

**Polianilinin Nanoparçacıklar  
(TiO<sub>2</sub>, Ag, Zn) ile Nanokompozit Film  
Oluşumu ve Korozyon  
Önleme Etkilerinin İncelenmesi**

**Erhan TOPKAYA  
Yüksek Lisans Tezi  
Kimya Anabilim Dalı  
Danışman: Doç. Dr. Murat ATEŞ  
2014**

**T.C.**

**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**POLİANİLİNİN NANOPARÇACIKLAR (TiO<sub>2</sub>, Ag, Zn) İLE NANOKOMPOZİT  
FİLM OLUŞUMU VE KOROZYON ÖNLEME ETKİLERİNİN İNCELENMESİ**

**ERHAN TOPKAYA**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: DOÇ. DR. MURAT ATEŞ**

**TEKİRDAĞ-2014**

**Her hakkı saklıdır**

Doç.Dr. Murat ATEŞ danışmanlığında, Erhan TOPKAYA tarafından hazırlanan “Polianilin Nanoparçacıklar (TiO<sub>2</sub>, Ag, Zn) ile Nanokompozit Film Oluşumu ve Korozyon Önleme Etkilerinin İncelenmesi.” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Fizikokimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı: Yrd. Doç. Dr Yelda YALÇIN GÜRKAN

*İmza :*

Üye: Doç. Dr. Murat ATEŞ

*İmza :*

Üye: Yrd. Doç. Dr. Kadir ERTÜRK

*İmza :*

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU

**Enstitü Müdürü**

## ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

POLİANİLİNİN NANOPARÇACIKLAR (TiO<sub>2</sub>, Ag, Zn) İLE NANOKOMPOZİT FİLM OLUŞUMU VE KOROZYON ÖNLEME ETKİLERİNİN İNCELENMESİ

**ERHAN TOPKAYA**

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Murat ATEŞ

Polianilin ve polianilinin TiO<sub>2</sub>, Ag ve Zn ile oluşturulmuş nanokompozitleri Al1050 elektrot yüzeyine döngülü voltametri tekniği ile kaplanmıştır. Elde edilen modifiye polimer film ve nanokompozit filmlerin karakterizasyonları döngülü voltametri (DV), ultraviyole spektrofotometre (UV-vis), Fourier transform infrared spektroskopisi (FTIR-ATR), Taramalı elektron mikroskobu (SEM), Enerji dağılımlı x ışınları analizi (EDX), kameralı optik mikroskop, ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) ile gerçekleştirilmiştir. Al1050 elektrot üzerine kaplı PANI, PANI/TiO<sub>2</sub>, PANI/Ag ve PANI/Zn nanokompozit filmlerin korozyondan koruma davranışları % 3.5'lük NaCl çözeltisinde Tafel ekstrapolasyon yöntemi ve EES yöntemleriyle çalışılmış ve karşılaştırılmıştır. Sonuçlar göstermiştir ki PANI/Ag nanokompozit filmi (KE = 97.54 %) diğerlerine göre (PANI (KE = 91.41 %), PANI/TiO<sub>2</sub> (KE = 91.91 %), PANI/Zn (KE = 92.52 %) daha yüksek korozyondan koruma performansı göstermiştir. Ayrıca elde edilen sonuçlar R(CR(QR)) ve R(C(R(CR))) devreleri ile simule edilerek incelenmiştir.

**Anahtar kelimeler:** Korozyon, Nanokompozit, İletken Polimer, Al1050, Elektrokimyasal empedans spektroskopisi, Eşdeğer devre modeli

**2014, 90 sayfa**

## **ABSTRACT**

MSc. Thesis

NANOCOMPOSITE FILM FORMATIONS OF POLYANILINE AND ITS  
NANOPARTICULES (TiO<sub>2</sub>, Ag, Zn) AND CORROSION PROTECTION PROPERTIES

**Erhan TOPKAYA**

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat ATEŞ

Polyaniline (PANI) and its nanocomposites together with TiO<sub>2</sub>, Ag, Zn were electro coated on Al1050 electrode by cyclic voltammetry. The characterizations of obtained modified polymer films and nanocomposite films were obtained by cyclic voltammetry (CV), Ultraviolet visible spectrophotometry (UV-vis), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR-ATR) attenuated transmittance reflection, Scanning electron microscopy (SEM), energy –dispersiyon X-ray analysis, camera optical microscope and electrochemical impedance spectroscopic (EIS) methods. The corrosion behaviors of PANI, PANI/TiO<sub>2</sub>, PANI/Ag and PANI/Zn nanocomposite films on Al1050 electrode were studied in 3.5 % NaCl solution. And the comparison results were taken by Tafel extrapolation and EIS techniques. As a result PANI/Ag nanocomposite films were obtained higher protection efficiency (PE = 97.54 %) than (PANI (KE = 91.41 %), PANI/TiO<sub>2</sub> (KE = 91.91 %), PANI/Zn (KE = 92.52 %)). In addition the obtained results were simulated with equivalent circuit models of R(CR(QR)) and R(C(R(CR))) .

**Keywords:** Corrosion, Nanocomposite, Conducting polymers Al1050, Electrochemical impedance spectroscopy, Circuit model

**2014, 90 pages**

## **TEŞEKKÜR**

Çalıőmalarım boyunca yardım ve katkılarıyla beni yönlendiren, karşılaőtığım problemlerin çözümünde desteğini ve güler yüzünü esirgemeyen hocam Doç. Dr. Murat ATEŞ'e saygı ve teşekkürlerimi sunarım. Ayrıca benden yardımlarını esirgemeyen hocam Arő. Gör. Tolga KARAZEHİR'e teşekkür ederim. Tez çalışmalarımlı yaptığım meőakkatli süreç içerisinde karşılaőtığım tüm zorluklarda yanımda olan arkadaşlarımla teşekkür ederim. Ayrıca hayatım boyunca beni destekleyen ve bugünlere getiren aileme sonsuz minnet duygularımlı sunarım.

## KISALTMALAR

KH:	Korozyon Hızı
DV:	Döngülü Voltogram
PANI:	Polianilin
ANI:	Anilin
$I_{kor}$ :	Korozyon Akımı
$E_{kor}$ :	Korozyon Potansiyeli
Zn:	Çinko
Ag:	Gümüş
$C_{dl}$ :	Çift Katmanlı Kapasitans
$C_{sp}$ :	Spesifik Kapasitans
Al1050:	Alüminyum 1050 elektrot
$\beta_a$ :	Anodik Tafel Eğimi
$\beta_c$ :	Katodik Tafel Eğimi
$\theta$ :	Faz Açısı
$C_1$ :	Birincil kapasitans
$C_2$ :	İkincil Kapasitans
Q:	Sabit faz elemanı

$R_p$ :	Polarizasyon Direnci
P:	Porozite
$R_{ct}$ :	Yük transfer direnci
$R_1$ :	Kaplama Direnci
$R_s$ :	Çözelti Direnci
AC:	Empedans devrelerinde direncin eşdeğeri olarak empedans kavramı
ACN:	Asetonitril
AFM:	Atomik güç mikroskobu
D:	Yoğunluk
DMF :	Dimetil formamit
DMSO :	Dimetil sülfoksit
EDX:	Enerji dağılımlı X ışınları tablosu
EES :	Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EKP:	Elektrokimyasal polimerisasyon
EW:	Eşdeğer ağırlık
FTIR-ATR :	Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
kPa:	Kilopaskal
PPy :	Polipirol
$Q_{dl}$ :	Diferansiyel Kapasitans



$R_{ct}$ :	Yük Transfer Direnci
$R_d$ :	Difüz Tabaka Direnci
$R_f$ :	Film direnci
S:	Siemens
SEM :	Taramalı Elektron Mikroskobu
TiO <sub>2</sub> :	Titanyum (IV) oksit
UV-Vis :	Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
XRD :	X-Işını Difraksiyon spektroskopisi
Z :	İmpedans
Z' :	Gerçek İmpedans
$\omega$ :	Alternatif Akım Frekans

## İÇİNDEKİLER

ÖZET .....	i
ABSTRACT .....	ii
TEŞEKKÜR .....	iii
KISALTMALAR .....	iv
İÇİNDEKİLER.....	vii
ŞEKİLLER DİZİNİ .....	x
ÇİZELGE DİZİNİ .....	xiii
1. GİRİŞ.....	1
2. İLETKEN POLİMERLER .....	3
2.1. İletken Polimerlerin Sentezi .....	4
2.1.1. Kimyasal polimerizasyon .....	4
2.1.2. Elektrokimyasal polimerizasyon .....	5
2.2. POLİANİLİN .....	7
2.2.1. Polianilin Tarihçesi.....	7
2.3. Korozyonun Genel İlkeleri .....	10
2.3.1. Korozyonun tanımı ve korozyon tipleri .....	10
2.3.2. Elektrokimyasal olarak korozyonun tanımı ve özellikleri.....	11
2.3.3. Korozyondan korunma yöntemleri.....	13
2.4. Elektrokimyasal teknikler yardımı ile korozyon hızının ölçülmesi .....	17
2.4.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi.....	17
2.4.2. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi .....	19
2.4.3. Potansiyodinamik metod .....	20
2.4.4. Dönüşümlü polarizasyon .....	21
2.4.5. Galvanik eşleşme.....	22
2.4.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) .....	22
2.5. Sulu Çözeltilerde Alüminyum Korozyonu .....	24
3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR .....	28
4. MATERYAL VE METOD .....	32
4.1. Kimyasal Malzemeler.....	32
4.2. Cihazlar.....	32

4.3. BULGULAR .....	33
4.3.1. PANI' nın Elektrokimyasal DV Yöntemle Sentezi.....	33
4.3.1.1. Al1050 Elektrodun SEM-EDX Ölçümleri .....	35
4.3.1.2. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI Filminin UV-vis spektrometresi....	37
4.3.1.3. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI Filmi için FTIR Analizi.....	38
4.3.1.4. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI Filminin SEM-EDX Ölçümleri ...	39
4.3.1.5. PANI Kompozitinin Korozyon Davranışlarının İncelenmesi .....	41
4.3.1.5.1. PANI Kompozitinin Tafel Sonuçları.....	41
4.3.1.5.2. PANI Kompozitinin Empedans Sonuçları.....	43
4.3.2. PANI/TiO <sub>2</sub> Nanokompozitinin elektrokimyasal DV yöntemle sentezi.....	44
4.3.2.1. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI/TiO <sub>2</sub> Filminin UV-vis spektrometresi.....	46
4.3.2.2. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI/TiO <sub>2</sub> Filmi için FTIR Analizi.....	47
4.3.2.3. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI/TiO <sub>2</sub> Filminin SEM-EDX Ölçümleri .....	48
4.3.2.4. PANI/TiO <sub>2</sub> Kompozitinin Korozyon davranışlarının incelenmesi.....	50
4.3.2.4.1. PANI/TiO <sub>2</sub> Kompozitinin Tafel Sonuçları .....	50
4.3.2.4.2. PANI/TiO <sub>2</sub> Kompozitinin Empedans Sonuçları .....	51
4.3.3. PANI/Ag Nanokompozitinin elektrokimyasal yöntemle sentezi .....	52
4.3.3.1. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI/Ag Filminin UV-vis spektrometresi .....	54
4.3.3.4. PANI/Ag Kompozitinin Korozyon davranışlarının incelenmesi.....	58
4.3.3.4.1. PANI/Ag Kompozitinin Tafel Sonuçları.....	58
4.3.3.4.2. PANI/Ag Kompozitinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Sonuçları .....	59
4.3.4. PANI/Zn Nanokompozitinin elektrokimyasal yöntemle sentezi.....	60
4.3.4.1. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI/Zn Filminin UV-vis Spektrofometresi.....	62
4.3.4.2. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI/Zn Filmi için FTIR Analizi .....	63
4.3.4.4. PANI/Zn Kompozitinin Korozyon davranışlarının incelenmesi .....	66
4.3.4.4.1. PANI/Zn Kompozitinin Tafel Sonuçları .....	66
4.3.4.4.2. PANI/Zn Kompozitinin Empedans Sonuçları .....	67
4.4. PANI ve Nanokompozit Malzemelerinin Redoks Davranışları .....	68
4.6. PANI, PANI/TiO <sub>2</sub> , PANI/Ag, PANI/Zn Eşdeğer Devre Analizi Sonuçları.....	74
4.6.1. PANI Eşdeğer Devre Analizi Sonuçları .....	75

4.6.2. PANI/TiO <sub>2</sub> Eşdeğer Devre Analizi Sonuçları .....	76
4.6.3. PANI/Ag Eşdeğer Devre Analizi Sonuçları .....	77
4.6.4. PANI/Zn Eşdeğer Devre Analizi Sonuçları.....	78
4.7. Al1050, PANI, PANI/TiO <sub>2</sub> , PANI/Ag ve PANI/Zn Al1050 elektrot üzerine elde edilmiş nanokompozit malzemeler için Toplu Tafel Sonuçları .....	81
5. SONUÇLAR.....	83
6. KAYNAKLAR.....	85
7. ÖZGEÇMİŞ.....	90

## ŞEKİLLER DİZİNİ

Şekil 2.1 PANI' nin kimyasal polimerleşmesi .....	5
Şekil 2.2 İletken polimerlerin polimerleşme mekanizması .....	6
Şekil 2.3 Elektrokimyasal deneylerde kullandığımız polimerleşme düzeneği.....	6
Şekil 2.4 Anilin oluşum reaksiyonu .....	7
Şekil 2.5 PANI'nın formları .....	8
Şekil 2.6 Elektrokimyasal olarak korozyonun şematik gösterimi .....	11
Şekil 2.7 Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri .....	18
Şekil 2.8 Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyeleğrisi .....	20
Şekil 2.9 Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi.....	21
Şekil 2.10 Nyquist Diyagramı .....	23
Şekil 2.11 HCl ortamında metalin korozyonu sırasında gerçekleşen elektrokimyasal olaylar	24
Şekil 2.12 Alüminyum için potansiyel-pH diyagramı.....	26
Şekil 4.1 ANI'nın Al1050 elektrot üzerine -0.2 V-0.8V potansiyel aralığında, $[ANI]_0 = 0.4M$ başlangıç monomer derişiminde 50 mV/s tarama hızında, 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde, 8 döngü olarak alınmış DV grafiği.....	33
Şekil 4.2 a) 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde $[ANI]_0 = 0.4M$ PANI kaplanmış alüminyumun ön yüzey optik mikroskop görüntüsü b) 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde $[ANI]_0 = 0.4M$ PANI kaplanmış alüminyumun arka yüzey optik mikroskop görüntüsü.....	34
Şekil 4.3 a) PANI Tarama Hızı akım yoğunluğu b) PANI Tarama Hızı akım yoğunluğunun karekökü, GC elektrot üzerine, 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde deneyler gerçekleştirilmiştir. ....	34
Şekil 4.4 a) Kaplı olamayan Al1050 elektrotun 250 kat büyütülmüş SEM görüntüsü b) Al1050 alüminyum elektrotun 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	35
Şekil 4.5 Kaplı olamayan Al1050 elektrotun EDX görüntüsü .....	36
Şekil 4.6 Al1050 üzerine kaplanmış PANI filminin UV-vis spektrometresi grafiği .....	37
Şekil 4.7 Al1050 üzerine kaplanmış PANI filminin FTIR Analizi grafiği .....	38
Şekil 4.8 Al1050 elektrot üzerine -0.2 V-0.8V potansiyel aralığında, $[ANI]_0 = 0.4M$ başlangıç monomer derişiminde 50 mV/s tarama hızında, 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde, 8 döngü olarak kaplanmış a) PANI filminin 250 kat büyütülmüş SEM görüntüsü b) PANI filminin 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü c) PANI filminin 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü d) PANI filminin 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü .....	39
Şekil 4.9 PANI' nin Al1050 Elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü. ....	40
Şekil 4.10 PANI'nın Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle elde edilmiş farklı sürelerdeki 1., 2. Ve 3. Gün grafiği .....	41
Şekil 4.11 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde PANI için EES sonuçlarından elde edilen a) Nyquist b) Bode-Magnitude c) Bode-faz d) Admitans grafikleri. ....	43
Şekil 4.12 ANI/TiO <sub>2</sub> 'nin Al1050 elektrot üzerine -0.2 V-0.8V potansiyel aralığında, $[ANI]_0 = 0.4M$ başlangıç monomer derişiminde ve %1 TiO <sub>2</sub> (0.85 mg) nanopartikül ile 50 mV/s tarama hızında, 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde, 8 döngü olarak alınmış DV grafiği...44	

