal elektrode održava u području nastajanja pernigranilina (oznaka PB na slici 2.18. predstavlja pernigranilinsku bazu, EH_2^{2+} protonirani emeraldin, a E_C je potencijal PB tj. potencijal ispod vrha C).

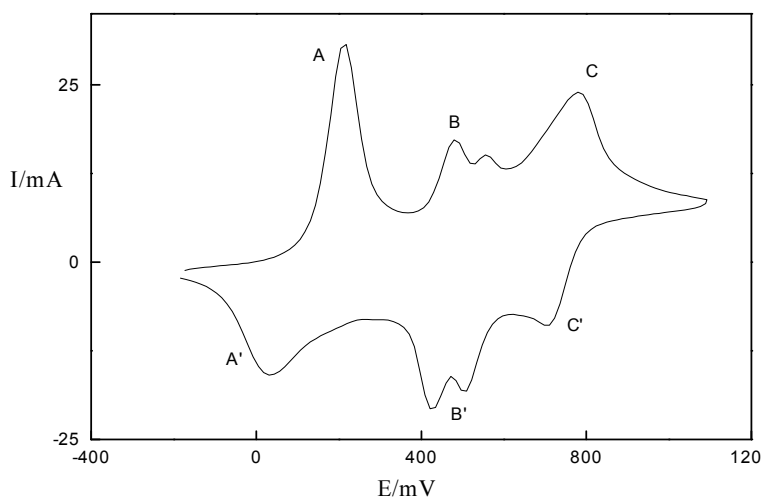


Slika 2.18. Shematski prikaz daljnjeg rasta PANI sloja [7].

2.2.2. ELEKTROKEMIJSKA SVOJSTVA I REDOKS MEHANIZMI POLIANILINA

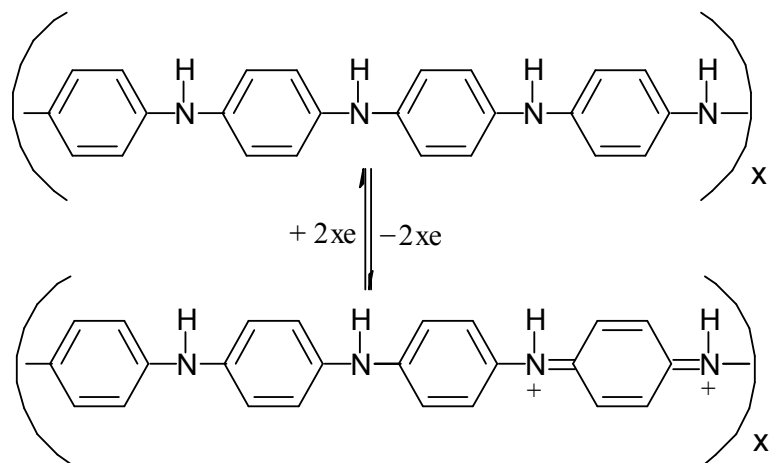
Ovisno o mediju, polianilin pokazuje različit stupanj elektroaktivnosti i nekoliko redoks reakcija s različitim stupnjem reverzibilnosti. Tipičan ciklički voltamogram polianilina prikazan je na slici 2.19. Iz voltamograma se vidi da su registrirana tri para strujnih vrhova A/A', B/B' i C/C'.

MacDiarmid i sur. [5, 8, 9] su primjenom ^{13}C CP-MAS NMR spektroskopije potvrdili prisustvo benzoidnih i kinoidnih struktura u polianilinu, što uz dodatna istraživanja *in situ* Raman spektroskopijom [10] potvrđuje da oksidacijom polianilina na potencijalima strujnog vrha A, jedan dio benzoidnih struktura (1A) prelazi u kinoidne (2A). Par strujnih vrhova A/A' predstavlja prijelaz između leukoemeraldinskog oblika polianilina u emeraldinski oblik (slika 2.20.).



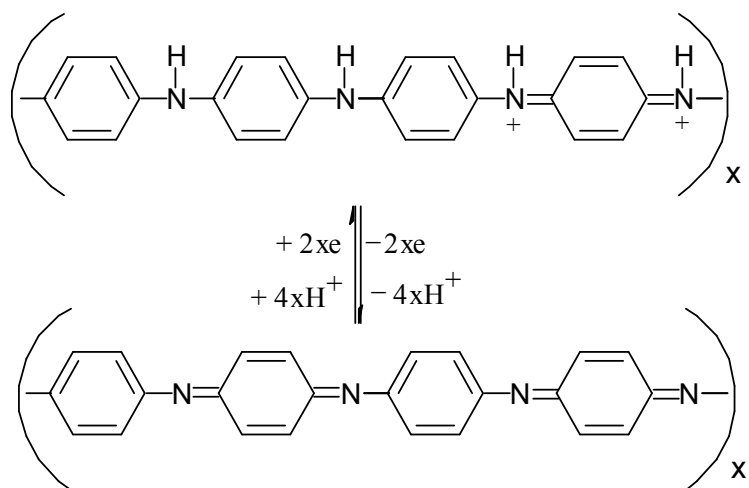
Slika 2.19. Ciklički voltamogram polianilina s karakterističnim parovima strujnih vrhova, snimljen za PANI elektrodu u H_2SO_4 osnovnom elektrolitu.

Par strujnih vrhova C/C' predstavlja prijelaz emeraldinskog oblika u pernigranilinski oblik polianilina (slika 2.21.).



Slika 2.20. Reakcijski mehanizam strujnog vrha A/A'.

Par strujnih vrhova B/B', koji se javljaju na potencijalima između vrhova A i C pripisuje se oksidaciji i redukciji *para*-aminodifenilamina, odnosno produktu hidrolize koji nastaje u procesu polimerizacije anilina [11], što je i potvrđeno kasnijim istraživanjima [7].



Slika 2.21. Reakcijski mehanizam pripisan strujnom vrhu C/C'.

2.2.3. SUPSTITUIRANI OBLICI POLIANILINA

2.2.3.1. Poli(*orto*-etoksianilin)

Supstituirani polianilin je većinom sintetiziran s ciljem da bi se poboljšala obradivost polimera ili da se dobije željena morfologija sloja. Tako su najčešće provedene sinteze uz korištenje anilin monomera s alkoksi-, alkilnom-, sulfonskom- ili amino- skupinom, i to najčešće u *orto*- položaju.

Iz literature je poznato da je od alkoksi-anilina najčešće sintetiziran poli(*orto*-metoksianilin) ili poli(*orto*-etoksianilin). *Paoli i sur* [12] su pokazali da je poli(*orto*-metoksianilin) pogodan za primjenu kod elektrokromatskih uređaja, dok polianilin nije pogodan zbog loše topivosti. *Graeff i sur.* [13] su upotrijebili tanke filmove poli(*orto*-metoksianilina) za "Field Effect Transistor". *Brusic i sur.* [14] su dobili dobre rezultate u zaštiti bakra od korozije prevlakama poli(*orto*-etoksianilina), dok su *Kilmartin i sur* [15] upotrijebili poli(*orto*-metoksianilin) kod zaštite nerđajućeg čelika od korozije i također dobili dobre rezultate.

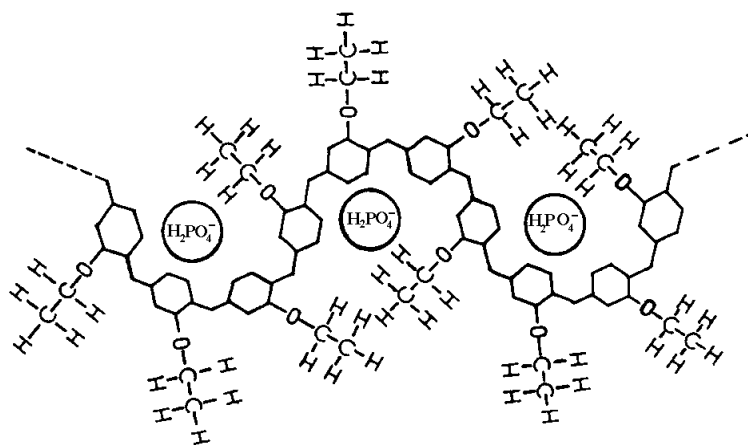
U većini radova poli(*orto*-metoksianilin) ili poli(*orto*-etoksianilin) su sintetizirani iz otopina perklorne ili solne kiseline [12, 16-18], a samo u nekoliko radova sinteza je provedena iz otopine sumporne kiseline [19, 20].

Mattoso i sur. [21] su proučavali utjecaj različitih skupina (*metil*-, *metoksi*-, i *etoksi*-) na brzinu polimerizacije i na svojstva polimera. Utvrdili su da supstituenti u *orto*-položaju dovode do produljenja vremena polimerizacije zbog steričkih smetnji koje se javljaju prilikom reakcije polimerizacije. Iz istog razloga dobiveni su polimeri s manjom molekulskom masom. Utvrđeno je, također, da je emeraldinsko stanje stabilno unutar užeg područja potencijala u odnosu na polianilin.

Mattoso i sur. [18] su proučavali elektrokemijski odziv poli(*orto*-metoksianilina) sintetiziranog kemijskim i elektrokemijskim putem. Karakteristike poli(*orto*-metoksianilina) su bile slične karakteristikama polianilina, ali je poli(*orto*-metoksianilin) bio podložniji razgradnji. Elektrokemijski odziv je ovisio o načinu sinteze polimera. Slični rezultati su dobiveni za poli(*orto*-etoksianilin) [6].

Leclerc i sur. [22] i *Kahol i sur.* [23] su zaključili da vodljivost supstituiranog polianilina znatno ovisi, kako o elektronskim, tako i o steričkim efektima supstituenta.

Pouget [24] je proučavao strukturu poli(*orto*-etoksianilina) i prijenos naboja kroz polimer. Zaključio je da zbog *etoksi*- skupine poli(*orto*-etoksianilin) zahtjeva konformaciju s rupama među lancima (slika 2.22.). Također je zaključio da grupa u *orto*- položaju onemogućava trodimenzijsku delokalizaciju elektrona, tako da su elektroni lokalizirani unutar određenog lanca.



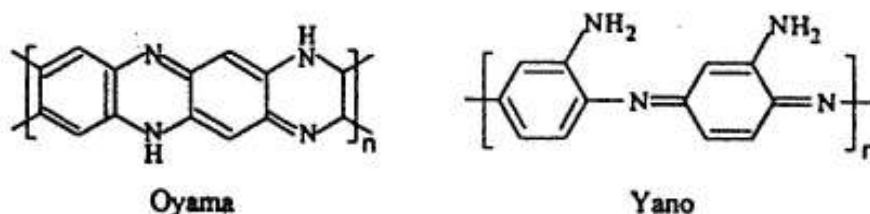
Slika 2.22. Moguća konformacija POEA sloja [24]

2.2.3.1. Kopolimer anilina i *orto*-fenilendiamina

Jedan od supstituiranih polianilina koji se pokazao zanimljiv je poli(*orto*-fenilendiamin) [25, 26], a isto tako zanimljiv se pokazao kopolimer anilina i *orto*-

fenilendiamina [27, 28]. Sinteza supstituiranih polianilina je provedena da bi se promijenila svojstva polimera, međutim kod supstituiranih polimera je smanjena vodljivost u odnosu na polianilin pa se upravo zbog često puta provodi sinteza kopolimera. Naime, zbog prisustva torzijskog kuta kod supstituiranih polianilina smanjeno je preklapanje orbitala π elektrona i slobodnog para elektrona na dušiku, pa je time smanjena konjugacija i vodljivost polimera.

U nizu radova su proučavana svojstva te mogućnost primjene homopolimera *orto*-fenilendiamina kao npr. u zaštiti od korozije [29], kao osjetilo pH [30], kao materijal za elektrokromatske prikazivače [31] itd. Što se tiče strukture poli(*orto*-fenilendiamina) postoje dva mišljenja. *Oyama i sur.* [32] su predložili fenazinske prstenove kao osnovnu strukturu (slika 2.23.) što su potvrdili IR spektroskopijom. Nasuprot tome, *Yano* [33] je predložio strukturu identičnu onoj kod polianilina (slika 2.26.), što je potvrđeno ^1H FTNMR spektrom i FTIR spektrom. Svojstva i struktura kopolimera anilina i *orto*-fenilendiamina će se razlikovati u odnosu na svojstva čistih polimera. *Duić i sur.* [34] su predložili mehanizam reakcije polimerizacije kada su u otopinu anilina dodavane male količine *orto*-fenilendiamina. Pokazano je kako male količine dodataka *orto*-fenilendiamina mogu značajno utjecati na morfologiju sloja i katalitička svojstva polimera.

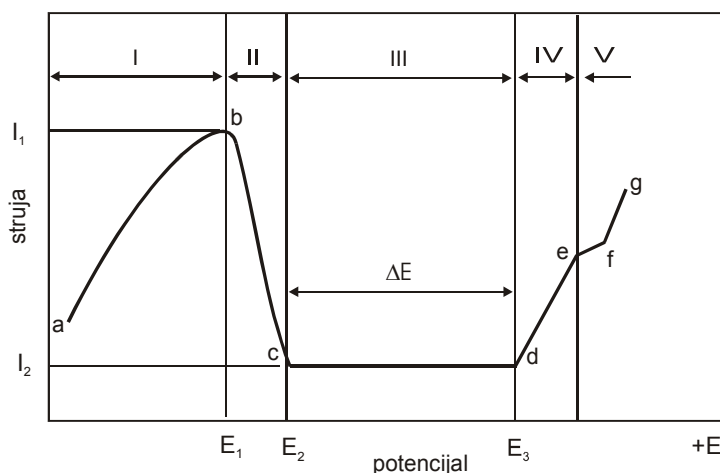


Slika 2.23. Moguće strukture poli(*orto*-fenilendiamina).

2.3. PASIVIRANJE METALA I PROCES KOROZIJE

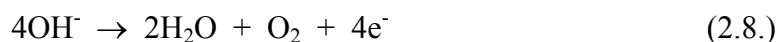
2.3.1. PASIVIRANJE METALA

Pasivitet metala obično se razmatra pomoću krivulje anodne polarizacije abcdefg prikazane na slici 2.24.



Slika 2.24. Potpuna krivulja anodne polarizacije; I-aktivno stanje, II-prijelaz u pasivno stanje, III-pasivno stanje, IV- transpasivno stanje, V-izdvajanje kisika.

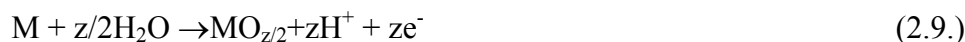
Aktivno otapanje metala teče do **potencijala pasivacije**, E_1 , koji odgovara točki b pri kojoj je struja pasivacije I_1 . Na dijelu krivulje bc u intervalu potencijala E_1 - E_2 odvija se pasivacija. Potencijal E_2 odgovara **potencijalu potpune pasivacije**, a struja I_2 je struja potpune pasivacije. Ovi nazivi nisu potpuno točni jer je na realnim krivuljama anodne polarizacije dio cd rijetko kad strogo horizontalan, ali se relativno malena odstupanja struje I_2 u intervalu cd mogu zanemariti. Potencijal pasivacije i struja pasivacije su važne karakteristike metala iz kojih se zaključuju uvjeti prijelaza metala u pasivno stanje. Što je potencijal E_1 negativniji i što je struja manja to se metal lakše pasivira. Interval potencijala ΔE odgovara uvjetima u kojima se održava pasivno stanje metala. Što je interval potencijala ΔE veći, to se pasivno stanje održava u širem području. Pri potencijalima pozitivnijim od **potencijala transpasivacije**, E_3 , brzina oksidacije metala ponovno raste, dio krivulje de, i u tom području dio metala se nalazi u transpasivnom stanju. Pri još pozitivnijim potencijalima koji odgovaraju dijelu krivulje fg moguć je proces oksidacije hidroksilnih iona i izdvajanje kisika:



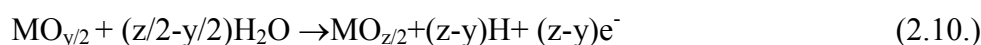
Pri promjeni potencijala u povratnom smjeru krivulja polarizacije, općenito govoreći, ima isti oblik, a potencijal prijelaza metala iz pasivnog u aktivno stanje naziva se **potencijal početka depasiviranja**.

Karakter krivulje anodne polarizacije metala, a također u velikom broju slučajeva vrijednosti E_1 , I_1 , I_2 , E_2 i ΔE , zavise od prirode metala i okoline.

Prijelaz metala u pasivno stanje, pri čemu na njegovoj površini nastaju neki kisikovi spojevi, može se prikazati sljedećim jednadžbama:



Reakcija (2.9.) može teći preko nižeg oksidacijskog stupnja $\text{MO}_{y/2}$ koji će se naknadno oksidirati u viši oksidacijski stupanj:



U ovim jednadžbama su zbog jednostavnosti zanemarena različita hidratacijska stanja.

Za odvijanje procesa gdje se javljaju spojevi koji usporavaju anodni proces, kao što je prikazano u jednadžbama 2.9. i 2.10., bitno je da se postigne potencijal pasivacije, a ne način na koji se on postiže. Svako oksidacijsko sredstvo koje može oksidirati metal, pomiče njegov potencijal u pozitivnije područje, a pri tome se javlja odgovarajući korozijski potencijal. Osim što možemo metal pasivirati anodnom polarizacijom on se može prevesti u pasivno stanje, kako pomoću oksidacijskih sredstava koja sadrže kisik ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^-), tako i pomoću oksidacijskih sredstava koja ne sadrže kisik (Fe^{3+} , Ce^{4+}). Prema tome, oksidacijsko sredstvo ne daje kisik neophodan za pasivaciju metala, nego pri dovoljno pozitivnim potencijalima metal reagira s molekulama vode ili OH^- ionima, pri čemu dolazi do pasivacije metala.

Pri pasivaciji metala nastaju kisikovi spojevi i bez obzira na svoju prirodu imaju svojstva slična svojstvima oksida.

Pasivni film konstantno izmjenjuje tvari s elektrolitom, a kao posljedica dolazi do promjene debljine i sastava filma. Faktori koji utječu na pasivni film su potencijal, prisustvo halida u elektrolitu, pH i temperatura. S porastom potencijala raste debljina pasivnog filma i to na račun oksidnog djela, naime hidroksidni dio je neovisan o potencijalu. Kod Fe-Cr legura obogaćivanje oksida kromom se javlja kod nižih potencijala, dok se kod viših potencijala udio kroma smanjuje jer željezo postaje stabilnije, pa je utjecaj kroma smanjen. Povećanje pH vrijednosti dovodi do povećanja

debljine pasivnog filma i povećanja udjela željeza u oksidu jer je željezni oksid stabilniji u lužnatim otopinama.

Ako je nastali sloj kompaktna, metal je u pasivnom stanju pa mnogo sporije korodira (oko 10^5 puta) nego u aktivnom stanju (bez sloja), a njegov stacionarni potencijal u elektrolitima postaje za 0,5-2,0 V plemenitiji. Neki su metali izrazito skloni pasivaciji (npr. Ti, Ta, Al, Cr, Ni, Co) tako da se već na zraku pasiviraju. Sklonost pasivaciji pokazuju i legure koje sadrže dovoljne količine bar jednog od tih metala (npr. nerđajući Cr-čelici, CrNi-čelici, CuNi-legure, itd.).

2.3.2. KOROZIJA METALA

Korozijski procesi, s kojima se svakodnevno susrećemo i koji predstavljaju pretvaranje velikog broja korisnih metala u nekorisne spojeve, pa i štetne korozijske produkte, u suštini su spontani procesi između metala i komponenata okoline praćeni negativnom promjenom slobodne entalpije. Kod najvećeg broja metala, pri normalnim uvjetima korištenja (u prisustvu kisika iz zraka, iona H^+ , redoks tvari, itd.), ispunjen je ovaj termodinamički uvjet korozije. Međutim, zahvaljujući relativnoj sporosti ovih reakcija, korozija ipak ne čini štete koje bi mogla da su reakcije brže. Poznavanjem i kontroliranjem kinetike ovih reakcija možemo ih u velikoj mjeri usporiti ili onemogućiti, i na taj način u znatnoj mjeri kontroliramo proces korozije.

Korozijske procese možemo klasificirati u više skupina tj. prema mehanizmu djelovanja, prema oblicima nastajanja i prema korozijskim sredinama [35].

Prema mehanizmu djelovanja korozija se dijeli na kemijsku koroziju i elektrokemijsku koroziju.

Kemijska korozija je posljedica odvijanja kemijskih procesa između metala i okoline, i podliježe zakonitosti kemijske kinetike.

Elektrokemijska korozija je posljedica odvijanja elektrokemijskih reakcija i podliježe zakonitostima elektrokemijske kinetike. Bitan uvjet njene pojave je dodir metala s drugom fazom koja ima osobine elektrolita, pri čemu na metalu dolazi do stvaranja tankog sloja s osobinama elektrokemijskog dvosloja. Ovdje spadaju svi slučajevi korozije u vlažnoj atmosferi i korozije metala uronjenog u elektrolit.

Više od 95% šteta od korozije posljedica su djelovanja elektrokemijske korozije.

Prema izgledu korozijskog napada, tj. oblicima nastajanja, korozija se dijeli na jednoliku, pjegastu, točkastu (pitting), interkristalnu i transkristalnu koroziju. Podjela prema korozijskim sredinama je: atmosferska korozija, korozija u tlu, korozija u suhim plinovima, korozija u neelektrolitima, korozija u elektrolitima, kontaktna korozija, korozija zbog lutajućih struja, naponska korozija te biokorozija.

Kao zaštita od procesa korozije mogu se upotrijebiti inhibitori korozije. To su tvari koje dodane već u malim količinama u agresivni medij u velikoj mjeri usporavaju proces korozije. Njihova primjena predstavlja jedan od najvažnijih načina za smanjenje korozije metala u elektrolitima. Inhibitori korozije prema sastavu mogu se kvalificirati na anorganske i organske, a prema mehanizmu djelovanja na anodne, katodne i mješovite.

Metal se može zaštititi od procesa korozije različitim prevlakama. Neke su prevlake porozne ili propusne tako da dodir osnovnog materijala i okoline nije potpuno spriječen, a neke su neporozne i nepropusne pa koroziju i ostale vrste razaranja osnovnog materijala u početnom razdoblju zamjenjuju procesi oštećivanja prevlake.

Zaštitna svojstva metala mogu se poboljšati nanošenjem metalnih prevlaka koje omogućuju visoku električnu i toplinsku vodljivost i spajanje metala lemljenjem te nisu sklone oštećenju. Nedostatak prevlaka je što se, kad su oštećene, ne mogu lako nadomjestiti.

Kao zaštita od korozije može se upotrijebiti i prevlaka vodljivog polimera o čemu će se diskutirati više u poglavlju 2.4..

2.3.3. ČELIK S DODATKOM KROMA

U svrhu povećanja korozijske postojanosti u određenim sredinama, često se provodi legiranje metala. Ipak valja istaći da se ta operacija pretežno izvodi radi postizanja posebnih mehaničkih i nekih drugih fizikalnih svojstava. U tehnici legiranja razlikuje se nisko i visoko legiranje. Pri niskom legiranju u leguri ima do 5% jedne ili više legirajućih komponenata (metala ili nemetala), a pri visokom legiranju više od toga. Posebno valja naglasiti da se među te komponente ne ubrajaju elementi pratioci (npr. C, Si, Mn, P, S i drugi pratioci željeza u ugljičnom čeliku) koji se ne dodaju namjerno, nego dospijevaju u metal iz rude ili prilikom njene prerade.

Da bismo dobili **nisko legirani čelik** ugljični čelik se legira u kombinaciji s Cr, Ni, Cu, Mo, P i V i to u području od nekoliko postotaka ili manje. Veći postotci Cr (do 5%) kod niskolegiranih čelika su većinom za bolja mehanička svojstva i tvrdoću. Sa stajališta zaštite od korozije, maksimalni dodatak kod niskolegiranih čelika je 2%.

Najvažnije antikorozivne legure na osnovi čelika su **nerđajućí čelici**, tj. čelici visokolegirani kromom, a eventualno niklom i drugim elementima. Sadržaj kroma u nerđajućim čelicima mora biti iznad granice pasivnosti (obično >12%). Ostale legirajuće komponente dodaju se nerđajućim čelicima radi postizanja specifičnog korozijskog ponašanja ili poboljšanja mehaničkih, odnosno tehnoloških svojstava. Čelici koji sadrže od 12 do 18% Cr i 0,15 do 1,2% C spadaju u grupu martenzitnih nerđajućih čelika. Ovi čelici se najčešće upotrebljavaju za izradu alata, lopatica parnih turbina i jedaćeg pribora.

Nezaštićeno željezo i njegove legure izloženi su koroziji u kiselim, neutralnim i slabo lužnatim otopinama. Stupanj korozije ovisi o nizu čimbenika, a najvažniji su sastav i struktura metalne površine, svojstva korozijske sredine i lokalni uvjeti. Otapanjem željeza stvaraju se produkti korozije - rđa.

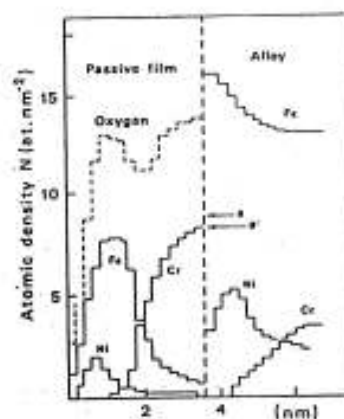
Ovisno o uvjetima i vremenu nastajanja, sastav rđe može varirati, a obično se stvaraju slojeviti produkti korozije željeza. Tako se pokazalo da je pasivni sloj stvoren na željezu u kiseloj otopini sastavljen od dva sloja tj. unutrašnji sloj izgrađen od Fe_3O_4 , a vanjski od $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

S obzirom na ovisnost prosječne brzine korozije o pH vrijednostima otopine, željezo spada u skupinu metala koji su neotporni na kisele i lužnate elektrolite.

Postoji niz radova koji se bave proučavanjem mehanizma otapanja i proučavanjem pasivnih filmova kod Fe-Cr legura. U usporedbi s čistim željezom tu možemo očekivati puno složenije procese s obzirom da se radi o više komponenti u jednom uzorku.

Pasivacija, općenito govoreći, počinje adsorpcijom kisika ili OH^- iz vode nakon čega slijedi nukleacija i rast oksida. *Marcus* [36] je zaključio da kritičnu ulogu kod pasivacije metala imaju jačina veze kemisorbiranog kisika i sposobnost prevođenja adsorbiranog kisika u 3D oksid, za što je kritični faktor kidanje metal-metal veze. Tako su metali na koje se jako adsorbira kisik i kod kojih je metal-metal veza slaba, povoljni za rast oksida, tj. poticati će pasivnost. U ovu grupu metala je svrstan i Cr. Nakon što je oksid formiran, njegova stabilnost neće ovisiti o entalpiji formiranja već o koncentraciji defekata. Da bi se otežalo otapanje metala, u leguru se dodaju metali nazvani moderatori koji imaju povećanu energiju kidanja veze metal-metal.

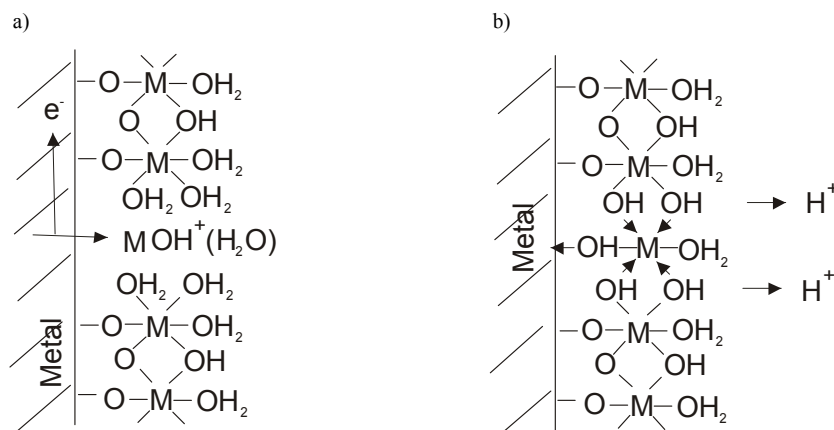
U kiseljoj otopini, kod Fe-Cr legura, anodna polarizacija dovodi do selektivnog otapanja željeza i pritom se pasivni film obogaćuje kromom. Ovakvo ponašanje se javlja zbog različitih difuzijskih koeficijenata Fe i Cr u pasivnom filmu. Metode kao što su XPS i AES [37] su pokazale obogaćivanje vanjskog dijela filma željezom i unutrašnjeg kromom (slika 2.25).



Slika 2.25. Dubinski profil sastava pasivnog filma dobiven uz pomoć metode Auger.

Da bi došlo do širenja kisikovih mostova između atoma kroma pokazalo se potrebnim da legura sadrži otprilike oko 12% Cr [38]. Tako legure s postotkom Cr manjim od 12 formiraju Fe oksid s malim udjelom Cr, dok legure s većim postotkom kroma formiraju film obogaćen kromom. Oksid kroma nalazi se u formi Cr_2O_3 ili CrOOH .

Okamoto [39] je proučavao pasivni film formiran na površini čelika (18-8 nerđajući čelik). Analiza je pokazala da sastav filma ovisi o uvjetima formiranja, posebno o potencijalu i vremenu pasivacije. Tako su dobili da kod potencijala negativnijih od 400 mV (vs z.k.e.) dolazi do obogaćenja oksida kromom. Naime, kod tih potencijala dolazi do selektivnog otapanja željeza, pa se sloj obogati kromom koji zaostaje na površini. Kod viših potencijala i ostali elementi počinju stvarati površinski oksidni film.



Slika 2.26. Prikaz formiranja metalnog oksida [39].

Predložen je [39] i model za nastajanje oksidnog filma. Metal koji se otopi stvara intermedijarni produkt MOH^+ . MOH^+ je zahvaćen okolnom vodom i stvara kruti film (slika 2.26. a). Tako svježe stvoreni film ima velike količine vezane vode, ali se s vremenom taj film mijenja i postaje manje hidratizirani tj. stari (slika 2.26. b). U bilo kojem stadiju starenja film može imati različite forme mostova koji povezuju metalne ione; postoje tri vrste mosta: $\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{O}_2\text{H}$, $-\text{HO}-\text{M}-\text{OH}-$ i $-\text{O}-\text{M}-\text{O}-$, što ovisi o gubitku protona. Gubitkom protona može se postići forma savršenog oksida ($-\text{O}-\text{M}-\text{O}-$). Oblik $\text{H}_2\text{O}-\text{M}-\text{OH}_2$ je podložniji procesu korozije.

Frankenthal [40] je proučavao reverzibilnost pasivnih filmova kod legure željeza koja je sadržavala 24% Cr. Utvrdio je, da površina metala kod aktivacije jednoliko korodira, ako je elektroda pasivirana kod potencijala pozitivnijeg 5 mV od potencijala aktivacije. Ako je elektroda pasivirana 10 mV pozitivno od potencijala aktivacije, ona kod procesa aktivacije podliježe pitting koroziji, tj. proces je ireverzibilan. Zaključeno je da postoji primarna i sekundarna pasivacija. Primarna pasivacija je reverzibilna, dok ireverzibilnost potječe od sekundarnih efekata, tj. povećanja debljine i starenja filma.

2.4. UPOTREBA VODLJIVIH POLIMERA U ZAŠTITI OD KOROZIJE

Kratka povijest

Mengoli i sur. [41] su elektrokemijskim putem sintetizirali prevlaku polianilina premoštenog sumporom (sulfur-bridge polyaniline) iz bazične otopine anilina i $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ na uzorku željeza. Dobiven je izolacijski oligomerni film koji je zagrijavanjem na 150°C dao netopivi sulfurizirani PANI koji je pokazao dobar korozijski otpor. *DeBerry* [42] je prvi proveo anodnu zaštitu polianilinom na nerđajućem čeliku tipa 410 i 430 u sulfatno kiselom mediju te u otopini $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4 + 0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaCl}$. On je pratio potencijal otvorenog kruga s vremenom, koristio je skenirajuću elektronsku mikroskopiju i cikličku voltametriju da bi dokazao zaštitu od korozije. *Jain i sur.* [43] su proučavali metal/poluvodič međufaze te uz pomoć elektrokemijskih metoda dokazali djelotvornu zaštitu metala od korozije pomoću poluvodičkih prevlaka. Zbog teorijskih osnova koje su oni razradili potaknut je interes za upotrebu prevlaka vodljivih polimera. Istraživanja koja je provela NASA [43, 44] u proučavanju različitih vodljivih polimera u zaštiti željeza od korozije ukazuju da PANI djeluje zaštitno. Njihovo istraživanje je potaklo niz radova i patenata.

Do danas je objavljen niz radova u kojima je PANI upotrijebljen kao zaštita od procesa korozije. U nekim radovima koristi se PANI sintetiziran kemijskim putem i nanošen iz disperzije [45] ili otopine [44, 46-50], miješan sa smolom [51] ili bojom [52] te nanošen na površinu metala, ili nanošen kao akrilatna prevlaka [53, 54]. Elektrokemijskom sintezom PANI [42, 55- 61] se nanosi direktno na metalnu podlogu, pa je zbog toga za očekivati da će bolje prianjati na metalnu površinu nego PANI koji je kemijski sintetiziran i naknadno nanošen na metalnu podlogu. Također, proučavanje mehanizma zaštite od korozije je jasnije, jer nema utjecaja dodataka.

Metalni oksidi stabiliziraju mnoge metale u agresivnom mediju, tj. smanjuju im brzinu korozije. Stabilnost takvog filma će ovisiti o svojstvima oksida i o sastavu otopine. U jako agresivnim medijima oksid se ošteti i potencijal metala teži prema negativnijim vrijednostima. Kao što je već spomenuto, *DeBerry* [42] je zaključio da

nerđajući čelik zaštićen protoniranim PANI (emeraldinskom soli) dugo vremena ostaje pasivan u kiselom mediju, gdje je čelik inače aktivan i izložen velikim korozivskim strujama. On je također zaključio da čak na mjestima gdje je sloj oštećen, polianilin ipak i dalje pruža adekvatnu zaštitu. Ako se koristi elektrokemijski sintetiziran PANI za zaštitu, oksid je na metalu formiran tijekom sinteze i PANI ga stabilizira. U slučaju kad imamo kemijski sintetiziran PANI, čini se da sam polimer potiče nastajanje oksida [45].

Pokazalo se da PANI može biti djelotvoran u zaštiti nerđajućeg čelika [42, 48, 55, 61- 64], ugljičnog i mekog čelika [44, 46, 47, 49-51, 55, 56, 59, 60, 65, 66], željeza [46-51, 67-69], bakra [45] i aluminija [70, 71].

Elektrokemijska sinteza PANI (emeraldinska sol) provedena je u nizu radova na Fe [56, 57] i mekom čeliku [55, 56, 59, 60]. Poznato je da je za elektrokemijsku sintezu PANI potreban vrlo niski pH, a kod tih pH uvjeta željezo se teško pasivira tako da oksidni sloj nema zadovoljavajuću kvalitetu. Pokazalo se da je elektrodepozicija PANI olakšana u kiselinama kao što je oksalna i *para*-toluensulfonska, jer se metal lakše pasivira. U slučaju nerđajućeg čelika [42, 64, 72, 73] elektrodepozicija je jednostavnija jer je formiran metalni oksid pa je smanjena brzina otapanja.

U slučaju kad je korišten kemijski sintetizirani PANI neki su autori [49] koristili gotov proizvod, npr. *Versicon*, dok su drugi [44, 48, 50] sami pripremali otopinu koja je nanošena na površinu metala. U svom radu *Wei i sur.* [50] su opisali način pripreme i nanošenja kemijski sintetiziranog PANI na hladno valjani čelik. Emeraldinska baza je dobivena oksidacijom anilina, s amonijevim persulfatom kao oksidansom, u 1 mol dm⁻³ HCl, te naknadnom obradom s amonijakom. Emeraldinska baza je zatim otopljena u 1-metil-2-pirilidonu (NMP) tako da se dobije 2 % otopina. Ova otopina je nakapavanjem nanosena na metalne uzorke koji su zatim sušeni na zraku, pri sobnoj temperaturi, 48 sati. Uzorci su zatim držani u otopini Zn(NO)₂ u tetrahidroksifuranu, 20 sati, te ispirani u tetrahidroksifuranu i sušeni na zraku. Da bi polianilin postao dopiran na polianilinsku prevlaku je dokapavan HCl, a uzorak je zatim ponovno osušen.

Neki autori [14, 50] su pokazali da nedopirani PANI (emeraldinska baza) može poslužiti kao dobra zaštita zbog slabe propusnosti, jer kao takav predstavlja barijeru prolazu iona. Bitno je napomenuti da je PANI, koji je pokazao takva svojstva, bio sintetiziran kemijskim putem te je naknadno nanošen na metalnu podlogu.

Uz pomoć tehnike skeniranja referentnom elektrodom (SRET) [47, 74] pokazalo se da je protonirani PANI reducirao pitting koroziju na površini ugljičnog čelika. Ista tehnika je korištena i kod neprotoniranog PANI, međutim, u ovom slučaju takva zaštita nije bila djelotvorna.

Postoji niz radova koji su pokazali da PANI pruža zaštitu u otopini solne kiseline [44, 49-51], a također u otopina NaCl [44, 49-51, 65-68]. U tim radovima PANI je sintetiziran kemijskim putem i naknadno je nanošen na elektrodu. Njegova djelotvornost je najčešće određivana uz pomoć Tafelovih ekstrapolacija čime je utvrđeno da je korozijski potencijal pomaknut u pozitivnije područje, a korozijske struje su smanjene. U slučaju kada je PANI sintetiziran elektrokemijski [57] pokazalo se da PANI ne pruža adekvatnu zaštitu u kloridima.

Wroblewski i sur. [44] su proveli ispitivanje mekog čelika s dopiranim PANI filmom kao primarnom zaštitom, na koji je nanosena epoksi smola ili poliuretan. Ispitivanja su provedena u laboratoriju i na otvorenom prostoru gdje su bili prisutni agresivni atmosferski uvjeti, a zbog blizine mora bili su prisutni i kloridi. Na uzorcima zaštićenim PANI slojem i uzorcima bez PANI sloja mogla se uočiti vidljiva razlika, odakle se zaključilo da PANI pruža dobru zaštitu od korozije.

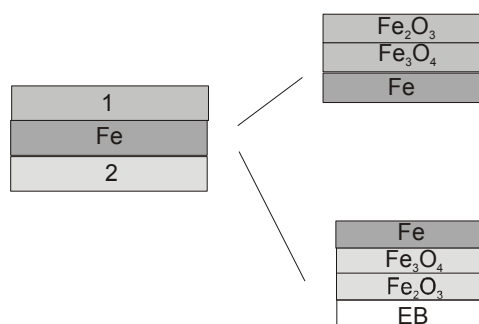
Mehanizam zaštite od procesa korozije vodljivim polimerima još je uvijek diskutabilan. Neki dokazi zaštite temelje se na jasno vidljivoj promjeni boje, posebno kod PANI sloja. Kad se prevučeni čelik uroni u agresivni medij, zeleni emeraldinski oblik PANI sloja (EM) prevodi se u žuti leukoemeraldinski oblik. Ovo ide u prilog tvrdnji [75] da PANI oksidira metal formirajući oksid i pritom se emeraldinska sol prevodi u leukoemeraldinski oblik (LE). Zanimljiva je činjenica da se LE može reoksidirati u emeraldin s atmosferskim kisikom. Na taj način se održava zaštita [75].

Nešto detaljnije o mehanizmu zaštite dali su u svom radu *M. Fahlman i sur.* [46] koji su koristili fotoelektronsku spektroskopiju X-zrakama (XPS) te *M.C. Bernard i sur.* [57] koji su koristili *in situ* Raman spektroskopiju i tako pokušali dokazati da postoji prijenos elektrona između metala i polimera.

Bernard i sur. su sintetizirali PANI na uzorku željeza u oksalno kiselom mediju (pH=1,4) kod konstantnog potencijala. U svom radu oni su pokušali odrediti uvjete sinteze polimera, pa su tako zaključili da predugo vrijeme sinteze dovodi do nastajanja spužvastog filma koji se lako ispire, a ako je potencijal previsok nastaje film koji dobro ne prijanja. Ispitivanje zaštitnih svojstava filma provedeno je u sulfatnom mediju (pH=4,5). Uz pomoć Raman spektroskopije pokazalo se da je emeraldinski oblik PANI sloja na čeliku, nakon što je došlo do pada potencijala u korozijsko područje, preveden u leukoemeraldinski oblik. Oni, također, tvrde da

reoksidacija sloja otopljenim kisikom dovodi do nastajanja filma izolatorskih svojstava, koji ne pruža potrebnu zaštitu, što je u suprotnosti s rezultatima drugih radova [75]. U radu je spomenuto da se daljnje istraživanje zasniva na sintezi sloja u fosfatnom mediju gdje je dobiven sloj puno boljih karakteristika.

Zaštitu željeza i hladno lijevanog čelika od korozije su proveli *Fahlman i sur.* [46]. Oni su uzorke zaštićene PANI slojem izložili korozijskom djelovanju u vlažnoj komori na temperaturi od 70° ili 80°C, a vrijeme izlaganja je bilo od 24 sata do 7 dana. U ovom radu, za razliku od drugih, nije upotrijebljena prevlaka na strani uzorka koja je izložena korozijskom djelovanju, već na strani koja nije bila izložena korozijskom djelovanju. Takva prevlaka je nazvana “undercoating” (slika 2.27.).



Slika 2.27. Shematski prikaz hladno lijevanog čelika zaštićenog emeraldinskom bazom [46].

Na željezu je zaštita provedena emeraldinskom bazom koja je pokazala dobre rezultate, i emeraldinskom soli, dopiranom s HCl, koja nije pokazala značajniju korozijsku zaštitu. Stoga je na hladno valjanom čeliku provedena zaštita samo emeraldinskom bazom gdje su, također, dobiveni dobri rezultati. Uz pomoć fotoelektronske spektroskopije rentgenskim zrakama (XPS) pokazalo se da na površini metala postoji tanki površinski oksidni sloj Fe_2O_3 ispod kojeg se nalazi deblji sloj Fe_3O_4 . Određene su debljine oba oksida za slučaj kad je ispitan goli čelik i za slučaj kad je ispitan zaštićeni čelik pri različitim vremenima izlaganja i različitim temperaturama. Oksidni film Fe_2O_3 bio je približno iste debljine, dok je debljina Fe_3O_4 bila manja u slučaju kada je na površinu metala bila nanosena emeraldinska

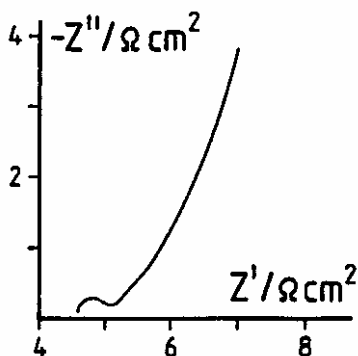
baza. Autori su predložili i mehanizam zaštite emeraldinskom bazom. Oni su kao polazište upotrijebili već prije predložen mehanizam, koji vrijedi u slučaju korozije čelika prekrivenog s $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ oksidnim slojem. Prema tom modelu voda kroz pore oksida difundira do površine metala gdje nastaje Fe_3O_4 . Pri tome će nastati Fe^{2+} ioni koji difundiraju kroz oksid. Na granici $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$, Fe^{2+} će reagirati s vodom ili O^{2-} koji su dodifundirali kroz Fe_2O_3 , formirajući uglavnom Fe_3O_4 . Ravnoteža u sustavu se postiže tako da elektroni idu od metal/oksid međufaze prema oksid/elektrolit međufazi, ili H^+ ide od oksid/elektrolit međufaze prema metal/oksid međufazi. Na temelju spomenutog mehanizma predložen je novi model gdje metal daje elektrone emeraldinskoj bazi i time nastaje pozitivan naboj na površini metala. Zbog velike vodljivosti željeza i čelika pozitivni naboj će se brzo proširiti na sve površine metala tako da ne štiti samo granicu metal/polimer već i ostale površine metala. Umjesto na granici metal/ Fe_3O_4 , naboj se javlja na granici $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ i taj naboj sprječava difuziju Fe^{2+} i O^{2-} kroz oksid. Jedino će prolaziti voda koja će izazivati daljnju koroziju, ali puno sporije.