Şekil 4.13 a) 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde [ANI] <sub>0</sub> = 0.4M PANI / TiO <sub>2</sub> kaplanmış Al1050 elektrodun ön yüzey optik mikroskop görüntüsü b) 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde [ANI] <sub>0</sub> = 0.4M PANI / TiO <sub>2</sub> kaplanmış Al1050 elektrodun arka yüzey optik mikroskop görüntüsü.....	45
Şekil 4.14 a) PANI/TiO <sub>2</sub> nanokompozit film tarama hızı akım yoğunluğu b) PANI/TiO <sub>2</sub> nanokompozit film tarama hızı akım yoğunluğunun karekökü, GC Elektrot üzerine kaplamalar gerçekleştirilmiştir.....	45
Şekil 4.15 Al1050 üzerine kaplanmış PANI/TiO <sub>2</sub> filminin UV-vis spektrometre grafiği.....	46
Şekil 4.16 Al1050 üzerine kaplanmış PANI/TiO <sub>2</sub> filminin FTIR Analizi grafiği.....	47
Şekil 4.17 Al1050 elektrot üzerine -0.2 V-0.8V potansiyel aralığında, [ANI] <sub>0</sub> = 0.4M başlangıç monomer derişiminde 50 mV/s tarama hızında, 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde % 1 TiO <sub>2</sub> (0.85mg) nanopartikül 8 döngü olarak kaplanmış; a) PANI/TiO <sub>2</sub> filminin 250 kat büyütülmüş b) PANI/TiO <sub>2</sub> filminin 1000 kat büyütülmüş c) PANI/TiO <sub>2</sub> filminin 1000 kat büyütülmüş, d) PANI/TiO <sub>2</sub> filminin 2500 kat büyütülmüş, e) PANI/TiO <sub>2</sub> filminin 5000 kat büyütülmüş f) PANI/TiO <sub>2</sub> filminin10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.....	48
Şekil 4.18 PANI/TiO <sub>2</sub> filminin Al1050 Elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.....	49
Şekil 4.19 PANI/TiO <sub>2</sub> nanokomozit filmi için Tafel Grafiği.....	50
Şekil 4.20 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde PANI/TiO <sub>2</sub> nanokompozit için a) Nyquist b) Bode-Magnitude c) Bode-faz d) Admitans grafikleri.....	51
Şekil 4.21 ANI/Ag'nin Al1050 elektrot üzerine -0.2 V-0.8V potansiyel aralığında, [ANI] <sub>0</sub> = 0.4M başlangıç monomer derişiminde ve %1 Ag (0.85 mg) nanopartikül ile 50 mV/s tarama hızında, 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde, 8 döngü olarak alınmış DV grafiği.....	52
Şekil 4.22 a) 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde [ANI] <sub>0</sub> = 0.4M PANI / Ag kaplanmış alüminyumun ön yüzey optik mikroskop görüntüsü b) 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde [ANI] <sub>0</sub> = 0.4M PANI / Ag kaplanmış alüminyumun arka yüzey optik mikroskop görüntüsü.....	53
Şekil 4.23 a) PANI/Ag nanokompozit film tarama hızı akım yoğunluğu b) PANI/Ag nanokompozit film tarama hızı akım yoğunluğunun karekökü, GC Elektrot üzerine ölçümler gerçekleştirilmiştir.....	53
Şekil 4.24 Al1050 üzerine kaplanmış PANI/Ag filminin UV-vis spektrometre grafiği.....	54
Şekil 4.25 Al1050 üzerine kaplanmış PANI/Ag filminin FTIR Analizi.....	55
Şekil 4.26 Al1050 elektrot üzerine -0.2 V-0.8V potansiyel aralığında, [ANI] <sub>0</sub> = 0.4M başlangıç monomer derişiminde 50 mV/s tarama hızında, 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde %1 Ag nanopartikül (0.85 mg), 8 döngü olarak kaplanmış a) PANI/Ag filminin 250 kat büyütülmüş b) PANI/Ag filminin 1000 kat büyütülmüş c) PANI/Ag filminin 2500 kat büyütülmüş d) PANI/Ag filminin 5000 kat büyütülmüş e) PANI/Ag filminin (2µ) 10000 kat büyütülmüş f) PANI/Ag filminin (1µ PANI/Ag filminin) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.....	56
Şekil 4.27 PANI/Ag filminin Al1050 Elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.....	57
Şekil 4.28 PANi/Ag nanokompozit filmi için Tafel Grafiği.....	58
Şekil 4.29 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde PANI/Ag nanokompozit için a) Nyquist b) Bode-Magnitude c) Bode-faz d) Admitans grafikleri.....	59

Şekil 4.30 ANI/Zn' nin Al1050 elektrot üzerine -0.2 V-0.8V potansiyel aralığında, $[ANI]_0 = 0.4M$ başlangıç monomer derişiminde ve %1 Zn (0.85 mg) nanopartikül ile 50 mV/s tarama hızında, 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde, 8 döngü olarak alınmış DV grafiği. ....	60
Şekil 4.31 a) 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde $[ANI]_0 = 0.4M$ PANI / Zn kaplanmış alüminyumun ön yüzey optik mikroskop görüntüsü b) 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde $[ANI]_0 = 0.4M$ PANI / Zn kaplanmış alüminyumun arka yüzey optik mikroskop görüntüsü. ....	61
Şekil 4.32 a) PANI/Zn nanokompozit film tarama hızı akım yoğunluğu b) PANI/Zn nanokompozit film tarama hızı akım yoğunluğunun karekökü, GC Elektrot üzerine ölçümler gerçekleştirilmiştir.....	61
Şekil 4.33 Al1050 üzerine kaplanmış PANI/Zn filminin UV-vis spektrometre grafiği.....	62
Şekil 4.34 Al1050 üzerine kaplanmış PANI/Zn filminin UV-vis FTIR Analizi grafiği. ....	63
Şekil 4.35 a) Al1050 elektrot üzerine -0.2 V-0.8V potansiyel aralığında, $[ANI]_0 = 0.4M$ başlangıç monomer derişiminde 50 mV/s tarama hızında, 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> içerisinde %1 Zn nanopartikül (0.85 mg) ,8 döngü olarak kaplanmış a) PANI/Zn filminin 250 kat büyütölmüş b) PANI/Zn filminin 2500 kat büyütölmüş c) PANI/Zn filminin 5000 kat büyütölmüş, d) PANI/Zn filminin 10000 kat büyütölmüş SEM görüntüleri. ....	64
Şekil 4.36 PANI/Zn filminin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü. ....	65
Şekil 4.37 PANI/Zn nanokompozit filmi için Tafel Grafiği. ....	66
Şekil 4.38 0.5M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde PANI/Zn nanokompozit filmi için a) Nyquist b) Bode-Magnitude c) Bode-faz d) Admitans grafikleri. ....	67
Şekil 4.39 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde PANI, PANI/TiO <sub>2</sub> , PANI/Ag, PANI/Zn nanokompozitlerin Nyquist grafiği. ....	70
Şekil 4.40 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde PANI, PANI/TiO <sub>2</sub> , PANI/Ag, PANI/Zn nanokompozitlerin Bode magnitude grafiği.....	71
Şekil 4.41 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde PANI, PANI/TiO <sub>2</sub> , PANI/Ag, PANI/Zn nanokompozitlerin Bode-faz grafiği. ....	72
Şekil 4.42 0.5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> çözeltisinde PANI, PANI/TiO <sub>2</sub> , PANI/Ag, PANI/Zn nanokompozitlerin Admitans grafiği.....	73
Şekil 4.43 a) PANI, PANI/Ag, PANI/Zn için R(CR(QR)) eşdeğer devre modeli b) PANI/TiO <sub>2</sub> için R(C(R(CR))) eşdeğer devre modeli .....	74
Şekil 4.44 PANI için R(CR(QR)) eşdeğer devre analizleri a) Nyquist b) Bode-magnitude-faz c) Admitans d) Kapasitans grafikleri.....	75
Şekil 4.45 PANI/TiO <sub>2</sub> için R(C(R(CR))) eşdeğer devre analizi.....	76
Şekil 4.46 PANI/Ag için R(CR(QR)) eşdeğer devre analizi. ....	77
Şekil 4.47 PANI/Zn için R(CR(QR)) eşdeğer devre analizi. ....	78
Şekil 4.48 Al1050, PANI, PANI/TiO <sub>2</sub> , PANI/Ag ve PANI/Zn Al1050 elektrot üzerine elde edilmiş nanokompozit malzemeler için Tafel Grafiği.....	81
Şekil 4.49 a) PANI b) PANI/TiO <sub>2</sub> c) PANI/Ag d) PANI/Zn polimer ve polimer/nanopartikül kaplı alüminyum elektrotların dijital fotoğraf makinası ile çekilmiş görüntüleri. ....	82

## ÇİZELGE DİZİNİ

Çizelge 4.1 Kaplı olmayan Al1050 elektrodun EDX ölçümüne göre ağırlıkça % element verileri. ....	36
Çizelge 4.2 PANI filminin EDX analiz sonuçları .....	40
Çizelge 4.3 PANI için Karşılaştırmalı Tafel Grafiklerinin Sonuç Tablosu.....	41
Çizelge 4.4 PANI/TiO <sub>2</sub> filminin Al1050 elektrot üzerine DV yöntemle kaplaması sonucu elde edilen EDX analizinin element analizi. ....	49
Çizelge 4.5 PANI/TiO <sub>2</sub> için Karşılaştırmalı Zamana bağlı Tafel Grafiklerinin Sonuç Tablosu .....	50
Çizelge 4.6 PANI/Ag filminin Al1050 elektrot üzerine DV ile kaplanması sonucu elde edilen EDX analizinden % element değerleri .....	57
Çizelge 4.7 PANI/Ag için Karşılaştırmalı Tafel Grafiklerinin Sonuç Tablosu.....	58
Çizelge 4.8 PANI/Zn kompozitinin EDX analiz sonuçları. ....	65
Çizelge 4.9 PANI/Zn için Karşılaştırmalı Tafel Grafiklerinin Sonuç Tablosu. ....	66
Çizelge 4.10 PANI ve nanokompozitlerinin (PANI/TiO <sub>2</sub> , PANI/Ag, PANI/Zn) elektro büyüme sırasında elde edilen redoks davranışları .....	68
Çizelge 4.11 PANI nanokompozit malzemelerin monomersiz ortamda elde edilen redoks davranışları. ....	68
Çizelge 4.12 PANI için R(CR(QR)) eşdeğer devre sonuçları. ....	75
Çizelge 4.13 PANI/TiO <sub>2</sub> için R(C(R(CR))) eşdeğer devre sonuçları. ....	76
Çizelge 4.14 PANI/Ag için R(CR(QR)) eşdeğer devre sonuçları. ....	77
Çizelge 4.15 PANI/Zn için R(CR(QR)) eşdeğer devre sonuçları. ....	78
Çizelge 4.16 PANI, PANI/TiO <sub>2</sub> , PANI/Ag, PANI/Zn polimer ve nanokompozitlerinin zamana göre devre parametre toplu sonuçları. ....	79
Çizelge 4.17 PANI, PANI/TiO <sub>2</sub> , PANI/Ag, PANI/Zn polimer ve nanokompozitlerinin zamana göre EES sonuçları. ....	80
Çizelge 4.18 Al1050, PANI, PANI/TiO <sub>2</sub> , PANI/Ag ve PANI/Zn için Karşılaştırmalı Tafel Grafiklerinin Sonuç Tablosu. ....	81



## 1.GİRİŞ

Korozyon, metallerin çevresi ile yaptığı kimyasal ve elektrokimyasal reaksiyonlar sonucu metalik özelliklerini kaybetmesi olayıdır. Metaller doğada bileşik halinde bulunmaktadır. Bu bileşiklere enerji harcanması sonucu metaller elde edilir. Metaller bu yüksek enerjili hallerinde kararsız durumdadırlar. Ayrıca metaller kendiliğinden tabiatta buldukları hale dönme eğilimi gösterirler. Bu yüzden soy metaller hariç tüm metaller enerji açığa çıkararak korozyona uğrarlar. Korozyon; tanklar, depolar, yeraltı boru hatları, betonarme demirleri, iskele beton ve çelik ayakları, gemiler, makine parçaları, arıtma tesisleri gibi metalik malzemenin kullanıldığı her yerde meydana gelmektedir. Bütün bu yapılarda kullanılan metaller, korozyon nedeniyle tasarlanan kullanım ömürlerinden çok daha önce işletme dışı kalmakta bu da büyük ekonomik kayıpların oluşmasına neden olmaktadır. Alüminyum; ucuz ve hafif olması, iletkenliği ve alaşım haline kolayca getirilebilmesi gibi pek çok özelliği nedeniyle sanayide uygulama alanı giderek yaygınlaşan metaller arasındadır. Alüminyum korozif ortamlarda çukur korozyonuna uğramaktadır. Alüminyumun yüzeyinde bulunan oksit tabakası metali çukur korozyonundan bir ölçü de olsa korur, ancak oluşumunu engellemez. Özellikle klorür içeren ortamlarda korozyona uğrayan alüminyum korozyondan korumak amacıyla yapılan en etkili yöntemler arasında kromatlama, fosfatlama, organik inhibitör kullanımı gibi işlemler gelmektedir. Son yıllarda toksik özellik gösteren kromatlama, fosfatlama, organik inhibitör kullanımı gibi işlemlerin getirdiği çevresel sorunlar ile birlikte bu işlemlerin kullanımına kısıtlamalar getirilmesi düşünülmektedir. Bu nedenle yeni, ucuz, uzun süre dayanabilen ve çevreye dost alternatif koruma sistemleri aranmaya başlanmıştır. İletken polimerler de bu maddelerden biridir. İletken polimerler sulu çözeltilerinden kolayca elde edilebilmeleri ve ucuz olmaları nedeniyle ideal bir alternatif madde oluşturmaktadır. İletken polimerlerin teknik metaller üzerine koruyucu kaplamalar olarak kullanılması ile ilgili yirmi yıldır yoğun çalışmalar yapılmaktadır (De Berry 1985). Özellikle iletken polimerlerin tersinir yükseltgenme ve indirgenme özelliği göstermesi nedeniyle kromatın yaptığı etkiyi gösterebileceği düşünülmüştür. İletken polimerlerin yükseltgenip indirgenebilme özelliği bu polimerlerin korozyon inhibitörü olarak kullanılabilecekleri fikrini de doğurmuştur. İletken polimer aşındırıcı ortamlarda fiziksel olarak bir etki yapabildiği gibi, yapısında polar gruplar içerdiğinden polimerik inhibitör olarak kullanılıp kapladığı malzemenin korozyon potansiyelini yükseltir. Böylece aşındırıcı ortamda kaplanan bu malzemenin potansiyeli

korozyon hızının düşük olduğu bir değerde kalır. Yani soy bir metal gibi davranır. İletken polimerlerin kimyasal yollarla sentezlenmiş polimerlerin çözeltiden metale çöktürölmesi ile veya elektrokimyasal olarak sentezle metal yüzeyine tek aşamada direk kaplanması olasıdır. İlk çalışmalar iletken polimerlerin inert olan platin, altın, camısı karbon gibi elektrotlar üzerinde anodik oksidasyonla elektropolimerizasyonu üzerine yapılmıştır. İletken polimerlerin elektrokimyasal olarak metal yüzeyine kaplanmasında kullanılan bu elektrosentez yöntemi; monomerin ve elektrolitin türüne ve derişimine, çözücünün türüne, çözeltinin pH'ına, ortam sıcaklığı ve süresi gibi bir takım deney parametrelerinin kaplama özelliklerini etkilemesinden dolayı çok önemlidir. Elektrokimyasal sentezde kaplamanın iletkenliği, morfolojisi (Beck 1994, Ferreira 1994, Camalet 1996, Sazou 1997), kalınlığı denetlenebilir. Alüminyum korozyona karşı korumak amacıyla son yıllarda kimyasal ve elektrokimyasal yöntemle pek çok iletken polimerle kaplama çalışmaları yapılmıştır. Alüminyum yüzeyine yapılan polipirol kaplamalar büyük ölçüde başarılı olmuştur (Akundy 2001, Naoi 2001, Saidman 2002). Bu soruna karşı alternatif çalışmalardan birisi de polianilin kaplamalardır. Bu çalışmada alüminyum yüzeyine yapışkan ve örtücü polianilin kaplama yapılarak yüksek korozyon dirençli alüminyum malzeme geliştirilmesi hedeflenmiştir. Ayrıca bu çalışmada değişik anyonların kaplama üzerine etkisi incelenmiştir. Bu tür malzemelerin sanayide değişik alanlarda önemli bir açığı kapatması beklenmektedir.

## 2. İLETKEN POLİMERLER

Son yıllarda, polimerlerin kullanım alanlarının çeşitlilik göstermesi, polimer bilim ve teknolojisindeki çalışmalara büyük bir hız kazandırmış ve bilim adamları yeni polimerlerin sentezlenip ve bu polimerlerin özelliklerinin iyileştirilmesi için çalışmalar yapmaya başlamışlardır. Bu çalışmalar içerisinde iletken polimerlerin iletkenliklerini, sentez koşullarını ve sentez yöntemlerini değiştirerek kontrol altına almak en önde gelen çalışmalardandır. Bu amaçla yapılan çalışmalarda, kimyasal ve elektrokimyasal yöntemlerle birçok iletken polimer sentezlenmiştir (Randriamahazaka ve ark. 2005). İletken polimerlerin kompozitleri veya blendleri hazırlanarak daha işlenebilir polimerler elde edilmektedir. İletken polimerler günümüzde bilimsel çalışmalarda, şarj olabilen pil yapımında (Rahmanifar ve ark. 2004), sensör yapımlarında (Luo ve ark. 2005), diyot (Pan ve ark. 2005), transistör ve mikroelektronik aletlerde (Chen ve ark. 1996, Topart ve Hourquebie 1999; Athawale ve ark. 2005), modifiye elektrot yapımlarında, elektronik gösterge panolarında (Athawale ve ark. 2005) ve biyokimyasal analizlerde (Ayad ve ark. 2003) oldukça yaygın olarak kullanılmaktadır. İletken polimerlerin iletkenliklerini, mekanik ve fiziksel özelliklerini iyileştirmek için çeşitli yöntemler uygulanmaktadır. Bu yöntemlerden birisi iletken polimerlerin kopolimerlerini (Hu ve ark. 2005) veya kompozitlerini (Bliznyuk ve ark. 2005) hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği kimyasal yöntemlerdir. Başka bir yöntem ise plastikleştirici rolü oynayan uygun bir dopant ile iletken polimerlerin blendlerini (Randriamahazaka ve ark. 2005) hazırlayarak özelliklerinin iyileştirildiği fiziksel yöntemlerdir (Gupta ve Singh 2005). Son yıllarda organik-inorganik hibrit materyaller yoğun bir şekilde çalışılmaktadır. Konjuge polimerlerin kompozitleri bireysel olarak özellikleri birleştirdiğinden dolayı potansiyel bir ilgiye sahiptir. İletken polimerler arasında Polianilin (PANI) kararlı elektriksel, optik, elektrokimyasal özelliklerinden dolayı en çok çalışılan polimerlerden biridir (Wang ve Tan 2005, Hu ve ark. 2005). PANI kompozitlerinin sentezi birçok araştırmacı tarafından farklı maddeler (Montmorillonit (Ray ve Okamoto 2003), SiO<sub>2</sub> (Ballav ve Biswas 2006) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, kil, kırmızı çamur (Gök ve Oğuz 2006) (Maity ve Biswas 2003, 2004) ve MnO<sub>2</sub> (Biswas ve ark. 1999) kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PANI/montmorillonit kompoziti Yang ve arkadaşları tarafından elektrokimyasal yöntemle sentezlenmiştir ve bu kompozitin fiziksel özellikleri ve yapısal değişimleri Lee ve arkadaşları tarafından incelenmiştir (Chen ve Yang 2003). Son zamanlarda, zeolit ile PANI kompozitleri sentezlenmiş ve elektronik cihazlarda kullanımı geliştirilmiştir. Chuapredit ve arkadaşları

sentezledikleri PANI/zeolit-LTA kompozitinin CO sensörü olarak kullanımını geliştirmişlerdir (Chuapradit ve ark. 2005).

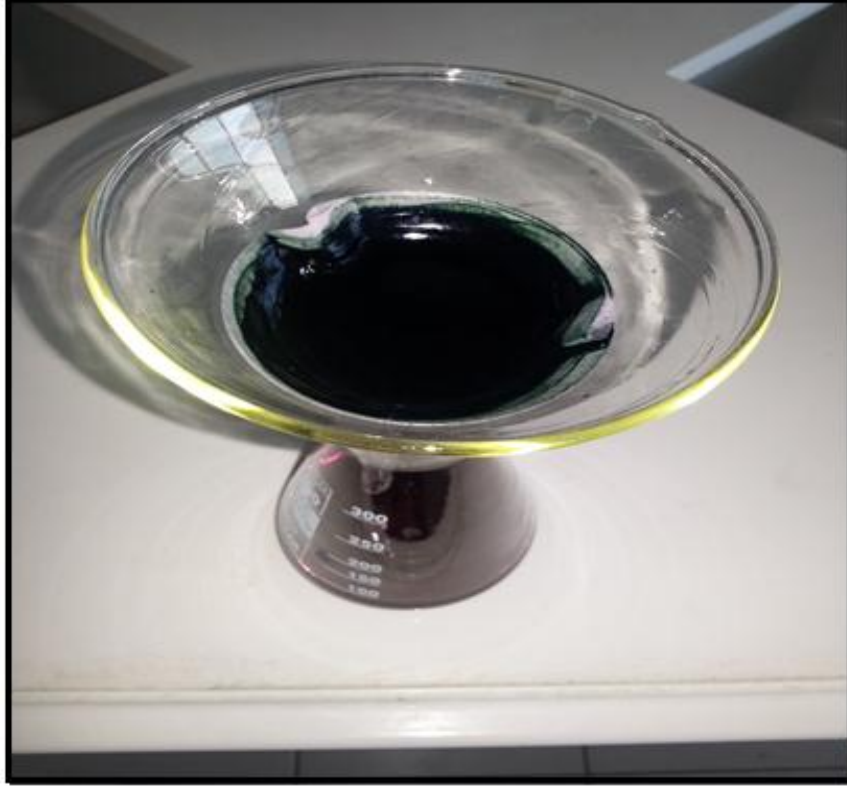
## 2.1. İletken Polimerlerin Sentezi

İletken polimerler,  $\pi$  konjuge sistemlerinden dolayı yükseltgenme veya indirgenmeyle yüksek iletkenlik üzere dop edilirler (Gorman ve Grubbs 1991). Bu sebeple iletken polimerin sentezinde monomer yapısında yer alan elektronlar, önemli bir noktayı teşkil etmektedir. İletken polimerlerin sentezinde, başlangıçta kullanılan monomerler sonuçta oluşan polimerin yapısında korunabilen tipik aromatik veya çoklu konjuge bağ yapısına sahiptirler. Örneğin asetilenin polimerizasyonu sonucu konjuge etilen birimlerini içeren polietilen oluşmaktadır. Benzenin polimerizasyonunda ise birbirine kovalent bağlı aromatik zincirli poli(p-fenilen) oluşur. Bu şekilde elde edilen iletken polimerlerin yapısında konjügasyonunun uzatılması çok önemlidir. İletken polimerler, kimyasal, elektrokimyasal, fotokimyasal, emülsiyon polimerizasyonu, gaz fazı yöntemi, metal bileşikleri ile yapılan polimerizasyon, piroliz, kondenzasyon polimerizasyonu, ziegler natta katalizörlü gibi teknikler kullanılarak sentezlenebilir (Cao ve ark. 1989). Bu polimerizasyon metodlarından en çok kullanılanları elektrokimyasal ve kimyasal polimerizasyondur.

### 2.1.1. Kimyasal polimerizasyon

Kimyasal yöntemde, uygun bir çözücüde çözülen monomer bir yükseltgenme veya indirgenme aracı olarak kullanılan bir kimyasal madde ile etkileştirilerek polimerleştirilir. Bu yöntemde yükseltgenme basamağının kontrol edilememesi ve oluşan ürünün saf olmaması dezavantaj oluşturmaktadır. Kimyasal polimerizasyon yönteminin istenilen miktarda ve makul bir maliyetle ürün elde etmek gibi avantajları vardır. Kimyasal yöntemde, kullanılacak olan doping maddesi ve katalizörün elde edilecek iletken polimerin elektriksel iletkenliği üzerinde önemli etkisi bulunmaktadır (Toshima ve Hara 1995). Toshima tarafından yapılan poli(p-fenilen)'in sentezi çalışmasında doping maddesi olarak  $\text{CuCl}_2$  ve katalizör olarak  $\text{AlCl}_3$ 'ün kullanılması ile elde edilen polimer elektriksel iletkenlik göstermemiştir. Ancak doping maddesi olarak  $\text{AsF}_5$  veya Li gibi maddelerin kullanılması ile  $0.3\text{-}500 \text{ S cm}^{-1}$  arasında değişen iletkenlik gözlenmiştir. Konjuge polimerlerin tümü kimyasal yöntemle sentezlenebilmektedir. Başka bir çalışmada, çözücü olarak metanol, doping maddesi olarak

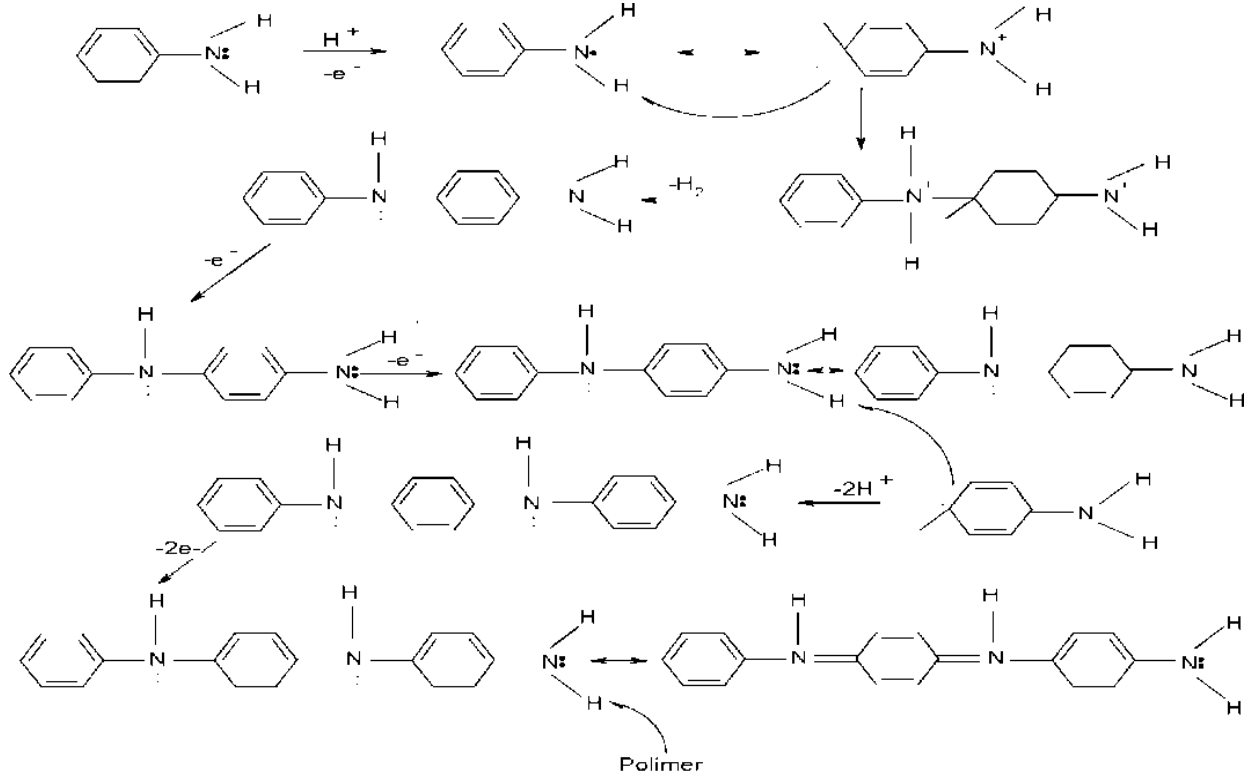
2.5 M FeCl<sub>3</sub> kullanılarak pirolün kimyasal yöntemle polimeri hazırlanmış ve iletkenliğinin 190 S cm<sup>-1</sup>'e ulaştığı belirlenmiştir (Galal ve ark. 1989).



Şekil 2.1 PANI' nin kimyasal polimerleşmesi

### 2.1.2. Elektrokimyasal polimerizasyon

İletken polimerlerin sentezi diğer polimerlerin sentezi gibi gerçekleşmektedir. (Ferreira ve ark. 1996). Başlama, büyüme ve sonlanma basamaklarını içermektedir. Başlama reaksiyonu, monomerin elektrokimyasal olarak yükseltgenmesi sonucunda radikal katyonun oluşması ile gerçekleşir. Büyüme basamağı, monomer katyonların çiftlenme reaksiyonlarıyla zincir, zincir üzerindeki reaktif merkezlerle de zincir büyümesi ile gerçekleşmektedir. Sonlanma reaksiyonu ise monomer radikallerin çiftlenmesi ve zincirler üzerindeki aktif merkezlerin çiftlenmesi ile gerçekleşir.



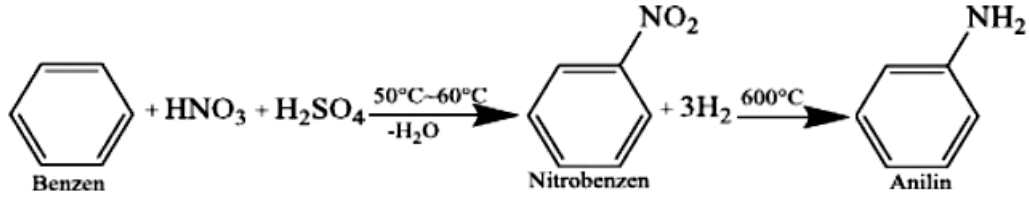
Şekil 2.2 İletken polimerlerin polimerleşme mekanizması



Şekil 2.3 Elektrokimyasal deneylerde kullandığımız polimerleşme düzeneği

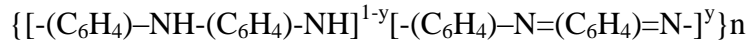
## 2.2. POLİANİLİN

### 2.2.1. Polianilin Tarihçesi

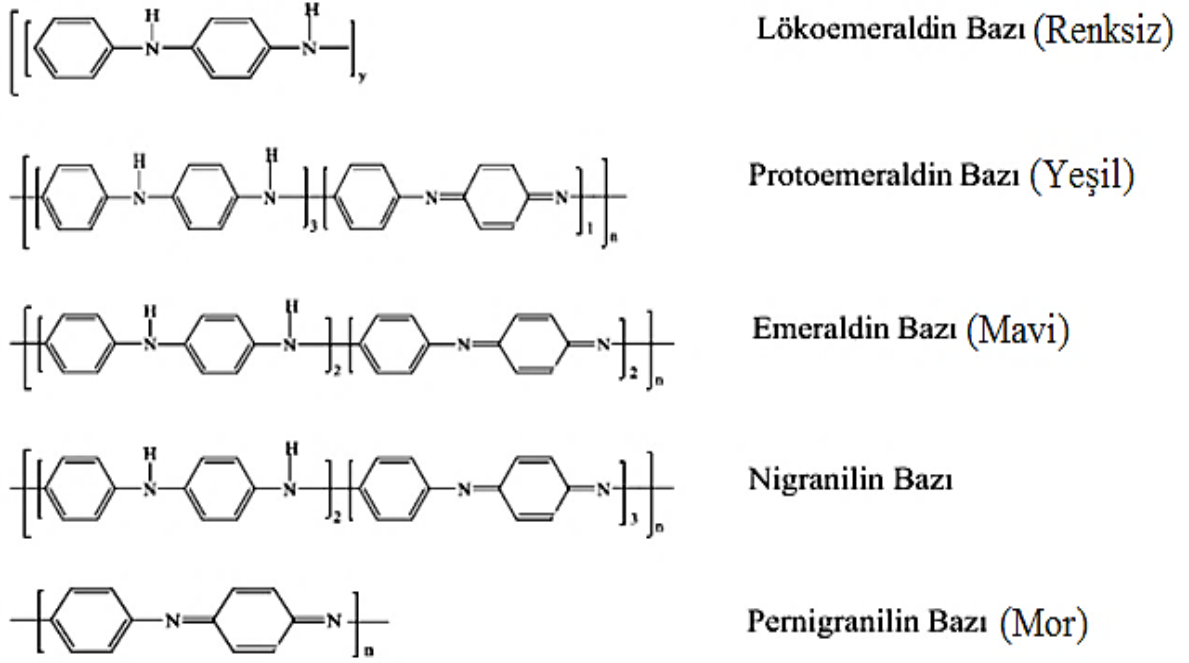


Şekil 2.4 Anilin oluşum reaksiyonu

Syed ve Dinesan (1991)' in bildirdiğine göre, polianilin (PANI), ilk olarak 1835 yılında anilinin yükseltgenmesiyle elde edilmiş ve bu şekilde elde edilen her ürün için “anilin siyahı” terimi kullanılmıştır. Bir kaç yıl sonra Fritzche (1840), aromatik aminin kimyasal olarak yükseltgenmesiyle elde edilen ürünlerin analizini yapmıştır. Bundan sonra Lethebey (1862), sulu sülfürik asit çözeltisiyle elde edilen son ürünün, koyu kahverengi bir çökelek olduğunu bulmuştur. Sonra ki araştırmacılar da, sulu HCl içindeki anilinin çözeltisinin benzer bir yükseltgenme gösterdiğini bulmuşlardır (Gilchris 1904). Porter ve ark. (1991)'nin bildirdiğine göre, PANI'nin yapısı için aşağıdaki genelleme yapılmıştır.