Osim PANI sloja i neki drugi polimeri su korišteni kao zaštita od procesa korozije, npr. polipirrol i poli(3-metiltiofen) [77]. *Blackwood i sur.* [78] su ispitivali dvoslojne strukture vodljivih polimera. Tako je na uzorak nerđajućeg čelika nanesen sloj polipirola, te je na taj sloj naknadno nanošen polianilin. *Herasti i sur.* [79] su ispitivali filmove polianilina, poli-o-toluidina i film dobiven iz smjese monomera. Navedeni slojevi su se pokazali kao djelotvorna zaštita od korozije.

Ispitani su i supstituirani oblici polianilina kao što je 2,5-dimetoksianilin [80, 81], poli(*orto*-metoksianilin) [82], poli(*orto*-etoksianilin) [14, 83, 84] (POEA) i poli-i poli(*orto*-fenilendiamin) [29]. *Sathyyanarayanan i sur.* [82, 83] su kemijskim putem sintetizirali poli(*orto*-etoksianilin) i poli(*orto*-metoksianilin) te su utvrdili da takav polimer otopljen u odgovarajućem organskom otapalu i dodan u otopinu solne kiseline može djelovati kao inhibitor korozije željeza. *Brusic i sur.* [14] su kemijski sintetiziran POEA nanosili na površinu bakra i srebra te proučavali zaštitna svojstva. Oni su utvrdili da je reakcija redukcije kisika, koja je glavni uzrok korozije bakra i srebra, uz pomoć nedopiranog POEA potpuno inhibirana. U slučaju kada je korišten dopirani POEA dobivene su veće struje redukcije kisika, ali je zaštita još uvijek bila izvrsna.

2.4.1. PRIMJENA IMPEDANCIJE KOD PROUČAVANJA ZAŠTITNOG DJELOVANJA VODLJIVIH POLIMERA

Tallman i sur. [65] su se u svom radu proučavanja zaštitnog djelovanja PANI sloja koristili elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom (EIS). Kemijski sintetiziran dopirani PANI nanesen je na hladno lijevani čelik, a kao dodatna zaštita preko PANI je nanesena epoksi smola. Ispitivanjem u 3 % NaCl sloj je pokazivao izrazito otporna svojstva kod viših frekvencija i difuzijska svojstva kod nižih frekvencija. Otporna komponenta je s vremenom ispitivanja rasla (do 35 dana praćenja), a zatim je došlo do smanjenja (od 35 do 50 dana praćenja). Povećanje otporne komponente protumačili su porastom debljine oksida na kontaktu metal/polimer. Na metalnu podlogu su nanijeli i PANI bez dodatnog epoksi sloja te je proučavana razlika utjecaja inertne atmosfere (N_2) i otopljenog kisika. Uvođenjem kisika u otopinu, otpor se povećao. Dana su dva moguća obrazloženja, jedno da je kisik utjecao na povećanje debljine oksida, i time povećanje otpora nastalog sloja, a drugo da je kisik utjecao na oksidaciju emeraldina u manje vodljivi oblik, pernigranilinski oblik. Difuzijski dio impedancijskog dijagrama pripisan je prolazu protuiona kroz otopinu.

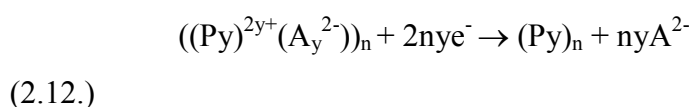


Slika 2.28. Nyquistov prikaz za željeznu elektrodu ($A=2 \text{ cm}^2$) prevučenu s $3 \text{ }\mu\text{m}$ polipirolnog oksalatnog sloja uronjenog u $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \text{ (H}_2\text{O)}$. Frekvencijsko područje $10^{-1} - 10^5 \text{ Hz}$ [85].

Beck i sur. [85] su uz pomoć EIS ispitivali polipirol sintetiziran u oksalatnom mediju na željezu. Polipirol je bio sintetiziran elektrokemijskim putem. Dobiveni impedancijski prikaz, Nyquistov prikaz, kod najviših frekvencija ima polukrug, tj. otpornu komponentu, koju su oni pripisali Fe(II)-oksalatu, izolatorskih svojstava, čije pore su ispunjene polipirolom. Kod srednjih frekvencija dobivena frekvencijska

ovisnost impedancije je Warburgova impedancija, a kod još nižih frekvencija ustanovljeno je kapacitivno ponašanje (slika 2.28.).

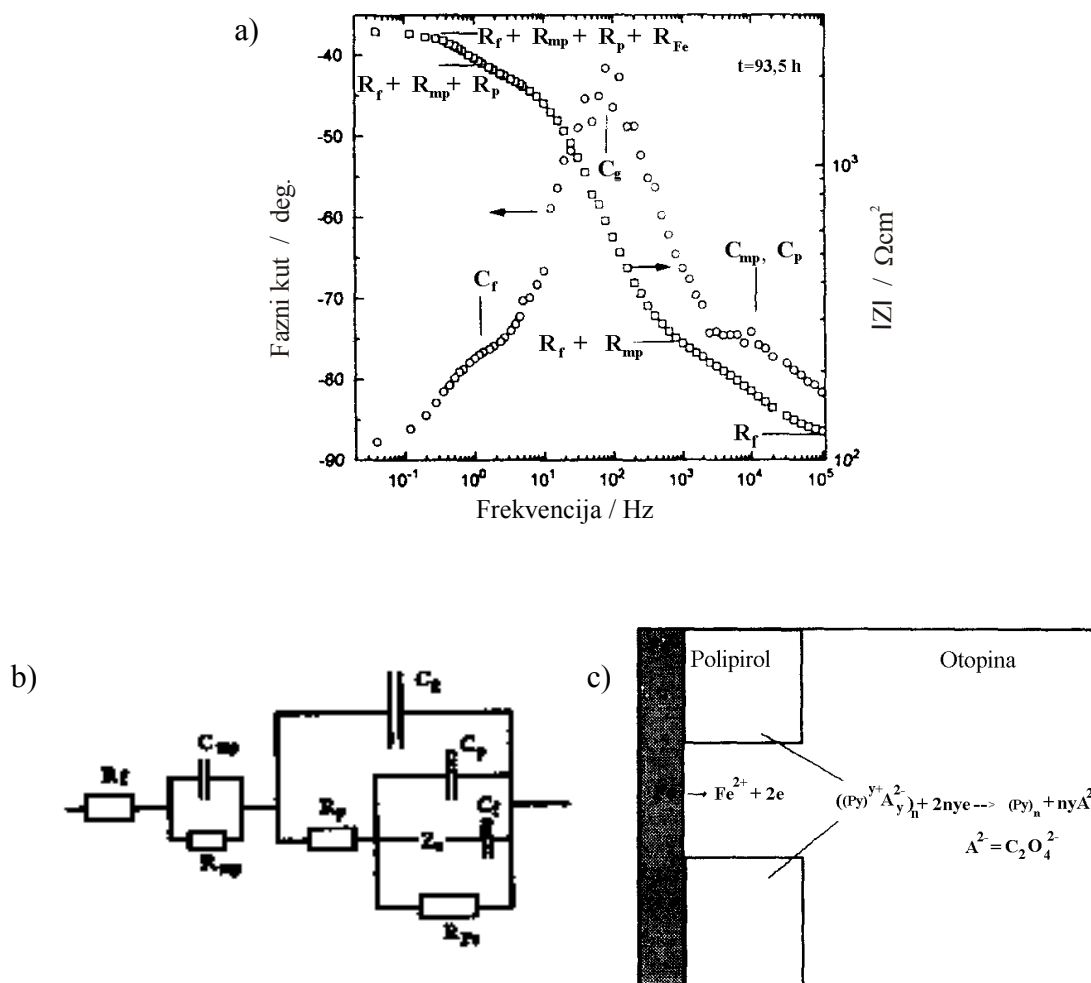
EIS je korištena kod postavljanja kinetičkog modela za korozijsko ponašanje mekog čelika, prekrivenog filmom polipirola, kojeg su proveli *Krstajić i sur.* [86]. Praćenjem potencijala otvorenog kruga u vremenu oni su utvrdili da polipirol ne može osigurati anodnu zaštitu mekog čelika u 0,1 mol dm⁻³ H₂SO₄. Polipirol se u kratkom vremenu reducira, što je izazvano anodnim otapanjem metala. Sljedeće jednadžbe opisuju proces otapanja željeza i redukcije polimera:



gdje su (Py)_n = polipirolni film, a A²⁻ = C₂O₄²⁻.

Mjerena je ukupna impedancija sustava (slika 2.29.) koja se povećavala s vremenom, što je autore navelo na zaključak da se povećava otpor polipirola, tj. da je samo dio polipirola u početku reduciran. Otežana redukcija polipirola se javlja zbog otežane izmjene protuiona koji se nalazi u unutrašnjem dijelu filma. Udio reduciranog oblika se s vremenom povećava što smanjuje vodljivost filma i brzinu korozije mekog čelika. Oni su utvrdili pomoću Tafelove ekstrapolacije da je brzina korozije smanjena čak za 20 puta.

Takenouti i sur. [76] su uz pomoć *in situ* Raman spektroskopije i mjerenjem lokalne impedancije u blizini oštećenja dokazali da postoji interakcija između vodljivog polimera i namjerno napravljenog oštećenja na elektrodi, te da je vodljivi polimer u mogućnosti pasivirati područje oštećenja. Pri tome je zaključeno da je kinetika procesa pasivacije jednaka onoj kod golog metala u ispitivanoj otopini. Lokalno impedancijsko mjerenje je napravljeno uz pomoć modificirane SVET elektrode koja je potkrijepila postojanje pasivnog sloja u području oštećenja što je nemoguće dokazati mjerenjem ukupne impedancije sustava.



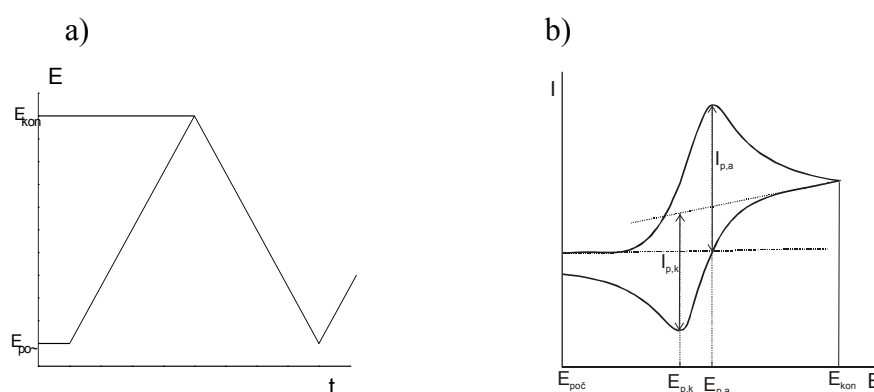
SLIKA 2.29. a) Bodeov dijagram za elektrodu od mekog čelika prevučenu polipirolom. b) Predloženi ekvivalentni krug i c) fizički model za koroziju mekog čelika zaštićenog polipirolnim filmom u sulfatno kiseljoj otopini. R_f , suma otpora elektrolita i omskog otpora polipirola; C_{mp} , kapacitet na međufazi metal/polimer; R_{mp} , međufazni otpor metal/polimer; C_g , geometrijski kapacitet; R_p , otpor pora; C_p , kapacitet pora; Z_w , Warburgova impedancija; C_f , kapacitet filma polipirola; R_{Fe} , otpor anodnom otapanju metala [86].

Na temelju do sada provedenih istraživanja vidljivo je da PANI prevlaka pruža zaštitu od procesa korozije. Međutim, ovisno o upotrijebljenom metalu i o uvjetima nanošenja PANI sloja dobiveni su različiti rezultati.

2.5. EKSPERIMENTALNE METODE

2.5.1. CIKLIČKA VOLTAMetriJA

Ciklička voltametrija pripada skupini elektroanalitičkih tehnika mjerenja, u kojima je signal pobude linearno promjenljivi potencijal. Signal odziva je struja, koja se mjeri kao funkcija narinutog potencijala. Osnovni je princip, da se potencijal radne elektrode linearno mijenja s vremenom i to od početnog potencijala, $E_{\text{poč}}$, do konačnog potencijala, E_{kon} , i natrag (slika 2.30. a).



Slika 2.30. Signal a) pobude i b) odziva u cikličkoj voltametriji za reverzibilni elektrodni proces.

Rezultat ovakve linearne trokutaste pobude, elektrokemijska je reakcija na elektrodi, a registrira se kao struja-potencijal krivulja (slika 2.30.b). Brzina promjene potencijala može se mijenjati u širokom opsegu, pa se ovom tehnikom mogu ispitivati kako spore, tako i vrlo brze elektrodne reakcije [87].

Procesi koji se odvijaju na elektrodi za vrijeme mjerenja cikličkom voltametrijom, mogu se prema brzini prijenosa naboja svrstati u tri skupine:

- 1.) Prijenos naboja je puno brži od difuzije, pa se na površini elektrode u svakom trenutku uspostavlja ravnoteža dana Nernstovom jednačbom za **reverzibilan proces**.
- 2.) Prijenos naboja je jako spor u usporedbi s procesom difuzije **-ireverzibilan proces**.
- 3.) Procesi koji se kod malih brzina promjena potencijala ponašaju reverzibilno, a porastom brzine pokazuju odstupanje od reverzibilnog ponašanja, predstavljaju **kvazireverzibilan proces**.

2.5.1.1. Reverzibilni procesi

Tipičan voltamogram za reverzibilni proces dan je na slici 2.30. b.

Za anodičke sustave, na početku, kod potencijala radne elektrode koji je znatno negativniji od formalnog elektrodnog potencijala redoks sustava elektroaktivne vrste (E°), kroz ćeliju protječe samo osnovna struja.

Pozitiviranjem potencijala elektrode raste brzina elektrodne reakcije oksidacije. Počinje teći mjerljiva struja kroz ćeliju i na voltamogramu nastaje uzlazni dio krivulje odziva. Kad potencijal elektrode postigne dovoljno pozitivnu vrijednost, dolazi do trenutačne oksidacije svih čestica pristiglih na površinu elektrode difuzijom iz otopine. Struja odziva ima stoga maksimalnu vrijednost. Tijekom procesa oksidacije, sve se više iscrpljuje reaktant iz otopine u sloju uz elektrodu. Dotok iona difuzijom opada, i postupno se smanjuje struja odziva. Stoga voltametrijski odziv ima oblik vrha kao što se vidi na slici 2.30.b.

Nakon što je postignut konačni potencijal, E_{kon} , određen signalom pobude, potencijal se počinje negativirati. Na početku promjene smjera signala pobude, proces oksidacije i dalje traje, jer je potencijal elektrode još uvijek znatno pozitivniji od formalnog potencijala. Međutim, daljim negativiranjem elektrode, približavamo se formalnom elektrodnom potencijalu redoks sustava elektroaktivne vrste. Tada počinje elektrodni proces redukcije, i to oksidiranog oblika, što je uz površinu elektrode stvoren procesom oksidacije. Pojavljuje se katodna struja, tj. struja redukcije. Mjerena struja odziva, tj. struja ćelije, razlika je anodne i katodne struje procesa na radnoj elektrodi. Daljim negativiranjem opada struja oksidacije i raste struja redukcije. Struja ćelije postaje katodna, i raste do određenog potencijala, gdje postiže maksimalnu vrijednost. Daljim negativiranjem elektrode, struja redukcije kontinuirano opada, jer se iscrpljuje otopina uz površinu elektrode na oksidiranoj vrsti redoks sustava. Postupno struja ćelije opada na vrijednost osnovne struje.

Potencijal kod kojeg se pojavljuje vrh reverzibilnog voltametrijskog vala, tzv. potencijal vrha vala (E_p), pozitivniji je od polarografskog poluvalnog potencijala elektroaktivne vrste. U odnosu prema poluvalnom potencijalu iskazan je relacijom:

$$E_p = E_{1/2} - 1,109 \frac{RT}{zF} \quad (2.13.)$$

odnosno (kod 25°C):

$$E_p = E_{1/2} - \frac{28,5}{z} mV \quad (2.14.)$$

gdje je z broj razmijenjenih elektrona po čestici elektroaktivne tvari, F Faradayeva konstanta ($96\,485\text{ C mol}^{-1}$), R opća plinska konstanta ($8,340\text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$) i T temperatura (K).

Potencijal vrha voltametrijskog vala nije ovisan o koncentraciji elektroaktivne vrste niti o brzini promjene potencijala pobude.

Izraz za struju vrha vala dali su *Randles i Ševčik*:

$$I_p = 2.69 \cdot 10^5 \frac{C}{\text{molV}^{1/2}} z^{3/2} A D_o^{1/2} v^{1/2} c_o \quad (2.15.)$$

Odatle, za isti depolarizator i elektrodu, vrijedi:

$$I_p = k c_o v^{1/2} \quad (2.16.)$$

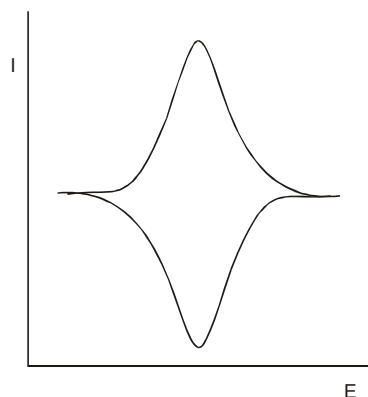
tj.

$$I_p/v^{1/2} = \text{konst.} \quad (2.17.)$$

Kada je površina (A) radne elektrode iskazana u cm^2 , D_o u cm^2s^{-1} , c_o u mol cm^{-3} i brzina promjene potencijala (v) u V s^{-1} , onda je struja vrha vala (I_p) iskazana u amperima.

2.5.1.2. Adsorpcija reaktanta na elektrodi

Ciklička voltometrija često se upotrebljava za studij adsorbiranih tvari na površini elektrode kao i za karakterizaciju mono- i višemolekularnih slojeva (najčešće polimernih) s imobiliziranim redoks parom. Rezultirajući ciklički voltamogram predstavlja “površinski val” i shematski je prikazan na slici 2.31..



Slika 2.31. Ciklički voltamogram za reverzibilni val elektroaktivnog sloja na elektrodi.

Za razliku od reakcije gdje je tvar dopremljena difuzijom i gdje je visina strujnog vrha, I_p , proporcionalna s $v^{1/2}$, karakteristika površinskih reakcija je da visina strujnog vrha ovisi linearno o brzini promjene potencijala, v , te da su potencijali strujnih vrhova kao i oblici anodnog i katodnog dijela voltamograma identični ($\Delta E_p=0$) za idealni slučaj, tj. brzi prijenos elektrona. U slučaju sporog heterogenog prijenosa naboja dolazi do pomaka potencijala strujnih vrhova što rezultira s $\Delta E_p > 0$.

U slučaju da su u elektrokemijskoj reakciji uključeni adsorbirani reaktanti zajedno s reaktantima koji difuzijom dolaze do površine elektrode, izgled voltamograma se mijenja. Tako, u prisutnosti slabo adsorbirane tvari na elektrodi, može se otkriti povećanje difuzijskog strujnog vrha, a u prisutnosti tvari koja se jako adsorbira javlja se poseban strujni vrh prije ili poslije difuzijskog strujnog vala.

2.5.2. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA

SPEKTROSKOPIJA (EIS)

Kod proučavanja elektrokemijskih sustava elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) može dati precizne informacije direktnih mjerenja bez destrukcije koja je česta kod primjene drugih tehnika. Zato je EIS postala važna metoda u proučavanju korozije, poluvodiča, baterija, elektrodepozicije i elektroorganske sinteze.

Kod mjerenja EIS primjenjuje se kao pobuda izmjeničan napon $E = E_m \sin(\omega t)$ amplitude E_m i kutne frekvencije ω . Princip EIS metode je praćenje odziva izmjenične komponente struje, za neki elektrokemijski sustav, uz izmjeničnu komponentu potencijala kao pobudu. Ponekad se primjenjuje kao pobuda izmjenična struja, a mjere se rezultirajući izmjenični napon. U svakom slučaju promjene amplitude potencijala su male (≤ 10 mV). Ako pobuda ima oblik $E = E_m \sin(\omega t)$, gdje E_m označava amplitudu pobude, a ω kutnu frekvenciju ($\omega = 2\pi f$, gdje je f frekvencija izmjeničnog napona) tada će odziv imati oblik:

$$I = I_m \sin(\omega t + \phi) = I_m (\cos\phi \sin(\omega t) + \sin\phi \cos(\omega t)) \quad (2.18.)$$

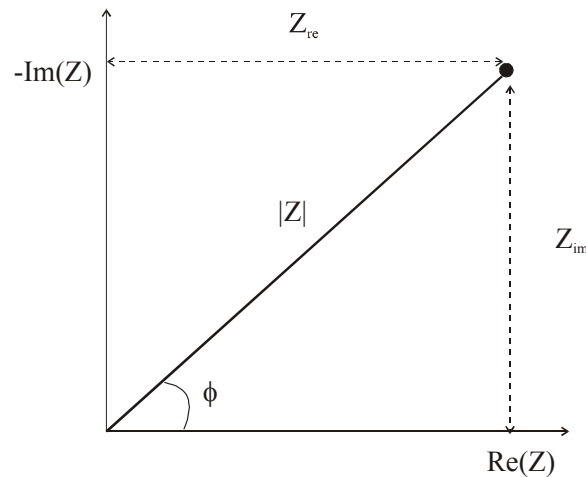
gdje ϕ označava fazni kut. Impedancija je tada za određenu frekvenciju ω jednaka:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (2.19.)$$

Odnos između E i I je potpuno određen omjerom amplituda E_m/I_m i faznim pomakom ϕ između struje i napona. Zbog toga se može definirati impedanciju Z kao vektor s modulom $|Z|$ dan s $|Z| = E_m/I_m$ i faznim kutom ϕ . Impedanciju kao vektor možemo prikazati pomoću realne, Z_{re} , i imaginarne, Z_{im} , komponente koje se mogu napisati kao $Z_{re} = |Z| \cos\phi$, i $Z_{im} = |Z| \sin\phi$ (slika 2.32.). Daljnjim izvođenjem dobije se izraz za fazni kut ϕ

$$\tan\phi = \frac{Z_{im}}{Z_{re}} \quad \text{dakle,} \quad \phi = \tan^{-1}\left(\frac{Z_{im}}{Z_{re}}\right)$$

Ovaj postupak se ponavlja preko širokog područja frekvencija, od 100 kHz do 0,1 mHz. Rezultat je impedancijski spektar $Z(\omega)$ kao funkcija frekvencije ω .



Slika 2.32. Shematski prikaz Argandovog dijagrama koji ilustrira modul $|Z|$ i fazni kut ϕ kompleksnog broja Z .

Pogodno je prikazati impedancijski spektar pojmom kompleksne impedancije $Z(j\omega)$ koja je definirana kao kvocijent Laplaceovih transformacija od E i I . Izvod za ovo je prikazan sljedećim jednadžbama gdje je pretpostavljeno da je pobuda izmjenična struje, a odziv je izmjenični potencijal.

$$I = I_m \sin(\omega t) \quad (2.20.)$$

$$E = E_m \sin(\omega t + \phi) = I_m |Z| (\sin(\omega t) \cos\phi - \cos(\omega t) \sin\phi) \quad (2.21.)$$

Odatle uočavamo da

$$\begin{aligned} E &= E_m \sin(\omega t + \phi) = I_m (Z_{re} \sin(\omega t) - Z_{im} \cos(\omega t)) \\ &= Z_{re} \Delta I - Z_{im} \frac{1}{\omega} \frac{d\Delta I}{dt} \end{aligned} \quad (2.22.)$$

Koristeći se Laplaceovim transformacijama dobije se

$$\bar{E}(p) = (Z_{re} - \frac{p}{\omega} Z_{im}) \Delta \bar{I}(p) + \frac{Z_{im}}{\omega} \Delta I(t=0) \quad (2.23.)$$

Ako uzmemo da je $\Delta E(t=0) = 0$ impedancija $Z(p)$ je dana s

$$Z(p) = \frac{\Delta \bar{E}(p)}{\Delta \bar{I}(p)} = Z_{re} - \frac{p}{\omega} Z_{im} \quad (2.24.)$$

Laplaceov parametar p se može zamijeniti s $j\omega$, gdje je j imaginarni operator, te se dobije konačni oblik

$$Z(j\omega) = Z_{re} - j Z_{im} \quad (2.25.)$$

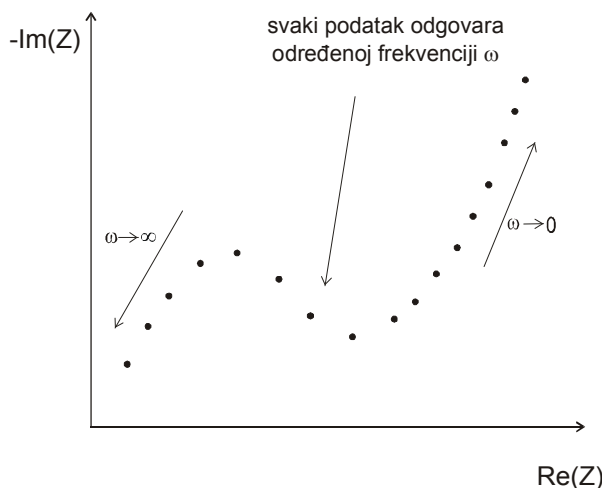
To nam ukazuje da kompleksni impedancijski vektor može biti predstavljen planarno, gdje se prikazuje imaginarna komponenta $\text{Im}(Z)=Z_{\text{im}}$ u ovisnosti o realnoj komponenti $\text{Re}(Z)=Z_{\text{re}}$. Također možemo napisati

$$Z(j\omega)=|Z|(\cos\phi-j\sin\phi)=|Z|\exp(-j\phi) \quad (2.26.)$$

gdje je modul $|Z|$ dat kao

$$|Z|=\sqrt{Z_{\text{re}}^2+Z_{\text{im}}^2} \quad (2.27.)$$

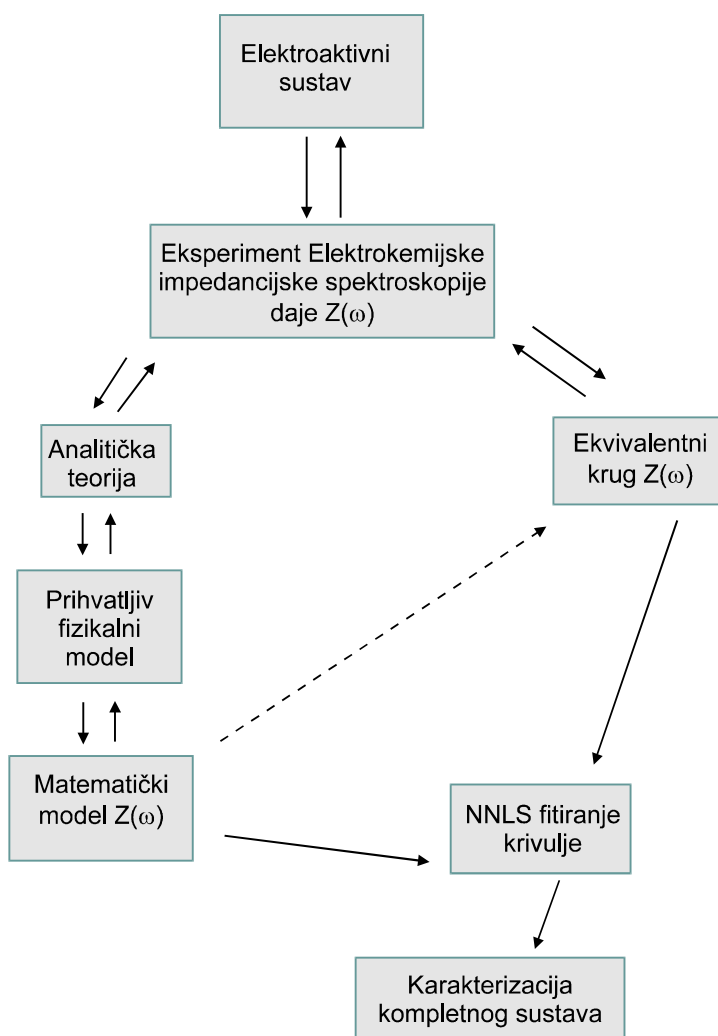
Iz ove analize može se uočiti da je impedancijski spektar u svom osnovnom prikazu skup točaka u kompleksnoj ravnini. Prikaz $-Z_{\text{im}}$ naprema Z_{re} je nazvan Nyquistov prikaz (vidi sliku 2.33.)



Slika 2.33. Shematski prikaz Nyquistovog dijagrama (impedancijskog spektra).

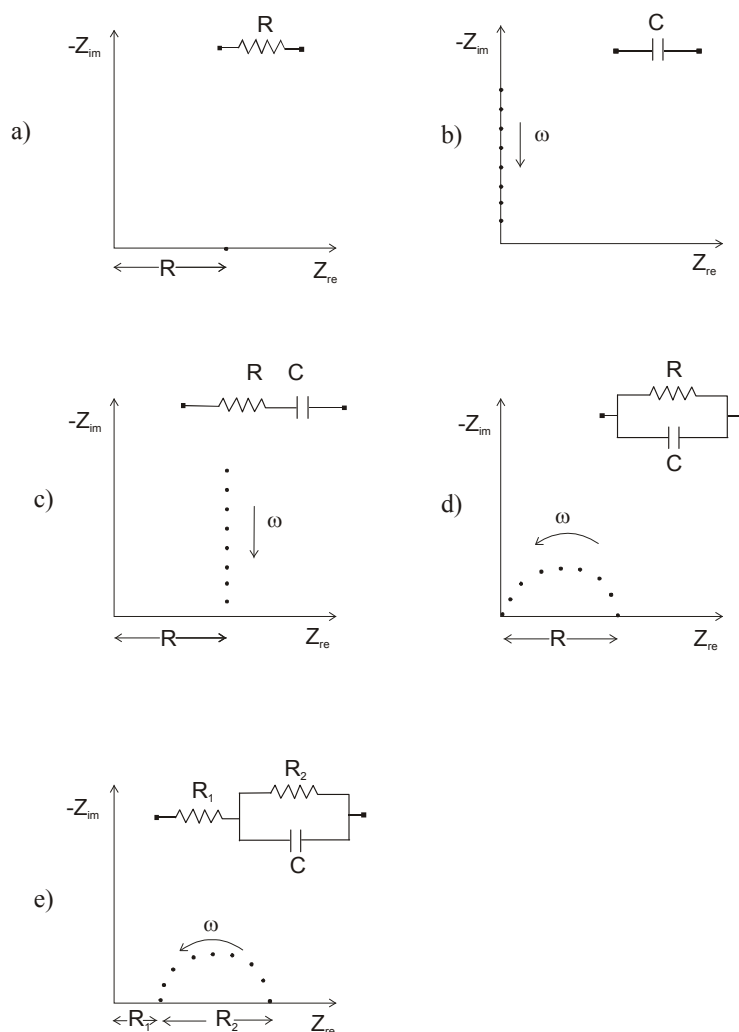
Frekvencijska ovisnost impedancije sustava često se prikazuje električnim ekvivalentnim krugom, u kojem su pojedine komponente (otpor, kapacitet, induktivitet) raspoređene u raznim kombinacijama (serijski ili paralelni spoj). Ovi krugovi mogu biti relativno jednostavni ili složeni, ovisno o stupnju kompleksnosti sustava kojeg proučavamo. Elementi kruga nam odražavaju različite fizičke karakteristike realnog elektrokemijskog sustava kojeg proučavamo. Npr. otporna komponenta može biti povezana s međufaznim prijenosom elektrona ili predstavlja brzinu prijenosa iona ili elektrona, dok kapacitivna komponenta odražava razdvajanje naboja na granici faza. Prijenos mase se također može opisati uz pomoć određenog elementa kruga koji ima posebnu frekvencijsku ovisnost. Ako pratimo kako se vrijednosti određenog elementa kruga mijenjaju s promjenom vrijednosti nekih parametara (npr. elektrodni potencijal, pH otopine, sastav otopine, temperatura,

debljina polimernog sloja) mogu se dobiti mnoge informacije o karakteristikama sustava. Najveći problem je pronalaženje određenog ekvivalentnog kruga koji će predstavljati određeni sustav. Ovo nekad može biti problematično jer sustav može biti adekvatno opisan brojnim kombinacijama različitih ekvivalentnih krugova. Zbog toga se često u istraživanju koristi matematički modelom koji sadrži osnovne karakteristike elektrokemijskog sustava kojeg želimo analizirati, zatim se izvodi kvantitativni teorijski izraz za impedancijski odziv kao funkciju frekvencija u kontekstu ovog modela. Impedancijski spektar koji je predviđen teorijski, ili električni ekvivalentni krug usklađen je s izmjerenom impedancijskom spektroskopijom uz primjenu nelinearne metode najmanjih kvadratnih odstupanja. Jedan opći prikaz metoda pristupa u analizi je prikazan na slici 2.34.



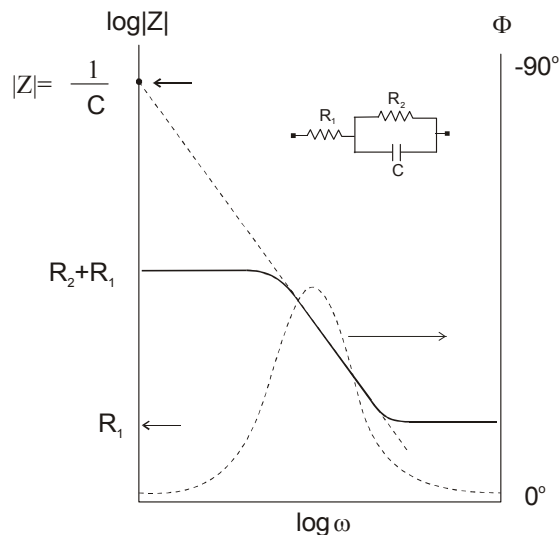
Slika 2.34. Shema koja prikazuje tok proučavanja elektrokemijskih sustava upotrebom elektrokemijske impedancijske spektroskopije [88].

Postoje različiti načini prikazivanja impedancijskih podataka. Jedan od prikaza već je prethodno spomenut, a to je Nyquistov prikaz, gdje je $-\text{Im}(Z)$ prikazano u ovisnosti o $\text{Re}(Z)$ s frekvencijom kao promjenjivim parametrom. Na slici 2.35. nalaze se neki tipični kompleksni prikazi za različite jednostavne kombinacije tipičnih elemenata ekvivalentnog kruga koji se koriste u opisu elektrokemijskih sustava.



Slika 2.35. Nyquistovi prikazi jednostavnih ekvivalentnih krugova sastavljenih od otpornika i kondenzatora.

S obzirom da se eksperiment provodi preko širokog područja frekvencija nekad je pogodno upotrijebiti Bodeov prikaz gdje je dana ovisnost $\log |Z|$ i ϕ naprema $\log \omega$. Primjer Bodeovog dijagrama za jednostavni ekvivalentni krug prikazan je na slici 2.36.



Slika 2.36. Bodeov prikaz za jednostavni električni ekvivalentni krug.

Podaci se mogu prikazati i u obliku admitancije (Y). Admitancija je definirana kao vektor s modulima

$$|Y| = \frac{I_m}{E_m} = \frac{1}{|Z|} \quad (2.28.)$$

i kutom ϕ . Komponente ovog vektora su date s $Y_{re} = |Y| \cos \phi$, $Y_{im} = |Y| \sin \phi$. Odnos impedancije i admitancije je dat izrazom:

$$|Z| = \frac{1}{|Y|} = \frac{1}{\sqrt{Y_{re}^2 + Y_{im}^2}} = \frac{1}{\sqrt{Z_{re}^2 + Z_{im}^2}} \quad (2.29.)$$

Admitancija također može biti definirana kao kompleksni broj

$$Y(j\omega) = \frac{\Delta \bar{I}(j\omega)}{\Delta \bar{E}(j\omega)} = Y_{re} + jY_{im} = |Y|(\cos \phi + j \sin \phi) = |Y| \exp(j\phi) \quad (2.30.)$$

U nekim radovima [89] za prikazivanje se koristi kompleksna kapacitetna ravnina $C(j\omega)$ gdje je $C(j\omega) = Y(j\omega)/j\omega$. Ovaj prikaz se često koristi kod sustava koji pokazuju kapacitivno ponašanje, tako može biti pogodan kod proučavanja elektrokemijskih odziva vodljivih polimera. Niskofrekventni pseudokapacitet može se očitati direktno s krivulje C_{im} prema C_{re} kod niskih frekvencija.

U sljedećem prikazu su dati različiti izrazi najčešće upotrebljivanih elemenata ekvivalentnog kruga.

Otpor:	$Z_{re} = R$	$Z_{im} = 0$	$Y_{re} = \frac{1}{R}$
Kapacitet:	$Z_{re} = 0$	$Z_{im} = \frac{1}{\omega C}$	$Y_{im} = \omega C$
Induktivitet:	$Z_{re} = 0$	$Z_{im} = -\omega L$	$Y_{im} = -\frac{1}{\omega L}$
Difuzija:	$Z_{re} = Z_{im} = \frac{W}{\omega^{0,5}}$	$Y_{re} = Y_{im} = W^{-1}\omega^{0,5}$	

član W sadrži difuzijski koeficijent i druge parametre koji ovise o sustavu.

Fizikalna interpretacija *raspoređenih elemenata* ekvivalentnog kruga ponekad nije baš jednostavna. Postoje dvije vrste raspodjele. Obje su povezane s konačnom dimenzijom, ali na različite načine. Prva raspodjela je povezana s procesom koji nije lokaliziran, kao što je proces difuzije u homogenom materijalu kod kojeg su fizikalna svojstva posvuda jednaka. Drugi tip je predstavljen konstantno faznim elementom (CPE), a javlja se zbog raspodjele mikroskopskih svojstava materijala. Npr. kontakt čvrsta tvar/elektrolit na mikroskopskoj razini nije uvijek glatka i jednolika površina već sadrži veliki broj defekata kao što su urezi, izbočine, lokalni nehomogeni naboj, adsorbirane tvari i varijacije u sastavu. Tako reakcijski otpor i kapacitet variraju s položajem elektrode i može se dobiti samo prosjek cijele površine elektrode.

Impedancija konstantno faznog elementa dana je izrazom

$$Z_{CPE} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad (2.31.)$$

gdje Q sadrži parametre koji ovise o vrsti procesa i osobinama elektrokemijskog sustava, a $n = \phi/90^\circ$. Za slučaj kad je $n = 0$ CPE predstavlja otpor, za $n = 1$ kapacitet, a za $n = 0,5$ difuziju, a $n = -1$ induktivitet.

2.5.2.1. Proučavanje vodljivih polimera EIS tehnikom

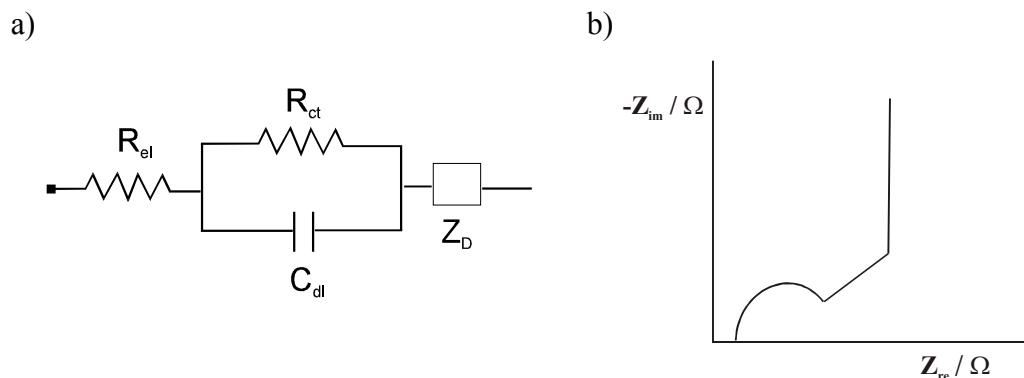
Elektrokemijska impedancijska spektroskopija omogućava nam dublji uvid u mehanizam provođenja, skladištenja i dopiranja naboja kod vodljivih polimera. Ne postoji jedinstveni model ekvivalentnog kruga kojim se koriste različiti autori, a razlog tome može biti poteškoća u definiranju istraživanog sustava. Takav model bi trebao uzeti u obzir intermolekularni i intra-molekularni prijenos naboja, a u nekim

slučajevima i moguće kemijske stupnjeve povezane s prijenosom naboja. Eksperimentalni podaci se često uspoređuju s modelima koji se koriste kod nekih sličnih fizikalnih sustava, a to može objasniti neslaganja podataka i modela. Iz istog razloga dolazi do različitih interpretacija nekih eksperimentalno utvrđenih veličina.

Postoje dva osnovna pristupa kod analize impedancijskih rezultata, u jednom pristupu vodljivi polimer se analizira kao homogeni sustav, a u drugom kao porozni sustav. U prvom slučaju pretpostavlja se difuzijski transport elektrona ili iona kroz film konačne debljine te izmjena iona na međufazi, a u drugom slučaju film je zamišljen kao porozni medij koji sadrži pore ispunjene elektrolitom. Odstupanje impedancijskih odziva od teorija predviđenih za ove sustave (npr. difuzija u sloju konačne debljine) objašnjava se različitim efektima kao što su bubrenje filma, nejednolika debljina, nejednolikost strukture [90], nehomogenost oksidacijsko/redukcijskih procesa, različita kompaktnost filma po poprečnom presjeku, itd. U velikom broju slučajeva upotrebljen je konstantno fazni element da bi se opisao kapacitet dvosloja i niskofrekventni kapacitet.

U raznim radovima kapacitet dvosloja pripisan je međufazi metal/polimer [91-93] ili međufazi polimer/otopina [94-97], dok se niskofrekventni kapacitet interpretira kao unutrašnji kapacitet [91], a u nekim radovima je definiran kao međufazni kapacitet [98]. *Ren i sur.* [99] su proveli detaljno impedancijsko ispitivanje polimera kod potencijala gdje je oko 10% polimera bilo u oksidiranom obliku te je dobiveno da se visokofrekventni otpor i kapacitet mogu pripisati međufazi metal/polimer. Za više stupnjeve oksidacije polimera pretpostavljeni model nije odgovarao. *Pitchumani i sur.* [100] su u svom radu detaljno proučavali ovisnost kapaciteta dvosloja i niskofrekventnog pseudokapaciteta o vrsti protuiona i debljini filma. Ispitivanje je provedeno u širokom području potencijala. Utvrđeno je da vrsta protuiona i debljina filma utječu na obje kapacitivne komponente.

Ferloni i sur. [94] su pokušali analizirati impedancijske spektre polipirola i politiofena i to za filmove različitih debljina kod različitih potencijala. Oni su analizirali više modela i sugerirali sljedeći kao najbolji (slika 2.37.).



Slika 2.37. Prikaz a) ekvivalentnog kruga koji je predložio Ferloni i suradnici te b) pripadajući Nyquistov prikaz [94].