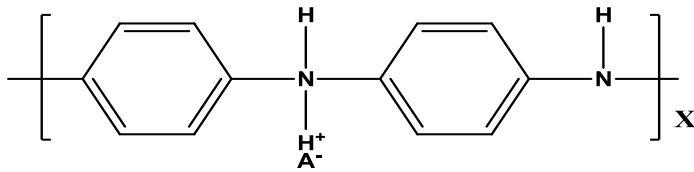


Yukarıdaki genel formülde  $y = 0$  için **leukomeraldin**,  $y = 0.25$  için **protoemeraldin**,  $y = 0.5$  için **emeraldin**,  $y = 0.75$  için nigranilin ve  $y = 1$  için **pernigranilin** yapıları oluşmaktadır.  $n$  ise polimerleşme derecesini göstermektedir. Syed ve Dinesan (1991) 'in bildirdiğine göre, Gren ve ark. (1913) anilinin kimyasal yükseltgenmesiyle elde edilen ürün için para-(p-) konumundaki kinon-imin modelinin doğrusal oktamerik yapısını önermişlerdir. Oktamerin temel yapısı, dört farklı yükseltgenme hali gösteren, leukoemeraldin yapısıdır. Ara yükseltgen haller, **protoemeraldin**, **emeraldin**, **nigranilin** ve **pernigranilindir**.



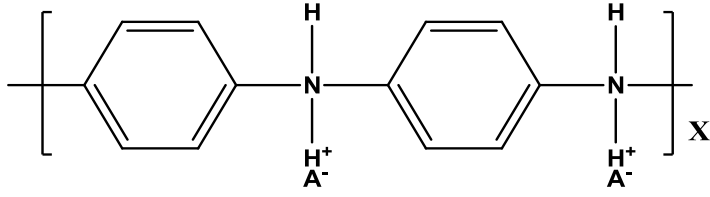
Şekil 2.5 PANI'nın formları

PANI; benzoid halka içeren tamamen indirgenmiş tekrarlanan birimlerden oluşan yapısına “**Lökoemeraldin**” ve bir benzoid halka ve kinonoid halka içeren tamamen yükseltgenmiş tekrarlanan birimden oluşan yapısına “**Pernigranilin**” denir (Dispenza 2006). Ara basamaklarda ise yarı yarıya yükseltgenmiş yapısı “**Emeraldin**” ve kısmen yükseltgenmiş yapısı “**Nigranilin**” olarak adlandırılmaktadır (Adamhasan 2008). PANI baz formunda iletken değildir. İletken hale getirmek için uygun kuvvetli bir asitle etkileşerek çözeltinin pH'sına bağlı olarak tekrar eden birimler kısmen ya da tamamen protonlanması gerekir. Buna göre, tamamen indirgenmiş yani yalıtkan PANI bazının mono protonlanmasıyla elde edilen tekrar eden birim

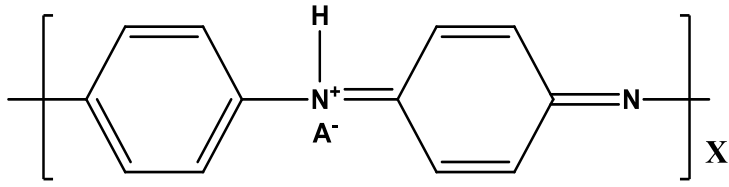


Tamamen indirgenmiş PANI'nın diprotonlanmasıyla elde edilen tekrar eden birim;

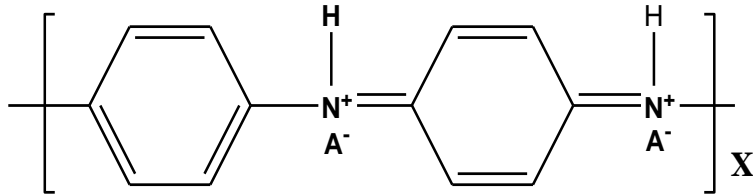




Tamamen yükseltgenmiş PANI'nın monoprotonlanmasıyla elde edilen tekrar eden birim;



Tamamen yükseltgenmiş PANI'nın diprotonlanmasıyla elde edilen tekrar edilen birim;



Bu basamakların oluşumu; polimerleşme, kimyasal olarak gerçekleştiğinde PANI'nın elde edildiği ortamın pH'sına, kullanılan yükseltgenin türüne ve miktarına; elektrokimyasal olarak gerçekleştiğinde ise uygulanan potansiyele, akım değerine ve ortamın pH'sına bağlı olarak değişmektedir. PANI; sulu çözeltilerde ve atmosferik ortamda kararlılığı, çıkış maddesi olan anilinin fiyatının ucuz olması, sentez kolaylığı, yüksek elektrokimyasal aktiflik ve elektrokromik özelliği ve çeşitli yükseltgenmeler sonucu, renginin değişmesi nedeniyle; sensör, biyosensör, şarj olabilen piller, elektrokromik ve elektronik cihazlar, metal kaplamalarla korozyon önleme gibi çok çeşitli ve önemli uygulama alanlarına sahiptir (Bilgin 1997, Dispenza 2006, Zhang 2007, Chen 2008).

## **2.3. Korozyonun Genel İlkeleri**

### **2.3.1. Korozyonun tanımı ve korozyon tipleri**

Metaller doğada kararlı yapıları olan “bileşik” halinde bulunurlar. Bu bileşiklerden “malzeme-enerji-emek ve bilgi” harcayarak metal veya alaşımları üretilebilir. Üretilen metal ve alaşımların doğada kararlı yapıları olan bileşikleri haline dönme eğilimleri yüksektir. Bu sebepten dolayı metaller buldukları ortamda reaksiyona girerek önce iyonik hale sonra da ortamdaki başka elementlerle birleşerek bileşik haline hiçbir enerji vermeye gerek olmadan tabii olarak dönmeye çalışırlar. Metal veya alaşımın fiziksel, kimyasal, mekanik elektriksel özelliği değişikliklere uğrar. Korozyon hem metal veya alaşımın bozunma reaksiyonuna hem de bu reaksiyonun sebep olduğu değişikliğe verilen addır. Korozyon olayı enerji açığa çıkararak kendiliğinden yürür. Bazı soy metaller hariç teknolojik öneme sahip bütün metal ve alaşımlar korozyona uğrayabilir. Metallerin çevresiyle etkileşerek oluşturdukları bileşiklere korozyon ürünleri denir. Korozyon ürünleri ortam şartlarına bağlı olarak metal yüzeyinden hemen uzaklaşabilir ya da yüzeyde kalabilirler. Korozyon ürünlerinin yüzeyden hemen uzaklaşması korozyonun sürmesi demektir. Ürünlerin yüzeyde kalması halinde ise korozyonun zamanla azalması ya da tamamen durması söz konusudur. Yüzeyde kalan ve dayanıklı film oluşturan ürünler çoğunlukla oksitlerdir ve korozyonun belirli bir aşamasından sonra korozyonu önlerler. Bu tür oksitler “koruyucu metal oksitler” olarak bilinirler. İki tip korozyon vardır.

#### **2.3.1.1. Sulu ortam korozyonu**

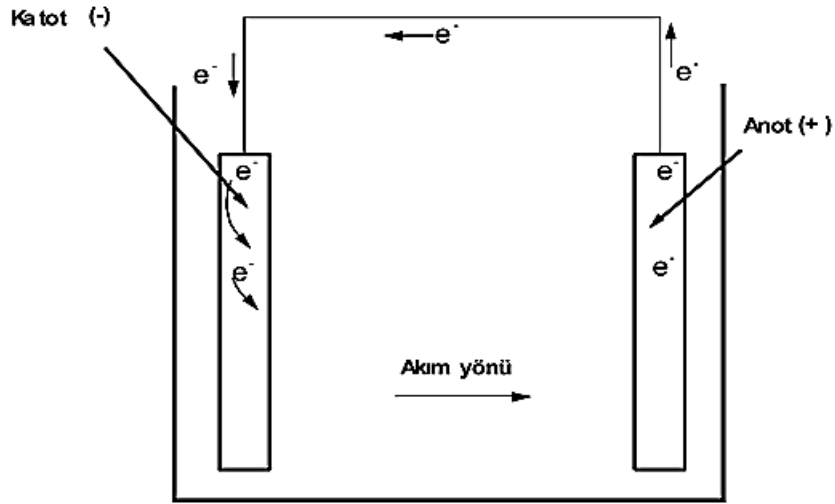
Sulu ortamlarda meydana gelen korozyona denir. Toprak altında, su içinde veya sulu kimyasal madde içinde gerçekleşen korozyon bu tip korozyona örnek teşkil eder.

#### **2.3.1.2. Kuru ortam korozyonu**

Yüksek sıcaklık korozyonu olarak da adlandırılır. Yüksek sıcaklıklarda su kararlı olmadığından gazlarla metaller kimyasal reaksiyon verirler. Örnek olarak kazanların sıcak gazlarla veya direkt alevle etkilenen bölgelerinde oluşan korozyon verilebilir.

### 2.3.2. Elektrokimyasal olarak korozyonun tanımı ve özellikleri

Sulu ortamda elektron alışverişi ile gerçekleşen oksidasyon (elektron verme) ve redüksiyon (elektron alma) reaksiyonlarına elektrokimyasal reaksiyonlar denir. Atmosferde, su içinde, toprak altında oluşan korozyon reaksiyonları bu tip reaksiyonlara örnek teşkil eder. Atmosferde ve toprak altındaki metallerin yüzeyinde de değişik kalınlıkta su filmi vardır. Su içinde hava ve onun bileşeni olan  $O_2$  gazı belli oranda çözüldüğünden  $O_2$  gazı metal yüzeyinde redüklenerek yani elektron alarak iyonik hale dönüşür. Metal de elektronlarını  $O_2$ 'ne vererek oksitlenirse katı halden sulu iyon hale dönüşerek kimyasal olarak değişikliğe uğrar. Sulu ortam-metal ara yüzeyinde metalin kimyasal şeklini değiştirmesine korozyon denir.



Şekil 2.6 Elektrokimyasal olarak korozyonun şematik gösterimi

Metalin anotta kimyasal şeklini değiştirerek oluşturduğu metal iyonları elektronik iletken vasıtasıyla katoda taşır. Pozitif yüklü iyonlar katoda, negatif yüklü olanlar ise anota giderler. Metalde elektron hareketini akım gösterir. Elektron hareketi ile akım ters işaretlidir. Akım birim zamanda hareket eden elektronların bir ölçüsü olduğundan anotta meydana gelen kimyasal değişikliğin miktarını gösterir. Korozyon akımı ( $I_{kor}$ ) korozyon hücrelerinden ölçülen akıma denir. Korozyon hücrelerinde anot reaksiyonunun korozyon hızı katot reaksiyonunun korozyon hızına eşittir.

İki tip korozyon hücresi vardır:

- Makro korozyon hücresi: Korozyon olayında çözünmenin olduğu bölge (anot) ile redüksiyonun olduğu bölge (katot) birbirinden ayrı ise yani metal sadece anot bölgesinde çözünürse bölgesel bir korozyon söz konusudur. Bu tip korozyonun olduğu hücreye makro korozyon hücresi denir.
- Mikro korozyon hücresi: Metal yüzeyinde atomal boyutta bir nokta anot ve katot olarak davranış gösterebilir. Metalin tüm yüzeyi gelişigüzel çözünür. Bu tip korozyonun olduğu hücreye mikro korozyon hücresi denir.

Korozyon aşağıdaki durumlarda meydana gelmez:

- Anot ve katot arasında elektronik bağ yoksa ki bu da elektronların taşınamayacağı anlamına gelir.
- Anot ve çözelti veya katot ve çözelti arası temas engellenirse.
- Sistemde iletken bir sulu çözelti yoksa.

Metalin çözünmesi anotta meydana gelir ve korozyon hızını belirler. Bu da katot da gerçekleşen redüksiyon reaksiyonunun hızı ile orantılıdır. Katodik olayların en önemlileri sulu ortamda çözülmüş oksijen gazının reaksiyonu ve hidrojen iyonunun redüksiyonudur. Korozyon, aralarında elektriksel ve elektrolitik teması olan ve potansiyel farkı oluşabilen metalik iki bölge veya nokta arasında gerçekleşir. Daha soy olan yüzeyde katot reaksiyonu, daha aktif olan yüzeyde anot reaksiyonu oluşur. Anot kısmında yükseltgenme gerçekleşir. Katot bölgesinde indirgenme reaksiyonu olur.

Potansiyel farkın oluşum nedenleri şunlardır:

- Metalde bulunan yapısal, kimyasal, mekanik veya ısı farklılıkları
- İki farklı metalin etkileşmesi
- Ortamda bulunan ve katot reaksiyonu verebilenlerin konsantrasyonlarının metalin değişik bölgelerinde farklı olması.

Korozyon hücresini oluşturan anodik ve katodik reaksiyonlar şöyledir (Yakar 2006).

Örneğin demirin korozyonu ve oksijenin reaksiyonu



Termodinamik olarak, bir reaksiyonun kendiliğinden yürümesi için, reaksiyonun serbest entalpi değişiminin mutlaka negatif olması gerekir. Bir metalin belli bir ortamda korozyona uğrayıp uğramayacağı, serbest entalpi değişiminin işaretine bakılarak kolayca anlaşılabilir. Eğer serbest entalpi değişiminin işareti pozitif ise, metalin ortamda korozyona uğramayacağı kesin olarak söylenebilir. Ancak serbest entalpi değişiminin negatif olması, korozyon olayının olabileceğini gösterir. Termodinamik veriler korozyonda hangi tepkimelerin yürüyebileceklerini belirleyebilirler, ancak korozyonun hızıyla ilgili bilgi vermezler (Yakar 2006).

$$\Delta G_{\text{kor}} = \Delta G_{\text{sağ}} - \Delta G_{\text{sol}} \quad (2.1)$$

Korozyon olayında  $\Delta G_{\text{kor}}$  (-)'dir. Yani  $\Delta G_{\text{sol}} > \Delta G_{\text{sağ}}$ 'dır.

$$\Delta E_{\text{hücre}} = - \Delta G_{\text{kor}} / nF \quad (2.2)$$

n: Korozyon hücresinde alınan verilen elektron sayısı

F: Faraday sabiti

### 2.3.3. Korozyondan korunma yöntemleri

Korozyon, metal-ortam ara yüzeyinde gerçekleşen bir yüzey olayıdır. Metal-ara, yüzey-ortam etkileşimi ile oluşur. Metal ve alaşımlar için mutlak bir korozyona dayanıklılık yoktur. Metal ve alaşımların dayanıklılığı ortama ve ortam koşullarına bağlıdır. Metali ortama daha dayanıklı yaparak ya da ortamın metal üzerindeki etkisini azaltarak ya da ortadan kaldırarak ara yüzeyi kaplayarak korozyona karşı önlem alınabilir.