Prikazani ekvivalentni krug se sastoji od otpora elektrolita, R_{el} , kapaciteta dvosloja na međufazi polimer/elektrolit, C_{dl} , otpora prijenosa naboja, R_{ct} , i Z_D . Ovaj posljednji član predstavlja element kruga s impedancijskim odzivom danim sljedećom jednačbom:

$$Z_D = A(j\omega)^{-1/2} \coth[B(j\omega)^{1/2}] \quad (2.32.)$$

Ova jednačba opisuje difuzijsku impedanciju kroz sloj konačne debljine. Kada je sloj dovoljno debeo da najniže primijenjene frekvencije ne mogu detektirati difuziju dublje u sloju tada će difuzijsku impedanciju predstavljati Warburgova impedancija opisana jednačbom $Z_W = A(j\omega)^{-1/2}$. Ako je sloj tanak niže frekvencije mogu detektirati difuziju kroz cijelu debljinu i u tom slučaju difuzijsku impedanciju predstavlja gornja jednačba. Ako tu jednačbu analiziramo preko širokog područja frekvencija, tada za područje frekvencija $\omega > 4/B^2$ imamo Warburgovu difuzijsku impedanciju ($Z_D = Z_W$), a za područje frekvencija $\omega < d/(4B^2)$ imamo kapacitivni element i tada je $Z_D = A(j\omega B) + AB/3$ (parametri A i B mogu poslužiti za računanje niskofrekventnog kapaciteta, C_L , i difuzijskog koeficijenta, D, $A = B/C_L$, $B = d/D^{1/2}$). Sličan model su predložili *Grzeszczuk i sur.* [101] za polianilin u otopini solne kiseline.

Pistoia i sur. [95] su uz pomoć impedancije proučavali polianilinski sloj kod različitih potencijala. Oni dobivenu frekvencijsku ovisnost nisu opisali s određenim modelom električnog ekvivalentnog kruga, već su neovisno proučavali visokofrekventno i niskofrekventno područje te su dobili vrijednosti za R_{ct} , C_{dl} u visokofrekventnom području, te C_L u niskofrekventnom području. Za debljine s kojima su oni radili nije dobivena Warburgova difuzijska impedancija tipična za debele slojeve. Mjerenjima kod različitih potencijala najmanji otpor (R_{ct}) je dobiven

kod potencijala emeraldina gdje se PANI ponaša kao dobar električni vodič. C_{dl} vrijednosti su dobivene puno veće u području emeraldina nego u području leukoemeraldina i pernigranilina, a pseudokapacitet, C_L je dobiven samo u području potencijala emeraldina i bez obzira na potencijal uvijek ima sličnu vrijednost.

Poli(*orto*-metoksianilin) dopiran funkcionaliziranim kiselinama ispitivali su *Gazotti i sur.* [102]. Oni su postavili čitav niz ekvivalentnih krugova za slojeve dopirane različitim protuionima i kod različitih potencijala. Iz vrijednosti parametara pretpostavljenog modela dobiveni su difuzijski koeficijenti koji su varirali ovisno o upotrebljenom protuionu, kod većih aniona su dobiveni manji difuzijski koeficijenti.

Ren i sur. [99] su svoje rezultate interpretirali upotrebom modela koji uključuje transmisijsku liniju. Taj model opisuje vodljivi polimer kao porozni sustav. U sljedećem radu [103] su također koristili model koji uključuje transmisijsku liniju, ali su sustav promatrali kao nehomogeni sustav u kojem se poroznost povećava s udaljenošću od elektrode.

3. METODIKA

U ovom radu provedena je elektrokemijska sinteza poli(*orto*-etoksianilina) (POEA), polianilina (PANI) i polianilina uz dodatak *orto*-fenilendiamina (PANI-o-PDA). Sintaza je provedena na nerđajućem čeliku, te na Pt-elektrodi kao modelnom sustavu. Ispitivano je zaštitno djelovanje navedenih polimera u procesu korozije čelika. Zaštita POEA, PANI i PANI-o-PDA slojevima provedena je za nerđajući čelik AISI 420 (13 % Cr; maksimalno: 1% Si, 0,03% S, 0,04% P, 1% Mn; C>0,15%). Sva ispitivanja su provedena pri sobnoj temperaturi (23±2 °C).

3.1. APARATURA

Sva mjerenja su provedena u Methromovoj ćeliji uz tro-elektrodni sustav koji se sastojao od:

- radne elektrode:** -čelična elektroda smještena u teflonski držač, uzorak nerđajućeg čelika AISI 420 (13% Cr) (u daljnjem tekstu: **nerđajući čelik**), površina 0,95 cm²
 - Pt-disk površine 0,07 cm²
 - Pt-pločica površine 1,28 cm² (SEM)

- protuelektrode:** -Pt-pločica površine 5,6 cm² (za čeličnu elektrodu)
 - Pt-pločica površine 1,5 cm² (za Pt-elektrodu)

- referentna elektroda:** Ag/AgCl elektroda (207 mV vs. s.h.e.)

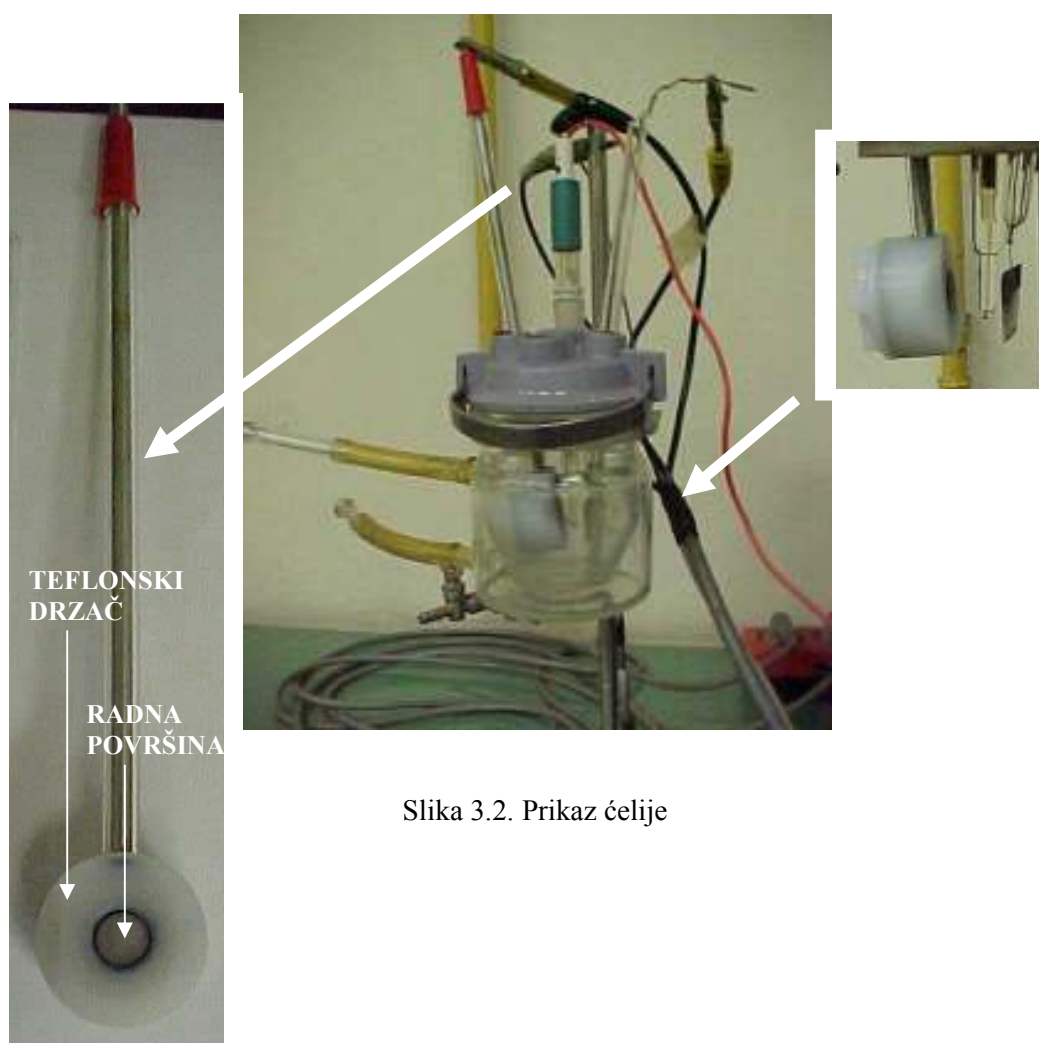
Aparatura za mjerenje prikazana je na slici 3.1..

Osnovni dijelovi aparature su:

- potencijostat Wenking, model LB 75 L
- generator linearne promjene potencijala Wenking, model VSG 83
- računalo PC 486
- ultratermostat U1 - VEB Prüfgeratwerk



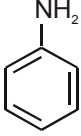
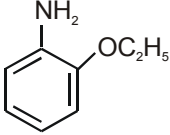
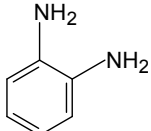
Slika 3.1. Aparatura za provedbu elektrokemijskih mjerenja.



Slika 3.2. Prikaz ćelije

3.2. KEMIKALIJE I OTOPINE

Upotrijebljene kemikalije:

- H₂SO₄ (Kemika, Zagreb)
- H₃PO₄ (Kemika, Zagreb)
- anilin  (Kemika, Zagreb)
- *orto*-etoksianilin  (Aldrich)
- orto*-fenilendiamin  (Merck)

U ovom radu su korištene sljedeće otopine:

Sinteza POEA

- a) Otopina osnovnog elektrolita:
 - priređena je otopina 1 mol dm⁻³ H₂SO₄
 - priređena je otopina 3 mol dm⁻³ H₃PO₄
- b) Otopina *orto*-etoksianilina (o-EA):
 - priređena je otopina 0,5 mol dm⁻³ anilina u 1,5 mol dm⁻³ H₂SO₄
 - priređena je otopina 0,5 mol dm⁻³ anilina u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄

Sinteza modificiranog polianilina

- a) Otopina osnovnog elektrolita:
 - priređena je otopina 3 mol dm⁻³ H₂SO₄
- b) Otopina anilina:
 - priređena je otopina 0,5 mol dm⁻³ anilina u 3 mol dm⁻³ H₂SO₄

c) Otopine *orto*-fenilendiamina (o-PDA):

-priređene su otopine o-PDA u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ anilina u 3 mol dm^{-3}

H_2SO_4 :

- 5 mmol dm^{-3} o-PDA
- 10 mmol dm^{-3} o-PDA
- 25 mmol dm^{-3} o-PDA
- 50 mmol dm^{-3} o-PDA
- 90 mmol dm^{-3} o-PDA

Sve otopine su priređene redestiliranom vodom.

3.3. PROVEDBA MJERENJA

3.3.1. PRIPREMA ELEKTRODA ZA MJERENJE

Priprema čelične elektrode

Uzorci od čelika su polirani brusnim papirom 600, isprani redestiliranom vodom i zatim etanolom. Tako pripremljeni uzorci su smješteni u teflonski držač i postavljeni u ćeliju za mjerenje.

Priprema Pt elektroda

Za ispitivanje polimera na Pt-elektrodi korišten je Pt-disk. Elektroda je prije mjerenja polirana Al_2O_3 prahom ($d=0,5 \text{ }\mu\text{m}$) te nakon toga isprana redestiliranom vodom i obrisana filter papirom te postavljena u ćeliju za mjerenje.

3.3.2. SINTEZA POLIMERA

POEA, PANI i PANI-o-PDA slojevi sintetizirani su na Pt-elektrodi i na nerđajućem čeliku iz otopina navedenih u poglavlju 3.2., metodom cikličke voltametrije.

Tablica 3.1. Prikaz uvjeta sinteze slojeva na pojedinom metalu

	POEA	PANI i PANI-o-PDA
Pt	$E_{\text{poč}} = -200 \text{ mV}$ $E_{\text{kon}} = 1200 \text{ mV}$ $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	$E_{\text{poč}} = -200 \text{ mV}$ $E_{\text{kon}} = 1000 \text{ mV}$ $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$
nerđajući čelik	$E_{\text{poč}} = -400 \text{ mV}$ $E_{\text{kon}} = 1200 \text{ mV}$ $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$	$E_{\text{poč}} = -400 \text{ mV}$ $E_{\text{kon}} = 1000 \text{ mV}$ $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$

Debljine POEA, PANI i PANI-o-PDA slojeva izračunate su iz naboja potrebnog za oksidaciju leukoemeraldina (LE) u emeraldin (EM) (vrh A) prema jednadžbi:

$$d = \frac{Q_A M}{z F \rho A} \quad (3.1.)$$

gdje je: Q_A - naboj utrošen za oksidaciju leukoemeraldina

M - molarna masa anilina

z - broj elektrona potreban za oksidaciju po molekuli anilina

F - Faradayeva konstanta

ρ - gustoća anilina ($1,02 \text{ g/cm}^3$)

A - površina elektrode

Slojevi poli(*orto*-etoksianilina) sintetiziranog u sumpornoj kiselini označavani su kao POEASO₄, a slojevi poli(*orto*-etoksianilina) sintetiziranog u fosfornoj kiselini označavani su kao POEAPO₄.

Tablica 3.2. Pripadajući naboji i debljina POEASO₄ slojeva.

Oznaka elektrode sintetizirane u H ₂ SO ₄	Naboj Q _A (mC cm ⁻²)	Debljina d (μm)
POEA1SO ₄	69	1,87
POEA2SO ₄	25	0,68
POEA3SO ₄	11	0,30
POEA4SO ₄	2	0,05

Tablica 3.3. Pripadajući naboji i debljina POEAPO₄ slojeva.

Oznaka elektrode sintetizirane u H ₃ PO ₄	Naboj Q _A (mC cm ⁻²)	Debljina d (μm)
POEA1PO ₄	19	0,43
POEA2PO ₄	6	0,16
POEA3PO ₄	3,5	0,10
POEA4PO ₄	3	0,08

Osim što je sinteza provedena metodom cikličke voltametrije, polimer je sintetiziran uz konstantni potencijal. Potenciostatski eksperimenti su provedeni tako što je elektroda 10 sekundi polarizirana na potencijal -200 mV, a zatim je polarizirana na odabrani potencijal u području između 630 mV i 800 mV.

Tablica 3.4. Pripadajući naboji i debljine PANI i PANI-o-PDA slojeva.

Dodatak o-PDA	Oznaka elektrode	Naboj Q_A (mC cm ⁻²)	Debljina d (μm)
0 mmol dm ⁻³	PANI1	18	0,36
5 mmol dm ⁻³	PANI1-o-PDA5		
10 mmol dm ⁻³	PANI1-o-PDA10		
25 mmol dm ⁻³	PANI1-o-PDA25		
50 mmol dm ⁻³	PANI1-o-PDA50		
90 mmol dm ⁻³	PANI1-o-PDA90		
0 mmol dm ⁻³	PANI2	80	1,36
5 mmol dm ⁻³	PANI2-o-PDA5		
10 mmol dm ⁻³	PANI2-o-PDA10		
25 mmol dm ⁻³	PANI2-o-PDA25		
50 mmol dm ⁻³	PANI2-o-PDA50		
90 mmol dm ⁻³	PANI2-o-PDA90		

3.3.3. PRIREĐIVANJE POEA, PANI i PANI-o-PDA ELEKTRODA ZA SEM I AFM ANALIZU

Kao radna elektroda upotrijebljena je Pt-pločica površine 1,28 cm² ili uzorak od čelika površine 0,95 cm².

Pripremljeni su sljedeći uzorci: Pt elektroda prevučena POEA1PO₄ slojem, nerđajući čelik prevučen s POEA1PO₄ slojem, nerđajući čelik prevučen PANI slojem i nerđajući čelik prevučen PANI-o-PDA slojem. Uvjeti sinteze za određeni sloj dati su u tablici 3.1.

Nakon završetka sinteze elektroda je stavljena u osnovni elektrolit i držana 1 minutu na +500 mV radi prevođenja leukoemeraldina u emeraldin. Nakon polarizacije PANI i PANI-o-PDA elektroda je držana oko sat vremena u redestiliranoj vodi, a

zatim uronjena u aceton dok je POEAP₄ elektroda samo nakratko uronjena u redestiliranu vodu. Elektrode su zatim stavljene u eksikator i sušene u vakumu 24 sata. Tako priređene elektrode poslužile su za snimanje skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) i skenirajućim mikroskopom atomske rezolucije ("Atomic Force Microscop"-AFM).

3.3.4. ISPITIVANJE ZAŠTITNIH SVOJSTAVA POEA, PANI I PANI-o-PDA PREVLAKA

Zaštitna svojstva POEA, PANI i PANI-o-PDA slojeva su ispitivana praćenjem potencijala otvorenog kruga u vremenu i elektrokemijskom impedancijskom spektroskopijom.

Praćenje promjene potencijala otvorenog kruga u vremenu

Promjena potencijal otvorenog kruga praćen je u vremenu za sustav u čistom osnovnom elektrolitu. Elektroda je prije svakog mjerenja jednu minutu polarizirana na +500 mV. Vrijeme praćenja potencijala je ovisilo o iskazanoj kvaliteti sloja, tj. o sposobnosti zaštite. Tako je to vrijeme variralo od nekoliko minuta do mjesec dana.

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

EIS mjerenja su provođena korištenjem potenciostata (EG&G Princeton Applied Research, model 283), detektora frekvencije (EG&G Princeton Applied Research, model 1025) i elektrokemijskog impedancijskog softvera (model 398). Elektrokemijsko impedancijsko mjerenje je provođeno za goli nerđajući čelik na potencijalu 250 mV, za nerđajući čelik-POEA na potencijalu emeraldina (250 mV), te na potencijalu otvorenog kruga, i za Pt-POEA na potencijalu emeraldina (300 mV), te za Pt-POEA na potencijala leukoemeraldina (-20 mV). AC sinusoidni signal napona je iznosio ± 5 mV. Mjerenja su vršena u području frekvencija od 10^5 do 10^{-2} Hz, uzimajući pet točaka po dekadi. Elektrode su držane na određenom potencijalu 60 sekundi prije mjerenja. Impedancijski podaci su analizirani uz pomoć ZSimpWin 3.10 programa za fitiranje.

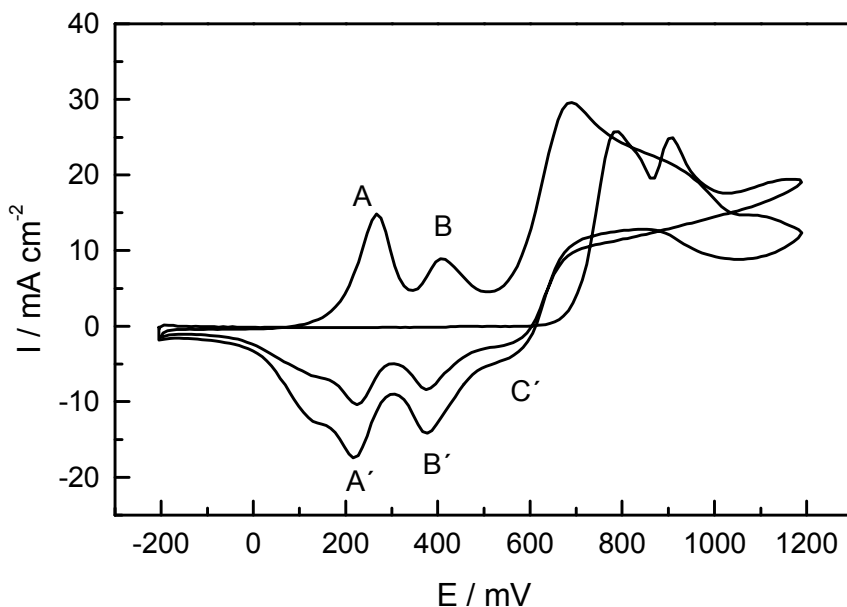
4. REZULTATI

4.1. SINTEZA I ISPITIVANJE POLI(*orto*-ETOKSIANILINA)

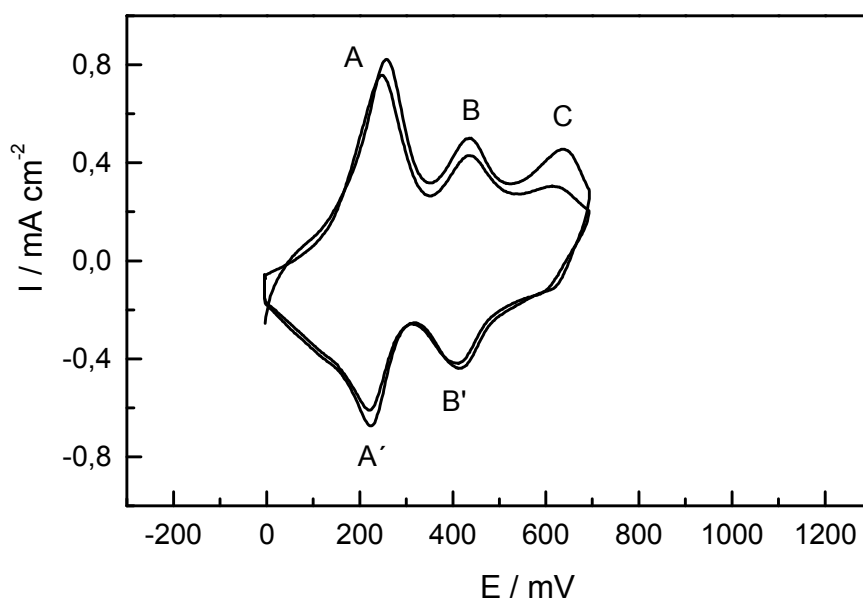
4.1.1. SINTEZA

Sinteza poli(*orto*-etoksianilina) u otopini sumporne kiseline

Na slici 4.1. nalazi se ciklički voltamogram sinteze poli(*orto*-etoksianilina) (POEA) na Pt. Dobiveni sloj je POEA1SO₄. Uočavaju se tri strujna vrha, A/A', B/B', C/C'. Vrh A, koji odgovara prevođenju leukoemeraldina u emeraldin, nalazi se na potencijalu ~270 mV. Vrh B je formiran na potencijalu 407 mV. Vrh C, koji odgovara prevođenju emeraldina u pernigranilin, nije uočljiv zbog visokih struja oksidacije monomera. U povratu se uočavaju sva tri odgovarajuća katodna strujna vrha. Dobiveni sloj POEA je podvrgnut cikličkoj promijeni potencijala u osnovnom elektrolitu uz brzinu $v=2 \text{ m Vs}^{-1}$, slika 4.2., gdje se vidi da je uz vrh A i vrh B formiran i vrh C.

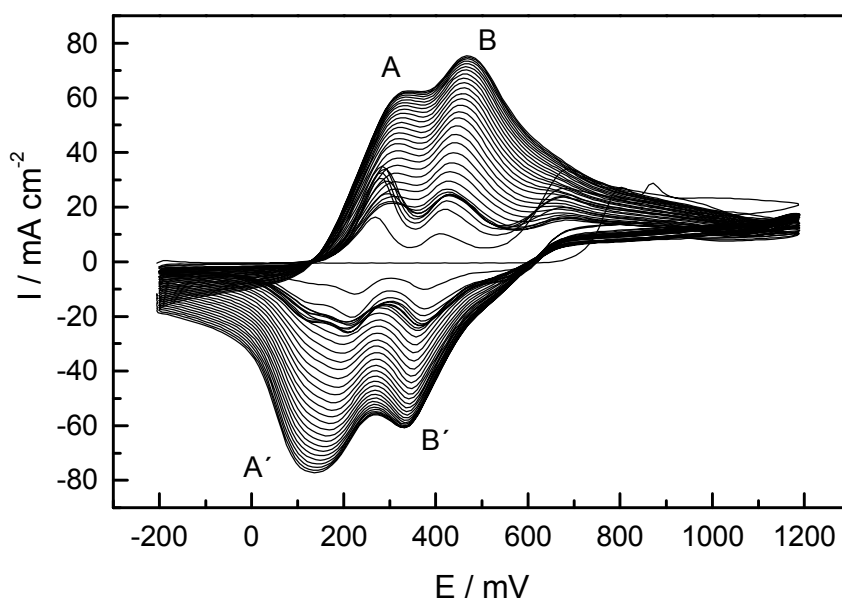


Slika 4.1. Ciklički voltamogram sinteze POEA1SO₄ na platini. $c_{o-EA}=0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{el}=1,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$, 2 ciklusa sinteze.



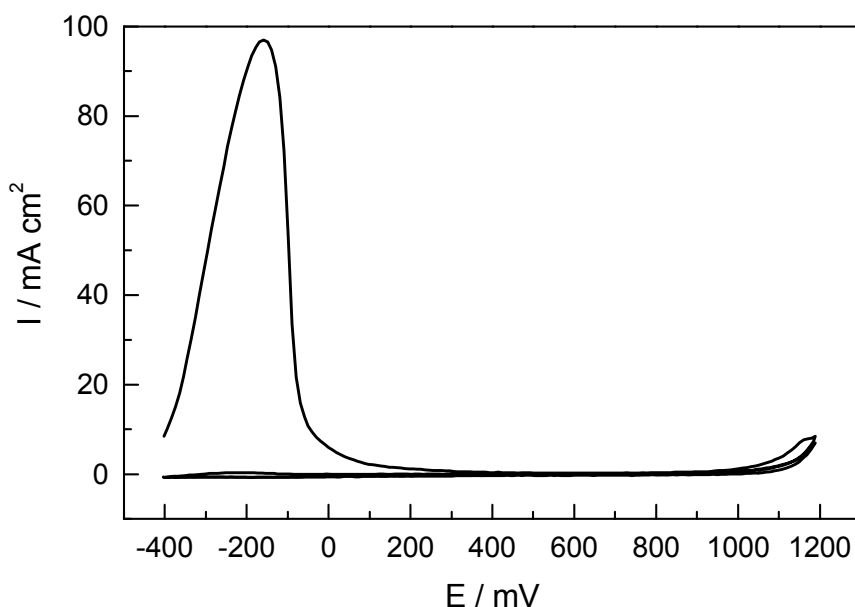
Slika 4.2. Ciklički voltamogram POEASO₄ sloja (sinteza prikazana na prethodnoj slici) u 1 mol dm⁻³ H₂SO₄ uz $v=2$ mV s⁻¹.

S porastom broja ciklusa sinteze POEASO₄ nestaje vrh C, a vrh A i B su djelomično preklopljeni, slika 4.3.



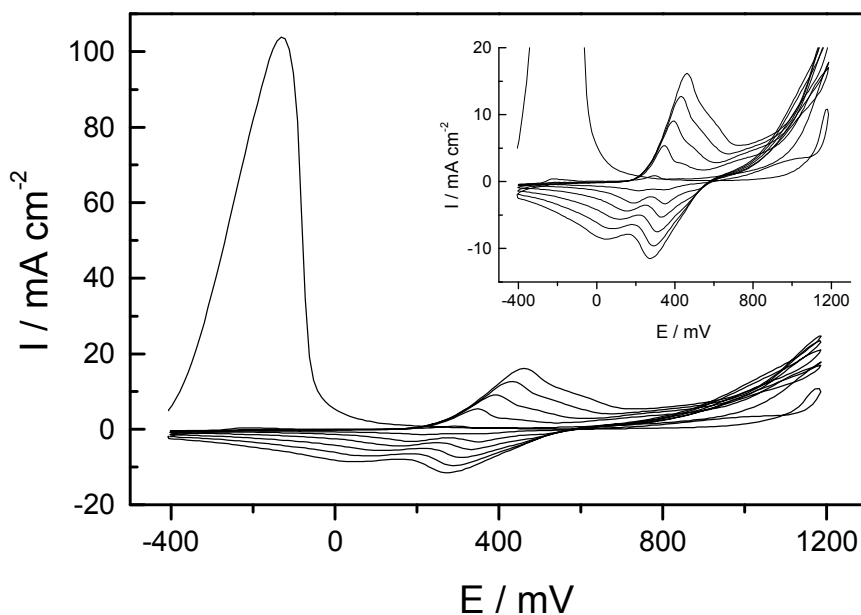
Slika 4.3. Ciklički voltamogram sinteze POEASO₄ na platini. $c_{o-EA}=0,5$ mol dm⁻³, $c_{el}=1,5$ mol dm⁻³ H₂SO₄, $v=50$ mV s⁻¹, 33 ciklusa sinteze.

Prije provođenja sinteze POEA1SO₄ slojeva na nerđajućem čeliku, ispitan je goli nerđajući čelik u 1 mol dm⁻³ H₂SO₄ (slika 4.4.). Promatrajući ciklički voltamogram uočava se da je kod potencijala od oko -160 mV formiran strujni vrh oksidacije nerđajućeg čelika, a zatim do potencijala od 1000 mV slijedi područje pasivacije. Od 1000 mV do 1200 mV slijedi transpasivno područje gdje dolazi do porasta struje. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma nisu dobiveni strujni vrhovi. U drugom ciklusu također nije došlo do formiranja strujnih vrhova.



Slika 4.4. Ciklički voltamogram za nerđajući čelik u 1 mol dm⁻³ H₂SO₄, $v=50$ mV s⁻¹, 2 ciklusa.

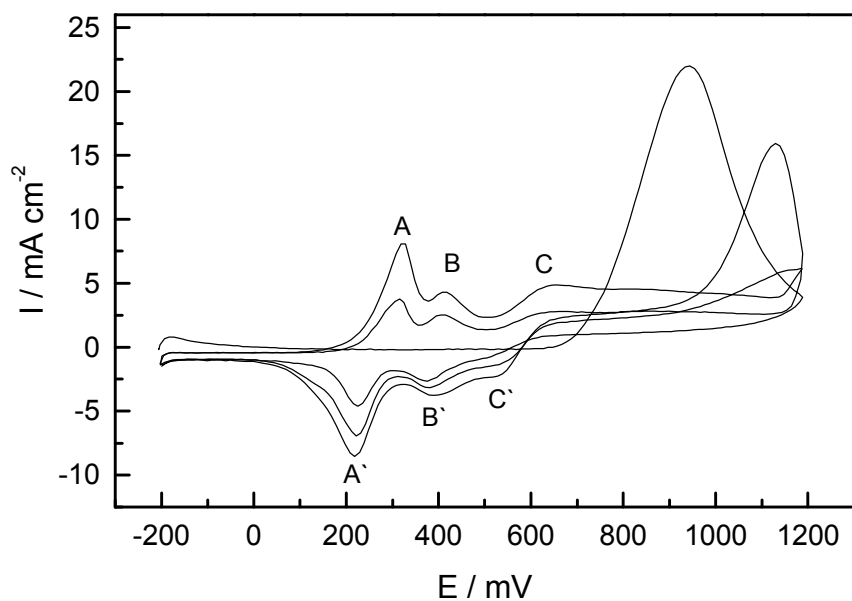
Sinteza POEA1SO₄ na nerđajućem čeliku prikazana je na slici 4.5. Kod potencijala -220 mV formiran je strujni vrh koji odgovara oksidaciji nerđajućeg čelika, a javlja se samo u prvom ciklusu. Kod manjeg broja ciklusa uočavaju se dva djelomično preklapljena strujna vrha (vrh A i B) koji se kasnije preklapaju u jedan. U povratu su registrirana dva strujna vrha neovisno o ciklusu.



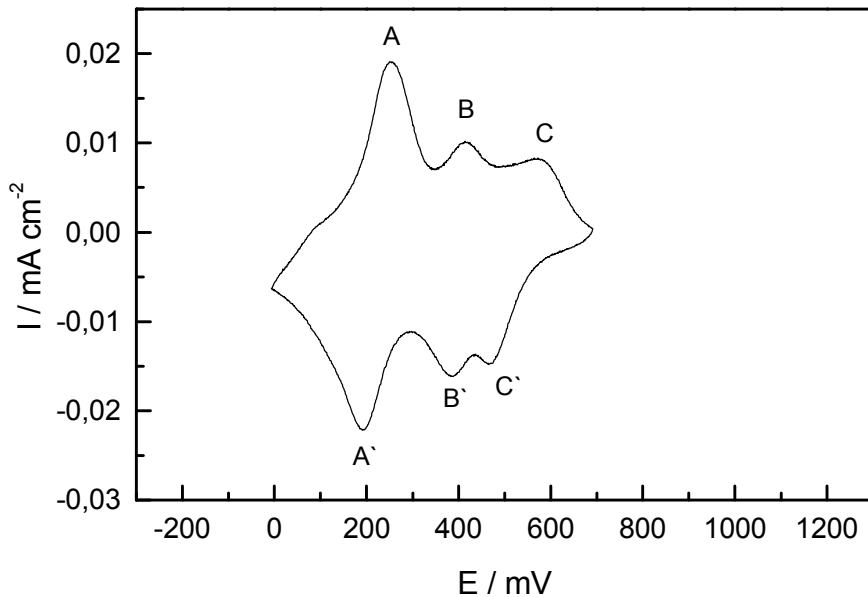
Slika 4.5. Ciklički voltamogram sinteze POEA1SO₄ na nerđajućem čeliku. $c_{o-EA}=0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{el}=1,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$, 6 ciklusa sinteze.

Sinteza poli(orto-etoksianilina) u otopini fosforne kiseline

Na slici 4.6. nalazi se ciklički voltamogram sinteze poli(*orto*-etoksianilina) (POEA1PO₄) na Pt. Uočavaju se tri strujna vrha, A/A', B/B', C/C'. Vrh A, koji odgovara prevođenju leukoemeraldina u emeraldin, nalazi se na potencijalu ~320 mV. Vrh B je formiran na potencijalu 420 mV što odgovara oksidaciji nusprodukta, vjerojatno dimera. Vrh C nalazi se na potencijalu 650 mV, a odgovara prevođenju emeraldina u pernigranilin. U povratu se također uočavaju sva tri strujna vrha. Dobiveni sloj POEA1PO₄ je podvrgnut cikličkoj promjeni potencijala u osnovnom elektrolitu uz brzinu $v=2 \text{ mV s}^{-1}$, slika 4.7. Formirana su sva tri strujna vrha kao i kod sinteze. Vrh A i C pomaknuti su prema negativnijem potencijalu u odnosu na položaj vrhova kod sinteze, što je bilo i za očekivati s obzirom da je brzina promjene potencijala manja.

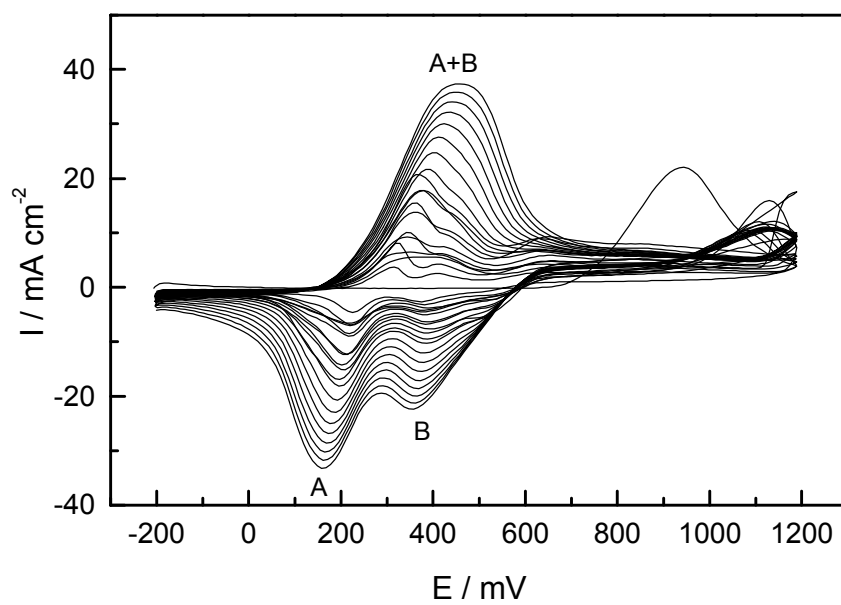


Slika 4.6. Ciklički voltamogram sinteze POEA1PO₄ na platini. $c_{0-EA}=0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{el}=3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$, 3 ciklusa sinteze.



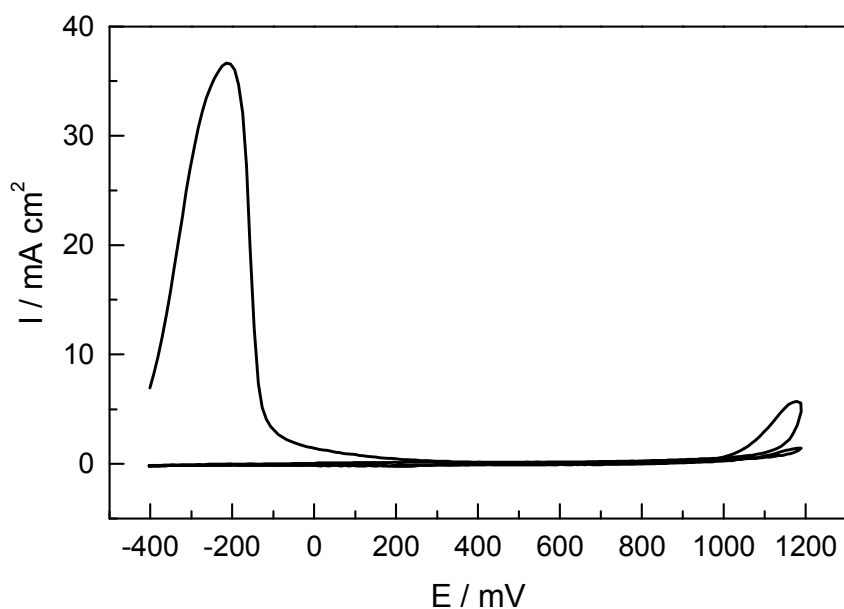
Slika 4.7. Ciklički voltamogram POEA1PO₄ sloja (sinteza prikazana na prethodnoj slici) u $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$ uz $v=2 \text{ mV s}^{-1}$.

S porastom broja ciklusa sinteze POEAPO₄ nestaje vrh C, a vrh A i B se preklapaju, ali su u povratnom dijelu voltamograma odvojeni, slika 4.8.



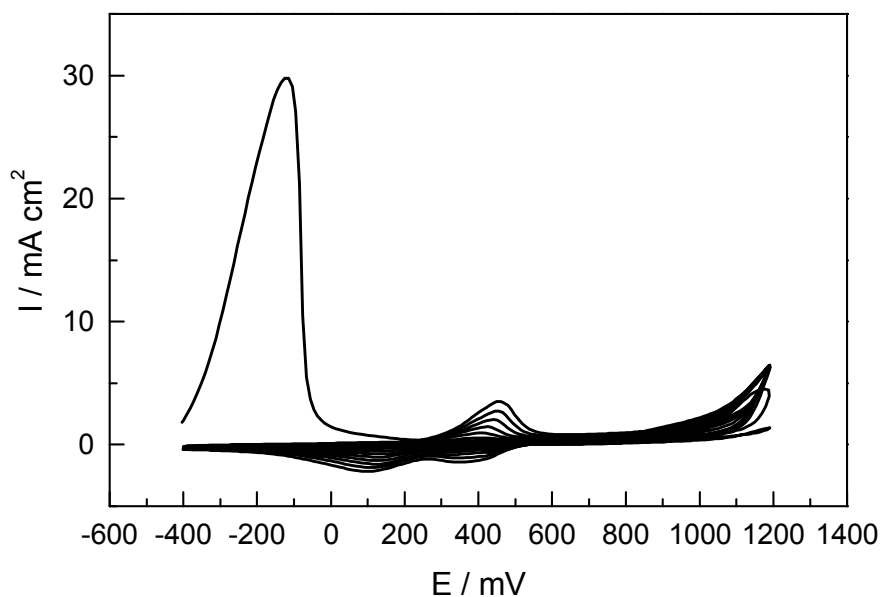
Slika 4.8. Ciklički voltamogram sinteze POEA na platini. $c_{\text{o-EA}}=0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{el}}=3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$, 20 ciklusa sinteze.

Prije provođenja sinteze POEA slojeva na nerđajućem čeliku, ispitan je goli nerđajući čelik u $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$ (slika 4.9.). Promatrajući ciklički voltamogram uočava se da je kod potencijala od oko -200 mV formiran strujni vrh oksidacije nerđajućeg čelika, a zatim do potencijala od 1000 mV slijedi područje pasivacije. Od 1000 mV do 1200 mV slijedi transpasivno područje gdje dolazi do porasta struje. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma nisu dobiveni strujni vrhovi. U drugom ciklusu također nije došlo do formiranja vrhova.



Slika 4.9. Ciklički voltamogram za nerđajući čelik u $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$, 2 ciklusa.

Sinteza POEA na nerđajućem čeliku prikazana je na slici 4.10. Kod potencijala -120 mV formiran je strujni vrh koji odgovara oksidaciji nerđajućeg čelika, a javlja se samo u prvom ciklusu. Iznad potencijala 400 mV formiran je jedan strujni vrh koji je nastao preklapanjem vrha A i B, a u povratu su registrirana dva vrha. Povećanjem broja ciklusa strujni vrh u polaznom dijelu se pomiče prema pozitivnijim potencijalima.

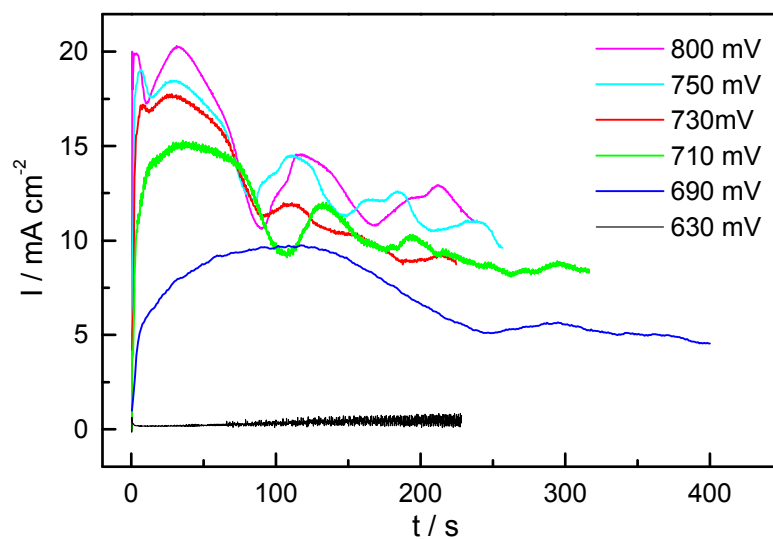


Slika 4.10. Ciklički voltamogram sinteze POEA1PO_4 na nerđajućem čeliku. $c_{\text{o-EA}}=0,5$ mol dm^{-3} , $c_{\text{el}}=3$ mol dm^{-3} H_3PO_4 , $v=50$ mV s^{-1} , 10 ciklusa sinteze.

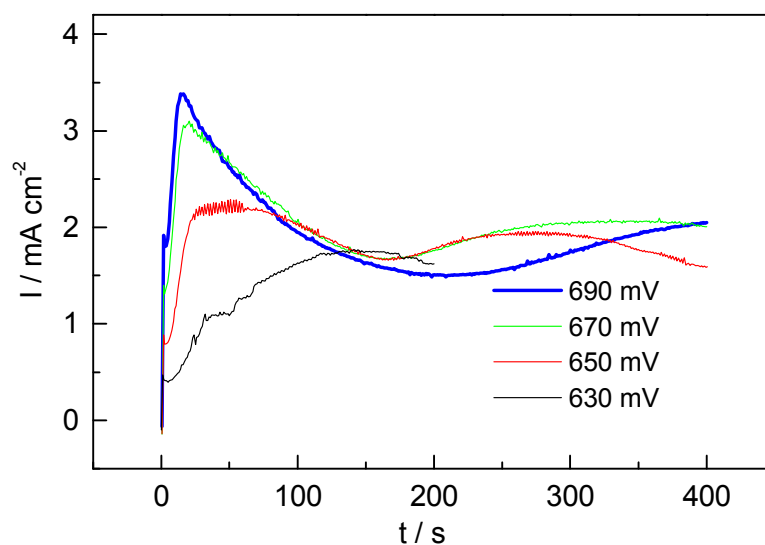
Sinteza poli(orto-etoksianilina) kod konstantnog potencijala

Slika 4.11. prikazuje strujne tranzijente snimljene u otopini $0,5$ mol dm^{-3} *orto*-etoksianilin u $1,5$ mol dm^{-3} H_2SO_4 kod raznih potencijala, a slika 4.12. prikazuju strujne tranzijente snimljene u otopini $0,5$ mol dm^{-3} *orto*-etoksianilin u 3 mol dm^{-3} H_3PO_4 . Karakteristika ovih krivulja je strujni maksimum kod kraćih vremena, te ponovni rast struje kod duljih vremena. Izraženost i položaj strujnog maksimuma

ovisi o vrsti otopine te o primijenjenom potencijalu. U otopini sumporne kiseline nakon što je formiran prvi strujni maksimum javlja se niz dodatnih strujnih maksimuma.



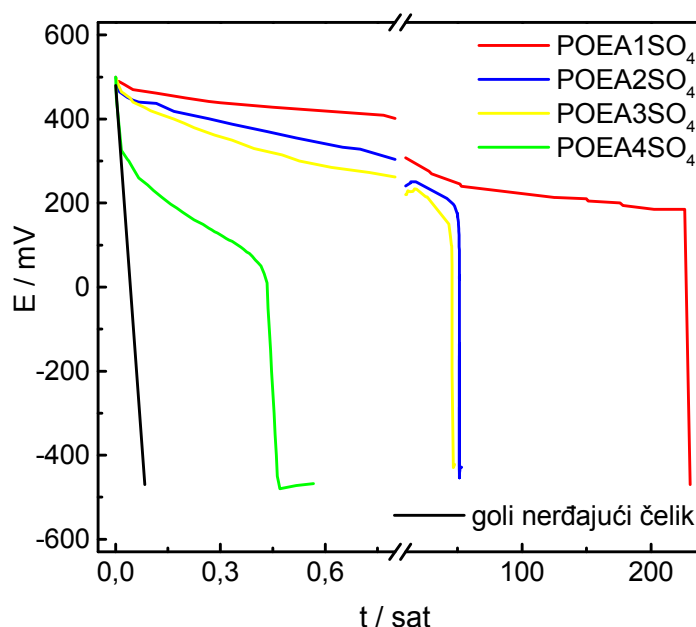
Slika 4.11. Strujni tranzijenti snimljeni na Pt elektrodi kod raznih potencijala. $c_{\text{o-EA}}=0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{el}}=1,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.



Slika 4.12. Strujni tranzijenti snimljeni na Pt elektrodi kod raznih potencijala. $c_{\text{o-EA}}=0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{el}}=3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$.

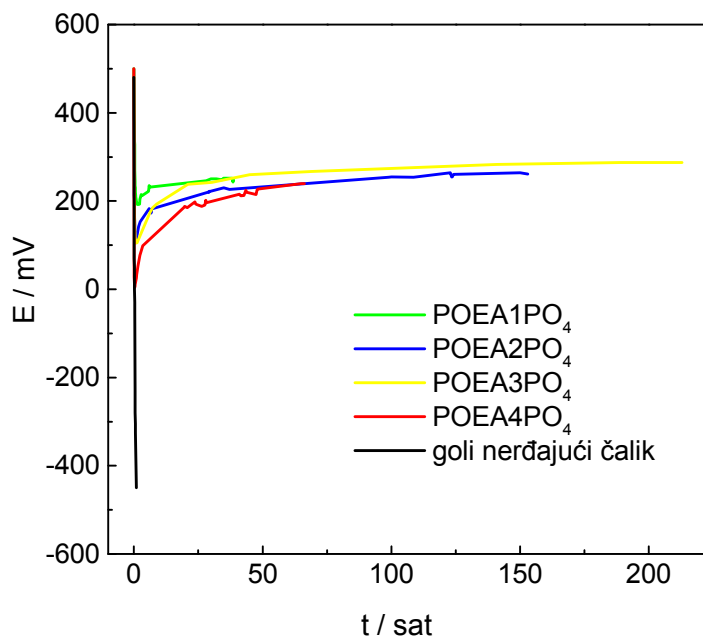
4.1.2. PRAĆENJE PROMJENE POTENCIJALA OTVORENOG KRUGA U VREMENU

Nakon svake sinteze elektroda je prenesena u čisti osnovni elektrolit te polarizirana na +500 mV radi prevođenja POEA iz leukoemeraldinskog (LE) u emeraldinski oblik (EM). Polarizacija je trajala jednu minutu, a nakon toga je praćena promjena potencijal otvorenog kruga (E_{ok}) u vremenu. Kod golog nerđajućeg čelika najprije su provedena dva ciklusa polarizacije u granicama potencijala sinteze, zatim je elektroda polarizirana jednu minutu na +500 mV, te je nakon toga praćen E_{ok} .



Slika 4.13. Ovisnost E_{ok} o vremenu za nerđajući čelik-POEASO₄ elektrode i goli nerđajući čelik u 1 mol dm⁻³ H₂SO₄.

Na slici 4.13. prikazana je ovisnosti E_{ok} o vremenu za nerđajući čelik zaštićen različitim debljinama POEASO₄ sloja u 1 mol dm⁻³ H₂SO₄. Za sve slojeve E_{ok} se zadrži neko vrijeme u području potencijal pasivacije, kao što se vidi na slici 4.13., te nakon određenog vremena naglo pada u područje potencijala korozije. Vidljivo je da se povećanjem debljine sloja povećava vrijeme zadržavanja potencijala u području pasivacije. Potencijal golog nerđajućeg čelika nakon pasivacije pada u područje korozije u vremenskom periodu od dvije minute.



Slika 4.14. Ovisnost E_{ok} o vremenu za nerđajući čelik-PANIPO₄ elektrode i za goli nerđajući čelik u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄.

Potencijal otvorenog kruga nerđajućeg čelika zaštićenog slojem POEAPO₄ i uronjenog u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄, tijekom mjerenja ($t > 150$ sati) se zadržao u području potencijala pasivacije bez obzira na debljinu sloja (slika 4.14.). Što je sloj tanji, E_{ok} ima nižu vrijednost. Kod golog čelika E_{ok} , nakon pasivacije pada u područje korozije u vremenskom periodu od pola sata.

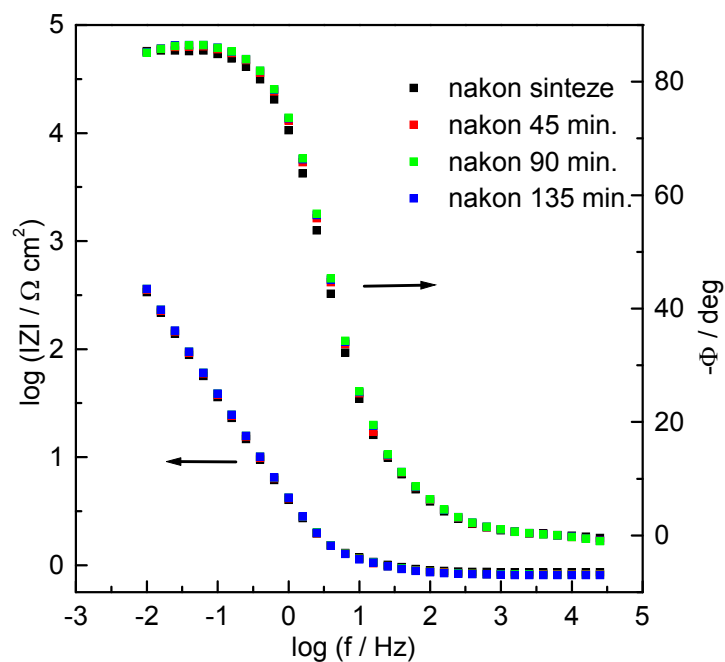
4.1.3. ISPITIVANJE UZORAKA ELEKTROKEMIJSKOM IMPEDANCIJSKOM SPEKTROSKOPIJOM

Provedena su EIS ispitivanja sloja POEA na nerđajućem čeliku, na elektrodi od golog nerđajućeg čelika, na Pt elektrodi prevučenoj POEAPO₄ slojem (Pt-POEAPO₄) te na elektrodi od nerđajućeg čelika prevučenoj POEAPO₄ slojem (nerđajući čelik-POEAPO₄). Mjerenja na Pt-POEAPO₄ elektrodi provedena su u području potencijala emeraldina te kod potencijala leukoemeraldina. Mjerenja na čeliku su provedena kod potencijala pasivacije čelika (koji odgovara području emeraldina). Ova mjerenja mogu pomoći u karakterizaciji zaštitnog mehanizma POEA sloja.

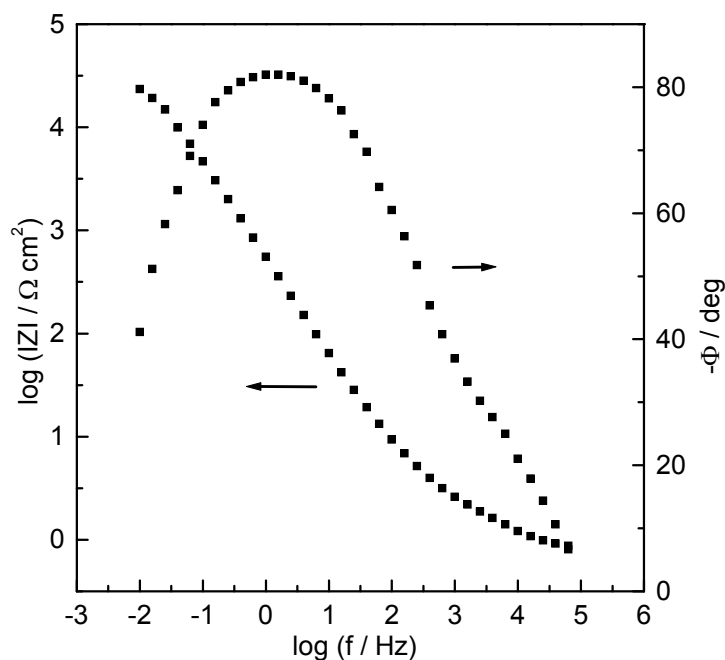
Poli(orto-etoksianilin) na Pt

Poli(*orto*-etoksianilin) je sintetiziran na platini u fosforno kiselom mediju te je provedeno ispitivanje sloja EIS-metodom u čistom osnovnom elektrolitu. Na slici 4.15. prikazan je Bodeov dijagram za Pt-POEA1PO₄ elektrodu kod potencijala 300 mV, tj. kod potencijala koji odgovara položaju između strujnog vrha A i B na cikličkom voltamogramu (slika 4.7.) gdje se polimer nalazi u emeraldinskom obliku. Dobiveno je izrazito kapacitivno ponašanje. Ponovljenim mjerenjima kroz vremenski period od 135 minuta dobiveni su reproducibilni rezultati.

Pt-POEA1PO₄ elektroda je, također, ispitana kod potencijala leukoemeraldina tj. na potencijalu -20 mV, a mjerenja frekvencijske ovisnosti impedancije je prikazano na slici 4.16..



Slika 4.15. Bodeov dijagram za Pt-POEA1PO₄ elektrodu u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄ kod 300 mV. Mjerenja su provedena odmah nakon sinteze i nakon određenog vremena držanja na 300 mV.

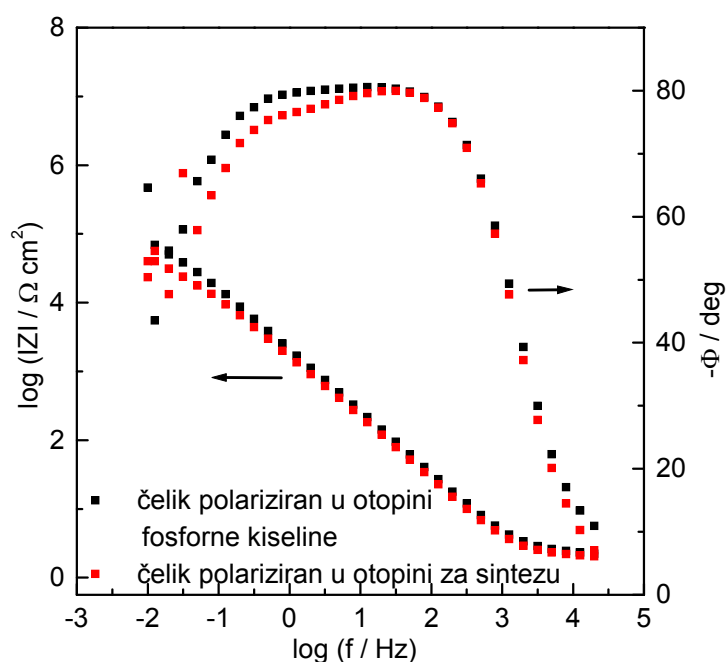


Slika 4.16. Bodeov dijagram za Pt-POEA1PO₄ elektrodu kod potencijala -20 mV u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄.

Poli(orto-etoksianilin) na nerđajućem čeliku

Na slici 4.17. data je usporedba impedancijskog mjerenja sustava elektrode golog nerđajućeg čelika koji je polariziran u čistom osnovnom elektrolitu i impedancijskog sustava elektrode golog nerđajućeg čelika koja je polarizirana u osnovnom elektrolitu uz prisustvo monomera tj. u otopini za sintezu, a zatim ispitivana u čistoj kiselini.

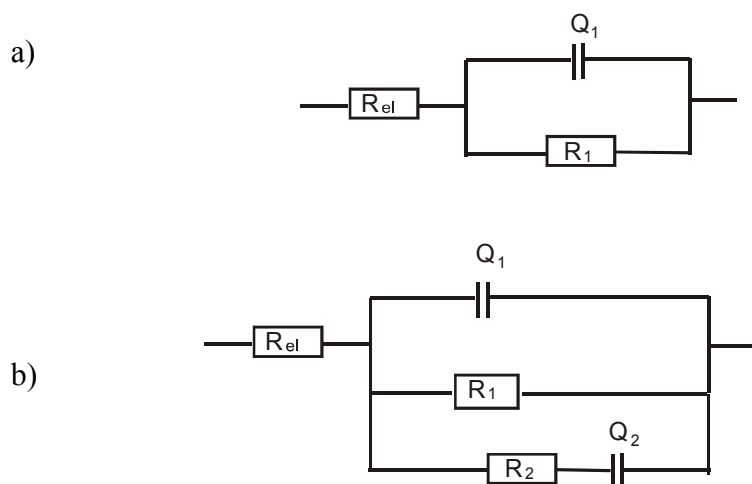
Iz impedancijske ovisnosti za nerđajući čelik ispitan u otopini fosforne kiseline pretpostavljen je ekvivalentni krug prikazan na slici 4.18.a., dok je za nerđajući čelik polariziran u otopini za sintezu iz dobivene frekvencijske ovisnosti pretpostavljen je ekvivalentni krug na slici 4.18.b.



Slika 4.17. Bodeov dijagram za elektrodu golog nerđajućeg čelika postupno polariziranu do 250 mV u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄, te zatim dva sata držanu na istom potencijalu u istoj otopini, i elektrodu nerđajućeg čelika postepeno polariziranu u otopini za sintezu do 250 mV, prenesenu u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄ te držanu dva sata na potencijalu 250 mV.

Tablica 4.1. Vrijednosti elementa ekvivalentnog kruga (slika 4.18), dobivene matematičkim usklađivanjem, za nerđajući čelik postupno polariziran do 250 mV u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄, te zatim dva sata držan na tom potencijalu u istoj otopini i nerđajući čelik postupno polariziran u otopini za sintezu do 250 mV, prenesen u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄ te držan dva sata na potencijalu 250 mV.

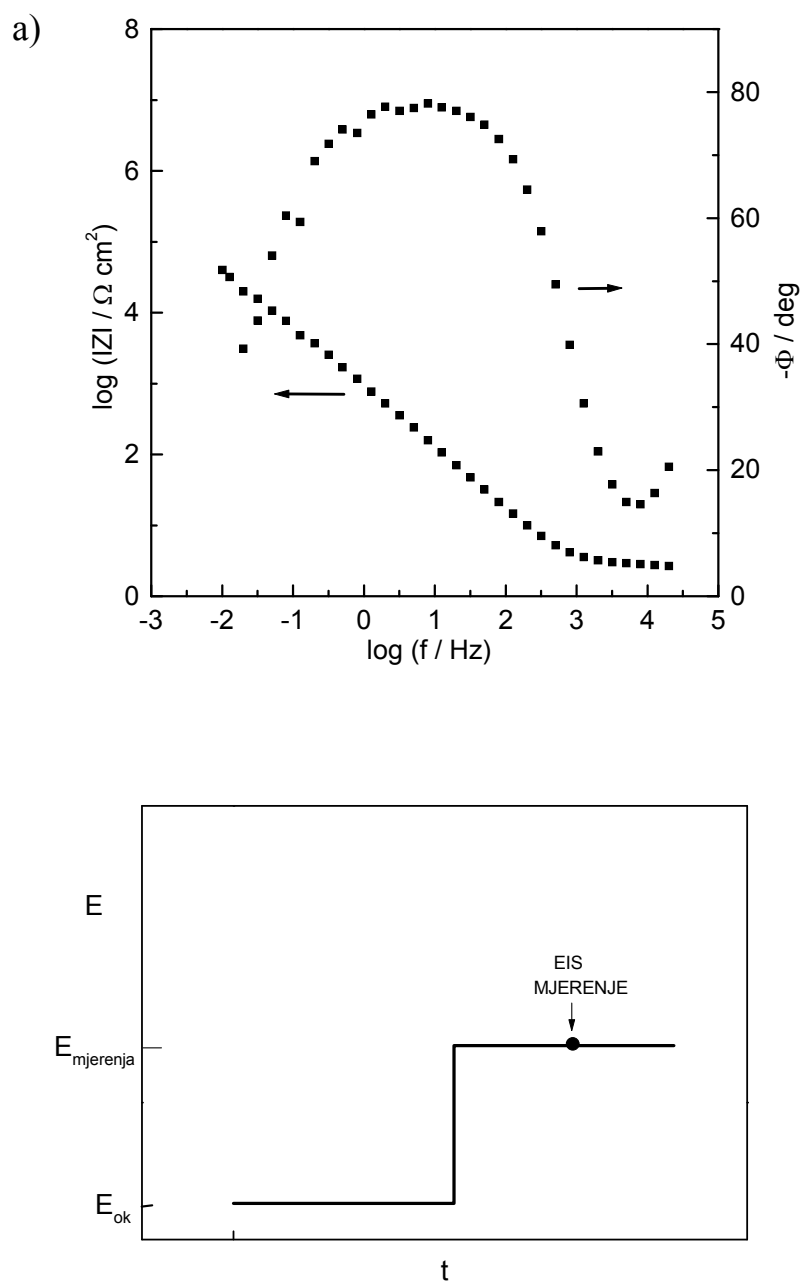
	R_{el} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$R_1 \times 10^{-4}$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	$Q_1 \times 10^4$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$)	n_1	$R_2 \times 10^{-3}$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	$Q_2 \times 10^5$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$)	n_2
nerđajući čelik polariziran u kiselini		10,74	0,93	0,90			
nerđajući čelik polariziran u otopini za sintezu	2,12±0,08	5,96	0,98	0,92	2,87	3,02	0,66



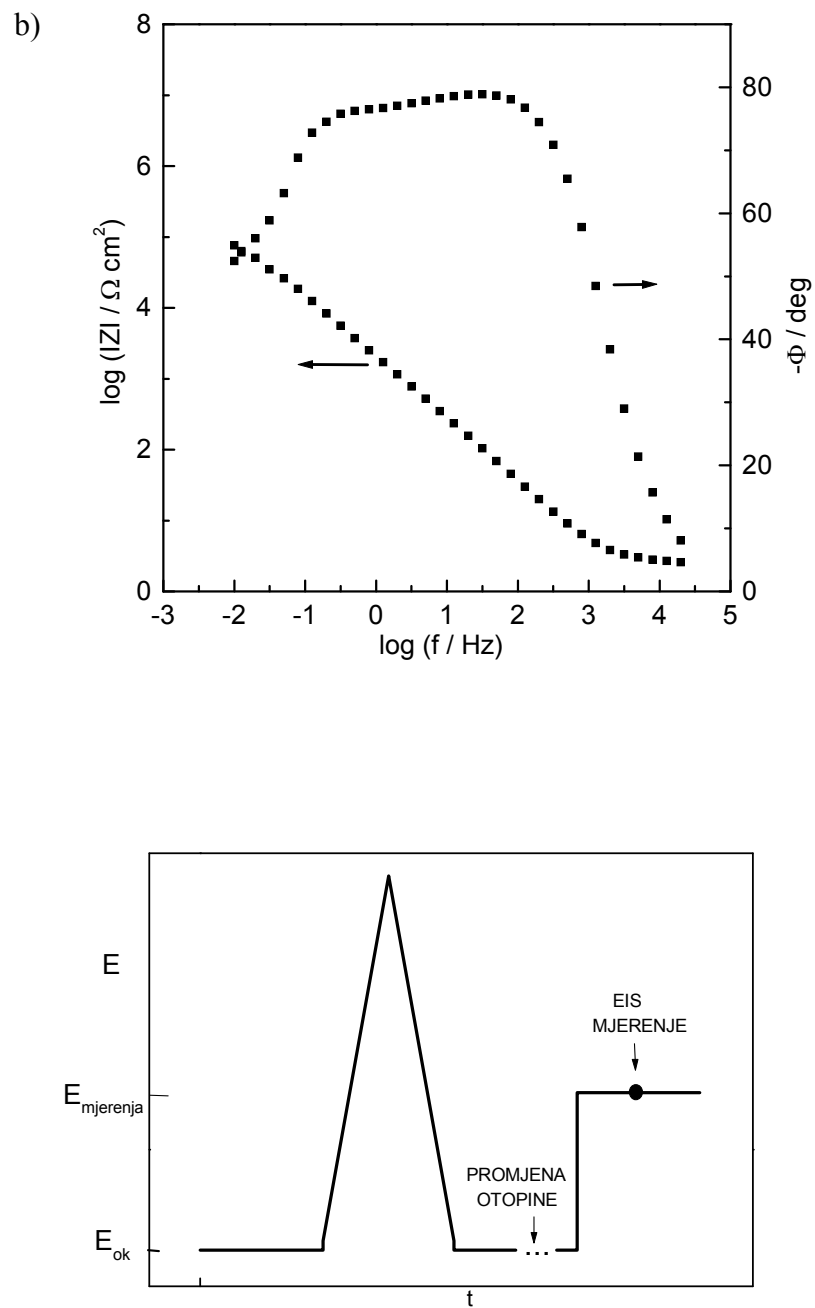
Slika 4.18. Električni ekvivalentni krug korištenog za analizu impedancijskih spektara dobivenih a) za nerđajući čelik postupno polariziran do 250 mV u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄, te zatim dva sata držan na istom potencijalu i u istoj otopini; b) za nerđajući čelik postupno polariziran u otopini za sintezu do 250 mV, prenesen u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄ te držan dva sata na potencijalu 250 mV.

Na slici 4.19.a. prikazan je Bodeov dijagram za elektrodu golog čelika u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄ kod potencijala 250 mV tj. kod potencijala koji odgovara potencijalu otvorenog kruga za nerđajući čelik- POEA1PO₄ elektrodu.

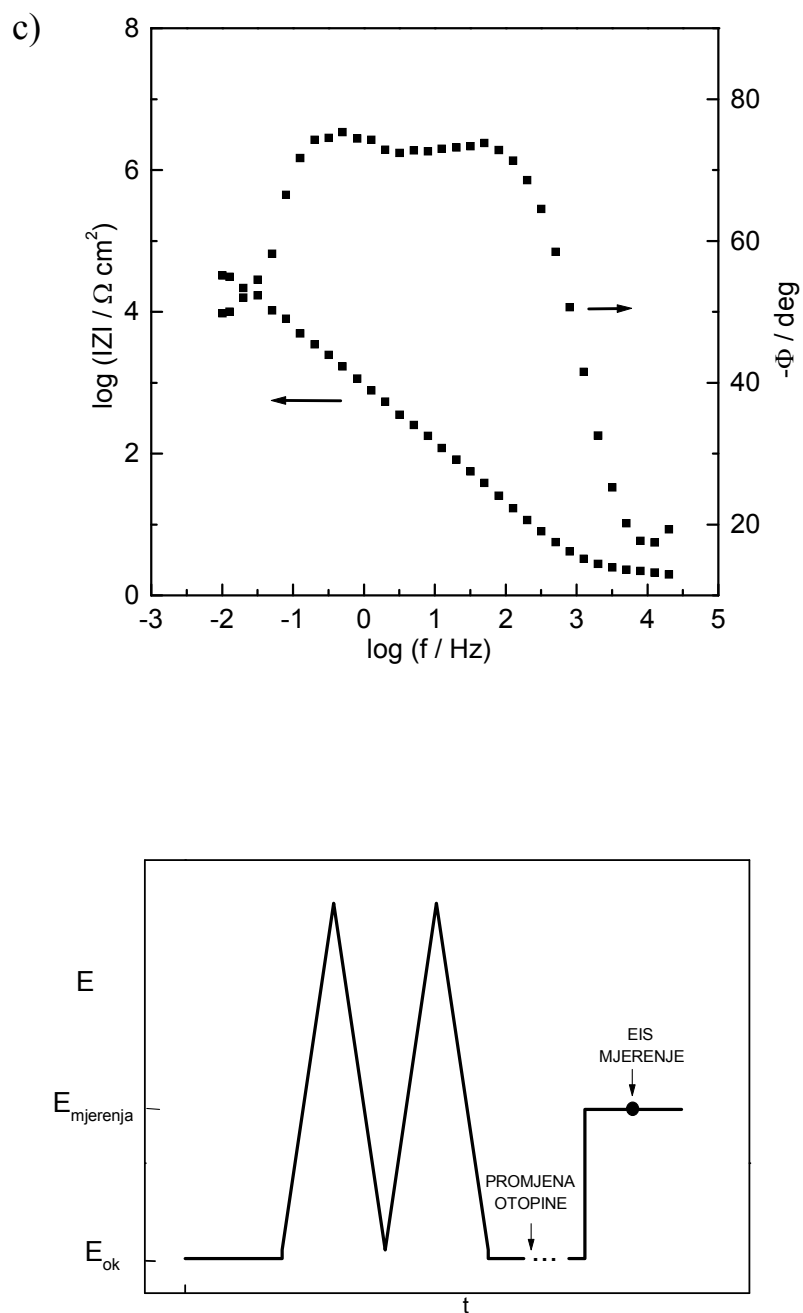
U slučaju kad je goli čelik podvrgnut cikličkoj promjeni potencijala u otopini za sintezu tj. kada je proveden jedan, dva ili tri ciklusa sinteze, te je nakon toga sniman impedancijski spektar u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄ kod potencijala 250 mV, Bodeovi dijagrami su prikazani na slikama 4.19 b-4.19 d.



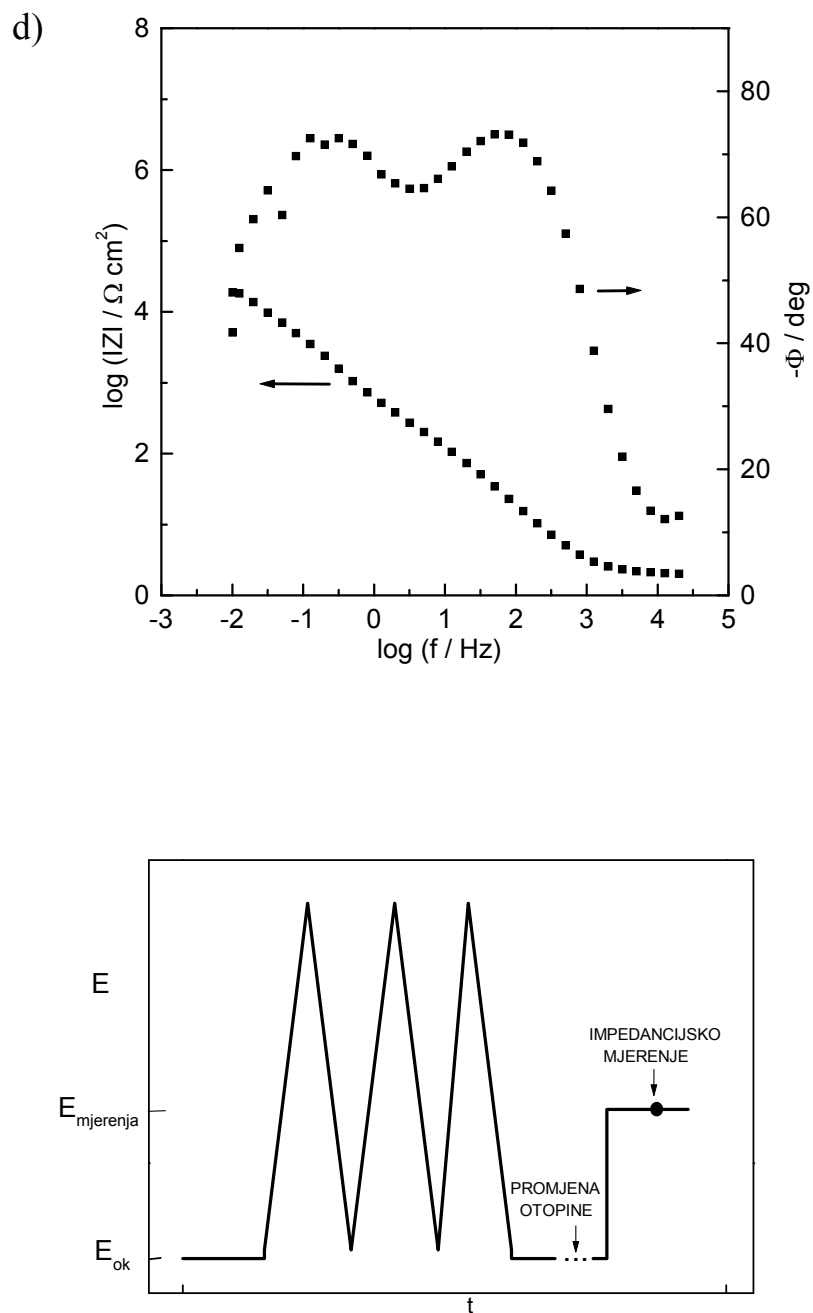
Slika 4.19. Bodeov dijagram a) za elektrodu golog nerđajućeg čelika polariziranu kod 250 mV u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄. Na prikazima ispod Bodeovog dijagrama nalazi se slijed promjene potencijala tijekom vremena koji je prethodio EIS mjerenju.



Slika 4.19. Bodeov dijagram b) za elektrodu nerđajućeg čelika podvrgnutu jednom ciklusu promjene potencijala u otopini za sintezu. Na prikazu ispod Bodeovog dijagrama nalazi se slijed promjene potencijala tijekom vremena koji je prethodio EIS mjerenju.



Slika 4.19. Bodeov dijagram c) za elektrodu nerđajućeg čelika podvrgnuta dva ciklusa promjene potencijala u otopini za sintezu, te nakon toga polariziranu kod 250 mV u 3 mol dm^{-3} H_3PO_4 . Na prikazu ispod Bodeovog dijagrama nalazi se slijed promjene potencijala tijekom vremena koji je prethodio EIS mjerjenju.



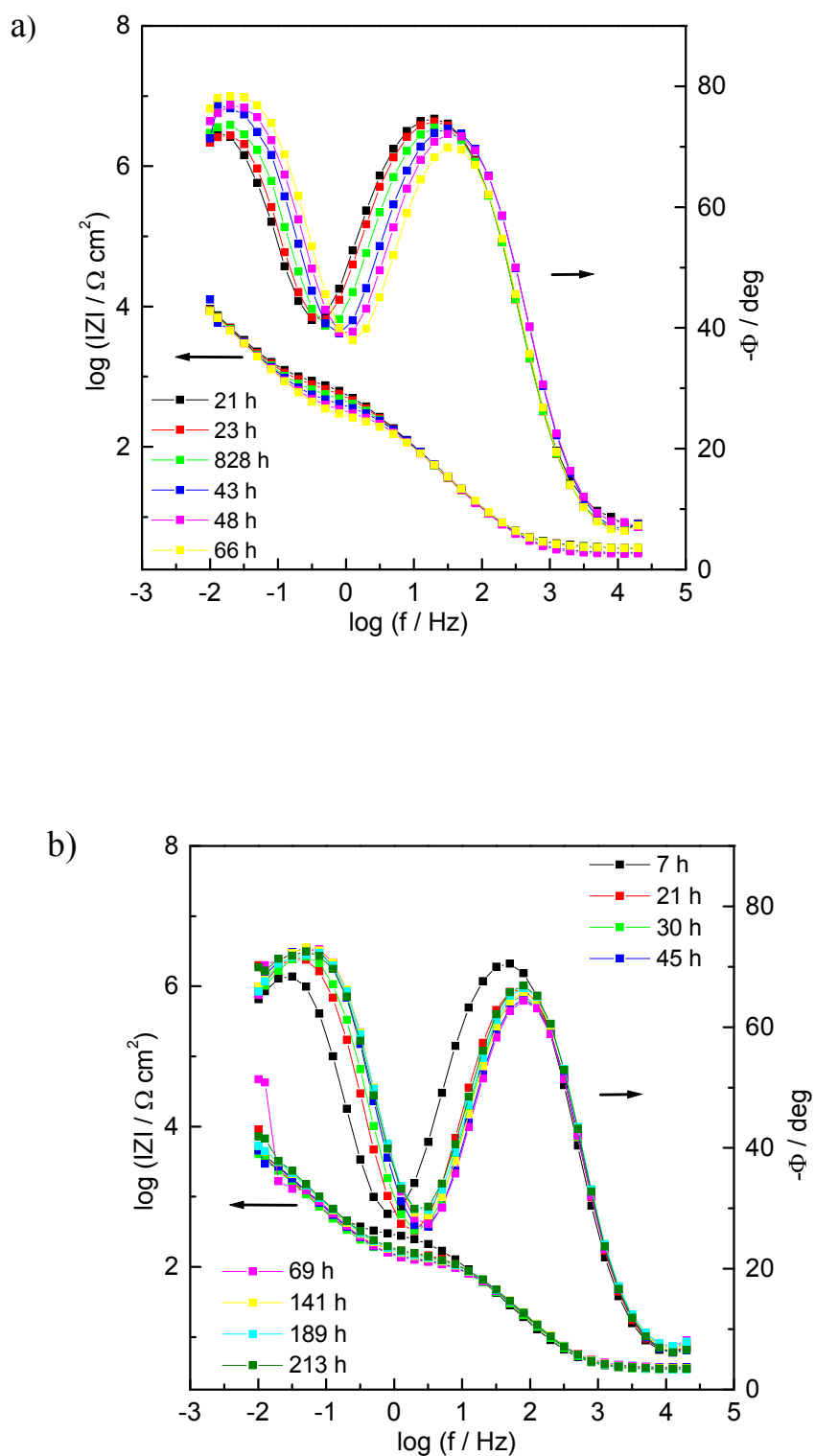
Slika 4.19. Bodeov dijagram d) za elektrodu nerđajućeg čelika podvrgnutu tri ciklusa promjene potencijala u otopini za sintezu, te nakon toga polariziranu kod 250 mV u $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$. Na prikazu ispod Bodeovog dijagrama nalazi se slijed promjene potencijala tijekom vremena koji je prethodio EIS mjerenju.

Iz impedancijske ovisnosti za nerđajući čelik ispitan u otopini fosforne kiseline pretpostavljen je ekvivalentni krug prikazan na slici 4.18.a., dok je za nerđajući čelik podvrgnutu različitom broju ciklusa promijene potencijala u otopini za sintezu, iz dobivene frekvencijske ovisnosti, pretpostavljen je ekvivalentni krug na slici 4.18.b.

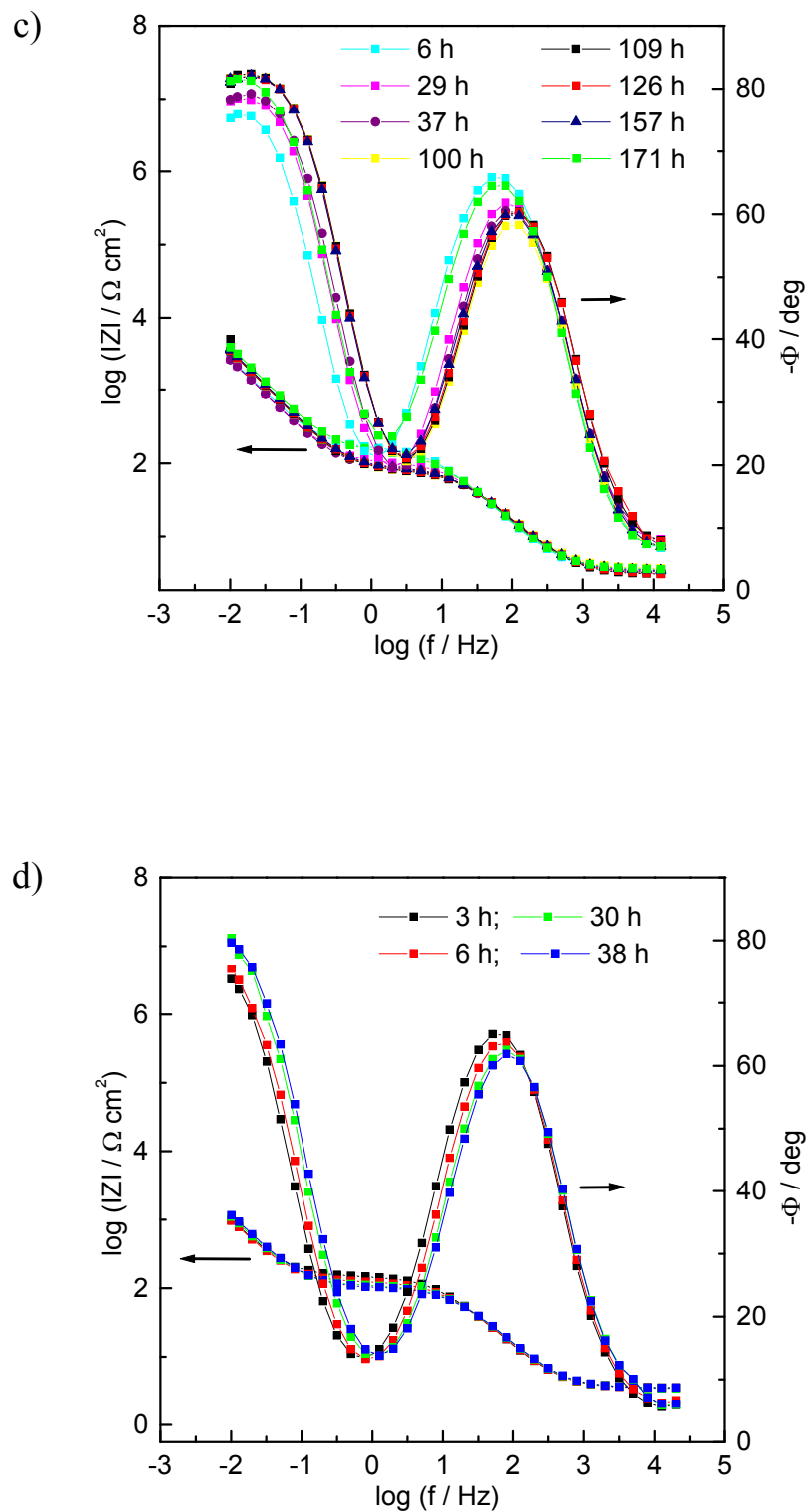
Tablica 4.2. Vrijednosti elementa ekvivalentnog kruga (slika 4.18), dobivene matematičkim usklađivanjem, za elektrodu golog nerđajućeg čelika polariziranu kod 250 mV u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄ i elektrodu golog nerđajućeg čelika podvrgnutu različitom broju ciklusa promijene potencijala u otopini za sintezu te nakon toga polariziranu kod 250 mV u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄.

	R_{el} ($\Omega \text{ cm}^2$)	$R_1 \times 10^{-4}$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	$Q_1 \times 10^4$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$)	n	$R_2 \times 10^{-3}$ ($\Omega \text{ cm}^2$)	$Q_2 \times 10^5$ ($\Omega^{-1} \text{ s}^n \text{ cm}^{-2}$)	n
bez provedenog ciklusa	2,22±0,40	2,20	2,24	0,87			
1 ciklus		10,20	0,80	0,91	4,59	1,82	0,77
2 ciklusa		3,23	1,83	0,87	1,30	4,56	0,91
3 ciklusa		4,99	1,62	0,90	0,37	20,45	0,80

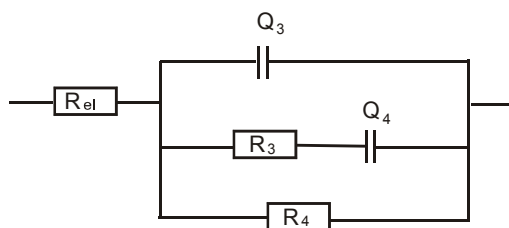
Vremenska promjena impedancijskih spektara za elektrodu nerđajućeg čelika prevučenu različitim debljinama POEAP₀₄ sloja, kod potencijala otvorenog kruga, prikazana je na slici 4.20.a.-4.20.d.



Slika 4.20. Bodeov dijagram za elektrodu nerđajućeg čelika prevučenu slojevima a) POEA4PO₄ i b) POEA3PO₄ te nakon toga ispitivanu kod potencijala otvorenog kruga u određenim vremenskim periodima u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄.



Slika 4.20. Bodev dijagram za elektrodu nerđajućeg čelika prevučenu slojevima c) POEA2PO₄ i d) POEA1PO₄ te nakon toga ispitivanu kod potencijala otvorenog kruga u određenim vremenskim periodima u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄.



Slika 4.21. Prikaz ekvivalentnog kruga korištenog za analizu impedancijskih podataka dobivenih za nerđajući čelik prevučen s četiri različite debljine POEAPO₄ sloja (Bodeov dijagram prikazan na slici 4.19.a.-4.19.d.).