Korozyondan korunma yöntemleri şunlardır:

### **2.3.3.1. Tasarım**

Korozyona yol açan koşulların uygun tasarımla azaltılması veya tamamen giderilmesi etkili olduğu kadar korozyonu önleme yöntemlerinin en ucuzudur. Tasarım aşamasında “tasarımdan beklenen görev, tasarımın çalışma şekli-koşulları, ömrü, içinde çalışacağı ortam ve koşullarının doğru tahmini ile kullanılacak malzemeler ve bu malzemelerle ilgili korozyon ve korunma bilgi ve önlemleri ile ekonomik veriler gibi bilgiler çok iyi toplanıp doğru tahminler yapılabilirse tasarımın korozyona karşı dayanma gücü de o derece artar (Yakar 2006).

Malzemenin korozyona karşı daha dayanıklı olmasını sağlamak için çeşitli tasarım kurallarından bazıları aşağıda verilmiştir (Üneri 1998).

- ❖ Tank ve diğer kaplardaki bağlantılar perçinin, kapta aralık korozyonuna sebep olmasından dolayı kaynak kullanılarak gerçekleştirilmelidir.
- ❖ Bir sistemin çabuk korozyona uğraması beklenen kısımları kolay değiştirilecek biçimde yapılmalıdır.
- ❖ Oksijen girmesini engelleyecek sistemler tercih edilmelidir.

### **2.3.3.2. Metal ve alaşımlarla ilgili önlemler**

Metallerin buldukları ortamın korozif etkisine dayanmaları “içyapıları, kimyasal bileşimleri, gerilimleri ve yüzey özelliklerinin toplamının fonksiyonudur.

- Metal malzemelerde kristallerin içyapıları ve bu yapıda bulunan atomların dizilimindeki düzensizlikler içyapı hatası olarak bilinir ve bu hatalar yüksek enerji noktalarıdır. Korozyon da tercihi olarak bu bölgelerde başlar.
- Metal ve alaşımların korozyona karşı dayanabilme özelliklerini etkileyen en önemli özelliklerinden birisidir.
- Metal ve alaşımlarda gerilimlerin oluşturduğu gerilimli korozyon çatlama veya korozyonlu yorulma gibi olaylar metal yüzeylerde çekme yanma bozma gerilimleri oluşturarak giderilebilir.
- Metal yüzeyi parlak, çiziksiz ve gözeneksiz kenarları çentiksiz ve yüzey temiz olursa korozyon direnci yüksek olur.

### 2.3.3.3. Ortamla ilgili önlemler

Korozyona neden olan ortamlar aşağıdaki gibi sınıflandırılabilir:

#### ➤ Nemli Ortamlar

a. Atmosferik

b. Sulu

- i. Tabi Sular
- ii. Denizler
- iii. Kimyasal Çözeltiler

c. Toprak Altı

#### ➤ Kuru Ortam

#### ➤ Organik Sıvılar

#### ➤ Ergimiş Ortam

- i. Tuzlar
- ii. Metaller

Ortam değiştirilmesi korozyon hızını genellikle azaltır. Bu değişimleri birkaç şekilde gerçekleştirebiliriz.

- **Akış hızını azaltmak:** Bu yöntem korozyonu azaltmada sıkça kullanılır. Ortamdaki akışın azalması, özellikle pasifleşebilen metaller için korozyonu önemli derecede azaltır.
- **Ortamdaki türlerin azalması:** Ortamdaki çözeltinin çeşitli işlemlerle oksijen ya da yükseltgeyicilerden uzaklaştırılması korozyonun da azalmasına yol açar. Ortamdaki çözeltinin derişimi ile yapılacak değişmelerle korozyon hızı azaltılabilir. Özellikle asitli ortamların derişimlerinin azaltılması korozyonu azaltır.

### 2.3.3.4. Ara yüzeyle ilgili önlemler

Korozyon metal yüzeyi ile ortam arasında gerçekleşen bir yüzey olayı olması nedeniyle korozyonu kontrol altına almada metal yüzeyi ile ortam arasındaki korozyon oluşturan ilişkilerin ortadan kaldırılması ile mümkün olacaktır.

Ara yüzeyle ilgili koruyucu tedbirler aşağıdaki gibi sınıflandırılmıştır.

- ❖ Metal yüzeyini ortama daha dayanıklı bir başka malzeme ile kaplama
  - a) Korunulacak yüzeyi elektriksel iletkenliğe sahip metal ve/veya alaşımlar ile kaplama.
  - b) Elektriksel olarak yalıtkan ve inorganik malzemelerle kaplama.
  - c) Çoğunlukla elektriksel olarak yalıtkan olan ve organik malzemelerle kaplama.
  
- ❖ Metal yüzeyinin bulunduğu ortamla tepkime vererek oluşturduğu tabakanın yüzeyi ortama karşı daha dayanıklı kılması.
  - a) Bu koruyucu kaplama dışarıdan akım uygulanarak veya oksitleyici bir ortam etkisi ile yapılabilir.
  - b) Metal daldırıldığı çözelti ile tepkime vererek yalıtkan bir katmanla yüzeyi kaplanır.
  
- ❖ Ortama ilave edilen kimyasal maddelerin (inhibitörlerin) metal yüzeyinin özelliğini değiştirir.
  - a) Metal yüzeyinde koruyucu bir tabaka oluşturan veya bu koruyucu tabakayı kuvvetlendiren inhibitörler.
  - b) Metal yüzeyinde anodik ve katodik bölgelere adsorbe olarak çözünmeye engel olan inhibitörler.
  
- ❖ Metal yüzeyinin elektrokimyasal özelliklerini değiştirerek koruma yapanlar (Yakar 2006).

#### **2.3.3.5. Anodik koruma:**

Pasifleşme özelliği gösteren metallerin anodik yönde polarize edilerek pasif hale getirilmesine anodik koruma denir. Anodik korumanın uygulanabileceği potansiyel bölgesine pasifleşme veya koruma bölgesi denir. Metalin potansiyeli pasifleşme bölgesinde sabit tutulur. Anodik koruma için en uygun potansiyel pasif bölgenin ortası olup, katodik korumanın elverişli olmadığı asidik veya bazik ortamlar için uygulanır (Üneri 1998). Anodik olarak koruma ancak potansiyostat kullanılarak yapılabilir. Ayrıca kimyasal oksitleyicilerden (kromat, nitrat gibi) yararlanılabilir. Bu oksitleyiciler korozyon sisteminin karma potansiyelini (korozyon potansiyelini) pasif bölgeye kaydırarak kararlı bir pasiflik sağlayabilirler. Bu durumda dış güç kaynağı gerekmez. Ancak çalışılacak potansiyel aralığının ve anodik akım-potansiyel eğrilerinin iyi bilinmesi gerekir.



### 2.3.3.6. Katodik koruma:

Metaller korozyon potansiyellerinden daha negatif potansiyelerde tutularak korozyona karşı korunur. Daha negatif bir potansiyel metale uygulandığında, anodik ve katodik akımlarda fark oluşur. Anodik akımın en aza indirilmesi veya yok edilmesi, korozyonu önler. Korozyon potansiyelinden daha negatif potansiyelerde anodik akım, normal korozyon akımından hep daha küçüktür. Korozyon potansiyeli katodik koruma potansiyeline eşit ya da daha küçük olmalıdır. Katodik koruma uygulamalarında, korunması istenen metalik yapının katot olması sağlanır. Katodik koruma iki biçimde uygulanabilir (Erbil 1985).

- **Dıştan akım uygulanarak:** Bir elektroliz devresinde, korunacak metal katot, daha dayanıklı bir metal ise anot olarak seçilir. Bir miktar akım uygulanarak potansiyelin koruma potansiyeline gelmesi sağlanır.
- **Kurban anot kullanımı:** Dış enerji kaynağı kullanılmadan, korunacak metalden daha aktif bir başka metal, metale bağlanır. Aktif metal, anot görevini görür. Diğer metal katot olarak davranır ve korozyona karşı korunmuş olur.

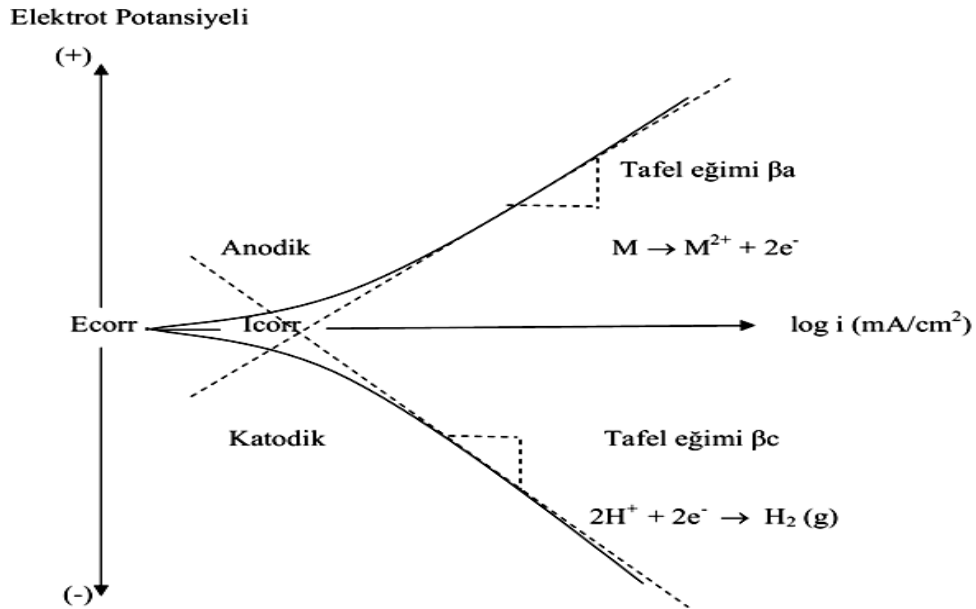
## 2.4. Elektrokimyasal teknikler yardımı ile korozyon hızının ölçülmesi

Son yıllara kadar korozyon hızının ölçülmesi birim zamandaki kütle kaybının belirlenmesine dayanıyordu. Bu yöntemle korozyon hızını belirleme hem uzun zaman alıyor hem de bize ortalama hızını veriyordu. Son yıllarda gelişen elektrokimyasal yöntemlerle korozyon hızının ölçümü anodik ve katodik polarizasyon eğrilerinden biri veya ikisinin birlikte kullanılmasına dayanmaktadır.

### 2.4.1. Tafel ekstrapolasyonu yöntemi

Korozyon metal ve çözelti arasında anodik ve katodik reaksiyonların oluşup dengeye gelmesiyle oluşur. Anodik reaksiyonda açığa çıkan elektron katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır. Bu yolla korozyon hızının belirlenmesi, korozyona uğrayan metalin anot ve katot yüzeyleri arasındaki akımı ölçülerek yapılır. Bu yöntemle korozyon olaylarında anot ve katot yüzeyleri birbirinden ayrılmadığından, iki kutup arasındaki akım dolaylı olarak ölçülür. Bu ölçüm korozyon hızı olarak kabul edilir. Bu yöntemde de akım-potansiyel ölçümü vardır. Akım ya da potansiyelden biri denetimli olarak uygulanır ve diğerinin değişimi kayıt edilir. Sabit potansiyelde akım değerlerinin ölçülmesi potansiyostatik yöntem, değiştirilen

potansiyellere karşılık gelen akım şiddetlerinin ölçülmesi ise potansiyodinamik yöntemdir. Korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel Eğrileri deneysel olarak belirlenir. Bu eğrileri çizmek için, çalışılacak potansiyel aralığı korozyon hızının belirleneceği yöntemle göre seçilir. **Şekil 2.7** 'de görülen E – log i polarizasyon eğrisi elde edilir. Şekilden de görüldüğü gibi uygulanan dış akım belli bir değere ulaştıktan sonra polarizasyon eğrisinde lineer bölge oluşuyor. Uygulanan dış akımın lineer olarak değiştirdiği bu bölgelere “Tafel Bölgesi” denir. Korozyon potansiyelinden başlayarak katodik ya da anodik yönde çizilen yarı-logaritmik akım-potansiyel eğrileri Tafel eğimleri olarak bilinir (**Şekil 2.7**). Bu eğrilerin ekstrapolasyonu alındığında kesişen noktadaki potansiyel korozyon potansiyeli, buna karşılık gelen akım ise korozyon akımıdır. Korozyon akımı korozyon hızı hakkında bilgi verir.



**Şekil 2.7** Anodik ve katodik polarizasyon eğrileri

Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilip korozyon hızı bulunur. Yani Tafel elektropolasyonu yönteminde anodik ve katodik Tafel eğrilerinin çizgisel olan kısımları azaltılıp kesim noktalarından korozyon hızı ve korozyon potansiyeli bulunur. Anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda gerçekleştiğinden elektrot potansiyeli karma bir potansiyel değere yani E<sub>kor</sub>’a ulaşır. Buna karşılık gelen akımda I<sub>kor</sub> korozyon akımı olur (Su ve Iroh 1997, Shah ve ark. 2001).

#### 2.4.2. Çizgisel polarizasyon (polarizasyon direnci) yöntemi

Korozyon hızı belirlemenin bir diğer yolu da polarizasyon direnci yöntemidir. (Stern ve Geary) aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde korozyon potansiyeli civarında uygulanan  $\Delta I$  akımı ile oluşan  $\Delta E$  potansiyel farkı arasında aşağıdaki doğrusal bağıntı vardır (2.3).

$$\Delta E / \Delta I = \beta_a \times \beta_c / [ 2.303 I_{kor} (\beta_a + \beta_c) ] \quad (2.3)$$

Buradan  $I_{kor}$  çekilirse:

$$I_{kor} = 1/R_p \{ [ \beta_a \times \beta_c ] / [ 2,303 (\beta_a + \beta_c) ] \} \quad (2.4)$$

Burada  $R_p$  polarizasyon direnci ve  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  sırasıyla anodik ve katodik tafel eğimleridir.

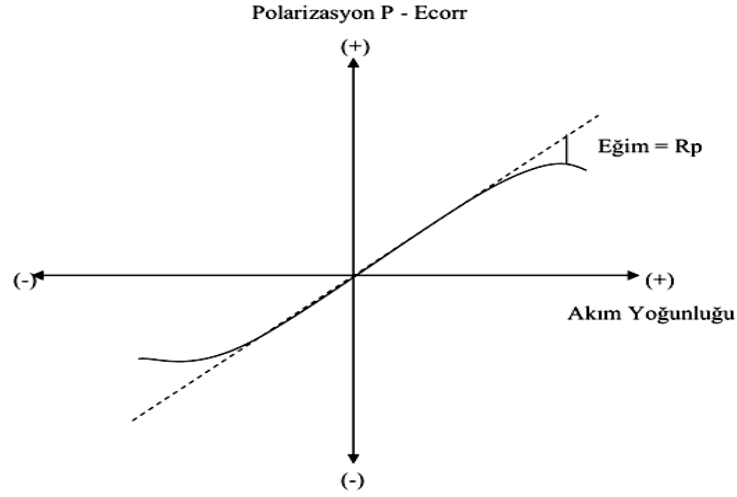
Bu çizgisel bağıntı en çok 10 mV'a kadar uygundur. Denklem bazı ihmaller yapılarak aşağıdaki gibi yazılabilir (2.6).

$$\beta_a \times \beta_c / [ 2.303 (\beta_a + \beta_c) ] = B \text{ yazılarak} \quad (2.5)$$

$$I_{kor} = B \times \Delta I / \Delta E \quad (2.6)$$

elde edilir.

Buradan  $I_{kor}$  deneysel değerlerin denklemde yerine koyulması ile bulunabilir. Doğru sonuçlar için  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  polarizasyon eğrilerinden elde edilmeli, yaklaşık sonuçlarda ise  $\beta_a$  ve  $\beta_c$  0.12 V kabul edilip yani B 0.026 V kabul edilerek elde edilebilir. Metot hem doğru hem de alternatif akım tekniklerine uygulanabilir. Alternatif akım tekniklerinde  $\Delta E / \Delta I = R_p$  alınıp denklemde (2.6) yazılırsa  $I_{kor} = B / R_p$  bulunur.  $R_p$  yi hesaplamak için  $\Delta E - \Delta I$  eğrileri çizilmelidir. Bu da değişken bir direnç sağlayan güç kaynağından elektrot ile karşı elektrot arasına potansiyeller uygulayıp akım değerleri ölçülerek yapılır. Bu metotta uygulanan potansiyelin değişme hızı 0.1 – 10 mV arasındadır. Yavaş potansiyel değişimlerinde daha doğru sonuç elde edilir (Kıyak 1995).