Tablica 4.3. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog kruga (slika 4.21), dobivene matematičkim usklađivanjem, za elektrodu nerđajući čelik-POEA4PO₄ kod potencijala otvorenog kruga u određenim vremenskim periodima u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄.

t (sat)	E _{ok} (mV)	R _{el} (Ω cm ²)	R ₃ ×10 ⁻² (Ω cm ²)	Q ₃ ×10 ⁴ (Ω ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²)	n ₃	Q ₄ ×10 ³ (Ω ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²)	n ₄	R ₄ ×10 ⁻⁴ (Ω cm ²)
21	185	3,45±0,49	9,76	2,46	0,90	1,22	0,93	6,17
23	187		8,28	2,55	0,90	1,25	0,94	5,05
28	191		6,32	2,52	0,90	1,30	0,94	5,21
43	213		4,74	2,36	0,90	1,33	0,94	6,51
48	215		3,68	2,41	0,91	1,37	0,95	5,49
66	240		2,95	2,37	0,91	1,40	0,95	6,88

Tablica 4.4. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog kruga (slika 4.21), dobivene matematičkim usklađivanjem, za elektrodu nerđajući čelik-POEA3PO₄ kod potencijala otvorenog kruga u određenim vremenskim periodima u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄.

t (sat)	E _{ok} (mV)	R _{el} (Ω cm ²)	R ₃ ×10 ⁻² (Ω cm ²)	Q ₃ ×10 ⁴ (Ω ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²)	n ₃	Q ₄ ×10 ³ (Ω ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²)	n ₄	R ₄ ×10 ⁻⁴ (Ω cm ²)
7	193	3,52±0,18	2,99	2,01	0,91	2,42	0,92	1,66
21	238		1,58	1,77	0,91	2,62	0,92	1,44
30	242		1,28	1,83	0,91	2,68	0,91	1,42
45	260		1,24	1,68	0,92	2,34	0,93	1,35
69	267		1,21	1,71	0,91	2,21	0,93	1,13
141	283		1,33	1,59	0,92	2,01	0,91	1,91
189	287		1,38	1,61	0,92	1,96	0,90	1,93
213	287		1,49	1,61	0,92	1,85	0,92	1,42

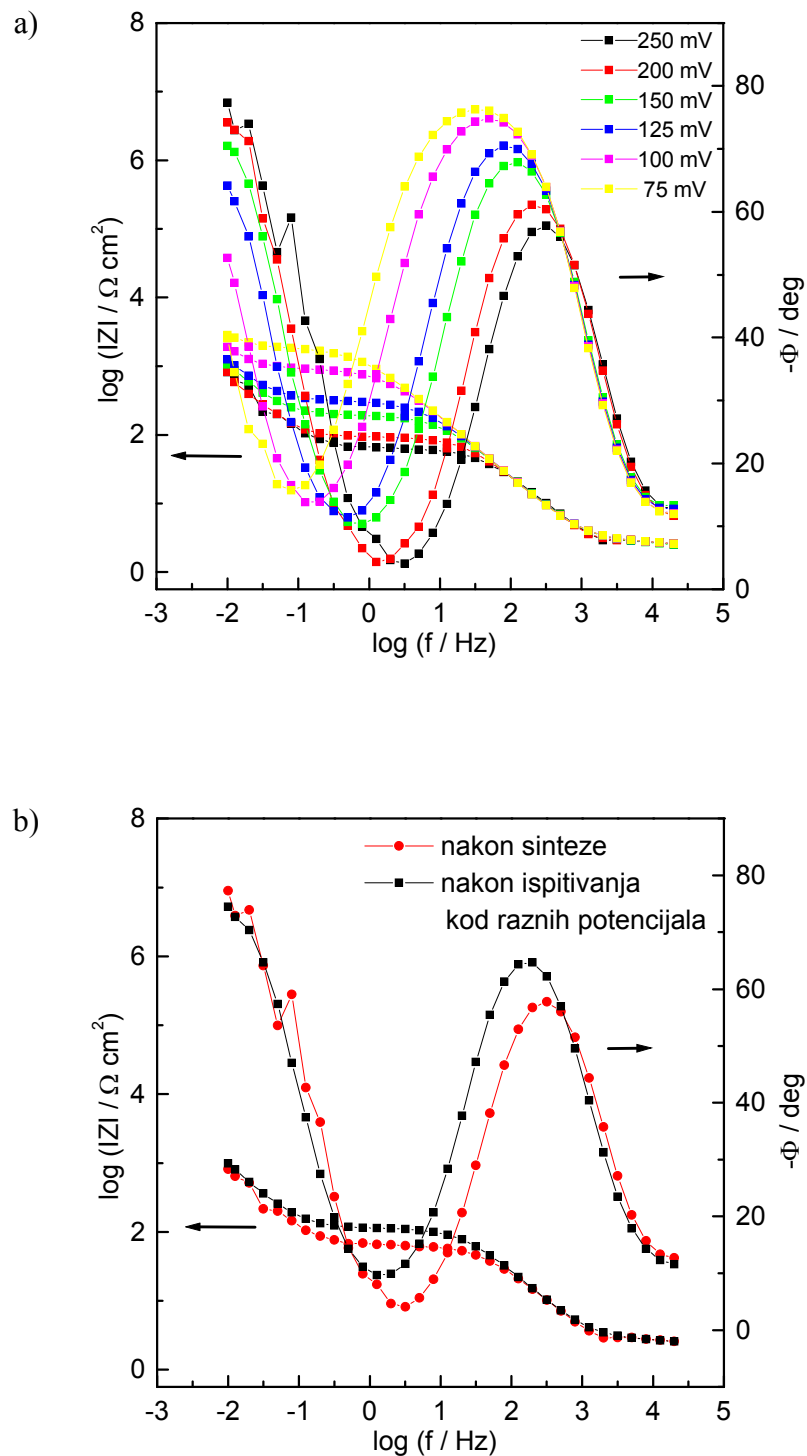
Tablica 4.5. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog kruga (slika 4.21), dobivene matematičkim usklađivanjem, za elektrodu nerđajući čelik-POEA2PO₄ kod potencijala otvorenog kruga u određenim vremenskim periodima u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄.

t (sat)	E _{ok} (mV)	R _{el} (Ω cm ²)	R ₃ ×10 ⁻² (Ω cm ²)	Q ₃ ×10 ⁴ (Ω ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²)	n ₃	Q ₄ ×10 ³ (Ω ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²)	n ₄	R ₄ ×10 ⁻⁴ (Ω cm ²)
6	183	3,17±0,29	1,63	2,2	0,90	5,01	0,94	2,59
29	222		0,99	2,12	0,89	5,27	0,95	3,01
37	228		0,85	2,19	0,90	5,33	0,95	2,88
100	255		0,77	2,06	0,89	4,23	0,96	5,56
109	254		0,78	2,07	0,89	4,22	0,96	5,73
126	260		0,82	2,21	0,88	4,12	0,96	5,47
157	261		0,84	2,12	0,89	4,03	0,96	5,17
171	259		1,45	2,23	0,89	3,63	0,96	9,58

Tablica 4.6. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog kruga (slika 4.21), dobivene matematičkim usklađivanjem, za elektrodu nerđajući čelik-POEA1PO₄ kod potencijala otvorenog kruga u određenim vremenskim periodima u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄.

t (sat)	E _{ok} (mV)	R _{el} (Ω cm ²)	R ₃ ×10 ⁻² (Ω cm ²)	Q ₃ ×10 ⁴ (Ω ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²)	n ₃	Q ₄ ×10 ³ (Ω ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²)	n ₄	R ₄ ×10 ⁻⁴ (Ω cm ²)
3	204	3,43±0,07	1,40	2,20	0,91	14,45	0,94	2,44
6	222		1,16	2,21	0,90	14,65	0,94	2,71
30	250		1,03	2,20	0,90	13,24	0,95	1,06
38	252		0,97	2,15	0,90	12,40	0,95	3,62

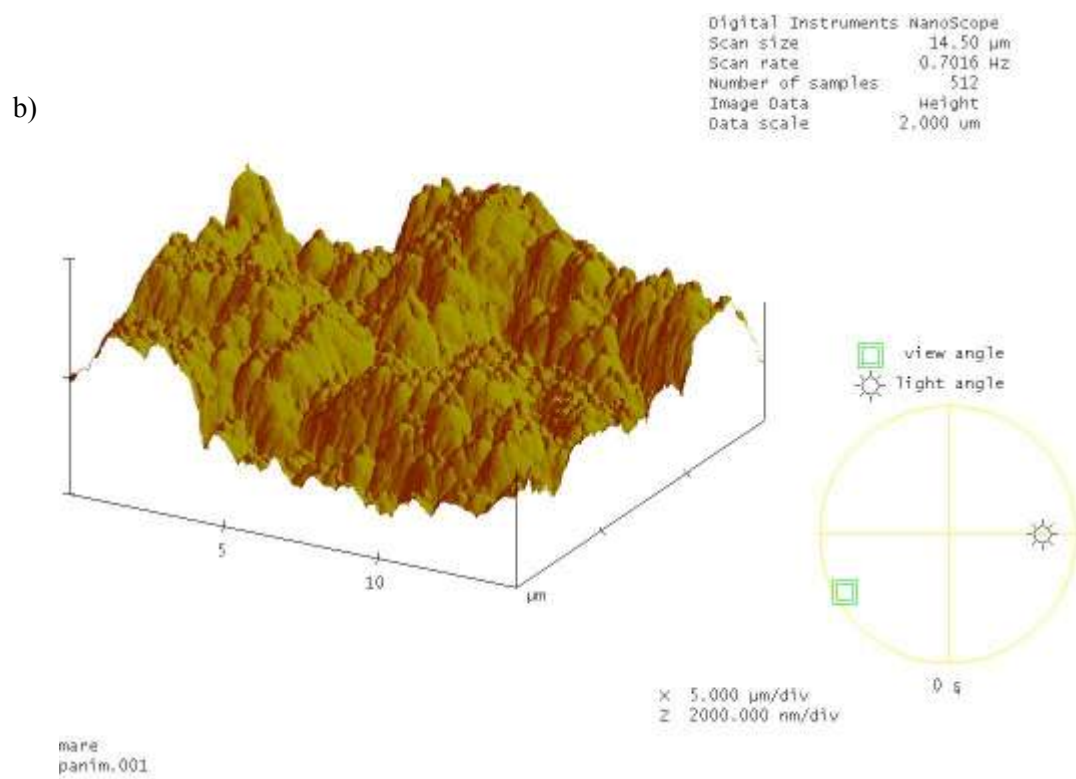
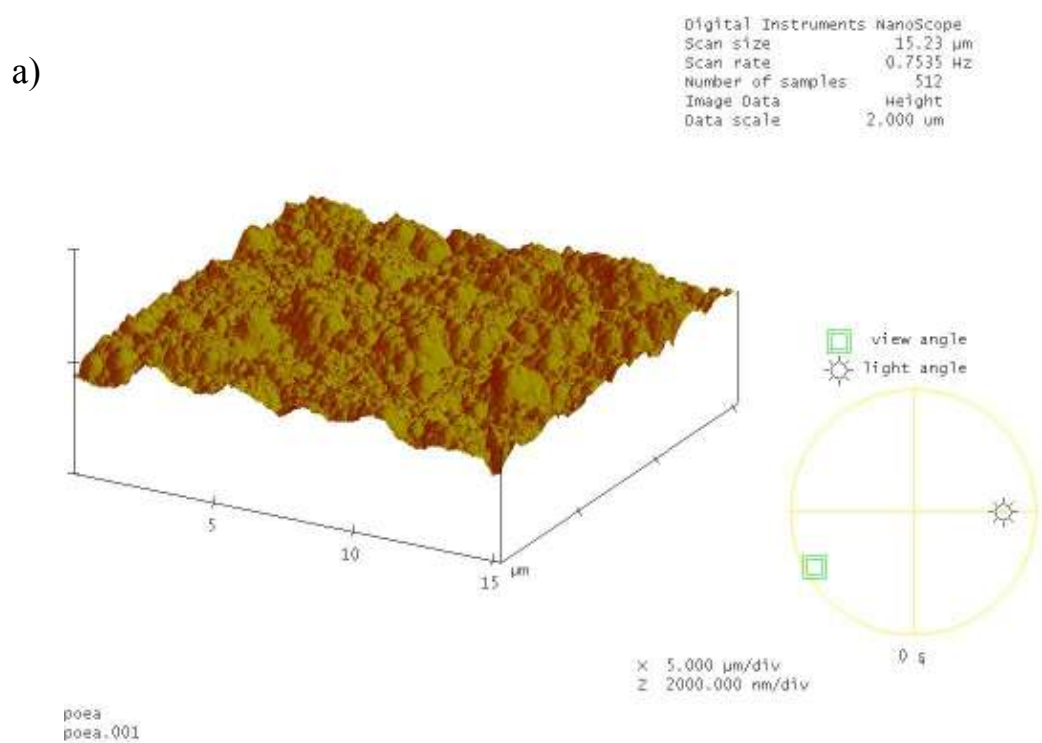
Na slici 4.22. nalazi se Bodeov dijagram za najdeblji sloj POEAPO₄ (POEA1PO₄) koji je ispitivan u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄ kod raznih potencijala.



Slika 4.22. Bodeov prikaz za elektrodu nerđajući čelika-POEA1PO₄ a) polariziranu kod različitih potencijala u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄ i b) usporedba dva mjerenja provedena na 250 mV.

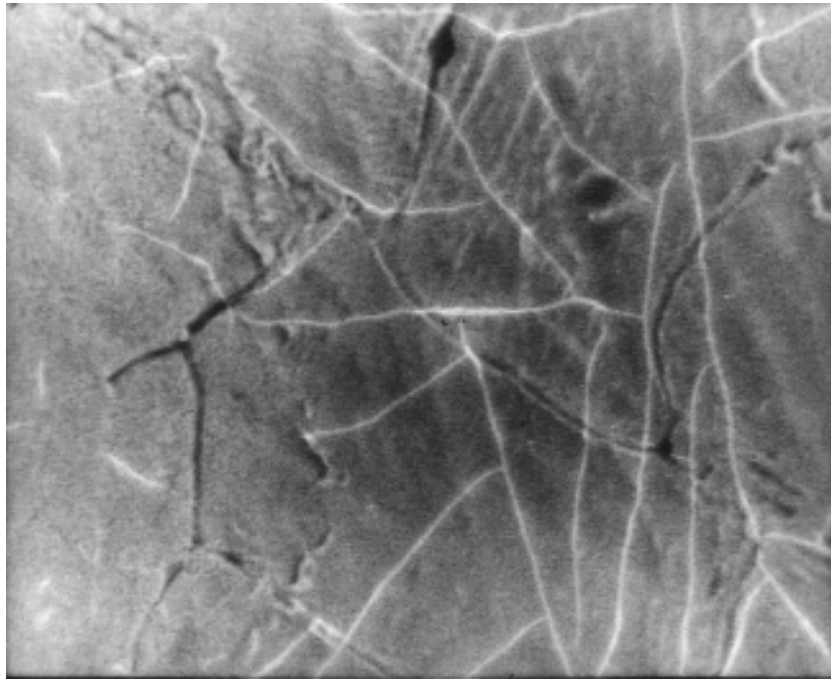
Tablica 4.7. Vrijednosti elemenata ekvivalentnog kruga (slika 4.21), dobivene matematičkim usklađivanjem, za elektrodu nerđajući čelik-POEA1PO₄ polariziranu kod raznih potencijala u 3 mol dm⁻³ H₃PO₄.

E (mV)	R _{el} (Ω cm ²)	R ₃ ×10 ⁻² (Ω cm ²)	Q ₃ ×10 ⁴ (Ω ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²)	n ₃	Q ₄ ×10 ⁴ (Ω ⁻¹ s ⁿ cm ⁻²)	n ₄	R ₄ ×10 ⁻⁴ (Ω cm ²)	
250	2,46±0,59	0,63	1,20	0,89	1,53	0,94	2,03	
225		0,74	1,24	0,88	1,76	0,94	6,57	
200		0,93	1,25	0,88	1,79	0,95	1,25	
175		1,31	1,21	0,89	1,46	0,94	1,06	
150		1,95	1,21	0,89	1,27	0,94	1,67	
125		3,21	1,24	0,89	1,06	0,93	1,16	
100		9,57	1,24	0,89	0,78	0,94	2,00	
75		18,94	1,28	0,89	0,54	0,86	4,29	
...	
250		1,11	1,03	0,90	1,32	0,93	2,01	

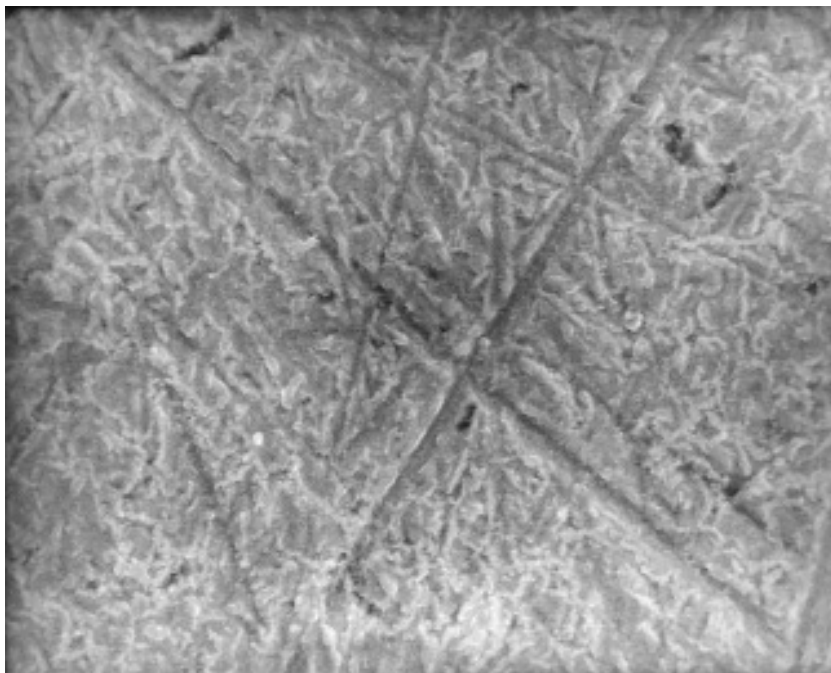
4.1.4. MORFOLOGIJA POLI(*orto*-ETOKSIANILINA)

Slika 4.23. AFM snimka za a) POEA i b) polianilin na nerđajućem čeliku

a)

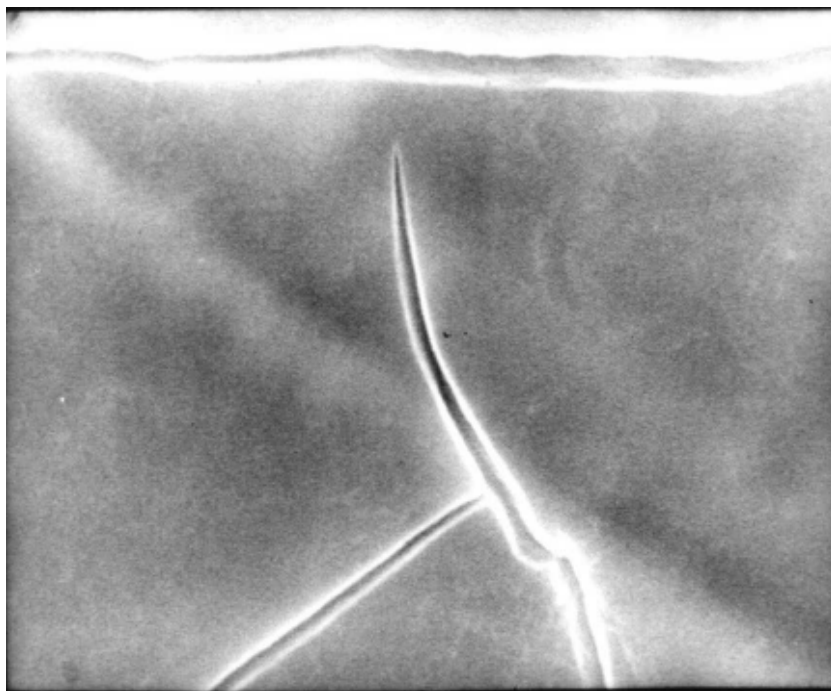


b)

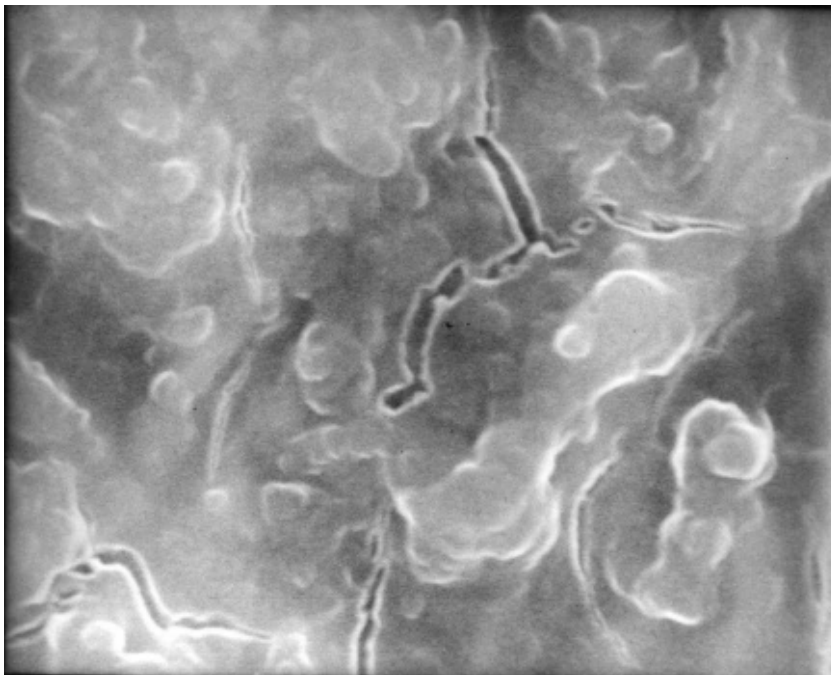


Slika 4.24. SEM snimka za POEA a) na Pt i b) na nerđajućem čeliku uz povećanje 1.000 X

a)



b)



Slika 4.25. SEM snimka za POEA a) na Pt i b) na nerđajućem čeliku uz povećanje 10.000 X

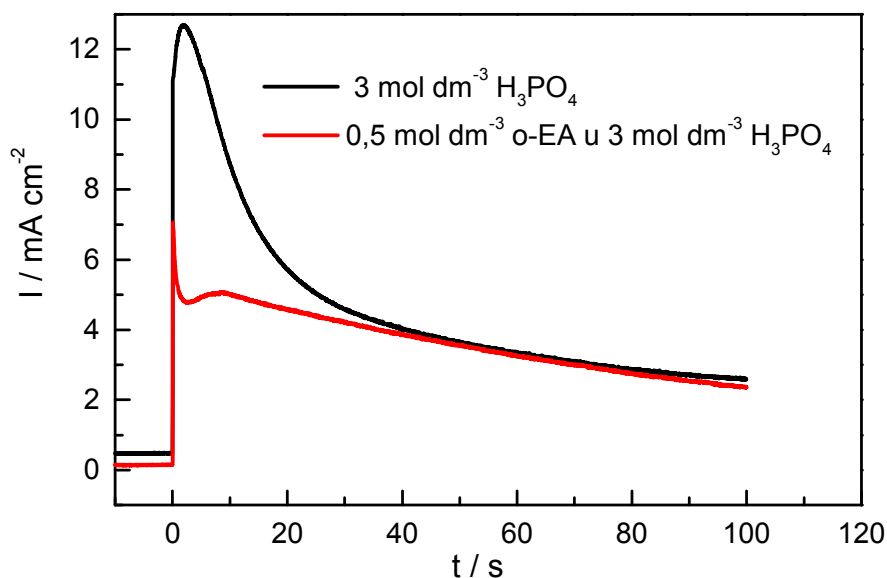
Skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) i skenirajućim mikroskopom atomske rezolucije ("Atomic Force Microscop"-AFM) snimljeni su POEA slojevi sintetizirani u fosforno kiselom mediju.

Na slici 4.23. prikazane su AFM snimke za POEA i polianilin sintetizirani u otopini fosforne kiseline. Sa slike se uočava da je sloj POEA znatno kompaktniji u odnosu na sloj polianilina.

Na slici 4.24. a-b prikazane su SEM snimke POEAPO₄ na a) platini i b) čeliku uz povećanje 1.000 puta. Sa slike se može uočiti da je POEAPO₄ sintetiziran na platini kompaktniji od sloja sintetiziranog na čeliku.

Na slici 4.25. a-b su prikazane SEM snimke za iste slojeve uz povećanje 10.000 puta. Sa slike se može uočiti da je POEAPO₄ na platini potpuno kompaktno dok POEAPO₄ na čeliku ima razvijeniju strukturu koja je slična oblucima.

4.1.5. UTJECAJ MONOMERA NA NERĐAJUĆI ČELIK

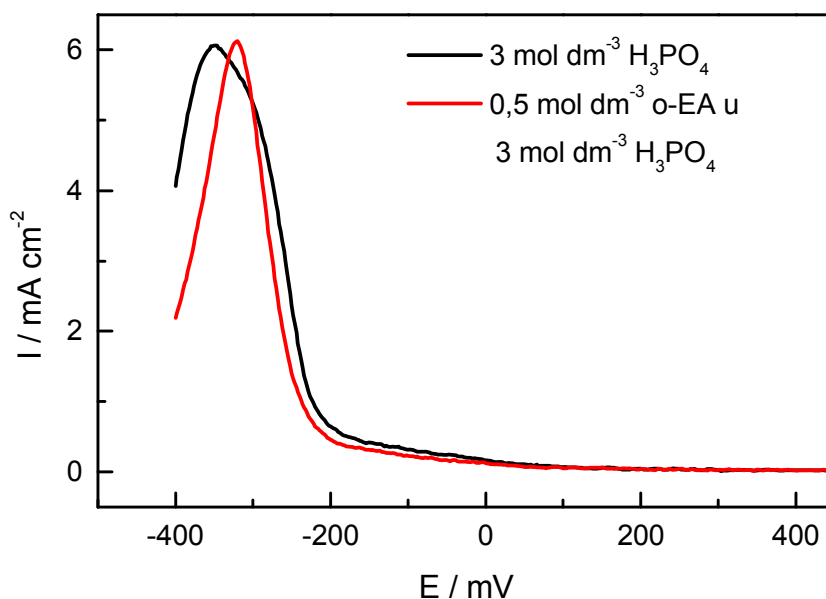


Slika 4.26. Strujni tranzijent za nukleaciju oksidnog filma na elektrodi nerđajućeg čelika snimljen kod potencijala -350 mV (skok s -460 mV na -350 mV) u dvije različite otopine.

Na slici 4.26. prikazan je strujni tranzijent za nerđajući čelik u $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$ i nerđajući čelik u $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$ uz dodatak $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ *orto*-

etoksianilina. Dobivene su puno manje struje u slučaju kad je u otopinu fosforne kiseline dodan orto-etoksianilin.

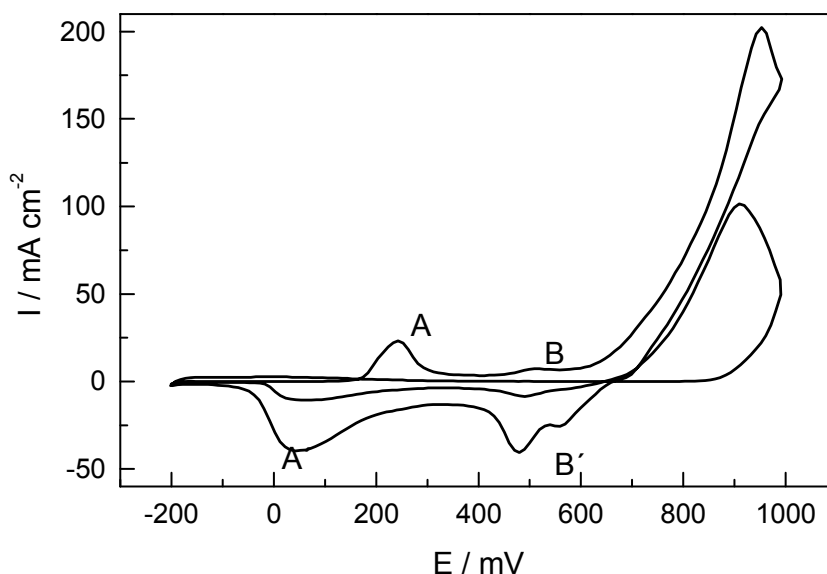
Na slici 4.27 prikazan je voltamogram nerđajućeg čelika snimljen u dvije različite otopine, u $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$ i u $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$ uz dodatak $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ *orto*-etoksianilina. Zabilježeni voltamogrami se razlikuju u području aktivno-pasivnog prijelaza.



Slika 4.27. Voltamogram za nerđajući čelik snimljen u dvije različite otopine, $v=2 \text{ mV s}^{-1}$.

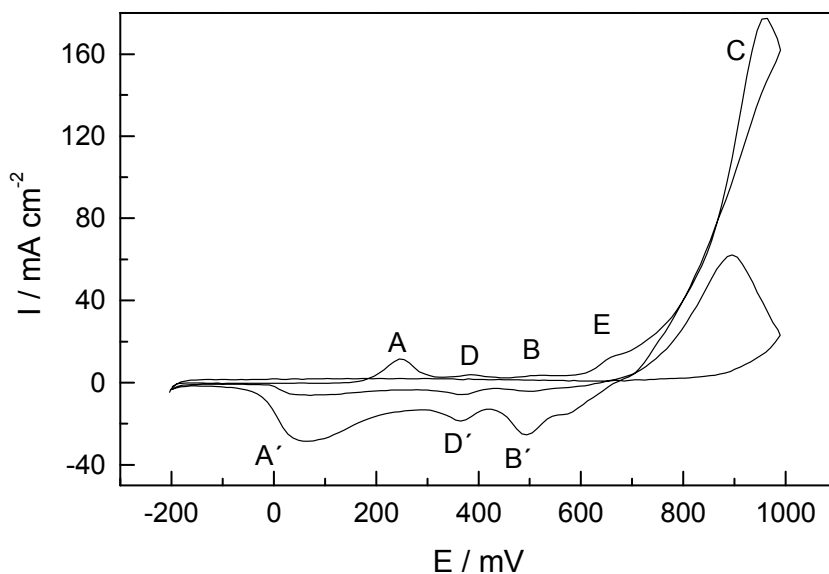
4.2. SINTEZA I ISPITIVANJE POLIANILINA MODIFICIRANOG DODATKOM o-PDA

4.2.1. SINTEZA



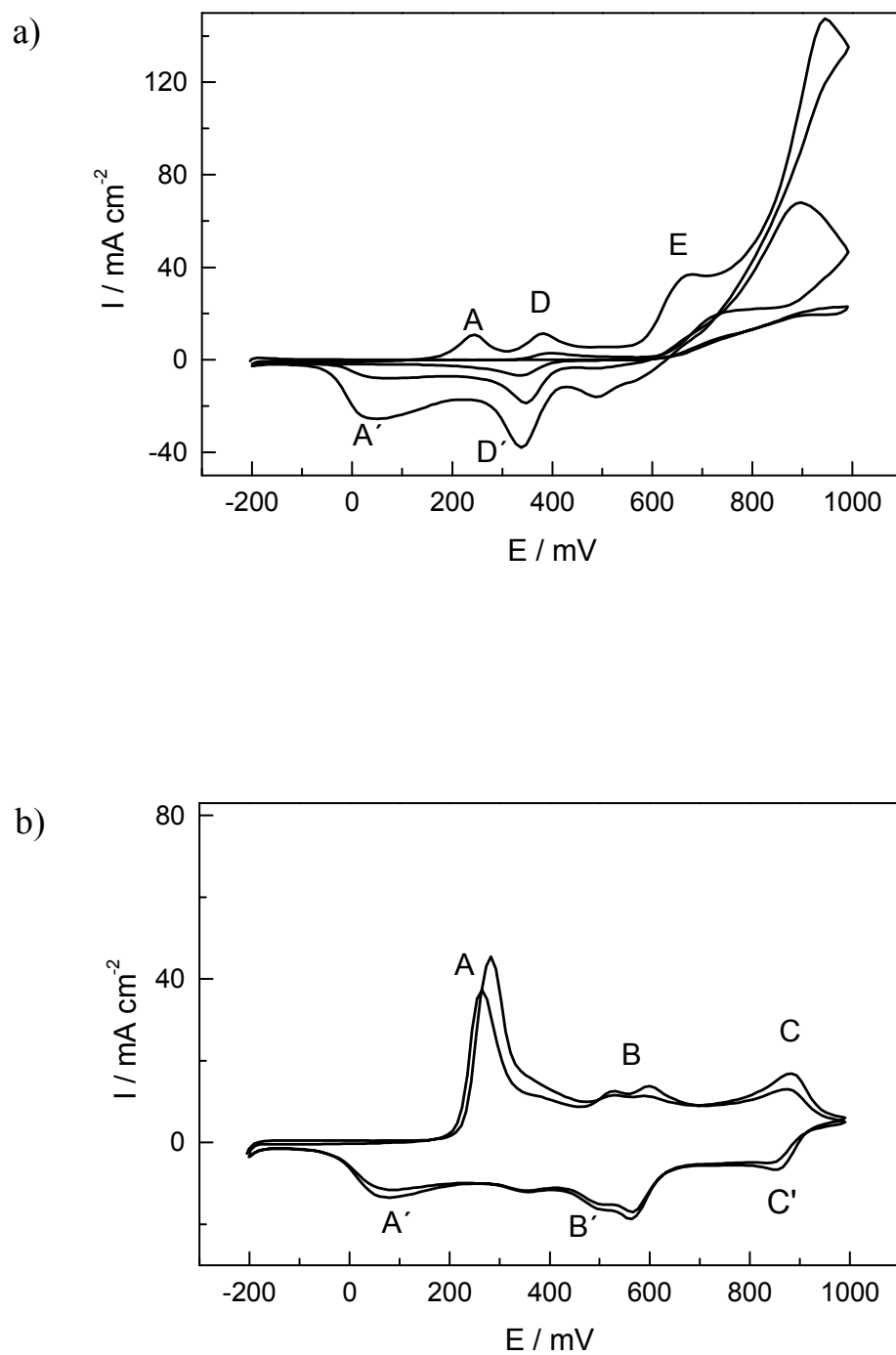
Slika 4.28. Ciklički voltamogram sinteze PANI2 na platini. $c_{AN}=0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{el}=3 \text{ mol dm}^{-3}$, H_2SO_4 , $v=50 \text{ mV s}^{-1}$, 2 ciklusa sinteze.

Provedena je sinteza polianilina na Pt u otopini sumporne kiseline što je prikazano na slici 4.28. Kod potencijala 250 mV formira se strujni vrh oksidacije leukoemeraldina u emeraldin, vrh A. Strujni vrh oksidacije emeraldina u pernigranilin, vrh C, preklapa se sa strujama oksidacije anilin monomera što povećava visinu strujnog vrha. Tijekom sinteze dolazi do formiranja nusprodukta sinteze, strujni vrh B. Strujni vrh B formiran je na potencijalu 500 mV, a u povratnom dijelu voltamograma je vidljivo da se taj vrh sastoji od dva dijela.



Slika 4.29. Ciklički voltamogram sinteze PANI2-o-PDA10 na platini. $c_{\text{AN}}=0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{o-PDA}}=10 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{el}}=3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$, 2 ciklusa sinteze.

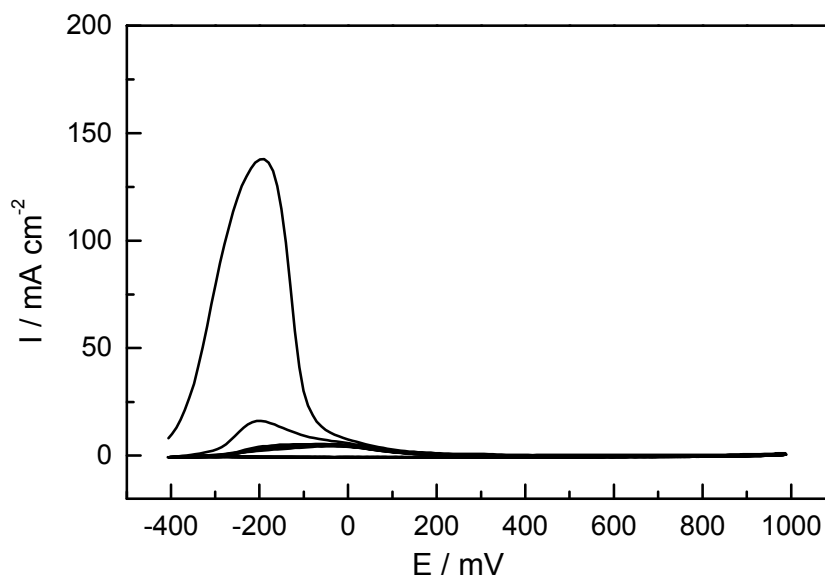
Sinteza modificiranog polianilina (PANI2-o-PDA10) na platini prikazana je na slici 4.29.. Kod potencijala 250 mV formira se strujni vrh oksidacije leukoemeraldina u emeraldin, vrh A. Strujni vrh oksidacije emeraldina u pernigranilin, vrh C, preklapa se sa strujama oksidacije anilina. Između strujnih vrhova A i C formirana je strujni vrh B na potencijalu 500 mV. Uočava se da su u odnosu na uobičajene strujne vrhove koji se formiraju pri sintezi čistog polianilina formirana i dva dodatna strujna vrha, D i E.



Slika 4.30. Ciklički voltamogram a) sinteze PANI2-o-PDA90 na platini. $c_{AN}=0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{o-PDA}=90 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{el}=3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$, 3 ciklusa sinteze i b) ciklički voltamogram dobivenog sloja u osnovnom elektrolitu, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$.

Sinteza modificiranog polianilina (PANI-o-PDA90) na platini prikazana je na slici 4.30.a. Formirani su strujni vrhovi na sličnim potencijalima kao i u slučaju sinteze sloja PANI2-o-PDA10, ali se razlikuju u vrijednosti struja vrha, I_p . Za dobiveni sloj PANI-o-PDA90 provedena je ciklička voltometrija u osnovnom elektrolitu (slika 4.30.b) gdje se osim strujnih vrhova A i B uočava i vrh C. Prilikom provođenja cikličke voltometrije sloja u osnovnom elektrolitu, vrhovi D i E nestaju.

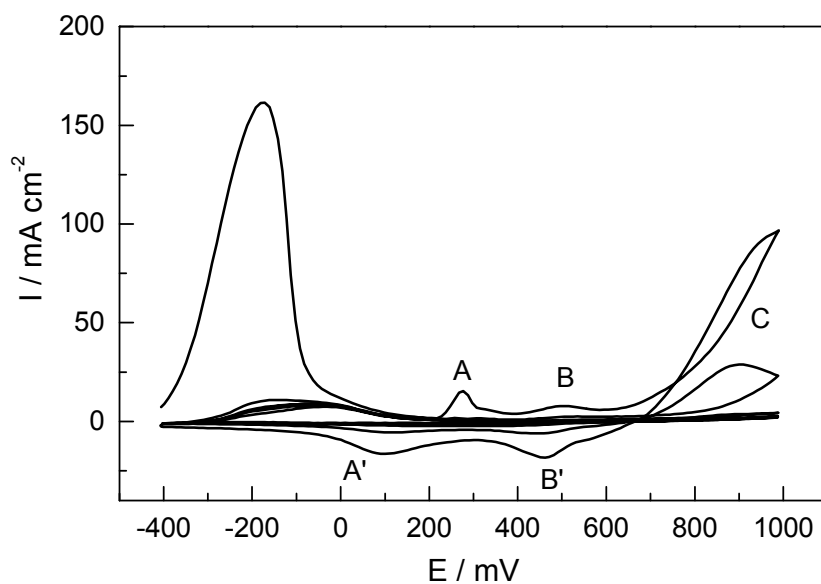
Prije provođenja sinteze PANI slojeva na nerđajućem čeliku, ispitan je goli nerđajući čelik u $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ (slika 4.31.). Promatrajući ciklički voltamogram uočava se da je kod potencijala od oko -200 mV formiran strujni vrh oksidacije nerđajućeg čelika, a zatim do potencijala od 1000 mV slijedi područje pasivacije. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma nisu dobiveni strujni vrhovi. U drugom ciklusu je dobiven znatno manji strujni vrh, koji se u trećem ciklusu smanjio i kod daljnjih ciklusa ostao približno isti.



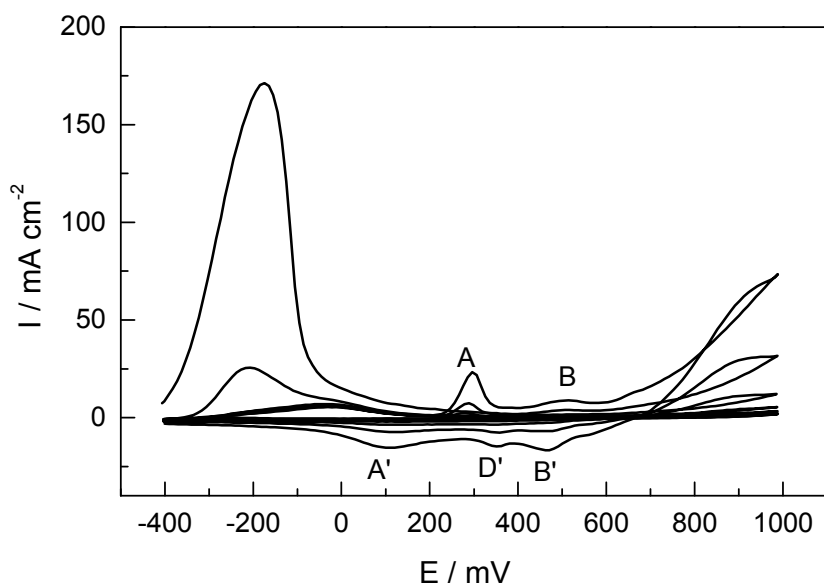
Slika 4.31. Ciklički voltamogram za nerđajući čelik u $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$, 10 ciklusa.

Na slici 4.32. prikazana je sinteza PANI2 sloja. U prvom ciklusu sinteze formira se strujni vrh oksidacije nerđajućeg čelika na potencijalu -170 mV , a u daljnjim ciklusima se mogu uočiti puno manji strujni vrhovi oksidacije čelika što je slično kao kod cikličkog voltamograma za goli nerđajući čelik. Strujni vrh A koji odgovara

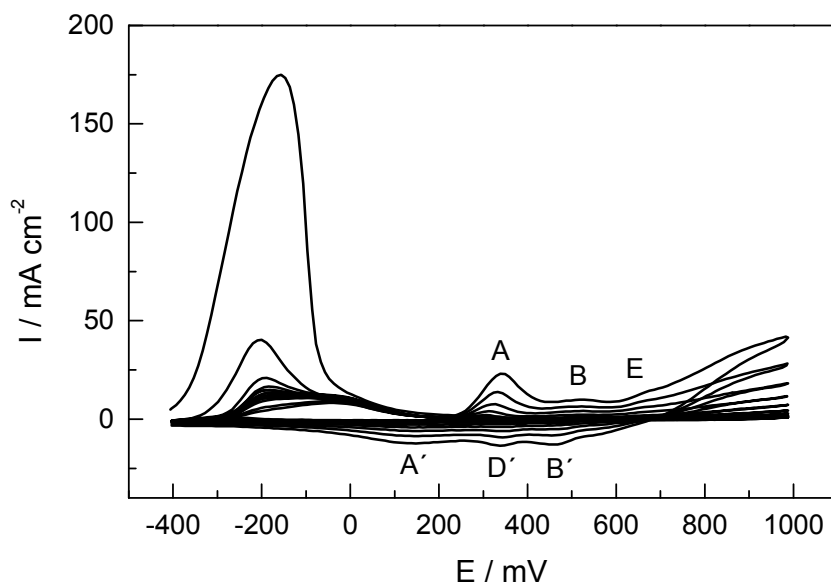
prijelazu LE/EM formira se kod potencijala od 260 mV. Strujni vrh C (prijelaz EM/PB) se preklapa sa strujama oksidacije anilina. Kod potencijala od 500 mV formira se strujni vrh B, koji je vidljiv u povratu pri 470 mV.



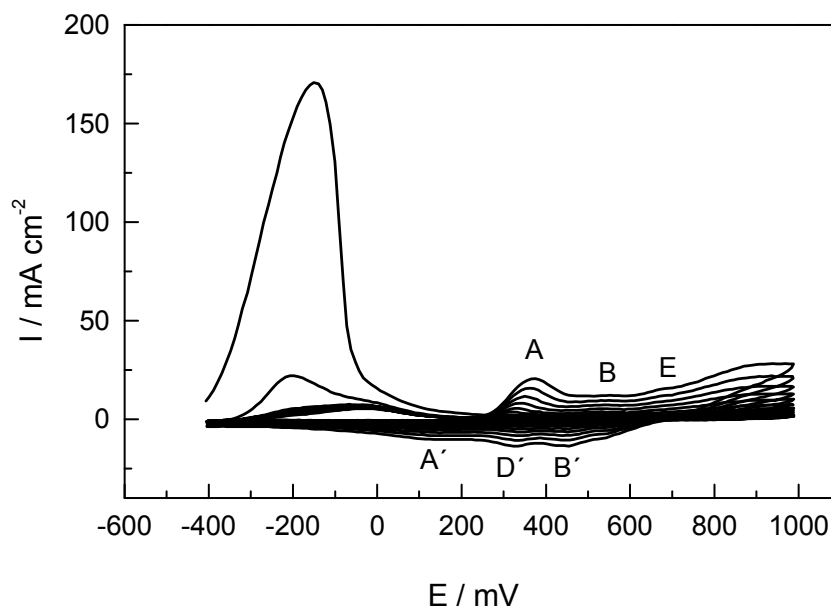
Slika 4.32. Ciklički voltamogram sinteze PANI2 na nerđajućem čeliku. $c_{AN}=0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{el}=3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$, 6 ciklusa sinteze.