Şekil 2.8 Polarizasyon direnç yöntemiyle korozyon hızı belirlenmesinde akım potansiyel eğrisi

$I_{kor}$  ile ağırlık azalması arası ilişki aşağıdaki denklemlerle verilir:

$$I_{kor} = \Delta m \times F \times n / \Delta t \times M_k \quad (2.7)$$

Burada;  $\Delta m$ : ağırlık azalması, F: Faraday sabiti n: alınan verilen elektron sayısı,  $M_k$ : metalin atom gramının kütlesi,  $\Delta t$  zaman aralığıdır.

(2.6) ve (2.7) numaralı denklemler birleştirilerek;

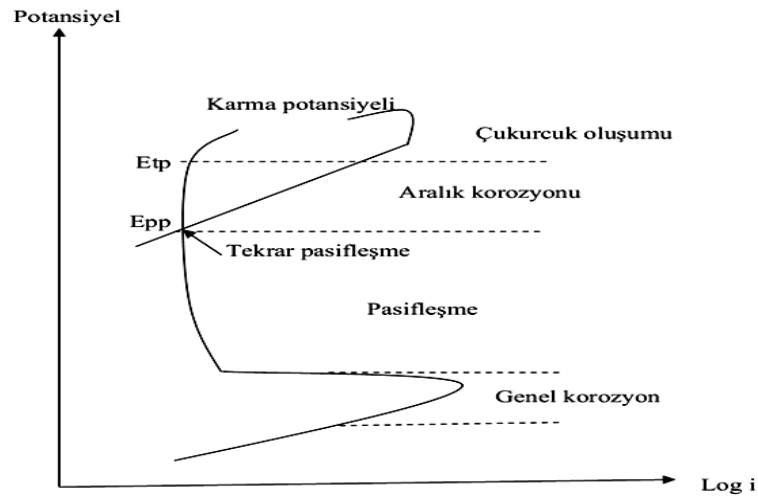
$$\Delta m = B \times \Delta I \times \Delta t \times M_k / \Delta E \times n \times F \quad (2.8) \text{ eşitliği ile elde edilir.}$$

### 2.4.3. Potansiyodinamik metod

Potansiyostatın voltajı bir elektrik motoru yardımıyla sürekli olarak değiştirilirken akım sürekli olarak ölçülür. Voltaj değiştirilmesi de 1V / dk ile 1V / saat arasında çalıştırılabilir. Bu metod metal ve alaşımların pasifleşme özelliğini incelemeye kullanılır. Potansiyodinamik tarama boyunca metal yüzeyinde çok sayıda farklı reaksiyon oluşabilir. Çoğunlukla anodik polarizasyonda aktif pasif trans pasif ve yeniden pasifleşme gibi çeşitli bölgeler oluşur. Bu bölgelerden metal veya alaşım için korozyon akımı, potansiyeli, pasifleşme kararlılığı ya da polarize edilerek pasifleştirilebileceği hakkında bilgi edinilebilir. Pasif bölgenin akımı ve trans pasif bölgenin potansiyelinden pasifleşmenin ölçüsü ve oluşan pasif filmi ne kadar kararlı olduğu hakkında da bilgi edinilebilir. Düşük taramalarda iyi bir kararlı hal elde edilebilir (Shah ve ark. 2001).

#### 2.4.4. Dönüşümlü polarizasyon

Dönüşümlü voltametri ile aynı prensibe göre çalışır. Bu tekniğin amacı çukurcuk korozyonunun oluşma eğilimini nitel olarak belirlemektir. Anodik yönde korozyon potansiyelinden başlayarak potansiyel taraması yapılır. Ölçülen akımın aniden artış gösterdiği veya belli potansiyele ulaştığı potansiyelden katodik yönde geri tarama yapılır. İleri yönde yapılan taramada ani artışın olduğu potansiyel çukurcuk potansiyelidir. İleri ve geri yöndeki taramanın kesiştiği potansiyele koruma potansiyeli denir. Çukurlaşma potansiyeli üzerindeki potansiyellerde çukurcuk oluşumu başlar. Çukurcuk ve koruma potansiyeli arasında çukurcuk oluşumu durur ancak daha önceden oluşan çukurcuklar büyür. İleri yöndeki tarama eğrisi ile geri yöndeki tarama eğrisi arası fark ne kadar büyükse o kadar çukurcuk oluşumu vardır. Aradaki fark ne kadar düşükse çukurcuk oluşumu o kadar azdır. Koruma potansiyeli çukurcuk potansiyelinden büyükse çukurcuk oluşmaz (Shah ve ark. 2001).



Şekil 2.9 Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi

**Etp** = Transpasivasyon potansiyeli

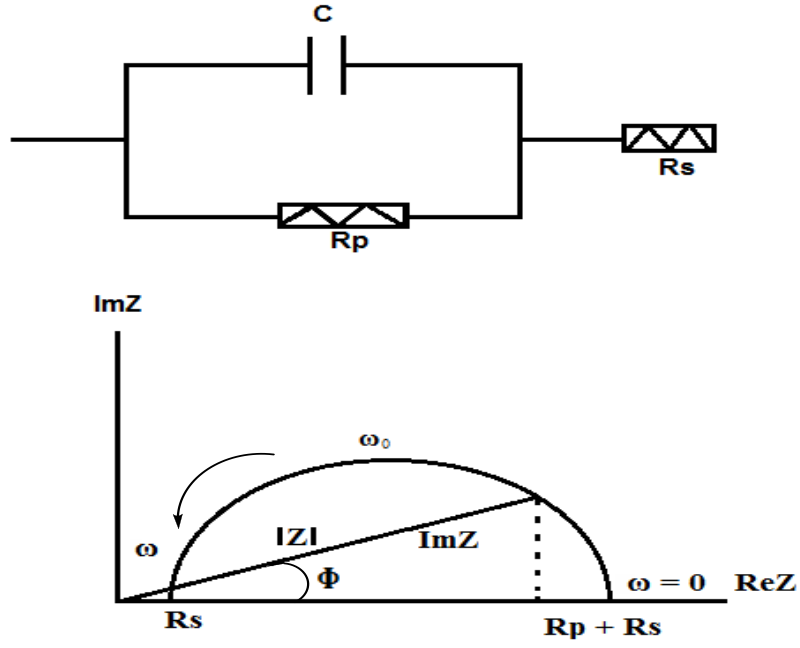
**Epp** = Metalin pasifleşme potansiyeli

#### 2.4.5. Galvanik eşleşme

Galvanik korozyon tekniğinin amacı metalin korozyona uğrayıp uğramayacağını nitel olarak anlamaktır. İki farklı metal korozif bir ortama daldırıldığında aralarında oluşan potansiyel fark nedeni ile elektron geçişi olur. Aralarında anot ve katot reaksiyonu gerçekleşerek galvanik korozyon oluşur. Bu korozyon sıfır dirençli ampermetre ile ölçülebilir. Cihaz aynı anda iki elektrot arası geçen akım ve potansiyeli ölçer. Anot ve katodun farklı polarizasyon davranışından dolayı farklı akımlar kaydedilerek, zamana karşı akım grafikleri çizilip grafik yorumundan galvanik korozyonun olup olmayacağı hakkında bilgi edinilebilir (Su ve Iroh 1997, Shah ve ark. 2001).

#### 2.4.6. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES)

Alternatif akımın direncine elektrokimyasal empedans denir. Bu teknik korozyon hızını ölçmede, inhibitör etkinliğinin kaplama üzerine etkisini incelemeye, yüzeyde oluşan pasif tabakanın incelenmesinde, malzeme seçiminde, yarı iletkenlerde ise fotovoltatik çalışmalarda kullanılmaktadır (Eppelboin ve ark. 1972, Glarum ve Marshall 1981, Franceschetti ve Macdonald 1982, Mansfeld ve ark. 1982, Weber ve ark. 1982). Avantajı uygulanan alternatif akımla yüzey yapısının zarar görmemesidir. Tafel ekstrapolasyonu ve polarizasyon direnci gibi yöntemlerde DC yapıldığı zaman yüzey zarar görmektedir. Bu yöntemle elektrokimyasal hücreyi gösteren bu elektronik devre dizayn edilebilir. **Şekil 2.10**'da elektrokimyasal reaksiyonun gerçekleştiği elektrot, direnç ve kapasiteden oluşan tipik bir devre vardır. Elektronların geçişini engelleyen zorluk olarak adlandırılan empedans büyüklükleri kompleks sayı ile ifade edilir. Direnç kompleks sayının reel kısmını,  $X_c$  (Kapasitans) ve indüktans ( $X_L$ ) imajiner kısmını oluşturur. Empedans ölçmede kullanılan bir devrede imajiner empedans ile reel empedansın değişimi Nyquist diyagramı ile verilmiştir (Yakar 2006).



Şekil 2.10 Nyquist Diyagramı

$R_p$ ; polarizasyon direnci,  $R_s$ ; çözelti direnci ve  $Z$ ; empedans,

$$Z = \frac{R_p}{1 + (\omega CR_p)^2} - j \frac{\omega CR_p^2}{1 + (\omega CR_p)^2} + R_s \quad (2.9)$$

$Z'$  : reel (gerçek) empedans,  $Z''$  : kompleks (hayali) empedans olmak üzere

$$Z' = \frac{R_p}{1 + (\omega CR_p)^2}, \quad Z'' = \frac{\omega CR_p^2}{1 + (\omega CR_p)^2}$$

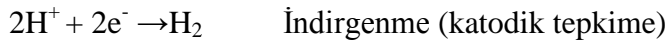
Denklemden (2.9)  $Z'$  ve  $Z''$  yazılı  $\omega$  yok edilirse aşağıdaki bağıntı elde edilir.

$$\frac{\left[ Z' - \left( R_s + \frac{R_p}{2} \right) \right]^2}{\left( \frac{R_p}{2} \right)^2} + \frac{(Z'')^2}{\left( \frac{R_p}{2} \right)^2} = 1 \quad (2.10)$$

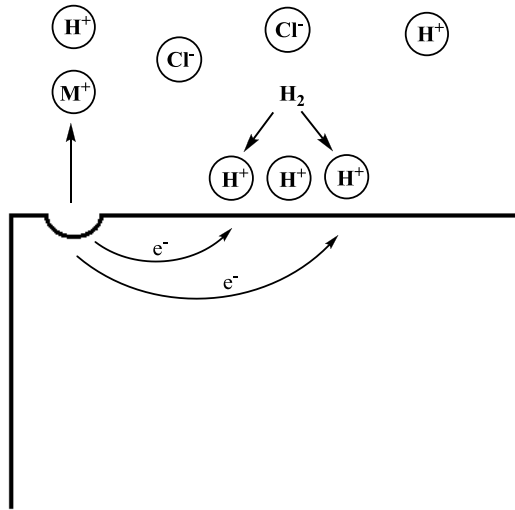
Yukarıdaki bağıntı yarım dairenin bir fonksiyonudur. Rp değeri büyüdükçe yarım dairenin çapıda büyür (Mansfeld ve ark. 1982) ve dolayısıyla bu kıyaslama ile kaplamanın korozyona karşı olan direnci hakkında bilgi edinmek mümkün olur.

## 2.5. Sulu Çözeltilerde Alüminyum Korozyonu

Sulu çözelti kimyasında korozyon elektrokimyasal tepkimelerle gerçekleşir. Bu tepkimelerde anotta metal yükseltgenir, katot da ise çözeltideki reaktif indirgenir.



Bu tepkimeler metal yüzeyinde aynı anda ve aynı hızda gerçekleşirler. Yani korozyon sırasında anotdaki yükseltgenme hızı katotdaki indirgenme hızına eşittir.



Şekil 2.11 HCl ortamında metalin korozyonu sırasında gerçekleşen elektrokimyasal olaylar

Metal yüzeyinden ayrılan metal atomu iyonuna dönüşürken iki elektronunu metal bırakır. Bu elektronlar hidrojen iyonları indirgenme sırasında kullanılırlar (Şekil 2.11). Metal atomunun elektron vererek metal iyonuna dönüşmesi anodik tepkime olarak adlandırılır. Katodik tepkime ise hidrojen oluşumu reaksiyonudur. Katodik tepkimelere başka örneklerde verilebilir:





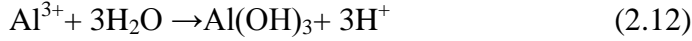
Asidik ortamlarda en genel tepkime hidrojen çıkışıdır. Diğer katodik tepkimeler ise çok seyrek gerçekleşebilir. Bir alaşım korozyona uğradığında içerisindeki her metal kendi iyonlarına dönüşerek çözelteye geçeceğinden birden fazla yükseltgenme tepkimesi gerçekleşir. Aynı şekilde eğer HCl çözeltisi içerisinde çözülmüş  $\text{O}_2$  bulunuyorsa hem hidrojen çıkışı hem de  $\text{O}_2$  indirgenmesi gerçekleşir. Korozyon sırasında yükseltgenme hızı indirgenme hızına eşit olacağından bu tepkimelerden birinin artışı diğerinin de artmasına neden olacaktır. Yani oksijen içeren HCl çözeltisi içermeyenden daha çok korozif olacaktır. Alüminyum doğal oksit tabakası nedeniyle korozyona karşı dayanıklıdır, ancak korozif ortamlarda (asidik, bazik gibi ...) korozyona uğrayabilir. Alüminyumun korozyona karşı dayanıklılığı alaşımına, ortamına, dizaynına ve koruma ölçütüne göre değişiklik gösterir. Temiz bir alüminyum yüzeyi aktiftir ve su ya da hava ile kendiliğinden reaksiyona girerek kararlı bir oksit tabakası olan alüminyum oksiti oluşturur. Korozyon sırasında oluşan türler çoğunlukla oksitlerdir ve koruyucu metal oksitler olarak bilinirler. Alüminyum üzerinde oluşan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film tabakası oluşumu da buna örnek gösterilebilir. Bu tabakanın kalınlığı sıcaklık, çevre ve alaşım elementlerine bağlı olarak değişir. Saf alüminyumda oluşan oksit tabakasının kalınlığı oda sıcaklığında ve havada 2-3 nm dir. 425 °C ye ısıtıldığında 20 nm ye kadar çıkabilir. Oksit film zarar görürse metal yüzeyinde yeni bir film oluşur ve bu da alüminyuma çok iyi bir korozyon koruması sağlar (Schimizu ve ark. 1991). Alüminyum oksit tabakasının kararlılığını etkileyen ve korozyona neden olan koşullar aşağıdaki gibi sıralanabilir:

- $\text{pH} < 4$  veya  $\text{pH} > 9$  iken oksit tabakası kararlı değildir (Pourbaix 1974). Bu şartlarda genel bir incelme görülür.
- Oksit tabakası  $\text{pH} 4-8.5$  arasında kararlıdır ve alüminyumu korur. Sadece bölgesel korozyon oluşabilir.
- Aktif iyonlar (klorür, florür...) oksit tabakasına saldırabilir.

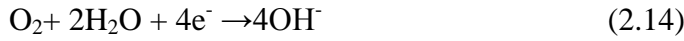
Klorür iyonu gibi aşındırıcı iyonların varlığında en çok görülen korozyon çeşidi pitting (çukur) korozyondur. Çukur korozyonunda metal yüzeyinde çok sayıda küçük delikçikler

oluşur (Nisancioğlu 1992). Bu küçük delikçikler, oksit tabakasının zayıf kısımlarında klorür iyonlarının saldırıları ile oluşur (Scamans ve ark. 1987).

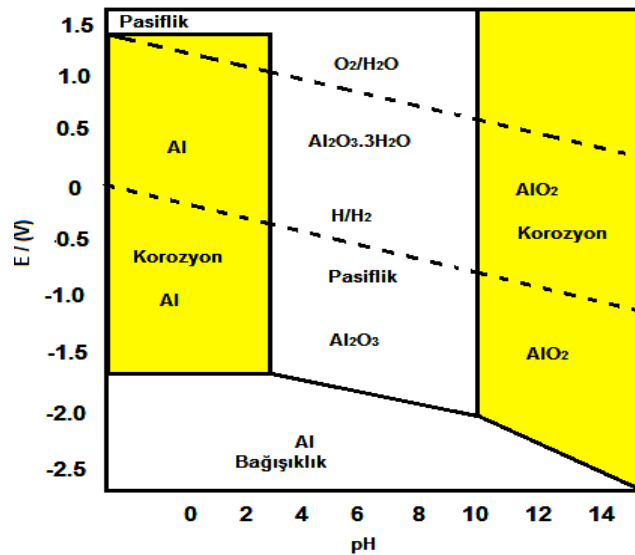
Reaksiyon aşağıdaki gibidir:



Katodun metalik olduğu en önemli indirgenme olayı hidrojen çıkışı ve oksijenin indirgenmesidir.



(2.12) deki reaksiyonda pH azalır. (2.11) ve (2.12) reaksiyonları ile oluşan pozitif yükü dengelemek için klorid iyonları çukurun içine yayılır. Çukur içerisinde de HCl oluşumu çukurun yayılmasının hızlanmasına sebep olur. Metallerin pasiflik, korozyon ve bağırsıklık bölgelerini belirlemenin yolu metaller için çizilen potansiyel-pH diyagramlarıdır. Çözeltilerin pH'ı ölçülürken indirgenme-yükseltgenme potansiyeli platin elektrotla ölçülebilir. Metalin korozyon potansiyeli bir referans elektrota karşı ölçülebilir. Bu değerlerin potansiyel-pH çizgilerindeki yerlerine göre korozyonun olup olmadığına karar verilir.



Şekil 2.12 Alüminyum için potansiyel-pH diyagramı

pH < 4 olduğu ve potansiyelin yaklaşık -1.5 ile +1.5 V aralığında olduğunda korozyon gerçekleşir. Bu aralıklarda  $\text{Al}^{+3}$  iyonları ortamda bulunur. Aynı potansiyel aralığında ve

pH>10 olduğu durumlarda ise  $AlO_2^-$  oluşumu söz konusudur. Bu durumda korozyon reaksiyonu yürür. pH 4-8.5 aralığında alüminyum pasif durumdadır. Yüzeyde alüminyum oksit ile film tabakası oluşur. Potansiyel -1.8V'dan düşük olduğunda bağışıklık, +1.4 V' dan fazla olduğu zaman ise pasiflik görülür (Yakar 2006).

### 3. ÖNCEKİ ÇALIŞMALAR

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

**Mirmohseni ve ark. (2000)**, Polianilin demir yüzeyine 1-metil-2-prolidon çözeltisinde kimyasal olarak elde edilmiştir. Polianilin kaplanmış demir örnekleri değişik ortamlarda korozyon potansiyeli ve korozyon akımını içeren bir dizi elektrokimyasal ölçümler almışlardır. Polianilin korozyon dayanımı polivinil klorür (PVC) ile karşılaştırılmış ve polianilin emeraldin baz formunun en iyi koruma özelliğine sahip olduğunu bulmuşlardır.

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

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

**Prasad ve ark. (2001)**, Polianilin farklı konsantrasyonlar da sülfürik asit, okzalik asit ve sodyum okzalat çözeltilerinde paslanmaz çelik, nikel, titan, alüminyum ve kurşun elektrot yüzeylerine sentezlemişlerdir. Platin elektrot yüzeyi karşılaştırma yapmak amacıyla kaplanmıştır. Polianilin kaplanması esnasında metaller için elde edilen siklik eğrilerin platin için elde edilenden çok farklı olduğunu bulmuşlardır. Bütün metallerin düşük tarama hızında elde edilen siklik voltametri eğrilerinin yaklaşık 0.2 V dolaylarında leukoemeraldin (LE)

formundan emeraldin (EM) formuna dönüşüm pikini gözlemlemişlerdir. Ancak yüksek tarama hızında bu piki gözleyememişlerdir.

**Chen ve ark. (2002)**, Siklik voltametri tekniği kullanılarak HCl ortamında platin yüzeyine iki farklı potansiyel aralığında kaplanan PANI filmlerin indiktüf davranışlarını araştırmışlardır. Sentezlenen polianilin filmlerin indiktüf davranışlara sahip olduklarını elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) ile belirlemişler ve bu indiktüf davranışın elektropolimerizasyon esnasında üst sınır potansiyellerde oluşan PANI'nın bozunma ürünleri olan benzokinon/hidrokinon oluşumundan kaynaklandığını X-Işınları foto elektron spektroskopisi ile göstermişlerdir.

**Borole ve ark. (2002)**, Organik ve anorganik çözeltilerde siklik voltametri tekniği ile sentezlenen polianilin, poli-orto-toluidin ve polianilin ve poli-orto-toluidin kopolimerlerinin elektrokimyasal, optik ve iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir. Elektrokimyasal olarak sentezlenen filmler siklik voltametri ve UV-visible spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve iletkenlik ölçümü için ise 4 nokta probe tekniğini kullanmışlardır. Ölçüm sonuçlarından akım yoğunluğunun anyonun türüne ve büyüklüğüne bağlı olduğunu bulmuşlardır. Organik asitlerden sadece okzalik asit ortamında siklik voltametri tekniği ile elde edilen polimer filmde iletken form olan emeraldin tuzunu (ET) gözlemlemişlerdir. Bu yüzden bu ince filmin iletkenliğinin elektrolit çözeltisindeki anyonun büyüklüğü ve doğası ile alakalı olduğunu belirtmişlerdir.

**Kilmartin ve ark. (2002)**, Polianilin ve poli (o-metoksi analin) kaplamalar, 0.1M monomer ve 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde siklik voltametri tekniği kullanılarak 304 ve 316 paslanmaz çelik elektrot yüzeyine sentezlemişlerdir. Bu kaplamaların korozyon dayanımları ise HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinde AC empedans tekniği kullanarak incelemişler ve her iki kaplamanın da polimer filmin kalınlıklarına bağlı olacak şekilde 3-4 güne kadar koruma sağlayabildiklerini belirtmişlerdir. Her iki kaplama da HCl içerisinde çukur korozyonunu önemli ölçüde azalttığını tespit etmişlerdir.

**Borole ve ark. (2002)**, Organik ve anorganik çözeltilerde siklik voltametri tekniği ile sentezlenen polianilin, poli-orto-toluidin ve bunların kopolimerlerinin elektrokimyasal , optik ve iletkenlik özelliklerini incelemişlerdir. Elektrokimyasal olarak sentezlenen filmler siklik voltametri ve UV-visible spektroskopisi ile karakterize edilmiş ve iletkenlik ölçümü için ise 4 nokta probe tekniğini kullanmışlardır. Ölçüm sonuçlarından akım yoğunluğunun anyonun türüne ve büyüklüğüne bağlı olduğunu bulmuşlardır. Organik asitlerden sadece

okzalik asit ortamında siklik voltametri tekniği ile elde edilen polimer filmde iletken form olan emeraldin tuzunu (ET) gözlemlemişlerdir. Bu yüzden bu ince filmin iletkenliğinin elektrolit çözeltisindeki anyonun büyüklüğü ve doğası ile alakalı olduğunu belirtmişlerdir.

**Kilmartin ve ark. (2002)**, Polianilin ve poli (o-metoksi anilin) kaplamalar, 0.1 M monomer ve 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde siklik voltametri tekniği kullanılarak 304 ve 316 paslanmaz çelik elektrot yüzeyine sentezlemişlerdir. Bu kaplamaların korozyon dayanımları ise HCl ve H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltilerinde AC impedans tekniği kullanarak incelemişler ve her iki kaplamanın da polimer filmin kalınlıklarına bağlı olacak şekilde 3-4 güne kadar koruma sağlayabildiklerini belirtmişlerdir. Her iki kaplama da HCl içerisinde çukur korozyonunu önemli ölçüde azalttığını tespit etmişlerdir.

**Kraljiç ve ark. (2003)**, PANI kaplamaları yumuşak ve paslanmaz çelik yüzeylerine sülfürik ve fosforik asit çözeltilerinde sentezlemiş ve aynı çözeltileri korozyon çözeltisi gibi kullanarak polimer filmin korozyon dayanımı, zamana karşı açık devre potansiyeli ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelenmiştir. Fosforik asit çözeltisinde kaplanan elektrodun korozyon dayanımının sülfürik asit çözeltisinde kaplanan elektroda göre daha iyi olduğunu bulmuştur. Ayrıca fosforik asitte kaplanan polimer filmin 0.1M HCl çözeltisinde korozyon dayanım süresinin kısa olduğunu belirtmiştir.

**Martyak (2003)**, Anilin ve okzalik asit çözeltisinde alınan potansiyel tarama ölçümlerinden PANI film kaplanmadan önce elektrot yüzeyinin FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> tabakası şeklinde pasifleştiğini X-Işınları foto elektron spektroskopisi ile tespit etmiştir. Elektrot anilin ve okzalik asit çözeltisinde 0.00V 'tan -0.50 V gibi bir potansiyelde taranması durumunda çok düşük bir anodik akım yoğunluğu geçeceğinden dolayı okzalit tabakasının oluşması uzun süre gerekeceğini, -0.6 V'tan daha negatif değerlere gidildiğinde ise çelik yüzeyinin tamamen pasifleşmeyeceğini belirtmiştir. X-Ray fotoelektron spektroskopisi ölçümlerinden elektrot yüzeyindeki pasif tabakanın Fe<sup>-2</sup> ve Fe<sup>+4</sup> okzalit tabakalarının karışımından oluştuğunu bulmuştur.

**Blackwood ve ark. (2003)**, Polianilin üzerine polipirol ve polipirol üzerinde polianilin sentezleyerek çeşitli kaplamalar hazırlayarak bu kaplamaların yumuşak çeliğin korozyonu üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bu amaçla potansiyodinamik ölçümler ve AC empedans teknikleri kullanılarak yapay deniz suyunda yapılan testlerde elektrokimyasal yolla sentezlenen polipirol üzerinde yine elektrokimyasal olarak polianilin sentezleyerek

oluşturulan kaplamanın geçirgenliğinin oldukça düşük olduğunu ve korozyona karşı oldukça etkin bir koruma sağladığını belirlemişlerdir.

**Ivanov ve ark. (2003)**, PANI kaplamalar amonyum persülfat  $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$  varlığında anilin oksidasyonu ile kimyasal ve 0.1M anilin + 0.05M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  çözeltisinde potansiyostatik teknik ile elektrokimyasal olarak platin yüzeyine sentezlemişlerdir. Bu iki yolla elde edilen polimer filmin potansiyodinamik davranışları, elektrokimyasal kararlılıkları ve yüzey morfolojilerini kararlaştırmışlar ve ayrıca bakırın elektrokristalizasyonunu da incelenmişlerdir. Kimyasal ve elektrokimyasal olarak kaplanmış PANI filmlerin farklı yüzey morfolojisine sahip olduklarını bulmuşlardır. Ancak polimer filmlerin aynı redoks davranışı ve kararlılığı sergilediklerini tespit etmişlerdir.

**Tüken ve ark. (2004)**, Okzalik asit çözeltisinde sentezlenen PANI ve PPy filmleri üzerinde, PANI filminin sentezini  $\text{LiClO}_4$  içeren asetonitril çözeltisinde gerçekleştirmişlerdir. Bu yolla elde edilen PANI/PANI ve PPy/PANI kaplamaların yumuşak çeliğin korozyonuna karşı etkinliklerini incelemişlerdir. Bu amaçla AC Empedans tekniği ve anodik polarizasyon eğrilerinden yararlanmışlardır. PPy/PANI kaplama sisteminin, %3.5 NaCl çözeltisinde yumuşak çeliğin korozyonuna karşı oldukça etkin bir koruma sağladığını göstermişlerdir.

**Tüken ve ark. (2005)**, Siklik voltametri tekniği kullanımıyla 0.2M sodyum okzalat çözeltisi içeren monomerden bakır elektrotlar polianilin filminin sentezi başarılıdır. Sentezlenen film bağlı (yapışık) ve homojen olduğu bulundu. Açık devre potansiyel zaman eğrisi (OCP), anodik polarizasyon eğrisi, EES kullanımıyla %3.5 NaCl çözeltisinde PANI kaplanmış örneklerin korozyon performansı incelenmiştir. Saldırgan ortamda bakırın korozyonuna karşı önemli ürünler PANI kaplama temin edebilir olduğunu gösterir. Korozyonun davranışlarına karşı engel polimer film hareket eder. Yüzeyde çok koruyucu bakır oksit formu için kurşun katalizlemekle polimer film olduğunu bulmuşlardır.

## 4. MATERYAL VE METOD

### 4.1. Kimyasal Malzemeler

Deneyleerde kullanılan kimyasallar; Anilin (ANI), 99.5 % (Sigma-Aldrich) Sülfürik asit (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 95-97 % (Sigma-Aldrich) Titanyum (IV) oksit (TiO<sub>2</sub>), 99.5 % (Sigma-Aldrich) Gümüş (Ag), nanopowder, <100 nm partikül boyutu, dispersant olarak PVP içeren, 99.5% trace metals basis Çinko (Zn), nanopowder, <50 nm particle size, ≥99% trace metals basis (Sigma-Aldrich) Sodyum klorür (NaCl), (Sigma-Aldrich) Nitrik asit (HNO<sub>3</sub>), (Sigma-Aldrich) Sodyum hidroksit (NaOH), (Sigma-Aldrich), Metanol, Asetonitril 1050 Alüminyum Elektrot (Asm Eloksal Alüminyum Ltd. Şti.) Ag/AgCl elektrot (BASİ) Platin Elektrot (BASİ) Etanol Sigma-Aldrich firmasından tedarik edilmiştir. Bütün kimyasallar analitik derecede saflıktadır ve başka bir işlem yapılmadan deneyleerde kullanılmıştır.

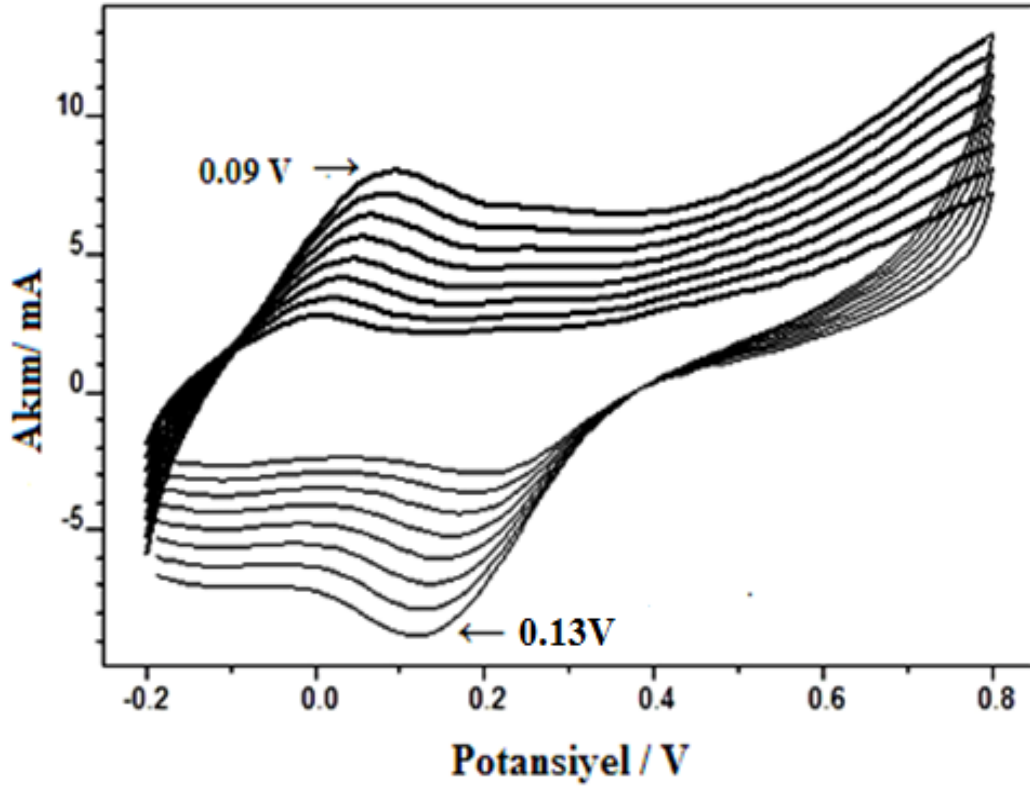
### 4.2. Cihazlar

Döngülü voltametri üç elektrotlu elektrokimyasal hücre içerisinde (Al1050, çalışma elektrot olarak, platin tel karşıt elektrot olarak ve doymuş Ag/AgCl elektrot referans elektrot olarak) Faraday kafesi, BASI Cell Stand C<sub>3</sub> ve IVIUMSTAT-cihazı kullanılarak uygulanmıştır. FTIR reflektans spektroskopisi (Perkin Elmer, Spectrum One B, Evrensel ATR ilavesi) kullanılarak karakterize edilmiştir. Perkin Elmer spekturum yazılımı 450- 4000 cm<sup>-1</sup> arasında FTIR-ATR ölçümü yapmak için kullanılmıştır. Taramalı elektron mikroskobu (SEM) ve Enerji dispersif X-ışınları analiz (EDX) ölçümleri Carl Zeiss Leo 1430 VP Model cihazı ile alınmıştır. Etüv, Hassas Terazi (OHAUS Pioneer), ve Saf su cihazı (ELGA DV25) cihazları, Ultrasonik banyo (Elmasonic), Kameralı mikroskop (BESTSCOPE) değişik deney aşamalarında kullanılmıştır.