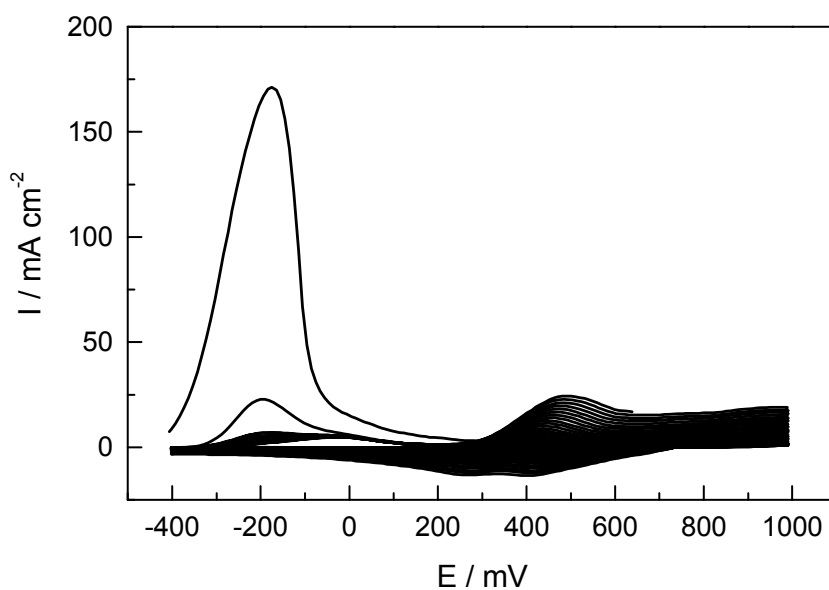
Slika 4.33. Ciklički voltamogram sinteze PANI2-o-PDA5 na nerđajućem čeliku. $c_{AN}=0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{o-PDA}=5 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{el}=3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v=50 \text{ mV s}^{-1}$, 10 ciklusa sinteze.



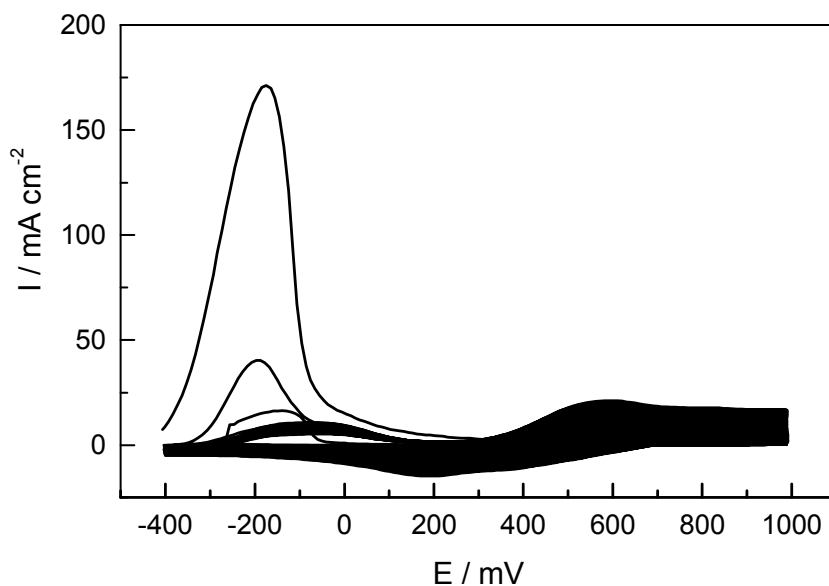
Slika 4.34. Ciklički voltamogram sinteze PANI2-o-PDA10 na nerđajućem čeliku. $c_{\text{an}}=0,5$ mol dm⁻³, $c_{\text{o-PDA}}=10 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³, $c_{\text{el}}=3$ mol dm⁻³ H₂SO₄, $v=50$ mV s⁻¹, 15 ciklusa sinteze.



Slika 4.35. Ciklički voltamogram sinteze PANI2-o-PDA25 na nerđajućem čeliku. $c_{\text{an}}=0,5$ mol dm⁻³, $c_{\text{o-PDA}}=25 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³, $c_{\text{el}}=3$ mol dm⁻³ H₂SO₄, $v=50$ mV s⁻¹, 17 ciklusa sinteze.



Slika 4.36. Ciklički voltamogram sinteze PANI2-o-PDA50 na nerđajućem čeliku. $c_{\text{an}}=0,5$ mol dm⁻³, $c_{\text{o-PDA}}=50 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³, $c_{\text{el}}=3$ mol dm⁻³ H₂SO₄, $v=50$ mV s⁻¹, 35 ciklusa sinteze.



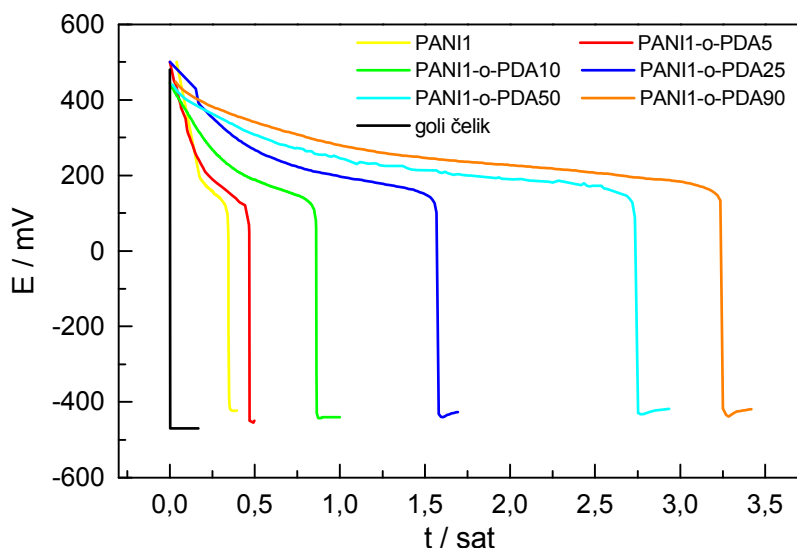
Slika 4.37. Ciklički voltamogram sinteze PANI2-o-PDA90 na nerđajućem čeliku. $c_{\text{an}}=0,5$ mol dm⁻³, $c_{\text{o-PDA}}=90 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³, $c_{\text{el}}=3$ mol dm⁻³ H₂SO₄, $v=50$ mV s⁻¹, 50 ciklusa sinteze.

Na slikama (4.33.-4.35.) prikazani su ciklički voltamogrami sinteze modificiranih PANI2 slojeva za razne koncentracije dodatka *orto*-fenilendiamina (PANI2-o-PDA5,

PANI2-o-PDA10 i PANI2-o-PDA25), koji su donekle slični cikličkom voltamogramu kod sinteze PANI2. Razlika je u tome što se potencijali strujnih vrhova A pomiču prema pozitivnijim vrijednostima (od 280 mV do 350 mV) i u tome što su prisutni dodatni strujni vrhovi (slično kao kod sinteze PANI-o-PDA na platini). Kod većih dodataka o-PDA (50 i $90 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$) (slika 4.36. i slika 4.37.) potencijal strujnog vrha A se pomakao prema još pozitivnijim potencijalima (od 450 mV do 550 mV). To je jedini strujni vrh koji se uočava u polaznom dijelu cikličkog voltamograma kod većih dodataka. U povratnom dijelu cikličkog voltamograma se slabo uočavaju dva strujna vrha. Struja oksidacije anilina se povećanjem koncentracije o-PDA smanjuje, a to znači da se usporava i sinteza polimera pa je potrebno provesti veći broj ciklusa sinteze da bi se dobio sloj iste debljine.

4.1.2. PRAĆENJE PROMJENE POTENCIJALA OTVORENOG KRUGA U VREMENU

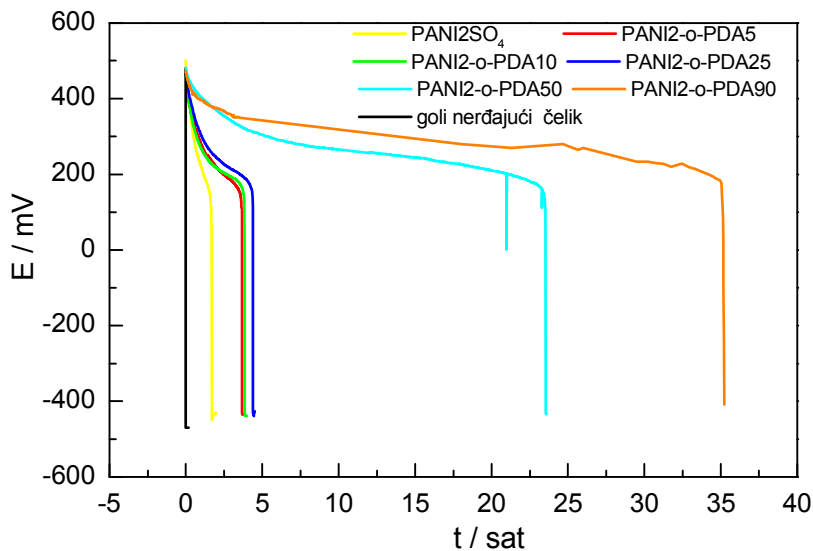
Nakon svake sinteze PANI, odnosno PANI-o-PDA, sloja na elektrodi od nerđajućeg čelika, elektroda je prenesena u čisti osnovni elektrolit te polarizirana na potencijalu $E = +500$ mV radi prevođenja PANI iz leukoemeraldinskog (LE) u emeraldinski oblik (EM). Polarizacija je trajala jednu minutu, a nakon toga je praćen potencijal otvorenog kruga (E_{ok}) u vremenu. Kod golog nerđajućeg čelika najprije je provedeno deset ciklusa polarizacije u granicama potencijala kao i kod prevođenja sinteze polimera, zatim je elektroda polarizirana jednu minutu na $E = +500$ mV, te je nakon toga praćen potencijal otvorenog kruga (E_{ok}).



Slika 4.38. Ovisnost E_{ok} o vremenu za goli nerđajući čelik i nerđajući čelik prekriven PANI1 slojevima u $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Slika 4.38. prikazuje dijagram ovisnosti E_{ok} o vremenu za goli nerđajući čelik i nerđajući čelik zaštićen PANI1 odnosno PANI1-o-PDA slojevima u $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Kod golog nerđajućeg čelika E_{ok} nakon pasivacije pada u područje potencijala korozije u periodu od jedne minute. Kod elektroda prekrivenih PANI1 odnosno PANI1-o-PDA slojevima E_{ok} se zadržava određeno vrijeme (od 0,3 do 3,3 sata) u području potencijala pasivacije, a onda naglo pada u područje potencijala korozije. Vidljivo je da PANI1-o-PDA5 održava E_{ok} u području potencijala pasivacije dulje u

odnosu na PANI1. Također je vidljivo da se s povećanjem koncentracije o-PDA povećava vrijeme zadržavanja E_{ok} elektrode u području potencijala pasivacije.



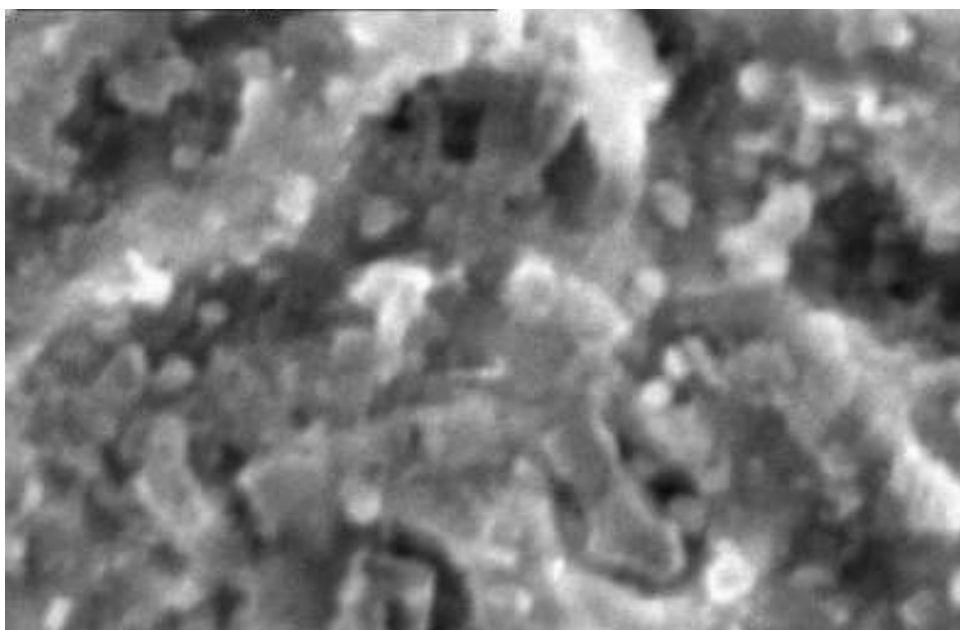
Slika 4.39. Ovisnost E_{ok} o vremenu za goli nerđajući čelik i nerđajući čelik prekriven PANI2 slojevima u $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Slično kao i kod PANI1, E_{ok} nerđajućeg čelika zaštićenog s PANI2 odnosno PANI2-o-PDA slojevima se zadržao neko vrijeme u području potencijala pasivacije (od 1,5 do 35 sata), a zatim je naglo kliznuo u područje potencijala korozije (slika 4.39.). Na slici 4.39. vidljivo je da PANI2-o-PDA5 održava nerđajući čelik u području potencijala pasivacije dulje vrijeme u odnosu na PANI2. Povećanjem koncentracije o-PDA pri sintezi sloja, vrijeme zadržavanja E_{ok} u području potencijala pasivacije se produkuje. Također se može uočiti da je vrijeme zadržavanja E_{ok} u području potencijala pasivacije kod PANI1 slojeva kraće nego kod PANI2 slojeva.

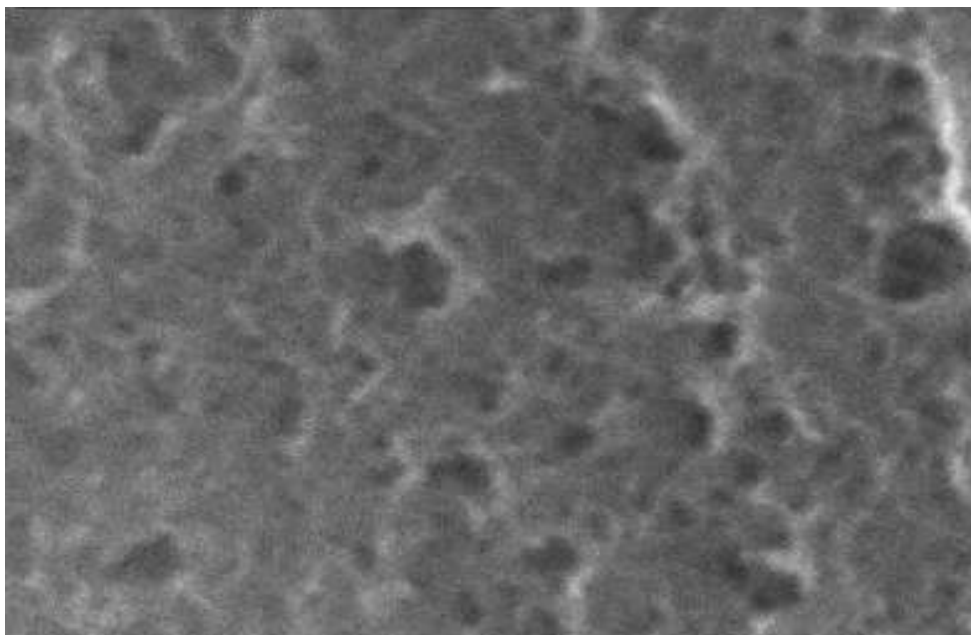
4.1.3. MORFOLOGIJA POLIANILINA MODIFICIRANOG DODATKOM o-PDA

Skenirajućim elektronskim mikroskopom (SEM) ispitani su PANI1 slojevi sintetizirani na nerđajućem čeliku.

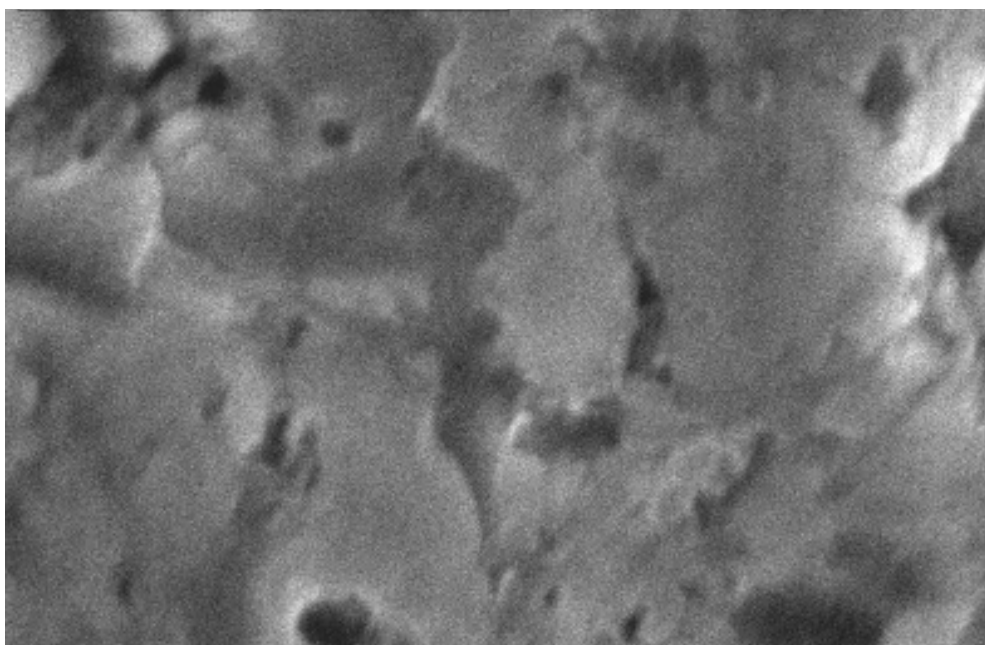
Na slikama (4.40.-4.42.) prikazane su SEM snimke PANI1 odnosno PANI1-o-PDA slojeva na nerđajućem čeliku uz povećanje od 10.000 X. Za sva tri uzorka uočava se spužvasta struktura. Iz slika 4.40. i 4.41. se može uočiti da PANI1 ima razvedeniju strukturu od PANI1-o-PDA5. Povećanjem koncentracije o-PDA (slika 4.41. i 4.42.) dolazi do stvaranja zbijenije strukture.



Slika 4.40. SEM snimka za PANI1 na nerđajućem čeliku uz povećanje 10.000 X.



Slika 4.41. SEM snimka za PANI1-o-PDA5 na nerđajućem čeliku uz povećanje 10.000 X.



Slika 4.42. SEM snimka za PANI1-o-PDA25 na nerđajućem čeliku uz povećanje 10.000 X.

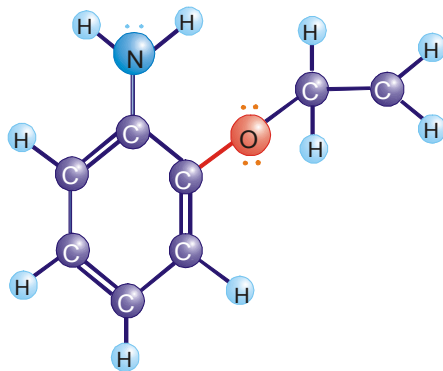
5.RASPRAVA

5.1. SINTEZA I ISPITIVANJE POLI(*orto*-ETOKSIANILINA)

5.1.1. SINTEZA

Sinteza na Pt

Sinteza POEA sloja je provedena je na Pt i na nerđajućem čeliku iz sumporno i fosforno kisele otopine. U prethodnom radu [104] je započeto ispitivanje POEA u fosforno kiselom mediju te je dana usporedba PANI i POEA slojeva. Uočeno je da je različiti potencijal oksidacije anilina (740 mV) i *orto*-etoksianilina (640 mV). S obzirom na strukturu molekule *orto*-etoksianilina bilo je za očekivati niži potencijal oksidacije te molekule u odnosu na molekulu anilina. Kod *orto*-etoksianilina u *orto*-položaju se nalazi etoksi skupina, koja uz pomoć rezonancijskog efekta povećava elektronsku gustoću anilina [105] i na taj način olakšava oksidaciju molekule (slika 5.1.).



Slika 5.1. Prikaz molekule *orto*-etoksianilina.

Iz cikličkih voltamograma se vidi da se kod POEA javljaju tri oksidacijska vrha kao i kod polianilina (slika 4.1., slika 4.2., slika 4.6. i slika 4.7.), te se mogu pretpostaviti iste redoks reakcije [17, 34]. Strujni vrh A/A' se čini znatno reverzibilniji nego što je to slučaj kod polianilina [106]. Kod polianilina strujni vrh A' je razvučen što znači da je prijelaz iz EM oblika u LE oblik otežan, dok je kod POEA strujni vrh A' strmiji te je taj prijelaz znatno lakši. Prisutnost *etoksi*- skupine u *orto*- položaju dovodi do povećanja elektronske gustoće na molekuli polimera i do pojave torzijskog

kuta. S obzirom da je povećana elektronska gustoća polimernog lanca, bilo bi za očekivati da je oksidacija LE oblika u EM oblik olakšana, tj. da je strujni vrh A kod POEA pomaknut prema negativnijim potencijalima u odnosu na polianilin. Isto tako bilo bi za očekivati da je proces redukcije otežan. Međutim, dobiveno ponašanje strujnog vrha A' ne može se povezati s povećanom elektronskom gustoćom, već se može povezati sa steričkim efektima. Naime, zbog prisustva *etoksi*-skupine, kod POEA se javlja torzijski kut što ima utjecaj na potencijal oksidacije sloja. Iz rezultata je vidljivo da su utjecaji elektronskih efekata i steričkih efekata na strujni vrh A međusobno kompenzirani, pa nije došlo do značajnijeg pomaka strujnog vrha A. Međutim, transformacija EM/LE je olakšana, jer sterički efekti prevladavaju u odnosu na elektronske efekte, tako da je kod POEA dobiven oštiji strujni vrh A'. Snimljen je ciklički voltamogram POEA u osnovnom elektrolitu uz 2 mV s^{-1} koji pokazuje da je strujni vrh C znatno niži od vrha A. Voltamogram također pokazuje da je strujni vrh C kod POEA pomaknut prema negativnijim potencijalima u odnosu na strujni vrh C kod polianilina (slika 4.2 i 4.7.). Odatle se može zaključiti da na strujni vrh utječe povećana elektronska gustoća u polimernom lancu. U slučaju da se POEA potpuno oksidira do pernigranilina strujni vrhovi A i C bi morali dati istu površinu, stoga manji vrh C u stvari pokazuje da POEA nije u potpunosti preveden u pernigranilinski oblik. To se osobito dobro vidi kod većeg broja ciklusa sinteze, tj. kod sinteze debljih slojeva POEA na Pt (slika 4.3. i slika 4.8.), gdje vrh C nije registriran u oba slučaja. Razlog tome je činjenica da je pernigranilinski oblik znatno krući zbog većeg broja dvostrukih veza, pa ovo stanje nije stabilno kod POEA zbog steričkih smetnji *etoksi*-skupine. *Mattoso i sur.* [18] su također dobili smanjenje strujnog vrha C, a to su objasnili umrežavanjem polimera. U slučaju da dolazi do umrežavanja može se također reći da je polimer puno teže prevesti u kruti pernigranilinski oblik zbog *etoksi*-skupine u *orto*- položaju.

Na slici 4.3. i slici 4.8. uočava se da se strujni vrhovi A i B kod sinteze POEASO₄ približavaju i djelomično spajaju, a kod sinteze POEAPO₄ spajaju u jedan strujni vrh.

Uspoređujući sintezu poli(*orto*-etoksianilina) (POEA) na Pt-elektrodi u otopini sumporne kiseline, i u otopini fosforne kiseline vidi se da je sinteza POEA u sumpornoj kiselini brža, odnosno, za isti naboj ispod strujnog vrha A (Q_A) bilo je potrebno kraće vrijeme, tj. manji broj ciklusa sinteze, što se vidi na slici 5.2.. Sličan rezultat je dobiven kod sinteze polianilina pri istim uvjetima sinteze [73].

Različita brzina rasta sloja za različite kiseline može se pripisati dijelom razlici pH vrijednosti otopina $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ *orto*-etoksianilina u 3 mol dm^{-3} H_3PO_4 (pH=0,7) i $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ *orto*-etoksianilina u $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 (pH=0,2). Iz literature je poznato da u otopini sumporne i fosforne kiseline povećanjem pH otopine pada brzina sinteze [107], stoga možemo pretpostaviti da je u fosforno kiselom mediju na smanjenje brzine sinteze u odnosu na sumporno kiseli medij utjecala dijelom i povećana pH vrijednost.

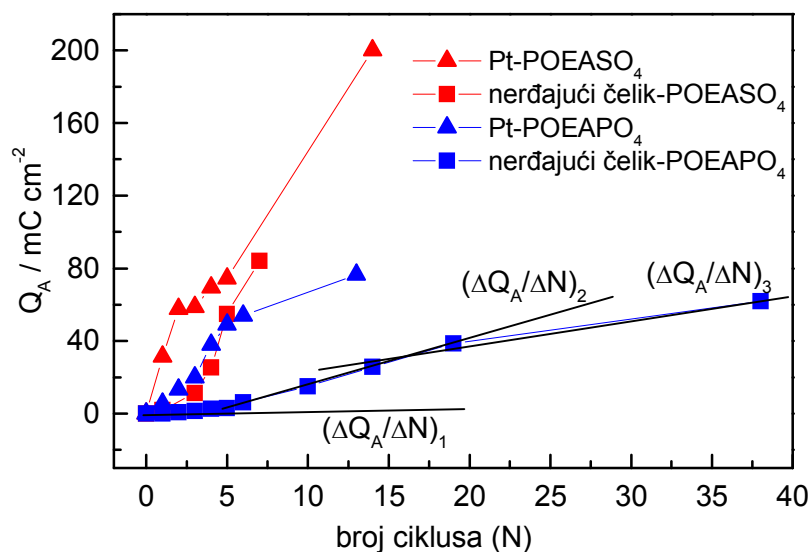
Iz literature je, također, poznato da brzina sinteze pada s porastom koncentracije kiseline osnovnog elektrolita [108], a na brzinu rasta polimernog sloja može utjecati i vrsta aniona [107]. Kod polianilina supstituiranih metoksi ili etoksi skupinom, sinteza je najčešće provedena iz perklorno i solno kiselog medija, a nešto rjeđe iz sumporno kiselog medija. Kod polianilinana su provedena ispitivanja u prisustvu raznih protuiona. Tako su *Wang i sur.* [109] ispitivali utjecaj različitih aniona na brzinu sinteze polianilinskog sloja. Utvrđeno je da polianilinski sloj u fosforno kiselom mediju u početku raste brže nego u sumporno kiselom mediju, a daljnji rast je brži u sumporno kiselom mediju. *Mandić* [110] je provodio sintezu PANI sloja u sumporno kiselom mediju, a pod istim uvjetima je provedena sinteza i u fosforno kiselom mediju [111]. Usporedbom tih sinteza vidi se da je sinteza u fosforno kiselom mediju sporija.

Može se dakle zaključiti da je sinteza sporija u fosforno kiselom mediju zbog više pH vrijednosti, zbog više koncentracije kiseline, ali i zbog prisutnosti protuiona fosforne kiseline.

Sinteza na nerđajućem čeliku

U prethodnom radu [73] pokazalo se da u zaštiti čelika vodljivim polimerom nije bitna samo količina vodljivog polimera, što bi se dalo naslutiti iz mehanizma zaštite (jednadžba 5.10.), već je bitna i pokrivenost površine vodljivim polimerom. Znači, vodljivi polimer štiti i na taj način što predstavlja barijeru kontaktu metala i elektrolita. Usporedna ispitivanja morfologije polianilina i POEA [104, 112] pokazala su da je sloj POEA kompaktniji u odnosu na sloj polianilina i s obzirom na to odlučeno je ispitati zaštitna svojstva POEA u zaštiti čelika od korozije. Stoga je bilo

neophodno utvrditi uvjete sinteze POEA na čeliku. Metodom cikličke voltametrije na površini nerđajućeg čelika sintetiziran je kvalitetan POEA sloj (slika 4.5. i slika 4.10.).



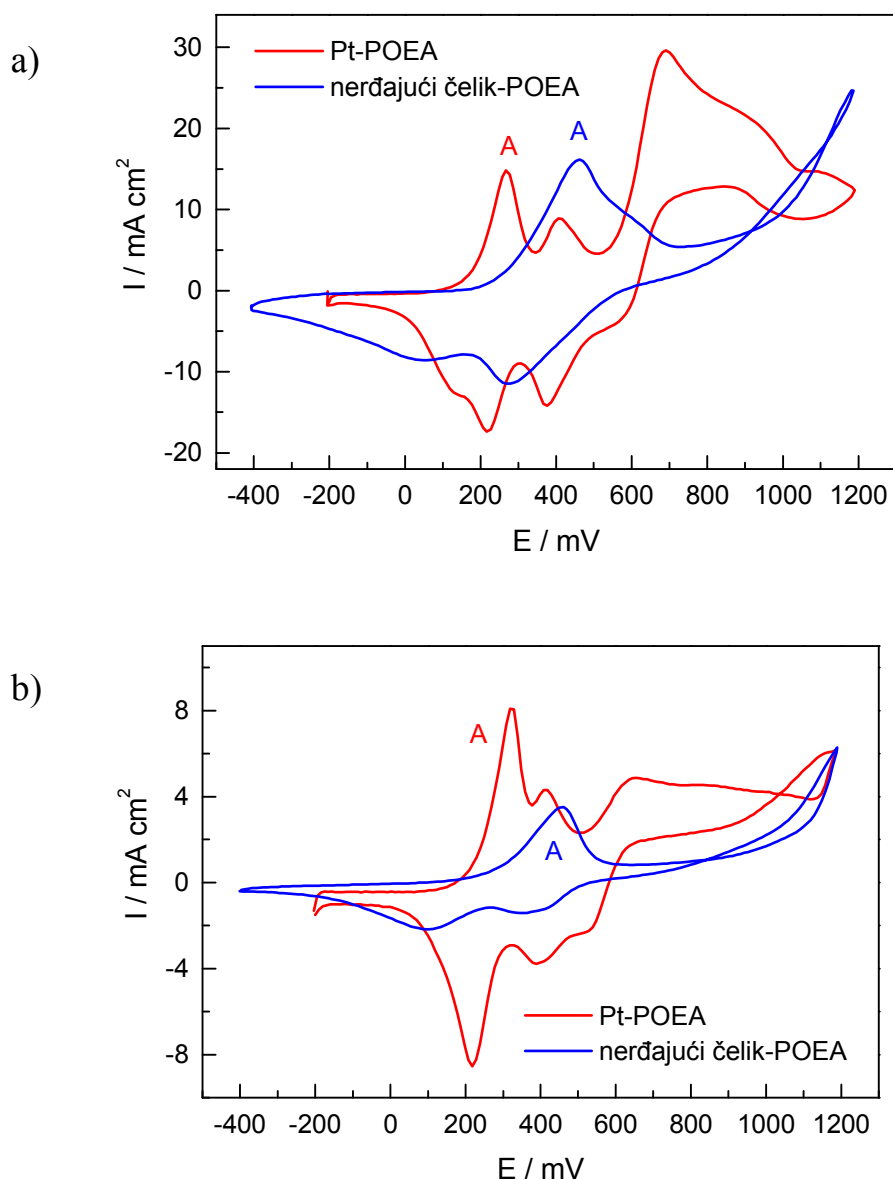
Slika 5.2. Ovisnost količine naboja ispod strujnog vrha A (Q_A) o broju ciklusa sinteze (N) za Pt-POEA i nerđajući čelik-POEA elektrode.

Tablica 5.1. Brzina rasta POEA sloja na Pt i na nerđajućem čeliku.

	<i>Stupanj I</i> $(\Delta Q_A/\Delta N)_1$ mC / broj ciklusa	<i>Stupanj II</i> $(\Delta Q_A/\Delta N)_2$ mC / broj ciklusa	<i>Stupanj III</i> $(\Delta Q_A/\Delta N)_3$ mC / broj ciklusa
Pt-POEASO ₄	31,5	31,5	14,8
nerđajući čelik-POEASO ₄	2,0	19,6	14,7
$[(\Delta Q_A/\Delta N)]_{Pt} / [(\Delta Q_A/\Delta N)]_{\text{čelik}}$	15,8	1,6	1,0
Pt-POEAPO ₄	5,5	12,4	3,2
nerđajući čelik-POEAPO ₄	0,75	3,2	1,2
$[(\Delta Q_A/\Delta N)]_{Pt} / [(\Delta Q_A/\Delta N)]_{\text{čelik}}$	7,5	3,9	2,6

Iz eksperimentalnog djela je vidljivo da je brzina sinteze POEA na Pt i na nerđajućem čeliku različita. Da bismo sintetizirali istu količinu POEA na čeliku bilo je potrebno dulje vrijeme negoli kod sinteze na Pt (slika 5.2.), što znači da je sinteza polimera na čeliku usporena. Slično kao kod sinteze na Pt, sinteza POEA na

nerđajućem čeliku je brža u sumporno kiselom mediju u odnosu na fosforno kiseli medij. Također se može uočiti na slici 5.3.a i slici 5.3.b da je strujni vrh A, kod sinteze na čeliku pomaknuti prema pozitivnijim potencijalima, u odnosu na Pt, što bi značilo da je proces oksidacije POEA iz jednog stupnja u drugi (slika 2.25. i 2.26.) na čeliku otežan, u odnosu na proces kada je podloga Pt. Sličan rezultat dobili su *Kilmartin i sur.* [15] koji su proučavali poli(*orto*-metoksianilin) na nerđajućem čeliku.



Slika 5.3. Usporedba sinteze POEA na Pt i na nerđajućem čeliku iz $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopine *orto*-etoksianilina u a) $1,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i b) $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$ uz $v = 50 \text{ mVs}^{-1}$.

S obzirom da se u prvom ciklusu sinteze POEA sloja, prije nego što se postigne potencijal oksidacije *orto*-etoksianilina, formira oksidni sloj na površini

nerđajućeg čelika (slika 4.5. i slika 4.10.), oksidacija *orto*-etoksianilina se očito odvija na stvorenom oksidnom sloju. Budući da je oksidni film slabo vodljiv, što nam ukazuje IR komponenta pada napona, na čeliku je potreban viši potencijal za oksidaciju *orto*-etoksianilina [113, 114], što uzrokuje sporiji rast sloja. Iz istog razloga dolazi do pomicanja potencijala strujnih vrhova u pozitivnom smjeru.

Prikaz na slici 5.2. ukazuje na brzinu rasta POEA sloja. Iz nagiba krivulje može se izračunati promjena količine naboja (Q_A) u ovisnosti o broju ciklusa sinteze (N) tj. ($\Delta Q_A/\Delta N$) (tablica 5.1.). Vidimo da je na nerđajućem čeliku početni rast sporiji nego na Pt i to za otprilike sedam do petnaest puta (stupanj I). Kasnije brzine rasta postaju sličnije, na Pt su brzine dva do četiri puta veće u odnosu na čelik (stupanj II). Brzina rasta POEA sloju na Pt, nakon određenog broja ciklusa, počne se ponovno smanjivati (stupanj III). Usporen početni rast može se pripisati otežanom stvaranju nukleusa POEA sloja na čeličnoj elektrodi, vjerojatno zbog prisutnosti oksida. Međutim, kada je jednom formiran sloj POEA, daljnji rast sloja je znatno olakšan pa se zbog toga brzina rasta na nerđajućem čeliku približava brzini sinteze na Pt elektrodi.

Iz SEM snimaka uočavamo da sloj POEA na Pt izgleda potpuno kompaktan, nema razvijenu morfologiju, što se vidi uz dva različita povećanja na slikama 4.24.a. i 4.25.a. Ako usporedimo sloj na Pt i na nerđajućem čeliku uočavamo da je morfologija POEA na Pt kompaktnija u odnosu na morfologiju POEA sloja na nerđajućem čeliku (slika 4.24.b. i slika 4.25.b.). Slično ponašanje je dobiveno i u slučaju polianilinskih slojeva [104]. Iz dosadašnjih radova [108] je poznato da povećanjem konačnog potencijala i koncentracije anilina, tj. povećanjem brzine sinteze, nastaje zgusnutija struktura. U raspravi je već spomenuto da je potencijal oksidacije monomera pomaknut prema pozitivnijim potencijalima zbog otpora oksida. Znači da je realni potencijal na čeličnoj elektrodi niži od primijenjenog potencijala za iznos IR komponente uzrokovane prisutnim oksidom, a niži potencijal rezultira sporijim rastom sloja i razvedenijom strukturom. Nadalje, vjerojatno se nukleacijski procesi razlikuju za svaki elektrodni materijal, a u radu *Biaggio i sur.* [115] su dokazali da prvi ciklus određuje daljnji rast sloja.

Sinteza POEA kod konstantnog potencijala

S obzirom da je iz dosadašnjih radova poznato da nukleacija polimera utječe na daljnji rast sloja [115] snimljeni su strujni tranzijenti u području oksidacije monomera (slika 4.11. i slika 4.12.) s ciljem da se zabilježe sami počeci formiranja polimernog sloja, tj. nukleacija polimernog sloja u otopini sumporne i otopini fosforne kiseline. Osim toga, potenciostatski rast može biti podvrgnut teorijskoj analizi radi utvrđivanja mehanizma rasta. Do sada su u literaturi dobro opisani i matematički obrađeni procesi nastajanja nove faze kod elektrodepozicije metala i metalnih oksida [116-118]. Iste mehanizme je moguće primijeniti kod elektrodepozicije polimernih materijala [119-121]. I-t krivulje na slici 4.11. i slici 4.12. mogu se predočiti u bezdimenzijskom obliku i usporediti s teorijskim krivuljama za razne tipove nukleacijskih procesa. Nađeno je da se nukleacijski procesi u otopini sumporne kiseline najbolje slažu s teorijskim krivuljama za trenutnu 3D nukleaciju pod difuzijskom kontrolom (slika 5.4.). Određeno odstupanje se javlja nakon strujnog maksimuma jer na taj dio krivulje utječe porast struje. Naime u ovom radu nije dobiven karakterističan pad struje kod duljih vremena, jer se nakon određenog vremena situacija uz elektrodu, kao i mehanizam reakcije, mijenjaju. Nukleacijski procesi u otopini fosforne kiseline najbolje se slažu s teorijskim krivuljama za progresivnu 3D nukleaciju pod difuzijskom kontrolom (slika 5.5.). Kod većih vremena čini se da progresivna nukleacija prelazi u trenutnu. Strujni tranzijenti koji odgovaraju trenutnom i progresivnom nukleacijskom procesu dani su jednadžbama (5.1.) i (5.2.) [118]:

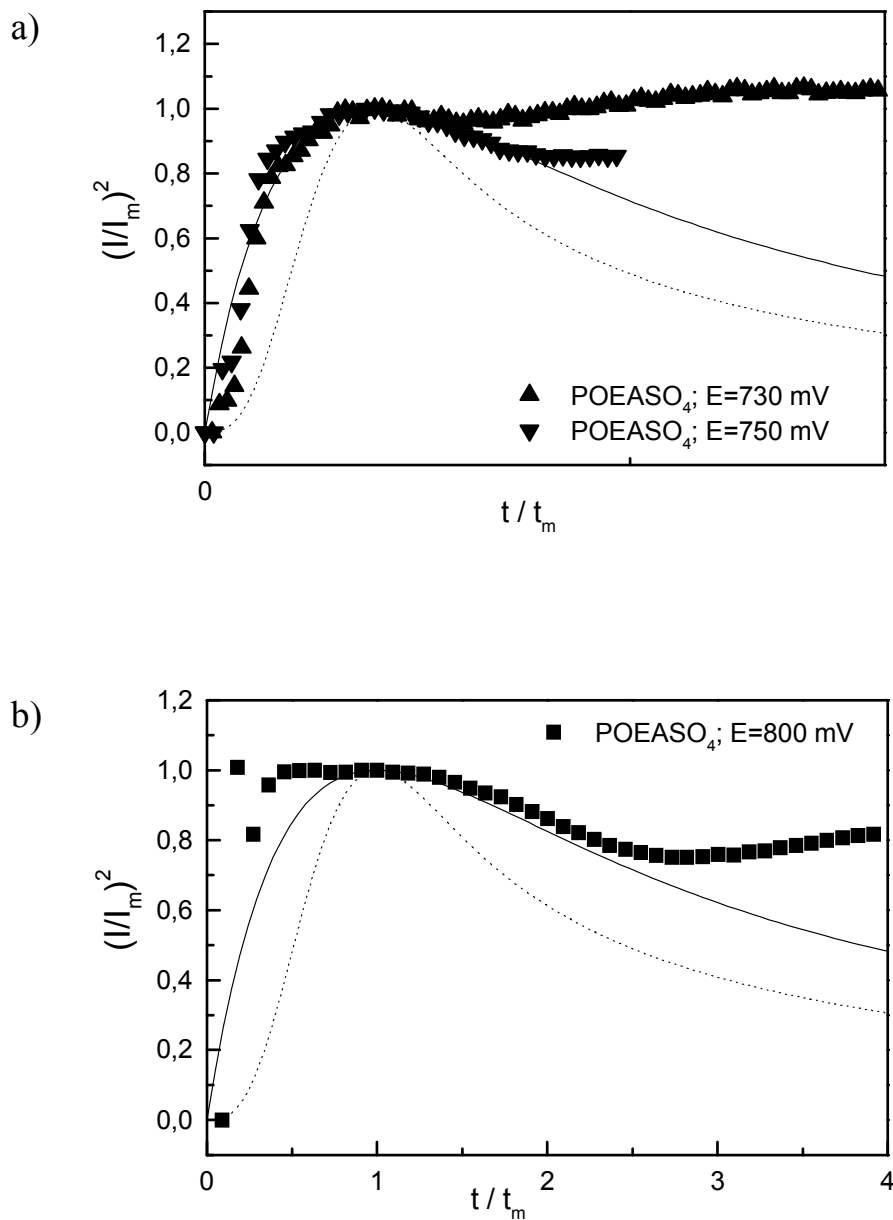
$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_m} (1 - \exp(-1.2564(t/t_m)))^2 \quad (5.1.)$$

$$\left(\frac{I}{I_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} (1 - \exp(-2.3367(t/t_m)^2))^2 \quad (5.2.)$$

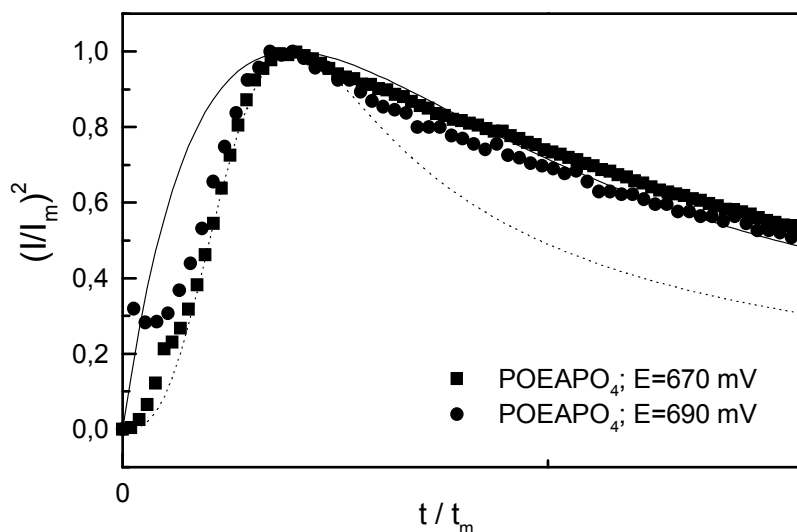
gdje je I struja u nekom vremenu t, t_m vrijeme na kojem se pojavljuje strujni maksimum, a I_m visina strujnog maksimuma.

U slučaju POEA moguće je da 3D nukleaciji prethodi formiranje kompaktnog sloja. Dokaz za ovo je dodatni vrh koji se formira kod 800 mV u otopini sumporne kiseline. Kod nižih potencijala ovaj vrh se teško uočava. Pojava dodatnog vrha kod 800 mV je najvjerojatnije uzrok odstupanja umnoška ($I_m^2 \times t_m$) kod navedenog

potencijala, taj umnožak bi trebao biti konstantan bez obzira na primijenjeni potencijal [118]. Sličan rezultat dobili su Mandić i sur. [119] koji su proučavali nukleaciju polianilina. U radu je zabilježeno da se u strujnom tranzijentu javljaju dva odvojena nukleacijska procesa.



Slika 5.4. Bezdimenzijski prikaz strujnih tranzijenata sa slike 4.11. u usporedbi s teorijskim krivuljama trenutne (—) i progresivne (·····) 3D nukleacije pod difuzijskom kontrolom u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ orto-etoksianilina u $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ H_2SO_4 kod potencijala a) 730 mV i 750 mV i b) potencijala 800 mV.



Slika 5.5. Bezdimenzijski prikaz strujnih tranzijenata sa slike 4.11. u usporedbi s teorijskim krivuljama trenutne (—) i progresivne (·····) 3D nukleacije pod difuzijskom kontrolom u otopini $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ orto-etoksianilina u 3 mol dm^{-3} H_3PO_4 kod potencijala 630 mV i 690 mV .

Za 3D trenutnu nukleaciju izračunat je difuzijski koeficijent orto-etoksianilina (D) i broj aktivnih mjesta POEA (N_0) uz pomoć jednadžbi (5.3.-5.5.) [118]:

$$t_m = \frac{1,2564}{N\pi kD} \quad (5.3.)$$

$$I_m = 0,6382zFDc(kN_0)^{1/2} \quad (5.4.)$$

$$I_m^2 t_m = 0,1629(zFc)^2 D \quad (5.5.)$$

gdje je $k=(8\pi cM/\rho)^{1/2}$, c koncentracija orto-etoksianilina, M molarna masa i ρ gustoća orto-etoksianilina.

Za 3D progresivnu nukleaciju izračunat je difuzijski koeficijent orto-etoksianilina (D) i broj aktivnih mjesta POEA (N_0) uz pomoć jednadžbi (5.6.-5.9.) [118]:

$$t_m = \left(\frac{4,6733}{AN_0 k' \pi D} \right)^{1/2} \quad (5.6.)$$

$$I_m = 0,4615 z F D^{3/4} c (k' AN_0)^{1/4} \quad (5.7.)$$

$$I_m^2 t_m = 0,2598 (z F c)^2 D \quad (5.8.)$$

$$N_s = \left(\frac{AN_0}{2k'D} \right)^{1/2} \quad (5.9.)$$

gdje je $k' = 4/3(8\pi c M/\rho)^{1/2}$, N_0 broj aktivnih mjesta, N_s broj aktivnih mjesta u nekom konačnom vremenu tj. nakon što je cijela površina prekrivena aktivnim mjestima, A je ravnotežna konstanta brzine nukleacije po aktivnom mjestu.

Difuzijski koeficijent orto-etoksianilina u otopini sumporne kiseline iznosi $1,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ dok je difuzijski koeficijent orto-etoksianilina u otopini fosforne kiseline bio je nešto drugačiji i iznosi $8,1 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Razlika difuzijskih koeficijenata za orto-etoksianilin u dvije različite otopine je dva reda reda veličine. Ovo se može objasniti činjenicom da monomer da bi došao do površine elektrode ili aktivnog mjesta mora proći kroz dio otopine u blizini elektrode koji sadržava veliku koncentraciju oligomera [122]. U različitim otopinama različita je koncentracija oligomera uz elektrodu, pa će tako biti dobiveni različiti difuzijski koeficijenti, što je slučaj i u ovom radu.

Iz tablice 5.2. i tablice 5.3. vidljivo je da je umnožak ($I_m^2 \times t_m$) konstantan bez obzira na potencijal što je uvjet za 3D nukleaciju pod difuzijskom kontrolom [118]. U istoj tablici dat je broj aktivnih mjesta u otopini sumporne i otopini fosforne kiseline, gdje se javlja trenutna, odnosno progresivna nukleacija. Trenutna i progresivna nukleacija predstavljaju dva granična slučaja procesa nukleacije na elektrodnoj površini. Pojam "trenutna nukleacija" predstavlja proces stvaranja nukleusa koji se odvija velikom brzinom na malom broju aktivnih mjesta. Pojam "progresivna nukleacija" predstavlja proces stvaranja nukleusa koji se odvija malom brzinom na velikom broju aktivnih mjesta. U praksi se rijetko može naići na procese koji odgovaraju jednom od ta dva krajnja slučaja već proces nukleacije teži više ili manje jednom od njih. Za slučaj trenutne nukleacije (H_2SO_4) dat je broj aktivnih mjesta N_0 , a za slučaj progresivne nukleacije (H_3PO_4) dat je broj aktivnih mjesta u nekom

konačnom vremenu, tj. nakon što je cijela površina prekrivena aktivnim mjestima, N_s . Iz tablice je vidljivo da je broj aktivnih mjesta veći u otopini fosforne kiseline u odnosu na otopinu sumporne kiseline. Nakon nekog vremena nukleacija u otopini fosforne kiseline prelazi iz progresivne u trenutnu, pa je u slučaju otopine fosforne kiseline napravljen proračun osim za, progresivnu, i za trenutnu nukleaciju, tada je također dobiven veći broj nukleusa u otopini fosforne kiseline.

Tablica 5.2. Analiza strujnih tranzijenata kod depozicije POEASO₄ (slika 5.4.).

E / mV	$I_m \times 10^3 / A \text{ cm}^{-2}$	t_m / s	$I_m^2 t_m \times 10^3 / A^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}$	$N_0 \times 10^{-4} / \text{cm}^{-2}$
730	17.20	7.9	2.34	2.48
750	19.06	6.5	2.36	3.00
800	19.91	3.8	1.51	5.20

Tablica 5.3. Analiza strujnih tranzijenata kod depozicije POEAPO₄ (slika 5.5.).

E / mV	$I_m \times 10^3 / A \text{ cm}^{-2}$	t_m / s	$I_m^2 t_m \times 10^4 / A^2 \text{ cm}^{-4} \text{ s}$	$N_s \times 10^{-4} / \text{cm}^{-2}$
670	3.07	21.6	2.04	28.76
690	3.39	15.8	1.82	39.40

Veći broj nukleusa u otopini fosforne kiseline se može povezati, ako zanemarimo male razlike pH, s povećanom pokrivenošću površine s fosfatima u odnosu na sulfate. Da fosfati imaju veći afinitet za adsorpciju u odnosu na sulfate pokazali su Machado i sur. [123] koji su dobili pokrivenost platinske elektrode s anionima 7% u otopini sumporne kiseline i 19% u otopini fosforne kiseline. Veća pokrivenost površine s fosfatima, odnosno dihidrogenfosfatima, povećat će koadsorpciju orto-etoksianilina. Nadalje, poznato je da sinteza POEA prolazi kroz sljedeće faze: oksidacija monomera, oligomerizacija uz elektrodu, rast oligomera i taloženje oligomera/polimera na elektrodu u trenutku kad lanac pređe kritičnu duljinu [121]. Uzevši u obzir navedene faze formiranja sloja i činjenicu da je veća količina orto-etoksianilina prisutna na površini elektrode u otopini fosforne kiseline, može se

zaključiti da će u otopini fosforne kiseline nastati veći broj oligomera. Broj aktivnih centara u otopini fosforne kiseline raste s vremenom s obzirom da se radi o progresivnoj nukleaciji. Rast nukleusa u fosfornoj kiselini je spor jer je broj oligomera oko elektrode velik, pa je proces difuzije monomera do površine elektrode spor. U otopini sumporne kiseline većina aktivnih centara je formirana u samom početku nukleacije. Rast aktivnih centara je brz jer monomeri difundiraju brže do površine elektrode, pa će brže doći do formiranja nove faze.

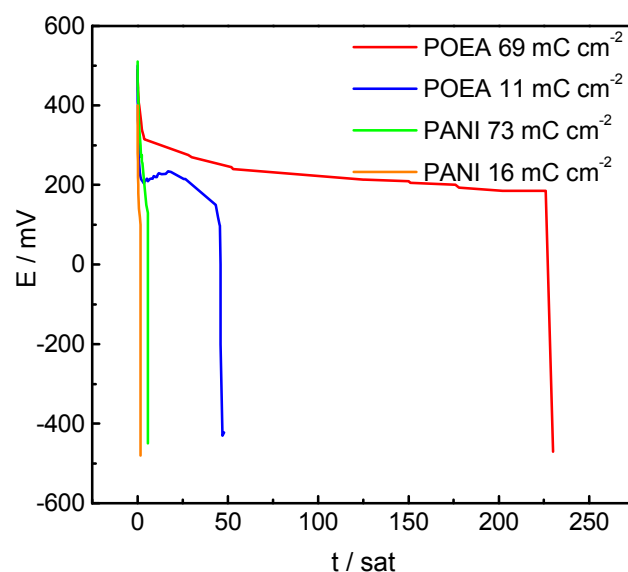
Daljnji rast polimera nakon procesa nukleacije, tj. porast struje nakon formiranja strujnog vrha, u literaturi je objašnjen kao 1D rast [119], odnosno rast putem grananja polimernih lanaca. Iz nagiba dI/dt na slici 4.11. i slici 4.12. može se zaključiti da je daljni rast, tj. grananje lanaca brže u otopini sumporne kiseline. Porast struje nije eksponencijalan kao što je to slučaj kod polianilina [119, 121], što nam ukazuje da grananje kod POEA nije izraženo. Kao posljedica toga biti će dobivene manje molarne mase polimera.

5.1.2. PRAĆENJE PROMJENE POTENCIJALA OTVORENOG KRUGA U VREMENU

Praćenjem promjene potencijala otvorenog kruga (E_{ok}) za POEA sloj na nerđajućem čeliku, u kiselom mediju, utvrđeno je da POEA, kada se nalazi u emeraldinskom obliku, zadržava potencijal čelika u pasivacijskom području, tj. stabilizira njegov oksid (slika 4.15. i 4.16.). Pokazalo se da u slučaju kad je metal pasiviran, a nije zaštićen POEA slojem, brzo dolazi do oštećenja oksidnog sloja i potencijal pada u korozijski aktivno područje. Vrijeme zadržavanja metala u području potencijala pasivacije ovisi o debljini polimernog sloja [73, 86].

Ispitivani slojevi POEA po debljini odgovaraju tanjim slojevima polianilina ili su bili znatno tanji od polianilina ispitivanog u prethodnom radu [73]. U slučaju kad je zaštitno djelovanje ispitivano u fosfornoj kiselini s POEAP₄ slojem, potencijal je, bez obzira na debljinu POEAP₄ sloja, ostao tijekom ispitivanja u području potencijala pasivacije. U slučaju kad je zaštitno djelovanje ispitivano u sumpornoj kiselini s POEASO₄ slojem nakon određenog vremena dolazi do pada potencijala u

područje potencijala korozije. Isto ponašanje je uočeno kod polianilinskih slojeva [73]. Međutim, ako uspoređujemo POEASO₄ slojeve sa slojevima polianilina (PANI) iste debljine vidljivo je da POEASO₄ pruža bolju zaštitu. Tako polianilinski sloj (16 mC cm⁻²) štiti čelik oko dva sata, a POEASO₄ (11 mC cm⁻²) štiti čelik 50 sati pod istim uvjetima ispitivanja, a polianilinski sloj (73 mC cm⁻²) štiti čelik šest sati dok POEASO₄ (69 mC cm⁻²) štiti čelik 220 sati (slika 5.6.). Bolja zaštita može se pripisati kompaktnijoj morfologiji kod POEA slojeva što je i uočeno na AFM snimkama (slika 4.23.).



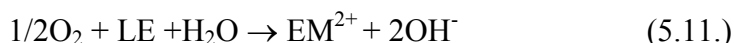
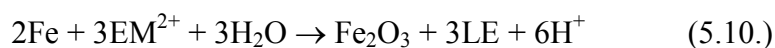
Slika 5.6. Usporedba zaštite s PANISO₄ i POEASO₄ slojevima.

Zaštitno djelovanje određenog sloja je ispitivano u osnovnom elektrolitu u kojem je provedena sinteza polimera upravo zbog toga jer bi prenošenjem sloja iz fosforno kiselog medija u sumporno kiseli medij i obratno došlo do izmjene protuiona, a time i do promjene karakteristika filma. U prethodnom radu [73] se pokazalo da polianilin sintetiziran u fosfornoj kiselini pruža bolju zaštitu nego polianilin sintetiziran u sumpornoj kiselini. Tamo je zaključeno da je s polianilinskim filmom formiranim u fosfornoj kiselini, u odnosu na film formiran u sumpornoj kiselini postignuta bolja zaštita. Razlog tome je činjenica da je oksid formiran u fosfornoj kiselini stabilniji od oksida formiranog u sumpornoj kiselini, zbog poboljšanja strukture oksidnog filma, čemu pridonosi prisustvo fosfatnih iona i zbog

povećane pH vrijednosti medija u kojem se provodila sinteza. S obzirom da je sinteza POEA također provedena iz otopina istih kiselina kao i sinteza polianilina, mogu se izvesti slični zaključci.

U slučaju POEASO₄ slojeva na nerđajućem čeliku nakon nekog vremena E_{ok} metala padne u područje korozije (slika 4.13.). Pri tome se po promjeni boje uočava da je POEA sloj preveden iz EM (tamno zeleni) u LE (svijetlo zeleni) oblik. Dakle, nakon što je sloj preveden u LE oblik prestaje njegova djelotvornost. Takav sloj više ne stabilizira oksid, te će doći do depasiviranja i pada potencijala u korozijsko područje. Prevođenje polianilina iz oksidiranog u reducirani oblik, prilikom pada potencijala iz pasivnog u korozijski aktivno područje, dokazali su *Bernard i sur.* i *Takenouti i sur.* [57, 76] upotrebom Raman i optičke spektroskopije. *Kinlen i sur.* [47] su pokazali da u slučaju kad je uzorak ugljičnog čelika zaštićen polianilinom, te kad su namjerno napravljena oštećenja uzorka, da se uspostavlja interakcija između oštećenja i polianilinskog sloja. Na mjestu oštećenja zabilježena je anodna aktivnost, a na površini polianilina katodna aktivnost. Površina anodno aktivnog mjesta se s vremenom smanjivala. Slične rezultate su dobili *Gašparac i sur.* [74].

Prema tome, možemo pretpostaviti sljedeći mehanizam [73] :



Ovaj mehanizam pretpostavlja reoksidaciju LE u EM uz pomoć kisika iz otopine (tj. iz zraka) [124]. Vrijeme zaštite će ovisiti o relativnim brzinama reakcija (5.10.) i (5.11.), kao i o dostupnoj količini EM.

5.1.3. ISPITIVANJE UZORAKA ELEKTROKEMIJSKOM IMPEDANCIJSKOM SPEKTROSKOPIJOM

Ispitivanje na platini

Sloj POEA ispitan je na Pt kod potencijala emeraldina (EM) (+300 mV) i potencijala leukoemeraldina (LE) (-20 mV), što je prikazano na slici 4.15 i 4.16. Kod potencijala emeraldina ovisnost faznog kuta o frekvenciji pokazuje samo jednu vremensku konstantu. Iz prikaza $\log |Z|$ vs. $\log f$ uočavamo dvije promjene ovisnosti, prva odgovara otporu elektrolita, a druga kapacitetu polimera, dakle, dobiveno je čisto kapacitivno ponašanje [73]. S obzirom da se radi o tankom sloju (0,46 μm), te s obzirom da je sloj POEA znatno kompaktniji u odnosu na sloj polianilina, što je pokazano usporedbom AFM snimaka, navedeni polimer se može promatrati kao homogeni sloj [94]. Dakle, u ovom slučaju zanemarit će se poroznost sloja, što bi prilikom postavljanja modela zahtjevalo upotrebu transmisijskih linija [99, 103, 125]. Dobiveno ponašanje može se opisati jednadžbom 2.32.. Sa slike 4.15. vidljivo je da se difuzijska impedancija Z_D prepoznaje samo kroz kapacitetno ponašanje zbog toga što je vrijednost B malena, pa klasična Warburgova impedancija treba biti vidljiva kod visokih frekvencija međutim ona je zasjenjena otporom elektrolita.

LE je nevodljivi oblik polimera pa su kod njega očekivani visoki otpori. Spektar karakterističan za LE zabilježen je kod -20 mV (slika 4.16.). Iz prikaza $\log |Z|$ vs. $\log f$ uočavamo tri promjene ovisnosti, dva se odnose na otpor, a jedan na kapacitet. Iz ovisnosti faznog kuta o frekvenciji se mogu uočiti dvije vremenske konstante. Otpor elektrolita određen je kod visokih frekvencija, a kod niskih frekvencija određen je otpor čija je apsolutna vrijednost reda veličine $10^4 \Omega \text{ cm}^2$ što odgovara nevodljivom obliku polimera [104].

Ispitivanje na nerđajućem čeliku

Na slici 4.17. dana je usporedba Bodeovog dijagrama za čelik polariziran u otopini fosforne kiseline i čelik polariziran u otopini za sintezu, tj. polariziran u otopini fosforne kiseline uz prisustvo monomera. Dobiveno je različito ponašanje. S obzirom da se impedancijska ispitivanja u oba slučaja provode u istoj otopini ($3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$) moglo bi se zaključiti da je prilikom formiranja oksida u prisutnosti monomera na površini metala bio adsorbiran monomer te je nastao nešto drugačiji oksidni film. U prilog toj teoriji idu strujni tranzijenti zabilježeni na slici 4.26. koji ukazuju na razlike u formiranju oksida uz prisustvo monomera i bez prisustva monomera. Ciklički voltamogrami snimljeni uz 2 mV s^{-1} (slika

4.27) u dvije različite otopine se donekle razlikuju što također ukazuje na adsorpciju monomera. U nekim radovima su proučavana inhibitorska svojstva monomera [126, 127, 128]. *Rabaâ et al.* [126] su proveli eksperimentalno i teorijsko proučavanje inhibitorskih svojstava tiofenola, fenola i anilina na željezu u otopini solne kiseline. Najbolji eksperimentalni rezultati su dobiveni za tiofenol (44%), ali fenol(19%) i anilin(17%) su također pokazali određenu djelotvornost. Rezultati teorijskih proračuna su bili u suglasnosti s eksperimentalnim rezultatima. *Khaled et al.* [127] su ispitali inhibitorску aktivnost *orto*-supstituiranih anilina na koroziju željeza u otopini solne kiseline. Ispitani inhibitori su pokazali dobra inhibitorska svojstva, a djelotvornost određenog inhibitora ovisno o supstituentu raste u nizu: $-Cl > -F > -OCH_3 \approx -OC_2H_5 > -C_2H_5 > -CH_3$. Rezultati dobiveni uz pomoć potenciodinamičke polarizacije ukazuju da su *orto*-supstituirani anilini miješani inhibitori tj. da djeluju na katodnu i anodnu granu polarizacijske krivulje. *Galal et al.* [128] su pokazali da supstituirani tiofeni inhibiraju koroziju nerđajućeg čelika u otopini solne kiseline. Djelotvornost inhibitora ovisi o tipu i položaju supstituenta.

Ovisnost faznog kuta o frekvenciji za čelik koji je pasiviran u otopini fosforne kiseline pokazuje jednu vremensku konstantu, dok ovisnost za čelik koji je pasiviran uz prisustvo monomera pokazuje dvije vremenske konstante. U prvom slučaju dobivena je vremenska konstanta koja je odraz otpora R_1 i konstantno faznog elementa Q_1 , a ekvivalentni krug koji opisuje sustav prikazan je na slici 4.18. a). R_{e1} je otpor elektrolita, ta vrijednost je dosta niska, a funkcija je udaljenosti radne i referentne elektrode. Otpor R_1 predstavlja otpor korozijskim procesima, a može se odnositi na otpor prijenosu naboja na granici metal/oksidni film, na otpor oksidnog filma ili na otpor prijenosu naboja na granici oksidni film/elektrolit. Najveći od ovih otpora će dominirati ukupnim sustavom. Isto tako Q_1 je konstantno fazni element koji predstavlja kapacitet na jednoj od međufaza ili kapacitet oksidnog filma.

U slučaju kad je elektroda polarizirana uz prisustvo monomera zabilježene su dvije vremenske konstante. Vremenska konstanta zabilježena kod viših frekvencija povezana je s otporom R_1 i konstantno faznim elementom Q_1 , a vremenska konstanta zabilježena kod nižih frekvencija povezana je s otporom R_2 i konstantno faznim elementom Q_2 . Slično ponašanje dobiveno je kad je elektroda podvrgnuta cikličkoj promjeni potencijala u otopini za sintezu, te nakon toga ispitivana u otopini fosforne kiseline (slika 4.19. b.-4.19.d.). Ekvivalentni krug koji opisuje ta dva sustava prikazan je na slici 4.18. b). Vrijednosti kapaciteta Q_1 i otpora R_1 odgovaraju vrijednostima dobivenim kod golog čelika u otopini fosforne kiseline. Za sve navedene slučajeve Q_1 iznosio je od $0,9 \times 10^{-4} \Omega^{-1} s^n cm^{-2}$ do $2,2 \times 10^{-4} \Omega^{-1} s^n cm^{-2}$. U slučaju kad

je konstantno fazni element odraz kapaciteta, vrijednost eksponenta n je jednaka jedinici. Za konstantno fazni element Q_1 , uz eksponent $n \sim 0,9$, može se reći da opisuje kapacitet. Vrijednosti Q_1 dobivene u slučaju kod golog čelika i vrijednost Q_3 kod čelika prevučenog POEA, također su unutar istog reda veličine (tablica 4.1.-4.7), pa se ovaj kapacitet može povezati s međufazom metal/elektrolit, odnosno polimer/elektrolit međufazom. Vrijednost otpora R_1 varira, ali je cijelo vrijeme unutar istog reda veličine i može se povezati s oksidom formiranim na čeliku. Iz frekvencijske ovisnosti prikazane na slici 4.17. za čelik polariziran u otopini za sintezu, možemo prepoznati promjene frekvencijske ovisnosti kod srednjih frekvencija što ukazuje da došlo do promjena karakteristika oksidnog filma. Te promjene se mogu opisati kao paralelan proces što je u električnom ekvivalentnom krugu prikazano kao paralelna grana (slika 4.18.b.). Dodatna impedancijska komponenta sastoji se od kapaciteta Q_2 i otpora R_2 .

Ako se spektar za elektrodu, koja je podvrgnuta cikličkoj promjeni potencijala (slika 4.19.b-4.19.d) usporedi sa spektrom za elektrodu koja nije podvrgnuta promjeni potencijala (slika 4.19.a), vidimo da je dobiveno različito ponašanje. Kad je proveden samo jedan ciklus ponašanje čelika je različito u odnosu na čelik za koji nije proveden ciklus, jer je zbog prisutnosti monomera, formiran drugačiji oksid, tj. paralelno je ugrađena dodatna impedancijska komponenta koja se sastoji od otpora R_2 i kapaciteta Q_2 , isto kao i na slici 4.17. Uz to postoji mogućnost da je već nakon prvog ciklusa formirana mala količina vodljivog polimera koji može imati utjecaj na komponentu R_2 i Q_2 . Povećanjem broja ciklusa promjene potencijala R_2 se smanjuje (tablica 4.2.). Smanjenje otpora R_2 možemo objasniti činjenicom da se nastali polimer djelomično ugrađuje unutar pasivnog filma, pa je samim time smanjen otpor filma. Ako se uzme u obzir činjenica da se prilikom sinteze ulazi u transpasivno područje čelika (slika 4.4.) gdje se oksid djelomično otapa, a monomer oksidira, tj. sloj polimera raste, moguće je pretpostaviti ugradnju polimera unutar oksida. U dosadašnjim ispitivanjima pokazalo se da vodljivi polimer može utjecati na svojstva pasivnog filma [64] međutim nije uzimana u obzir mogućnost da je vodljivi polimer djelomično ukomponiran u oksid. Tokom prva tri ciklusa sinteze (tablica 4.2.) možemo uočiti da kapacitet, odnosno Q_2 , raste i to vjerojatno iz razloga što je ta vrijednost povezana s kapacitetom vodljivog polimera koji se počinje formirati.

Kako sinteza napreduje povećava se količina vodljivog polimera, pa sve više utjecaja na impedancijski odziv ima kapacitet polimernog filma, tako da se nakon nekog vremena ne detektira kapacitet i otpor vezani uz pasivni film, već kapacitet i otpor vodljivog polimera. Slične rezultate su dobili i *Hu i sur.* [129] koji su proučavali polianilin na grafitnoj elektrodi.

Oni su zaključili da impedancijski odziv elektrode prevučene polianilinom odgovara procesima vezanim uz polianilin, a impedancijski odziv elektrode djelomično prevučene polianilinom može se opisati kombinacijom ekvivalentnih krugova za elektrodu u potpunosti pokrivenu polianilinom i голу grafitnu elektrodu.

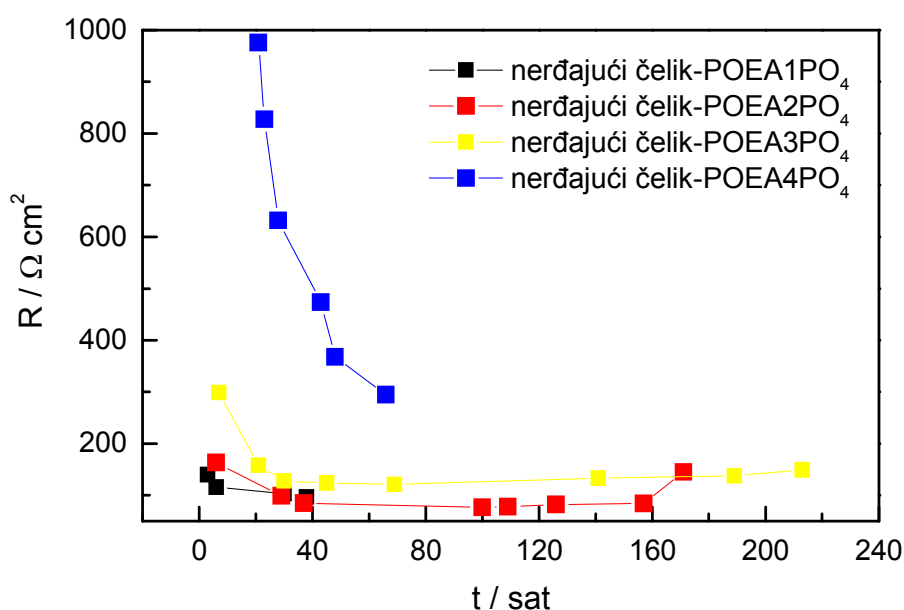
Nakon što su formirani slojevi POEA određene debljine na uzorku nerđajućeg čelika, sloj je preveden u EM oblik i elektroda je ostavljena kod potencijala otvorenog kruga. Kao što je spomenuto u prethodnom poglavlju potencijal se cijelo vrijeme zadržao u području potencijala pasivacije tj. u području potencijala gdje egzistira EM. Impedancijska mjerenja su provedena kod potencijala otvorenog kruga, a kao rezultat dobiveni su Bodeovi dijagrami prikazani na slikama 4.20.a-4.20.d. Sustav nerđajućeg čelika prevučenog slojem POEA opisan je ekvivalentnim krugom na slici 4.21.

Prilikom postavljanja impedancijskog modela, sloj POEA je promatran kao homogeni sloj. Sustav karakterizira otpor elektrolita, konstantno fazni element Q_3 u paraleli s otporom R_3 i konstantno faznim elementom Q_4 te otpor R_4 u dodatnoj paraleli. Konstantno fazni element Q_3 odnosi se na međufazu, ali u slučaju kad je elektroda prekrivena slojem POEA radi se o međufazi polimer/elektrolit. Da se zaista radi o kompaktnom sloju ukazuju nam vrijednosti kapaciteta dvosloja koje su slične onima dobivenim na čeliku. U slučaju izražene poroznosti sloja bili bi dobiveni puno veći kapaciteti. To opravdava upotrebu homogenog modela kod analize POEA na nerđajućem čeliku. Konstantno fazni element Q_3 se s debljinom sloja POEA nije značajnije mijenjao. Ako je EM oblik POEA prisutan na elektrodi nerđajućeg čelika, a mjerenje je napravljeno kod potencijala gdje egzistira EM, bilo bi za očekivati slično ponašanje kao u slučaju kad je EM oblik prisutan na platinskoj elektrodi, dakle čisto kapacitivno ponašanje. Međutim dobiveno je različito ponašanje. Uzevši u obzir ispitivanje POEA na platini kod potencijala EM i potencijala LE (slika 4.15 i 4.16.) može se zaključiti da je odziv $POEAPO_4$ na nerđajućem čeliku karakteristika POEA koji je djelomično iz EM oblika preveden u LE oblik. Odatle se daje zaključiti da POEA reagira s nerđajućim čelikom pri čemu se dio EM reducira u LE. Dakle, otpor R_3 javlja se zbog prisutnosti nevodljivog oblika, tj. zbog prisutnosti LE unutar polimernog sloja. Taj otpor može biti otpor samog polimera, otpor prijelazu naboja na međufazi metal/vodljivi polimer, te otpor prijelazu naboja na međufazi vodljivi polimer/elektrolit. S obzirom da se polimer nalazi u vodljivom stanju, otpor prolasku elektrona kroz film je malen, te navedeni otpor pripada otporu izmjene iona na međufazi polimer/elektrolit. Što je sloj tanji, odnos LE/EM unutar sloja je veći, pa je veći otpor R_3 . U nizu radova [95, 96, 99, 130, 131] je pokazano da s povećanjem vodljivosti polimera pripadajući otpor R_3 pada. Dakle, udio LE unutar sloja će ovisiti o debljini sloja i o

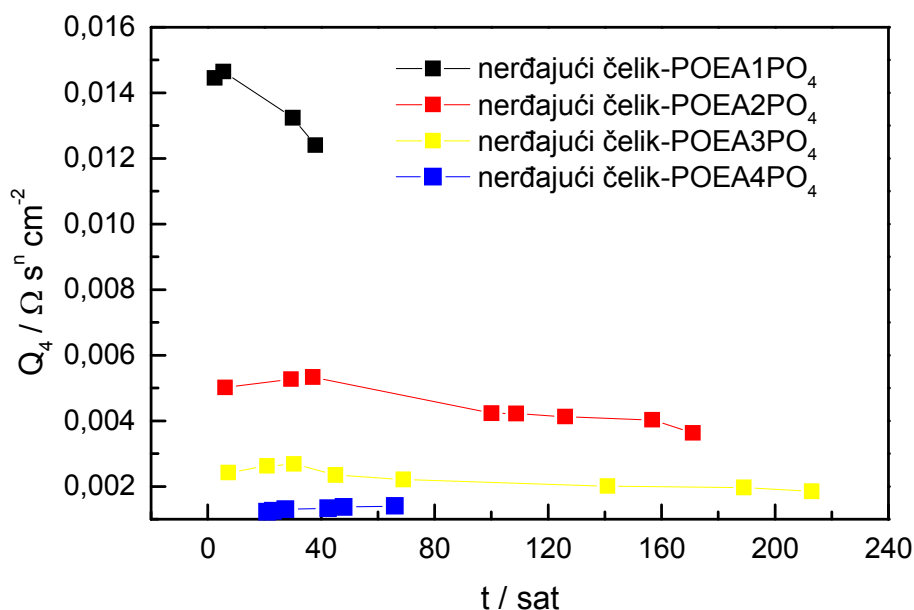
vremenu (slika 5.7.). LE se može s kisikom iz otopine ponovno prevesti u EM oblik, tako vidimo da se otpor R_3 s vremenom smanjuje, što znači da se smanjio odnos LE/EM, tj. smanjio se udio LE oblika unutar sloja. Kod slojeva koji su najdulje ispitivani, nakon nekog vremena otpor se ponovno povećao, što znači da je reakcija redukcije EM brža od reakcije oksidacije s kisikom.

Niskofrekventno područje kod vodljivog polimera konačne debljine može se opisati impedancijom Z_D . U određenom području frekvencija ovaj element pokazuje klasičnu Warburgovu difuzijsku impedanciju, a za frekvenciju manju od $1/(4B^2)$ predstavlja kapacitivno ponašanje. U slučaju POEA (slika 4.20.a-4.20.d) kapacitivno ponašanje dominira što je rezultat parametara jednadžbe 2.32., tj. što ovisi o debljini sloja i difuzijskom koeficijentu. Zbog toga prilikom fitiranja nije korišten nije korišten kompletan izraz impedancije Z_D već je korišten konstantno fazni element, tj. Q_4 koji opisuje niskofrekventni kapacitet. Dobiveni kapaciteti prikazani su u tablicama 4.3-4.6. Što je sloj deblji, kapacitet Q_4 očekivano raste (slika 5.8.) [73]. S vremenom ispitivanja, kod tri tanja sloja, nije došlo do značajnije promjene vrijednosti Q_4 , a kod najdebljeg sloja ta vrijednost se nešto malo smanjila (slika 5.8.).

U slučaju kad je elektroda nerđajućeg čelika prekrivena slojem POEA detektira se otpor R_4 čija vrijednost se kreće unutar reda veličine kao i vrijednost otpora R_1 . Stoga se možemo zaključiti da je otpor R_4 povezan s karakteristikama oksidnog filma.



Slika 5.7. Prikaz ovisnosti otpora R_3 o debljini POEA sloja na nerđajućem čeliku i o vremenu držanja kod potencijala otvorenog kruga.



Slika 5.8. Prikaz ovisnosti konstantno faznog elementa Q_3 o debljini POEA sloja na nerđajućem čeliku i o vremenu držanja kod potencijala otvorenog kruga.

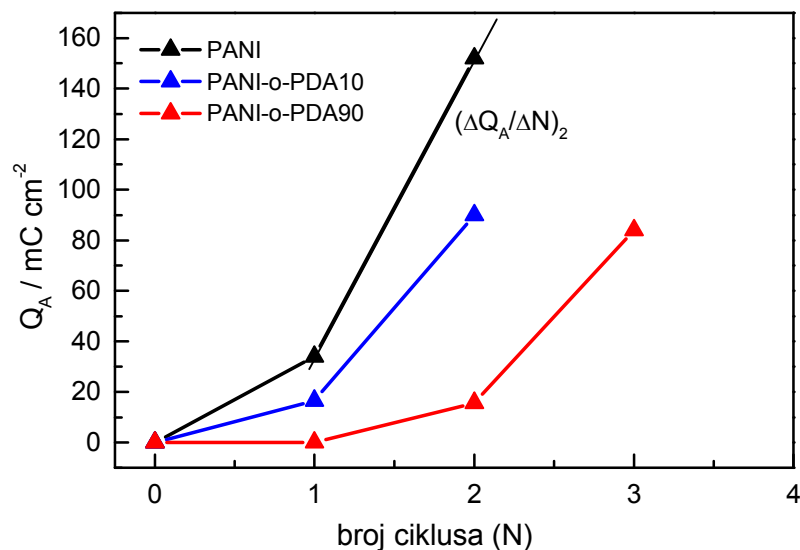
Dokaz da se otpor R_3 odnosi na udio leukoemeraldina unutar sloja su Bodeovi dijagrami za POEA1PO₄ sloj na nerđajućem čeliku kod raznih potencijala (slika 4.22.a). Kako je potencijal mijenjan od 250 mV do 75 mV došlo je do redukcije EM u LE, otpor R_3 raste, i to iz razloga jer se povećava udio LE u sloju. Ovo je potvrda da je otpor R_3 povezan s udjelom LE unutar sloja POEA. Sukladno toj pretpostavci mijenja se vrijednost konstantno faznog elementa Q_4 . Kako se smanjivao udio emeraldina smanjivao se i kapacitet unutar polimernog filma, a znamo da su kod emeraldinskog oblika zabilježeni puno veći kapaciteti nego kod leukoemeraldinskog oblika [95]. Nakon mjerenja kod 75 mV elektroda je polarizirana kod 250 mV (slika 4.22.b). Pri tome je došlo do oksidacije LE u EM. U usporedbi sa početnim mjerenjem impedancije kod 250 mV određen je veći otpor što se može povezati s činjenicom da nije došlo do kompletne oksidacije LE u EM tj. da sloj nije preveden u isto oksidacijsko stanje koje je zabilježeno prilikom prvog mjerenja što nam ukazuje na spori kinetički stupanj oksido-redukcijskih procesa kod POEA. Ovakvo ponašanje su također uočili *Popkurov i sur.* [132] koji su ispitivali poliditiofen i polipirol.

5.2. SINTEZA I ISPITIVANJE POLIANILINA MODIFICIRANOG DODATKOM *o*-PDA

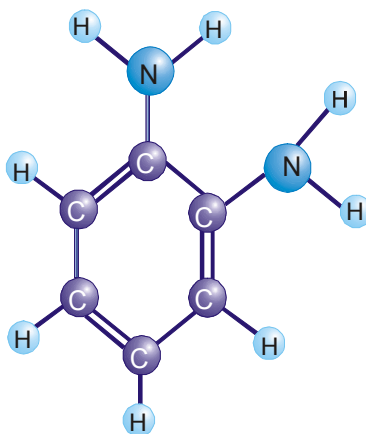
5.2.1. SINTEZA

Sinteza na Pt

Sinteza polianilina (PANI) i modificiranog polianilina (PANI-*o*-PDA) provedena je na Pt elektrodi u sumpornoj kiselini. Na slici 5.9. je vidljivo da dodaci *orto*-fenilendiamina (*o*-PDA) usporavaju brzinu sinteze polimera, tj. da bi se dobio isti naboj ispod strujnog vrha A (Q_A) bilo je potrebno dulje vrijeme sinteze, odnosno veći broj ciklusa. Što je dodatak veći efekt je izraženiji [34].



Slika 5.9. Ovisnost količine naboja ispod strujnog vrha A (Q_A) o broju ciklusa sinteze (N) za Pt-PANI i Pt-PANI-*o*-PDA elektrodu u $3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_3\text{PO}_4$.

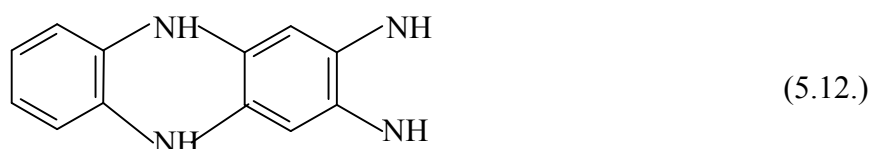


Slika 5.10. Prikaz molekule *orto*-fenilendiamina (*o*-PDA).

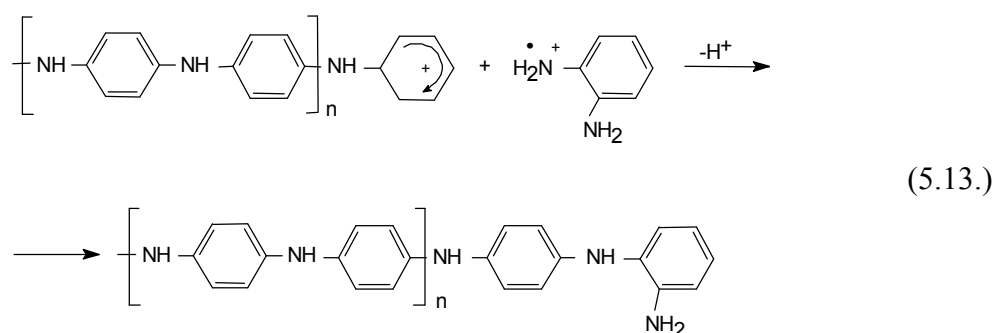
Supstituirani anilin tj. *orto*-fenilendiamin posjeduje u *orto*- položaju dodatnu amino grupu koja utječe na potencijal oksidacije monomera, te na tijek polimerizacije (slika 5.10.).

Amino grupa u *orto*- položaju zbog rezonancijskog efekta slobodnog para elektrona na dušiku povećava gustoću elektronskog oblaka na molekuli anilina i na taj način smanjuje potencijal oksidacije *orto*-fenilendiamina u odnosu na anilin. Smanjeni potencijal oksidacije će utjecati na povećanje broja radikal kationa koji nastaju prilikom oksidacije, pa se pretpostavlja da je koncentracija radikal kationa o-PDA uz elektrodu povećana u odnosu na koncentraciju o-PDA u otopinu. Stoga možemo očekivati značajan utjecaj o-PDA na tijek reakcije polimerizacije. Bitno je za napomenuti da dvije amino skupine utječu na prioritarnu adsorpciju o-PDA u odnosu na anilin, pa je i to jedan od razloga značajnog utjecaja o-PDA na tijek polimerizacije.

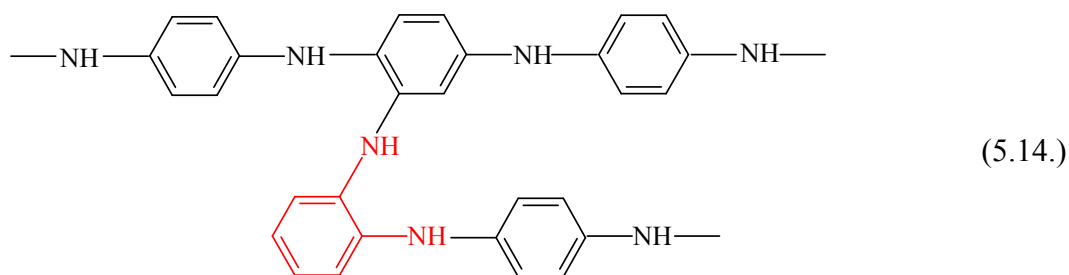
U slučaju o-PDA sugerira se mogućnost nastajanja tzv. "ljestvičastog" polimera koji je opisan sljedećom shemom [32]:



Osim toga kad je o-PDA prisutan u smjesi s anilin monomerom on može doprinijeti ranijoj terminaciji lanca:



ili pak, rastu lanca i putem *orto*-položaja:



Na taj način o-PDA usporava brzinu rasta sloja i povećava gustoću rezultirajućeg polimera, što se odražava na morfologiju sloja. *Duić i sur.* [34] su sintetizirali polianilin sa i bez dodatka o-PDA u otopini solne kiseline, te su utvrdili da je uz dodatak *orto*-fenilendiamina dobivena kompaktnija morfologija.

Ako promatramo ciklički voltamogram sinteze polianilina (slika 4.28.) vidimo da je dobiven strujni vrh karakterističan za polianilin, vrh A, te strujni vrh B/B' koji se javlja zbog redoks reakcije nusprodukta [7]. Kod sinteze modificiranog polianilina (slika 4.29. i 4.30.a)) javljaju se dva dodatna strujna vrha koja nisu uočena kod polianilina (D i E). Podvrgavanjem sloja PANI2-o-PDA90 cikličkoj promjeni potencijala u osnovnom elektrolitu, slika 4.30. b), strujni vrh D se jedva uočava, a strujni vrh E nestaje. Prilikom sinteze sloja oko radne electrode je uočeno crveno obojenje koji se može pripisati formiranju produkta niže molekulske mase. Dakle, dobiveni vrh D je rezultat redoks reakcije produkta niže molekulske mase prisutnih uz elektrodu. Obojenje je vidljivo samo u slučaju kad je sintetiziran modificirani polianilin. Nakon što je sloj prenesen u osnovni elektrolit jedan dio produkta niže molekulske mase zadržan je unutar sloja, pa se zato još uvijek uočava vrh D. Identičan strujni vrh uočili su *Malinauskas i sur.* [28] koji su provodili sintezu u $1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Strujni vrh E nije zabilježen kada je sloj podvrgnut cikličkoj promjeni potencijala u osnovnom elektrolitu. Položaj strujnog vrha E se nalazi kod negativnijih potencijala od potencijala gdje su dobivene struje oksidacije anilina, a znamo da se o-PDA oksidira kod nižih potencijala u odnosu na anilin [34], pa se stoga strujni vrh E može pripisati oksidaciji monomera o-PDA.

Sinteza na nerđajućem čeliku

U prethodnom poglavlju (poglavlje 5.1.) je spomenuto da je kod zaštite metala vodljivim polimerom bitnu ulogu igra pokrivenost površine metala vodljivim polimerom Tako se pokazalo da poli(*orto*-etoksianilin) pruža bolju zaštitu u odnosu na polianilin zbog

kompaktnije morfologije. Iz istog razloga je provedena sinteza slojeva PANI-o-PDA na nerđajućem čeliku u svrhu zaštite od korozije.

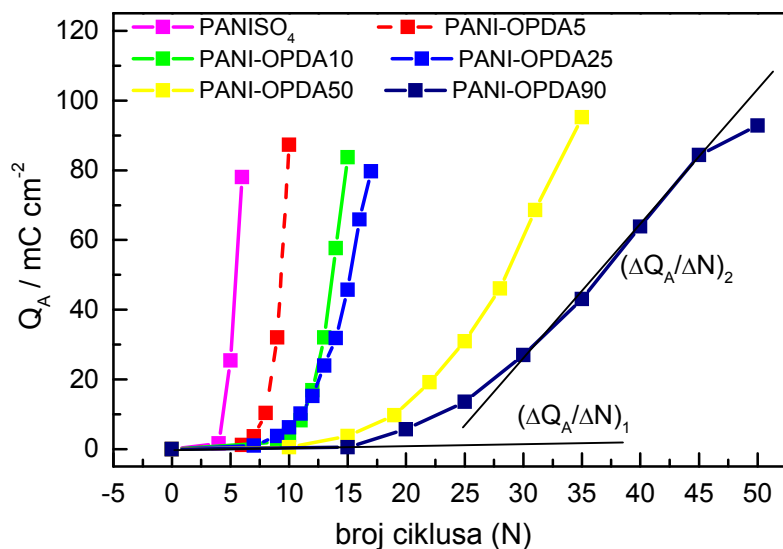
Prikaz na slici 5.9. i slici 5.11. ukazuje na brzinu rasta PANI i PANI-o-PDA slojeva. Iz nagiba krivulje može se izračunati promjena količine naboja (Q_A) u ovisnosti o broju ciklusa sinteze (N) tj. ($\Delta Q_A/\Delta N$) (tablica 5.4.). Brzina sinteze PANI-o-PDA slojeva veća je na Pt u odnosu na nerđajući čelik. Razlog sporije sinteze na čeliku je pad napona uzrokovan otporom oksida koji je formiran na površini nerđajućeg čelika. Strujni vrh A koji predstavlja prijelaz leukoemeraldin/emeraldin pomaknut je na čeliku, iz istog razloga, prema pozitivnijim potencijalima.

Tablica 5.4. Brzina rasta PANI i PANI-o-PDA slojeva na nerđajućem čeliku.

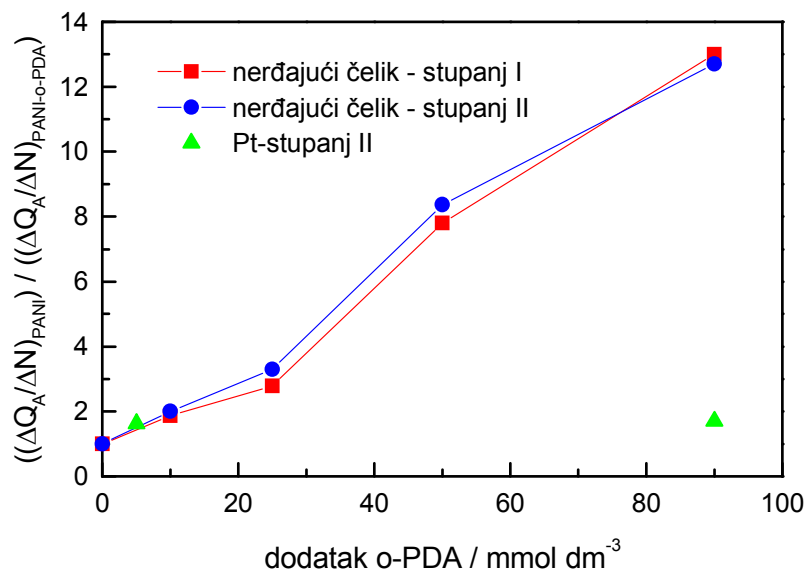
	<i>Stupanj I</i> ($\Delta Q_A/\Delta N$) ₁ mC / broj ciklusa	<i>Stupanj II</i> ($\Delta Q_A/\Delta N$) ₂ mC / broj ciklusa
PANI	0,39	52,62
PANI2-o-PDA5	0,19	55,38
PANI2-o-PDA10	0,21	25,88
PANI2-o-PDA25	0,14	15,97
PANI2-o-PDA50	0,05	6,29
PANI2-o-PDA90	0,03	4,14

Na Pt elektrodi (slika 5.9.) zbog malog broja točaka nije određivan $\Delta Q/\Delta N$ u početku rasta sloja (stupanj I) već samo u stupnju II. Dobiveno je da $\Delta Q/\Delta N$ za PANI na Pt elektrodi iznosi 118 (što je 2,2 puta brže nego na nerđajućem čeliku), za PANI-o-PDA10 na Pt elektrodi iznosi 73 (što je 2,8 puta brže nego na nerđajućem čeliku), a za PANI-o-PDA90 iznosi 68 (što je 16,4 puta brže nego na nerđajućem čeliku). U dosadašnjem ispitivanju, u stupnju II, brzina sinteze je na Pt bila oko 2 [73] ili 2-4 puta (POEA) brža nego na nerđajućem čeliku što odgovara rezultatima dobivenim za PANI sloj i PANI-o-PDA10 sloj. Iz rezultata također je vidljivo, što je veći dodatak o-PDA rast polimera je sporiji. Zanimljivo je uočiti da je odnos brzine rasta za PANI i PANI-o-PDA90 isti u stupnju I i stupnju II. Isto to važi za PANI-o-PDA10, PANI-o-PDA25 i PANI-o-PDA50. To znači da dodaci o-PDA imaju isti utjecaj na brzinu rasta u stupnju I i stupnju II. Međutim utjecaj o-PDA na rast sloja na Pt i na čeliku je različit (slika 5.12.). Očito je da su slojevi sintetizirani na različitoj podlozi različiti pa je stoga i utjecaj o-PDA različit.

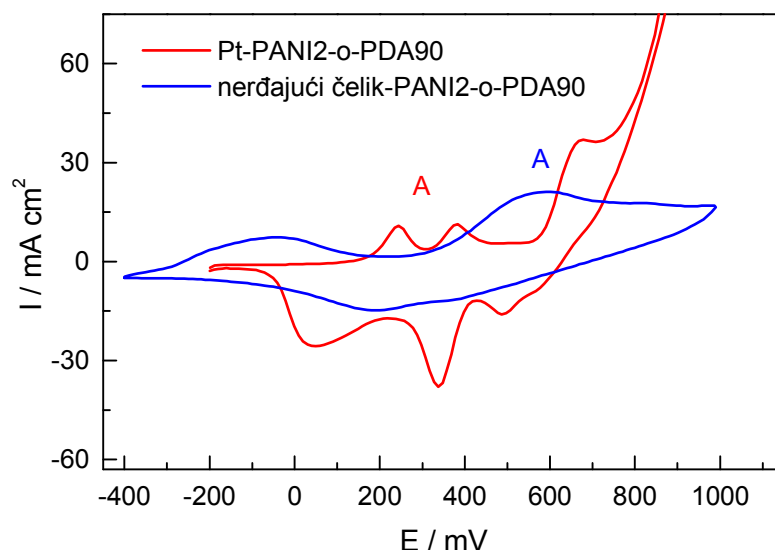
Kod PANI-o-PDA slojeva, slično kao kod POEA, prilikom sinteze na čeliku dolazi do pomaka strujnog vrha A prema pozitivnijim potencijalima u odnosu na strujni vrh A na Pt. To znači da je proces oksidacije PANI-o-PDA iz jednog stupnja u drugi na čeliku otežan (slika 5.13.).



Slika 5.11. Ovisnost količine naboja ispod strujnog vrha A (Q_A) o broju ciklusa sinteze (N) za nerđajući čelik-PANI-o-PDA elektrodu.



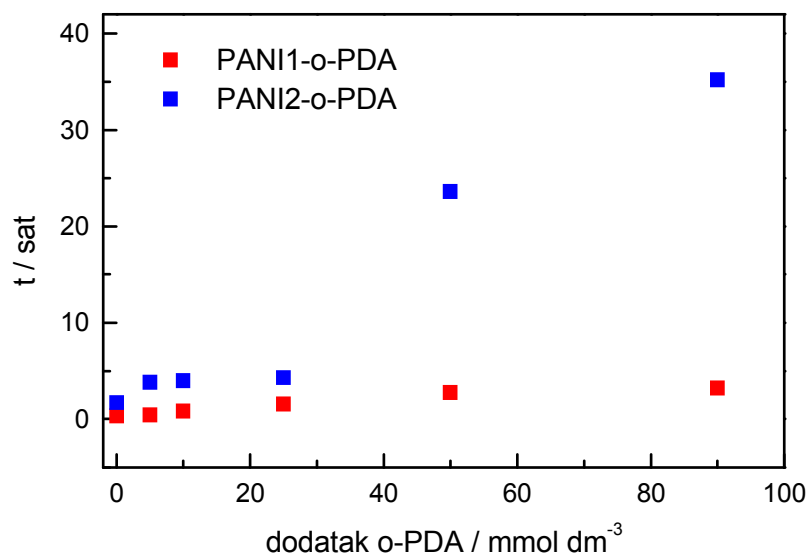
Slika 5.12. Ovisnost brzine rasta $(\Delta Q_A/\Delta N)$ o dodatku o-PDA



Slika 5.13. Usporedba sinteze PANI2-o-PDA90 na Pt i na nerđajućem čeliku iz 0,5 mol dm⁻³ otopine anilina u 3 mol dm⁻³ H₂SO₄ uz v 50 mVs⁻¹.

5.1.2. PRAĆENJE PROMJENE POTENCIJALA OTVORENOG KRUGA U VREMENU

Praćenjem promjene potencijala otvorenog kruga (E_{ok}) za PANI i PANI-o-PDA sloj na nerđajućem čeliku, u kiselom mediju, utvrđeno je da slojevi, kada se nalaze u emeraldinskom obliku (EM) stabiliziraju oksid nerđajućeg čelika (slika 4.38. i 4.39.). Naime, potencijal golog nerđajućeg čelika nakon pasivacije u roku od jedne minute pada u područje potencijala korozije. Kada je na elektrodu od nerđajućeg čelika nanesen PANI ili PANI-o-PDA vrijeme zadržavanja potencijala u području potencijala pasivacije se znatno produljilo (do 35 sati) što znači da je sloj koji je najbolje štiti produljio vrijeme zaštite za 2 100 puta. Utjecaj dodatka na vrijeme zaštite vidljiv je na slici 5.14.



Slika 5.14. Utjecaj dodatka o-PDA na vrijeme zaštite slojevima PANI i PANI-o-PDA

Radeno je s dvije debljine PANI-o-PDA. Uz veću debljinu dobivena bolja zaštita, što je u skladu sa dosadašnjim rezultatima [73]. Nadalje, što je dodatak o-PDA bio veći, sloj je dulje vremena štitio. Bolja zaštita je postignuta jer je s povećanjem dodatka o-PDA dobiven sloj kompaktnije morfologije, što je vidljivo na SEM snimkama. Uspoređujući morfologiju polianilina (slika 4.40.) s morfologijom sloja dobivenog uz dodatke o-PDA (slika 4.41. i 4.42.) , vidljiv je porast gustoće sloja, tj. gubi se spužvasta struktura karakteristična za PANI.

PANI i PANI-o-PDA slojevi štite dok sloj egzistira u EM obliku. U slučaju kad je EM oblik preveden u LE oblik potencijal nerđajućeg čelika pada u korozijsko područje. Prema tome mogu se pretpostaviti mehanizmi dani u jednadžbama 5.10. i 5.11..

Treba uzeti u obzir činjenicu da postoji mogućnost da je na poboljšanu zaštitu utjecala i sama prisutnost monomera o-PDA. U poglavlju 5.1.3. pokazano je da *orto*-etoksianilin utječe na formiranje oksida, te se i u ovom slučaju mogu pojaviti slični efekti.

6. ZAKLJUČAK

U ovom radu je provedena sinteza poli(*orto*-etoksianilina) i polianilina modificiranog dodacima *orto*-fenilendiamina na Pt i na nerđajućem čeliku. Svrha rada je bila karakterizacija slojeva i njihovo ispitivanje u zaštiti od korozije. Izvedeni su sljedeći zaključci:

POEA SLOJEVI

- Elektrokemijskim putem je moguće sintetizirati kvalitetan POEA sloj na površini nerđajućeg čelika. U ovom radu su sintetizirane razne debljine slojeva u rasponu od 0,05 μm do 1,87 μm .
- Ciklički voltamogram dobivenih slojeva pokazuje strujne vrhove karakteristične za polianilin, ali se potencijali vrhova donekle razlikuju od potencijala strujnih vrhova polianilina. Potencijali se razlikuju zbog povećane elektronske gustoće polimernog lanca molekule POEA, te zbog torzijskog kuta. Navedene promjene uzrokuje *etoksi*-skupina koja se nalazi u *orto*- položaju na molekuli anilina.
- Sinteza POEA sloja je brža u otopini sumporne kiseline u odnosu na otopinu fosforne kiseline, kako na Pt tako i na čeliku.
- Proces nukleacije POEA se razlikuje u otopini sumporne kiseline u odnosu na proces u otopini fosforne kiseline, te je utvrđen mehanizam nukleacije. Utvrđeno je da u otopini sumporne kiseline nukleacija zadovoljava uvjete 3D trenutne nukleacije, dok u otopini fosforne kiseline slijedi zakonitosti 3D progresivne nukleacije.
- Sinteza POEA sloja na nerđajućem čeliku je znatno sporija u odnosu na sintezu na Pt. Uzrok tome je IR komponenta pada napona uzrokovana stvaranjem oksida. Zbog istog razloga dolazi do pomaka potencijala strujnih vrhova A i C na čeliku u odnosu na Pt. SEM slike su pokazale da je morfologija sloja dobivenog na čeliku razvedenija u odnosu na morfologiju sloja dobivenog na Pt.
- Praćenjem potencijala otvorenog kruga (E_{ok}) s vremenom, utvrđeno je da POEA sloj stabilizira oksid i održava potencijal metala u području potencijala pasivacije, štiteći tako čelik. Da bi POEA djelovao zaštitno, mora se nalaziti u emeraldinskom (EM)

obliku. Predložen je i mehanizam zaštite POEA slojem prema kojem se oksidacija metala odvija preko vodljivog polimera, koji se pri tome reducira u leukoemeraldinski (LE) oblik. LE se s kisikom iz zraka oksidira natrag u EM oblik.

- POEA slojevi pružaju bolju zaštitu u odnosu na PANI slojeve
- Djelotvornost zaštite POEA sloja ovisi o debljini sloja.
- EIS mjerenjem je pokazano da čelik pasiviran u otopini kiseline, ali u prisustvu monomera, različit u odnosu na čelik pasiviran u otopini kiseline bez prisustva monomera
- EIS mjerenja su ukazala da je POEA djelomično ugrađuje u oksid
- EIS mjerenjem je dokazano da se POEA u kontaktu s metalom, kod potencijala EM, djelomično prevodi u LE oblik, tj. dokazano je da se oksidacija metala odvija preko EM oblika.

PANI-o-PDA SLOJEVI

- Elektrokemijskim putem je moguće sintetizirati kvalitetan PANI-o-PDA sloj na površini nerđajućeg čelika. U ovom radu su sintetizirane dvije debljine sloja 0,36 μm i 1,36 μm .
- Brzina sinteze PANI-o-PDA ovisi o dodatku orto-fenilendiamina, tj. što je dodatak o-PDA veći sinteza je sporija. Pokazano je da orto-fenilendiamin ima isti utjecaj na brzinu rasta u stupnju I i u stupnju II tj. u svim fazama rasta. Međutim utjecaj je različit na čeliku i na Pt što ukazuje na razlike među slojevima koji su sintetizirani na različitim podlogama.
- Slojevi PANI-o-PDA su kompaktniji u odnosu na PANI slojeve, što pokazuju SEM snimke.
- Sinteza PANI-o-PDA sloja na nerđajućem čeliku je znatno sporija u odnosu na sintezu na Pt. Uzrok tome je IR komponenta pada napona uzrokovana stvaranjem oksida. Zbog istog razloga dolazi do pomaka potencijala strujnih vrhova A i C registriranih na voltamogramu polimernog sloja na čeliku, u odnosu na Pt.
- Praćenjem potencijala otvorenog kruga (E_{ok}) s vremenom utvrđeno je da PANI-o-PDA sloj stabilizira oksid i održava potencijal metala u području potencijala pasivacije štiteći tako čelik. Da bi PANI-o-PDA djelovao zaštitno mora se nalaziti u

emeraldinskom (EM) obliku. Mehanizam zaštite je identičan mehanizmu predloženom kod POEA

-Modificirani PANI slojevi tj. PANI-o-PDA slojevi pružaju bolju zaštitu u odnosu na PANI slojeve

- Djelotvornost zaštite PANI-o-PDA slojem ovisiti će o debljini sloja i o količini dodatka o-PDA

7. LITERATURA

1. Ito, T., Shirakawa, H., Ikeda S.: *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Edu.* **12** (1974) 11.
2. Mohilner, D. M., Adams, R. N. Argersinger, W. J.: *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 3618.
3. Shirakawa, H., Louis, E., MacDiarmid, A.G., Chiang, C. K., Heeger, A.J.: *J. Electrochem. Soc., Chem. Comm.* (1977) 578.
4. Diaz, A.F., Castillo, J.I., Logan J.A., Lee W.Y.: *J. Electroanal. Chem.* **129** (1981) 115.
5. Chiang, J.C., MacDiarmid, A.G.: *Synth. Met.* **13** (1988) 193.
6. Geniès, E.M., Syed, A.A., Tsintavis, C.: *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* **121** (1985) 181.
7. Duić, Lj., Mandić, Z., Kovač, S.: *Electrochim. Acta* **40** (1995) 1681.
8. MacDiarmid, A.G., Chiang, J.C., Halpern, M., Huang, W.S., Mu, S.L., Somasiri, N.L.D., Wu, W., Yaniger, S.I.: *Mol. Cryst., Liq. Cryst.* **121** (1985) 173.
9. Huang, W.S., Humhrey, B.D., MacDiarmid, A.G.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **82** (1986) 2385.
10. Salaneck, W.R., Lundstrom, I., Hjertberg, T., Somasiri, N.L.D., MacDiarmid, A. G.: *J. Polym. Sci., Polym. Lett.* **23** (1985) 503.
11. Kobayashi, T., Yoneyama, H., Tamura, H.: *J. Electroanal. Chem.* **161** (1984) 419.
12. Gazotti, W.A., Jannini, M.J.D.M., Cordoba de Torresi, S.I., De Paoli, M.A.: *J. Electroanal. Chem.* **440** (1997) 193.
13. Graeff, C.F.O., Onmori, R.K., Guimarães, F.E.G., Faria, R.M.: *Synth. Met.* **105** (1999) 151.
14. Brusic, V., Angelopoulos, M., Graham, T.: *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 436.
15. Kilmartin, P.A., Trier, L., Wright, G.A.: *Synth. Met.* **131** (2002) 99.
16. Widera, J., Skompska, M., Jackowska, K.: *Electrochim. Acta* **46** (2001) 4125.
17. Mello, S.V., Mattoso, L.H.C., Santos, J.R.Jr., Gonçalves, D., Faria, R.M., Oliveira Jr., O.N.: *Electrochim. Acta* **40** (1995) 1851.

18. Gonçavales, D., Mattoso, L.H.C., Bulhoes, L.O.S.: *Electrochim. Acta* **39** (1994) 2271.
19. Patil, S., More, M.A., Patil, P.P.: *J. Appl. Pol. Sci.* **74** (1999) 3009.
20. Mazur M., Kryszinski, P.: *Electrochem. Acta* **46** (2001) 3963.
21. Mattoso, L.H.C., Manohar, S.K., MacDiarmid, A.G., Epstein, A.J.: *J. Pol. Sci.: Part A: Pol. Chem.* **33** (1995) 1227.
22. Leclerc, M., D'Aprano, G., Zotti, G.: *Synth. Met.* **55-57** (1993) 1527.
23. Raghunathan, A., Kahol, P.K., McCormick, B.J.: *Synth. Met.* **100** (1999) 205.
24. Pouget, J.P., Zhao, S.L., Wang, Z.H., Oblakowski, Z., Epstein, A.J., Manohar, S.K., Wiesinger, J.M., Macdiarmid, A.G., Hsu, C.H.: *Synth. Met.* **55-57** (1993) 341.
25. Sivakkumar, S.R., Saraswathi, R.: *J. Applied Electrochem.* **34** (2004) 1147.
26. Wu, L.-L., Luo, J., Lin, Z.-H.: *J. Electroanal. Chem.* **417** (1996) 53.
27. Chen W.-C., Wen, T.-C., Goupalan, A.: *Synth. Met.* **130** (2002) 61.
28. Malinauskas, A., Born, M., Holze, R.: *Synth. Met.* **92** (1998) 127.
29. D'Elia, L.F., Ortiz, R.L., Marquez, O.P., Marquez, J., Martinez, Y.: *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) C297.
30. Rubinstein, I.: *Anal. Chem.* **56** (1984) 1135.
31. Yano, Y. Kai, S., Ogura, K.: *J. Mater. Sci. Lett.* **12** (1993) 1791.
32. Chiba, T., Ohsaka, T., Ohnuki, Y., Oyama, N.: *J. Electroanal. Chem.* **219** (1987) 117.
33. Yano, J.: *J. Pol. Sci. Part A.: Pol. Chem.* **33** (1995) 2435.
34. Duić, Lj., Kraljić, M., Grigić, S.: *J. Polym. Sci.: Part A.: Polym. Chem.* **42** (2004) 1599.
35. Esih, I., Dugi, Z.: *Tehnologija zaštite od korozije*, Školska knjiga, Zagreb, 1989.
36. Marcus, P.: *Corros. Sci.* **36** (1994) 2155.
37. Ferreira M.G.S., Hakiki, N.E., Goodlet, G., Faty, S., Simões, A.M.P., Da Cunha Belo, M.: *Electrochim. Acta* **46** (2001) 3767.
38. Sieradzki, K. Newman, R.C.: *J. Electrochem. Soc.* **133** (1986) 1979.
39. Okamoto, G.: *Corros. Sci.* **13** (1973) 471.
40. Frankenthal, R.P.: *J. Electrochem. Soc.* **114** (1967) 542.
41. Mengoli, G., Musiani, M.M., Pelli, B., Vecchi, E.: *J. Appl. Polym. Sci.* **28** (1983) 1125.
42. DeBerry, D.W.: *J. Electrochem. Soc.* **132** (1985) 1022.

43. Chandrasekhar, P.: *Conducting Polymers, Fundamentals and Applications*, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1999.
44. Wroblewski, D.A., Benicewicz, B.C.: *Polymer* **35** (1994) 265.
45. Wessling, B.: *Adv. Mater.* **6** (1994) 226.
46. Fahlman, M., Jasty, S., Epstein, A.J.: *Synth. Met.* **85** (1997) 1323.
47. Kinlen, P.J., Menon, V., Ding, Y.: *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 3690.
48. Santos, J.R.Jr., Mattoso, L.H.C., Motheo, A.J.: *Electrochim. Acta* **43** (1998) 309.
49. Lu, W.-K., Elsenbaumer, R.L., Wessling, B.: *Synth. Met.* **71** (1995) 2163.
50. Wei, Y., Wang, J., Jia, X., Yeh, J.-M.: *Polymer* **36** (1995) 4535.
51. Talo, A., Passiniemi, P., Forsén, O., Yläsaari, S.: *Synth. Met.* **85** (1997) 1333.
52. Samui, A.B., Patankar, A.S., Rangarajan, J., Deb, P.C.: *Prog. in Org. Coat.* **47** (2003) 1.
53. Pereira da Silva, J.E., Cordoba de Torresi, S.I., Torresi, R.M.: *Corr. Sci.* **47** (2005) 811.
54. Torresi, R.M., de Souza, S., Pereira da Silva J.E., Cordoba de Torresi, S.I.: *Electrochim. Acta* **50** (2005) 2213.
55. Troch-Nagels, G., Winand, R., Weymeersch, A., Renard, L.: *J. Appl. Electrochem.* **22** (1992) 756.
56. Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeiyaich, S., Chane-Ching, K., Lacaze, P.C.: *Synth. Met.* **93** (1998) 133.
57. Bernard, M.C., Hugot-Le Goff, A., Joiret, S., Dinh, N.N., Toan, N.N.: *J. Electrochem. Soc.* **146** (1999) 995.
58. Sazou, D., Georgolis, C.: *J. Electroanal. Chem.* **429** (1997) 81.
59. Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeiyaich, S., Lacaze, P.C.: *J. Electroanal. Chem.* **445** (1998) 117.
60. Camalet, J.L., Lacroix, J.C., Aeiyaich, S., Chane-Ching, K., Lacaze, P.C.: *J. Electroanal. Chem.* **416** (1996) 179.
61. Moraes, S.R., Huerta-Vilca, D., Motheo A.J.: *Prog. in Org. Coat.* **48** (2003) 28.
62. Zhua, H., Zhong, L., Xiao, S., Gan, F., *Electrochim. Acta* **49** (2004) 51.
63. Özyilmaz, A.T., Erbil, M., Yazici, B.: *Prog. in Org. Coat.* **51** (2004) 47.
64. Hermas, A.A., Nakayama M., Ogura, K.: *Electrochim. Acta* **50** (2005) 2001.
65. Tallman, D.E., Pae, Y., Bierwagen, G.P.: *Corrosion* **55** (1999) 779.
66. Cook, A., Gabriel, A., Siew, D., Laycock, N.: *Curr. Appl. Phys.* **4** (2004) 133.

-
67. Schauer, T., Joos, A., Dulog, L., Eisenbach, C.D.: *Prog. Org. Coat.* **33** (1998) 20.
 68. Wessling, B.: *Synth. Met.* **85** (1997) 1313.
 69. Fenelon, M.A., Breslin, C.B.: *Surf. Coat Technol* **190** (2005) 264.
 70. Racicot, R., Brown, R., Yang, S.C.: *Synth. Met.* **85** (1997) 1263.
 71. Huerta-Vilca, D., de Moraes, S.R., de Jesus Motheo, A.: *Synth. Met.* **140** (2004) 23.
 72. Malik, M.A., Galkowski, M.T., Bala, H., Grzybowska, B., Kulesza, P.J.: *Electrochim. Acta* **44** (1999) 2157.
 73. Kraljić, M., Mandić, Z., Duić, Lj.: *Corr. Sci.* **45** (2003) 181.
 74. Gašparac, R., Martin, C.R.: *J. Electrochem. Soc.* **148** (2001) B138.
 75. Barisci, J.N., Lewis, T.W., Spinks, G.M., Too, C.O., Wallace, G.G.: *J. Intell. Mater. Syst. Struct.* **9** (1998) 723.
 76. Nguyen, T.D., Nguyen, T.A., Pham, M.C., Piro, B., Normand, B., Takenouti, H.: *J. Electroanal. Chem* **572** (2004) 225.
 77. Ren S., Barkey, D.: *J. Electrochem. Soc.* **139** (1992) 1021.
 78. Tan, C.K., Blackwood, D.J.: *Corr. Sci.* **45** (2003) 545.
 79. Herasti, P., Ocon, P., Ibanez, A., Fatas, E.: *J. Appl. Electrochem.* **33** (2003) 533.
 80. Yin, P., Kilmartin, A.: *Current Applied Physic* **4** (2004) 141.
 81. Alvial G., Matencio, T., Almeda Neves, B.R., Silva, G.G.: *Electrochim. Acta* **49** (2004) 3507.
 82. Sathyannarayanan, S., Dhawan, S.K., Trivedi, D.C., Balakrishnan, K.: *Corros. Sci.* **33** (1992) 1831.
 83. Sathyannarayanan, S., Balakrishnan, K., Dhawan, S.K., Trivedi, D.C.: *Electrochim. Acta* **39** (1994) 831.
 84. Huh, J.H., Oh, E.J., Cho, J.H.: *Synth. Met.* **137** (2003) 965.
 85. Beck, F., Michaelis, R., Schloten, F., Zinger, B.: *Electrochim. Acta* **39** (1994) 229.
 86. Krstajić, N.V., Grgur, B.N., Jovanović, S.M., Vojnović, M.V.: *Electrochim. Acta* **42** (1997) 1685.
 87. Piljac, I.: *Elektroanalitičke metode, Teorijske osnove, mjerne naprave i primjena*, RMC, Zagreb, 1995.
 88. Lyons, M.E.G.: *Electroactive Polymer Electrochemistry, Part I, Fundamentals*, Plenum Press, New York, 1994.

-
89. Rubinstein, I., Sabatini, E. Rishpon, J.: *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 3078.
 90. Lang, G., Ujvari, M., Inzelt, G.: *Electrochim. Acta* **46** (2001) 4159.
 91. Glarum, S.H., Marshall, J.H.: *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 142.
 92. Lang, G., Bacskai, J., Inzelt, G.: *Electrochim. Acta* **38** (1992) 773.
 93. Cattarini, S., Mengoli, G., Musiani, M.M., Schreck, B.: *J. Electroanal. Chem.* **246** (1988) 87.
 94. Ferloni, P., Mastragostino, M., Meneghello, L.: *Electrochim. Acta* **41** (1996) 27.
 95. Fiordiponti, P., Pistoia, G.: *Electrochim. Acta* **34** (1998) 215.
 96. Tanguy, J., Mermilliod, N., Hoclet, M.: *J. Electrochem. Soc.* **134** (1987) 795.
 97. Jow, T.R., Shacklette, L.W.: *J. Electrochem. Soc.* **135** (1988) 541.
 98. Bull, R.A., Fan, F.R.F., Bard, A.J.: *J. Electrochem. Soc.* **129** (1982) 1009.
 99. Ren, X., Pickup, P.G.: *J. Electroanal. Chem.* **420** (1997) 251.
 100. Lissy, S.L.G., Pitchumani, S., Jayakumar, K.: *Mater. Chem. And Phis.* **76** (2002) 143.
 101. Grzeszczuk, M., Zabinska-Olszak, G.: *J. Electroanal. Chem.* **359** (1993) 161.
 102. Gazotti, W.A.Jr, Matencio, T., De Paoli, M.-A.: *Electrochim. Acta* **43** (1998) 457.
 103. Ren, X., Pickup, P.G.: *Electrochim. Acta* **46** (2001) 4177.
 104. Kraljić, M.: Magistarski rad, FKIT, Zagreb, 2001.
 105. Kitson, M.T.: *Organic Chemistry: A Guide to Common Themes, Richard Clay Ltd, London, 1988, str. 181-182.*
 106. Duić, Lj., Mandić, Z., Kovačićek, F.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* **32** (1994) 105.
 107. Duić, Lj., Mandić, Z.: *J. Electroanal. Chem.* **335** (1992) 207.
 108. Duić, Lj., Grigić, S.: *Polimeri* **18** (1997) 176.
 109. Wang, B., Tang, J., Wang, F.: *Synth Met.* **18** (1987) 323.
 110. Mandić, Z.: *Magistarski rad*, FKIT, Zagreb, 1991.
 111. Marčelić, E.: *Diplomski rad*, FKIT, Zagreb, 1992.
 112. Ljubanić, S.: *Diplomski rad*, FKIT, Zagreb, 2002.
 113. Kogan, I.L., Abalyaeva, V.V., Gedrovich, G.: *Synth. Met.* **63** (1994) 153.
 114. Abalyaeva, V.V., Efimov, O.N.: *Polym. Adv. Technolog.* **8** (1997) 517.
 115. Andrade, G.deT., Jesus Aguirre, M., Biaggio, S.R.: *Electrochim. Acta* **44** (1998) 633.
 116. Milchev, A., Vassileva, E., Kertov, V.: *J. Electroanal. Chem.* **107** (1980) 323.

-
117. Grubač, Z., Metikoš-Huković, M.: *Electrochim. Acta* **43** (1998) 3175.
 118. Scharifker B., Hills, G.: *Electrochim. Acta* **28** (1983) 879.
 119. Mandić, Z., Duić, Lj., Kovačiček, F.: *Electrochim. Acta* **42** (1997) 1389.
 120. Del Valle, M.A., Cury, P., Schrebler, R.: *Electrochim. Acta* **48** (2002) 397.
 121. Bade, K., Tsakova, V., Schultze, J.W.: *Electrochim. Acta* **37** (1992) 2255.
 122. Córdova, R., del Valle, M.A., Arratia, A., Gómez, H., Schrebler, R.: *J. Electroanal. Chem.* **377** (1994) 75.
 123. Santos, M.C., Miwa, D.W, Machado, S.A.S.: *Electrochem. Commun.* **2** (2000) 692.
 124. Yano, J., Terayama, K., Yamasaki, S., Aoki, K.: *Electrochim. Acta* **44** (1998) 337.
 125. Albery, W.J., Mount, A.R.: *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** (1993) 2487.
 126. Bouayed, M., Rabaâ, H., Srhiri, A., Saillard, J.-Y., Ben Bachir, A., Le Beuze, A.: *Corr. Sci.* **41** (1999) 501.
 127. Khaled, K.F., Hackerman, N.: *Electrochim. Acta* **48** (2003) 2715.
 128. Galal, A., Atta, N.F., Al-Hassan, M.H.S.: *Materials Chem. and Phy.* **89** (2005) 38.
 129. Hu, C.-C., Chu, C.-H.: *J. Electroanal. Chem.* **503** (2001) 105.
 130. Roßberg, K., Paasch, G., Dunsch, L., Ludwig, S.: *J. Electroanal. Chem.* **443** (1998) 49.
 131. Darowicki, K., Kawula, J.: *Electrochim. Acta* **49** (2004) 4829.
 132. Popkirov, G.S., Barsukov, E.: *J. Electroanal. Chem.* **383** (1995) 155.

POPIS SIMBOLA

- A – površina elektrode
 A – parametri difuzijske impedancije
C – kapacitet
c – koncentracija
 C_{dl} – kapacitet dvosloja
 C_L – niskofrekventni kapacitet
D – difuzijski koeficijent
d - debljina sloja
E – potencijal
 $E_{1/2}$ -poluvalni potencijal u cikličkoj voltametriji
 E_{bip} – energetski nivo bipolarona
 E_c -potencijal PB
 E_d – energija savijanja
 E_F – energija Fermijeveg nivoa
 E_g -energija zabranjene zone
 E_{kon} – konačni potencijal
 E_m – amplituda potencijala
 E_{ok} – potencijal otvorenog kruga
 E_p – potencijal vrha u cikličkom voltamogramu
 $E_{poč}$ - početni potencijal
 E_{pol} – energetski nivo polarona
 E_r – relaksacijska energija
F - Faradayeva konstanta
f – frekvencija
G – energija osnovnog stanja
I – struja
 I_a – anodna struja
 I_k – katodna struja
 I_m – amplituda struje
 I_p – struja vrha u cikličkom voltamogramu
j – imaginarni operator
M – molarna masa

N – broj ciklusa sinteze

n – eksponent konstantno faznog elementa

N_0 - broj aktivnih mjesta

N_s - broj aktivnih mjesta u nekom konačnom vremenu

P – energija pobuđenog stanja

p – Laplaceov parametar

Q –konstantno fazni element

Q_A – naboj ispod vrha A krivulje cikličkog voltamograma

R – otpor

R_{ct} – otpor reakciji prijenosa naboja

R_{el} – otpor elektrolita

t – vrijeme

t_m -vrijeme strujnog maksimuma

W – Warburgov koeficijent

Y – admitancija

z – broj elektrona

Z_{CPE} – impedancija konstantno faznog elementa

Z_{im} - imaginarni dio impedancije

Z -impedancija

Z_{re} – realni dio impedancije

Z_W -Warburgova difuzijska impedancija

v - brzina promjene potencijala

ϕ - fazni kut

ρ - gustoća

ω - kutna frekvencija

KRATICE

AN - anilin

AFM-atomski mikroskop

EB – emeraldinska baza

E_C - potencijal pernigranilina tj. potencijal ispod vrha C

EH_2^+ - protonirani emeraldin

EIS – elektrokemijska impedancijska spektroskopija

EM-emeraldin

LE - leukoemeraldin

NMR-nuklearna magnetska rezonancija

o-EA – *orto*-etoksianilin

o-PDA-*orto*-fenilendiamin

P(Ac) – poliacetilen

P(PP) – poli(*para*-fenilendiamin)

P(Py) – polipirol

PANI – polianilin

PANI-o-PDA - polianilin modificiran dodacima o-PDA

PB – pernigranilinska baza

POEA – poli(*orto*-etoksianilin)

s.h.e.-standardna vodikova elektroda

SEM – skenirajuća elektronska mikroskopija

SEM-skenirajući elektronski mikroskop

SRET-skenirajuća referentna elektroda

SVET-skenirajuća vibracijska elektroda

XPS-fotoelektronska spektroskopija X-zrakama

z.k.e.-zasićena kalomel elektroda

ŽIVOTOPIS

Diplomirala 1997. na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, a magistrirala 2001. na istom fakultetu. Od 1997. zaposlena na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije (na Zavodu za elektrokemiju) kao znanstveni novaku na projektu "Elektrokemijska istraživanja vodljivih polimera". Objavila 25 radova od toga 2 rada u citirana u CC i 1 rad citiran u CA. Sudjelovala na međunarodnim i domaćim znanstvenim skupovima. Od 1997. sudjeluje u vođenju vježbi i kolokvija iz kolegija "Elektrokemijski organski procesi", "Konverzija energije" i "Vodljivi polimeri", a u školskoj godini 2001/2002 i 2002/2003 sudjeluje u vođenju vježbi i kolokvija iz "Elektrokemije". Sudjelovala u izradi tri diplomska rada i izvođenju "Kemijsko tehnoloških vježbi".

Popis radova:

1. Rad u časopisu:

- 1.1. M. Kraljić, Z. Mandić, Lj. Duić, Inhibition of steel corrosion by polyaniline coatings, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 181-198.
- 1.2. Lj. Duić, M. Kraljić, S. Grigić, Influence of phenylenediamine additions on the morphology and on the catalytic effect of polyaniline, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 42 (2004) 1599-1608
- 1.3. M. Kraljić, M. Žic, Lj. Duić, The effect of o-phenylenediamine additions to polyaniline coatings in stainless steel corrosion protection, *Bull. Electrochem*, 20 (2004) 567-570

2. Rad u knjizi radova s međunarodnog skupa:

- 2.1. M. Kraljić, Z. Mandić, Lj. Duić: Anti-Corrosion Properties of Polyaniline Coating, in: P.L. Bonora and F. Deflorian (Ed.): *Electrochemical Approach to Selected Corrosion and Corrosion Control Studies*, IOM Communications Ltd., London, 2000, str. 87-99.
- 2.2. M. Kraljić, Z. Mandić, Lj. Duić; "Comparison of Polyaniline and Poly(ortho-ethoxyaniline) Corrosion Protection Properties", in J. D. Sinclair, E. Kalman, M. W. Kendig, W. Plieth, W. H. Smyrl: *Corrosion and Corrosion Protection*, PV 2001- 22, San Francisco, str. 548-556.

3. Rad u knjizi radova s domaćeg skupa:

- 3.1. M. Kraljić, Z. Mandić, Lj. Duić; "Zaštita kromnog čelika polianilinskom prevlakom", I. Hrvatski simpozij o elektrokemiji, Varaždin, 1998., Zbornik radova, str. 115-118.
- 3.2. M. Kraljić Roković, K. Kvastek, V. Horvat-Radošević, Lj. Duić; "Electrochemical impedance spectroscopy of poly(ortho-ethoxyaniline) coating in stainless steel corrosion protection", Dubrovnik, 2004., Zbornik radova, str. 53-56.

- 3.3. Lj. Duić, M. Kraljić Roković, S. Grigić; "The influence of ortho-phenylenediamine additions on electrochemical polymerisation of aniline", Dubrovnik, 2004., Zbornik radova, str. 159-162.

4. Međunarodni znanstveni skupovi

- 4.1. M. Kraljić, Z. Mandić, Lj. Duić; "Anti-Corrosion Properties of Polyaniline Coating", 50th ISE Meeting, Sept. 5.-10. 1999., Pavia, Italija, Abs. No. 561-7.
- 4.2. M. Kraljić, Z. Mandić, Lj. Duić; "Comparison of Polyaniline and Poly(ortho-ethoxyaniline) Corrosion Protection Properties", Joint International Meeting, The 200th Meeting of The Electrochemical Society and The 52th Meeting of The International Society of Electrochemistry, Sept. 2.-7. 2001., San Francisco, CA, Abs. No. 600.
- 4.3. M. Kraljić, M. Žic; "The Effect of Polyaniline and Modified Polyaniline Coatings on Stainless Steel Corrosion Protection" 203rd Electrochemical Society Meeting, Pariz, Francuska, 2003. Ab. No 16.
- 4.4. M. Kraljić, K. Kvastek, V. Horvat-Radošević, Z. Mandić, Lj. Duić; "Corrosion Protection by Poly(ortho-etoxyaniline)" 203rd Electrochemical Society Meeting, Pariz, Francuska, 2003. Abs. No 245.
- 4.5. M. Kraljic Rokovic, K. Kvastek, V. Horvat-Radosevic, L. Duic; "Transformation of poly (orto-ethoxyaniline) film in H₃PO₄ followed by nonstationary impedance spectroscopy", 55th Meeting of The International Society of Electrochemistry Meeting, Sept. 19.-24. 2004., Thessaloniki, Greece, Abs. No. S8FP59.
- 4.6. M. Kraljić Roković, Lj. Duić, "Electrochemical Synthesis of Poly(ortho-ethoxyaniline) from phosphoric and sulphuric acid solution", Theodor Grotthuss Electrochemistry Conference, June 5-8, 2005, Vilnius, Lithuania.
- 4.7. M. Žic, M. Kraljić-Roković, Lj. Duić; "Electrochemical copolymerisation of aniline and ortho-phenylenediamine", Theodor Grotthuss Electrochemistry Conference. June 5-8, 2005, Vilnius, Lithuania.

5. Domaći znanstveni skupovi

- 5.1. M. Kraljić, Z. Mandić, Lj. Duić; "Utjecaj osnovnog elektrolita na učinkovitost polianilinske prevlake u zaštiti od korozije", XVI. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Split, 23.-26. veljače 1999., F30.
- 5.2. M. Kraljić, N. Bošković, S. Grigić, I. Varga, Lj. Duić; "Utjecaj dodatka *para*- i *meta*-fenilendiamina na elektrokemijsku sintezu polianilina", 10. Ružičkini dani, Vukovar, 8. i 9. lipnja 2000., P-15.
- 5.3. M. Kraljić, K. Kvastek, Z. Mandić, Lj. Duić; "Karakterizacija i primjena poli(*orto*-etoksianilina) kod zaštite od korozije", XVII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Osijek, 10.-13. lipnja 2001., F29.
- 5.4. S. Grigić, M. Kraljić, F. Kovačićek, Lj. Duić; "Utjecaj dodatka fenilendiamina na elektrokemijsku sintezu polianilina", XVII. Hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Osijek, 10.-13. lipnja 2001., G16.

- 5.5. M. Kraljić, K. Kvastek, V. Horvat-Radošević, Z. Mandić, Lj. Duić; "Poli(orto-etoksi-anilin) u zaštiti od korozije", Dan elektrokemije, Zagreb, 7. lipnja 2002.
- 5.6. S. Grigić, I. Varga, N. Bošković, M. Kraljić i Lj. Duić; "Utjecaj dodatka *orto*-, *meta*- i *para*-fenilendiamina na katalitički efekt polianilina", Dan elektrokemije, Zagreb, 7. lipnja 2002.
- 5.7. M. Kraljić, K. Kvastek, V. Horvat-Radošević, Z. Mandić, Lj. Duić; "Poli(orto-etoksianilin) u zaštiti od korozije", XVIII. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, veljača 2003., 256.
- 5.8. M. Žic, M. Kraljić, Lj. Duić; "Prevlake polianilina i modificiranog polianilina u zaštiti od korozije", XVIII. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, veljača 2003., 257.
- 5.9. S. Grigić, M. Kraljić, Lj. Duić; "Utjecaj dodataka fenilendiamina na katalitički efekt polianilina", XVIII. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Zagreb, veljača 2003., 263.
- 5.10. M. Kraljić Roković, Lj. Duić; "Sinteza poli(orto-etoksianilina) iz otopina sumporne i fosforne kiseline", XIX. hrvatski skup kemičara i kemijskih inženjera, Opatija, svibanj 2005., 355.