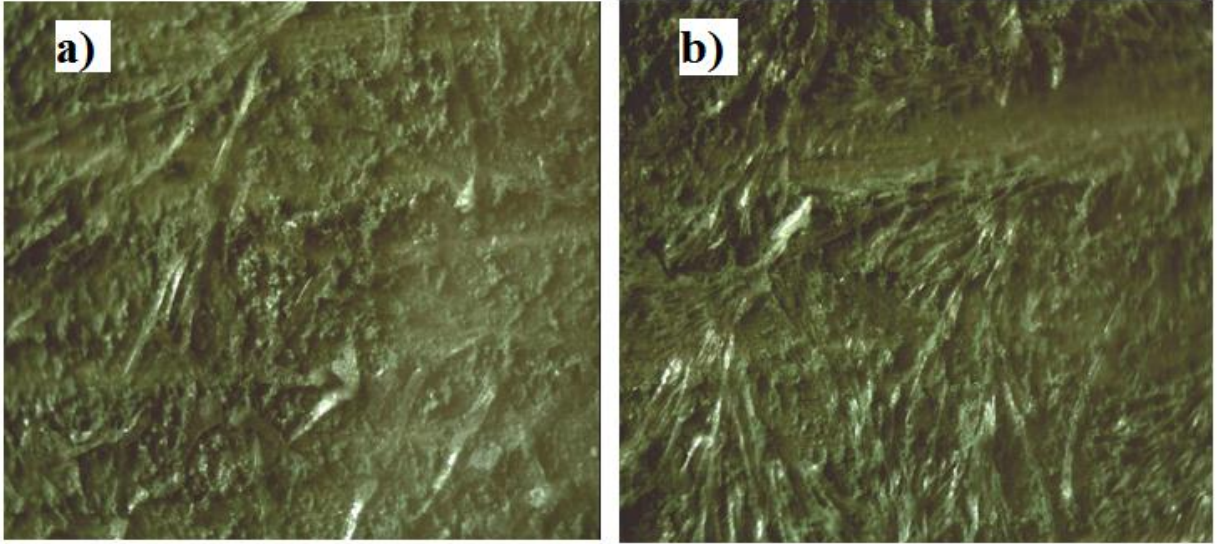
### 4.3. BULGULAR

#### 4.3.1. PANI' nın Elektrokimyasal DV Yöntemle Sentezi



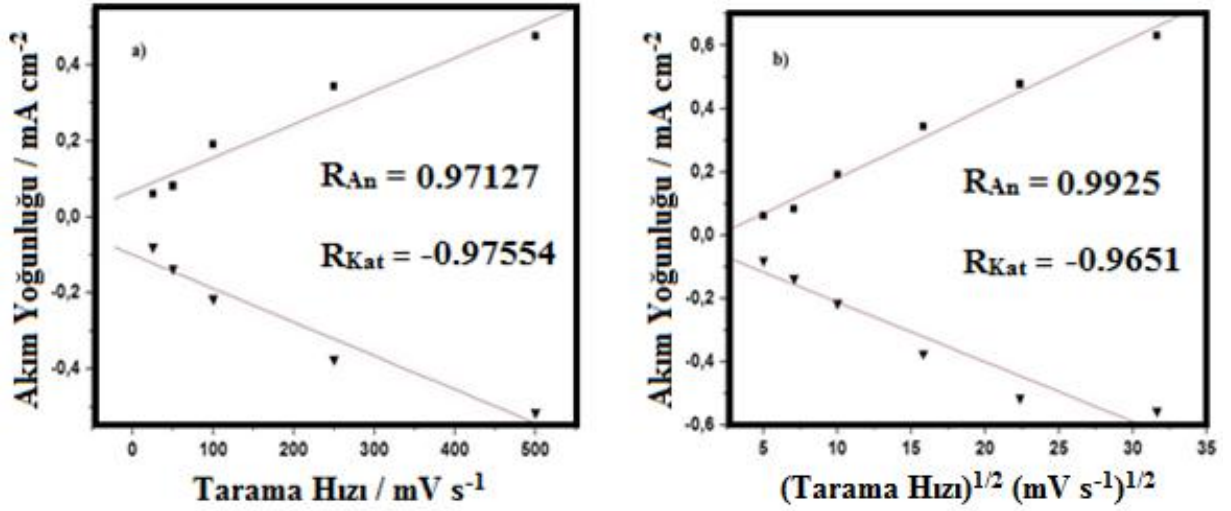
Şekil 4.1 ANI'nın Al1050 elektrot üzerine -0.2 V-0.8V potansiyel aralığında,  $[ANI]_0 = 0.4M$  başlangıç monomer derişiminde 50 mV/s tarama hızında, 0.5M  $H_2SO_4$  içerisinde, 8 döngü olarak alınmış DV grafiği.

Anilinin DV ile elektrokimyasal büyüme sırasında anodik pik potansiyeli 0.09V katodik pik potansiyeli 0.13V,  $\Delta E$  ise  $(E_{An}-E_{Kat})= -0.04V$  olarak bulunmuştur. Aynı zamanda anodik pik potansiyelinin akım değeri  $7.99 \times 10^{-3}$  mA katodik pik potansiyeli akım yoğunluğu ise  $8.79 \times 10^{-3}$  mA dir. Anodik ve katodik pik potansiyelinde elde edilen akım yoğunluğu oranı ise 0.90'dır.  $I_{An}/I_{Kat}$  oranınının 1'e yakın olması  $\Delta E$  değerinin 0.059 V' dan küçük olması polimerin filminin tersinir bir redoks davranış göstermesi ile açıklanabilir.



Şekil 4.2 a) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde [ANI]<sub>0</sub> = 0.4M PANI kaplanmış alüminyumun ön yüzey optik mikroskop görüntüsü b) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde [ANI]<sub>0</sub> = 0.4M PANI kaplanmış alüminyumun arka yüzey optik mikroskop görüntüsü

0.4 M Anilin'in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisi içerisinde Al1050 elektrot yüzeyine kaplaması sonrası incelenen optik mikroskop görüntülerinden kaplı olmayan Al1050 elektroda göre yüzey morfolojisinin değiştiği gözlemlenmiştir.



Şekil 4.3 a) PANI Tarama Hızı akım yoğunluğu b) PANI Tarama Hızı akım yoğunluğunun karekökü, GC elektrot üzerine, 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde deneyler gerçekleştirilmiştir.

PANI'nın Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal kaplaması sonucu monomersiz ortamda 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde DV alınarak oluşturulmuş filmin redoks davranışı analizi sonucu tarama hızı akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen (R<sub>Kat</sub>= -0.9755) değeri tarama hızının karekökü akım yoğunluğundan (R<sub>Kat</sub>= -0.9651) daha büyük olması dolayısıyla filmin ince film

davranış gösterdiği anlaşılmıştır (Ateş ve ark. 2008). Ayrıca anodik büyüme sırasında elde edilen tarama hızının karekökü akım yoğunluğu grafiğinin regrasyon katsayısı ( $R_{An}=0.9925$ ) değerinin tarama hızı akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen regrasyon katsayısından ( $R_{An}=0.9712$ ) daha büyük olduğu ve filmin difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir (Rusling ve Suib 1994).

$$i = (2.69 \times 10^5) \times A \times D^{1/2} \times C_0 \times V^{1/2}$$

Randles-Sevcik denkleminde göre döngülü voltogramın indirgenme ve yükseltgenme türlerinin kararlı ve elektron transfer işleminin kinetik hızına bağlı olarak tersinir olup olmayacağı, ince film veya difüzyon kontrollü olup olmadığı hakkında bilgi edinmemizi sağlar. Denkleminde ki parametreler;

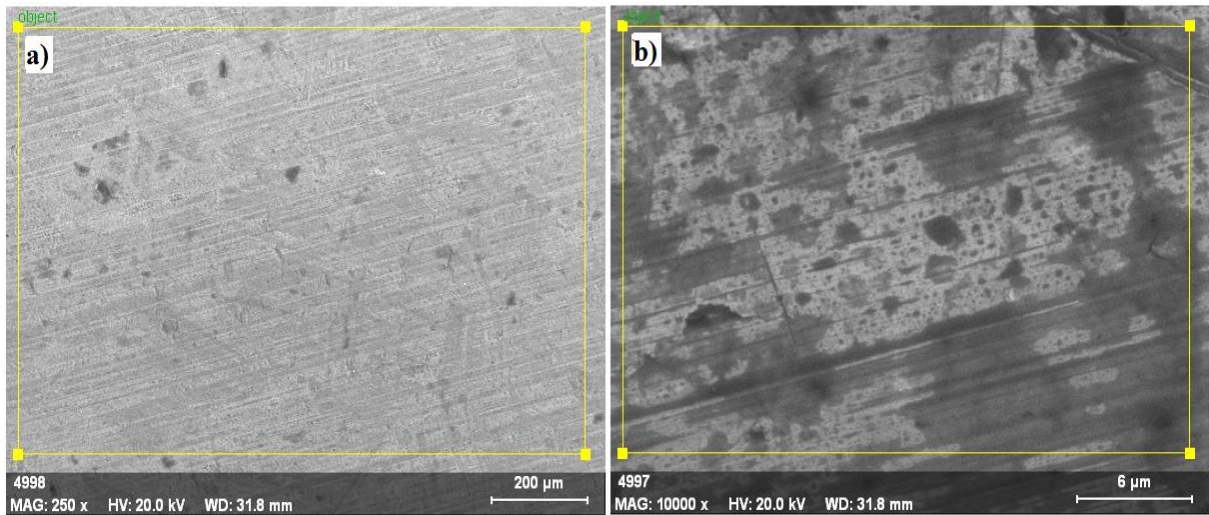
**V ( $Vs^{-1}$ )** : Tarama Hızı

**A ( $cm^2$ )** : Elektrot Alanı

**D ( $cm^2s^{-1}$ )** : Elektroaktif türün difüzyon katsayısı

**C<sub>0</sub> (mol/L)** : Elektroaktif türün konsantrasyonu

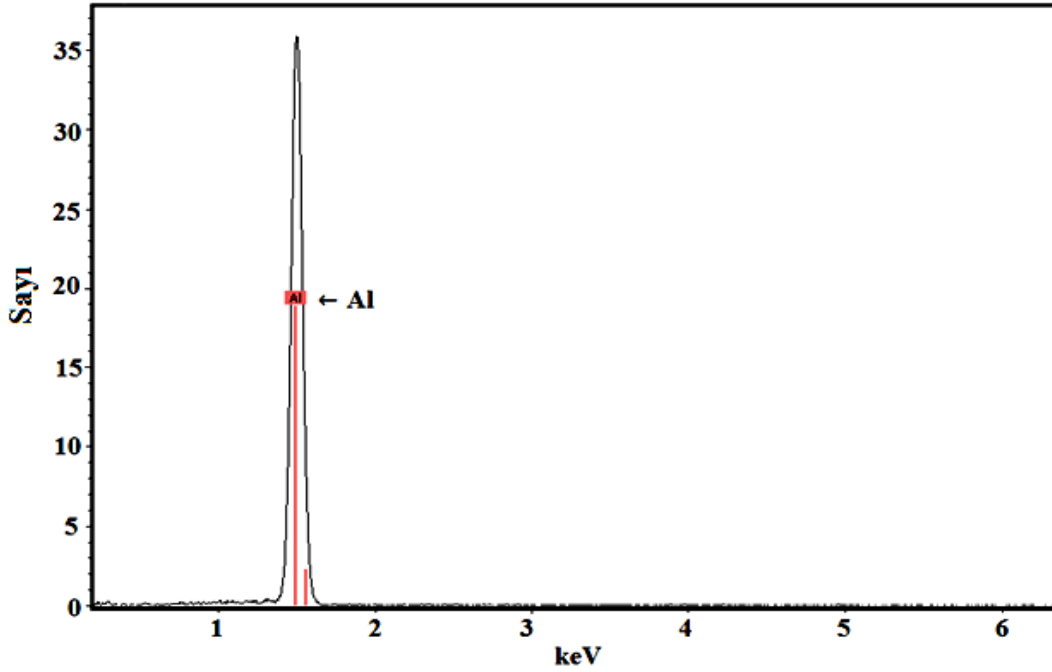
#### 4.3.1.1. Al1050 Elektrodun SEM-EDX Ölçümleri



**Şekil 4.4 a)** Kaplı olmayan Al1050 elektrotun 250 kat büyütülmüş SEM görüntüsü **b)** Al1050 alüminyum elektrotun 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

Kaplama yapılmamış Al1050 elektrodun farklı büyütmelemlerle SEM görüntüleri **Şekil 4.4'** te verilmiştir. Görüldüğü üzere, herhangi bir polimer veya nano-kompozit malzeme elektrot

üzerine kaplanmadan önce düz pürüzsüz ve hemen hemen homojen bir elektrot yüzeyi elde edilmiştir. Zımpara izleri belirgin haldedir.



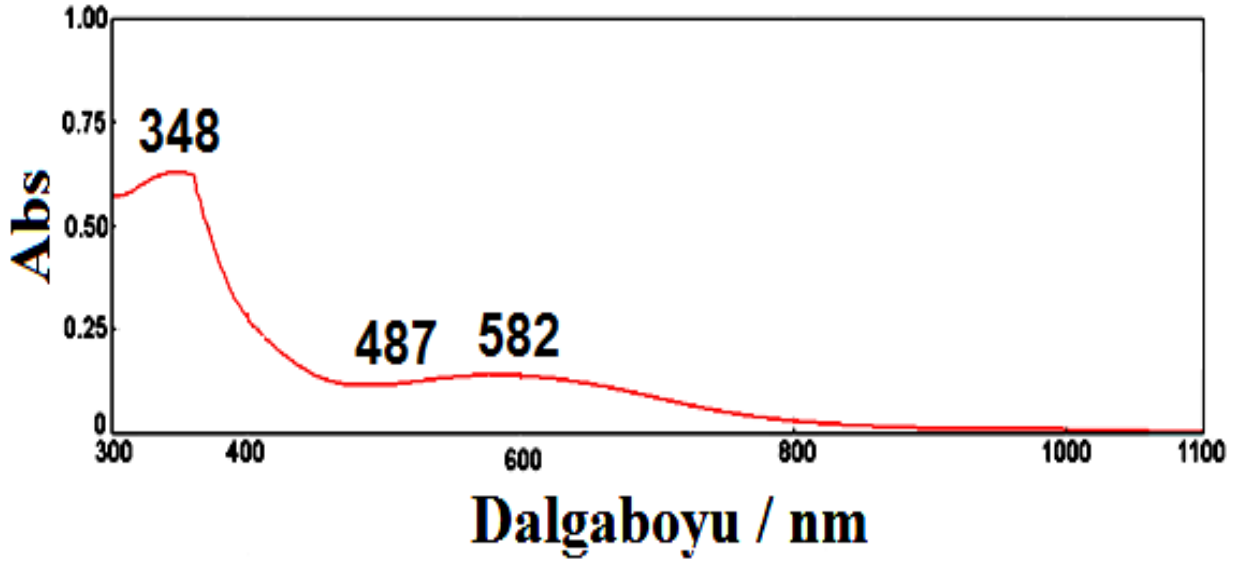
Şekil 4.5 Kaplı olmayan Al1050 elektrotun EDX görüntüsü

Kaplı olmayan Al1050 elektrodun enerji dağılımlı X-ışınları sonucuna göre, sadece Al elementi tespit edilmiştir. Bu durum elektrodun saf, homojen ve iyi bir önışleme tabi tutulduğunu göstermektedir (Şekil 4.5).

Çizelge 4.1 Kaplı olmayan Al1050 elektrodun EDX ölçümüne göre ağırlıkça % element verileri.

Element	Materyal
	Al1050 [wt.-%]
Sülfür	-
Alüminyum	100
Oksijen	-
Azot	-
Karbon	-

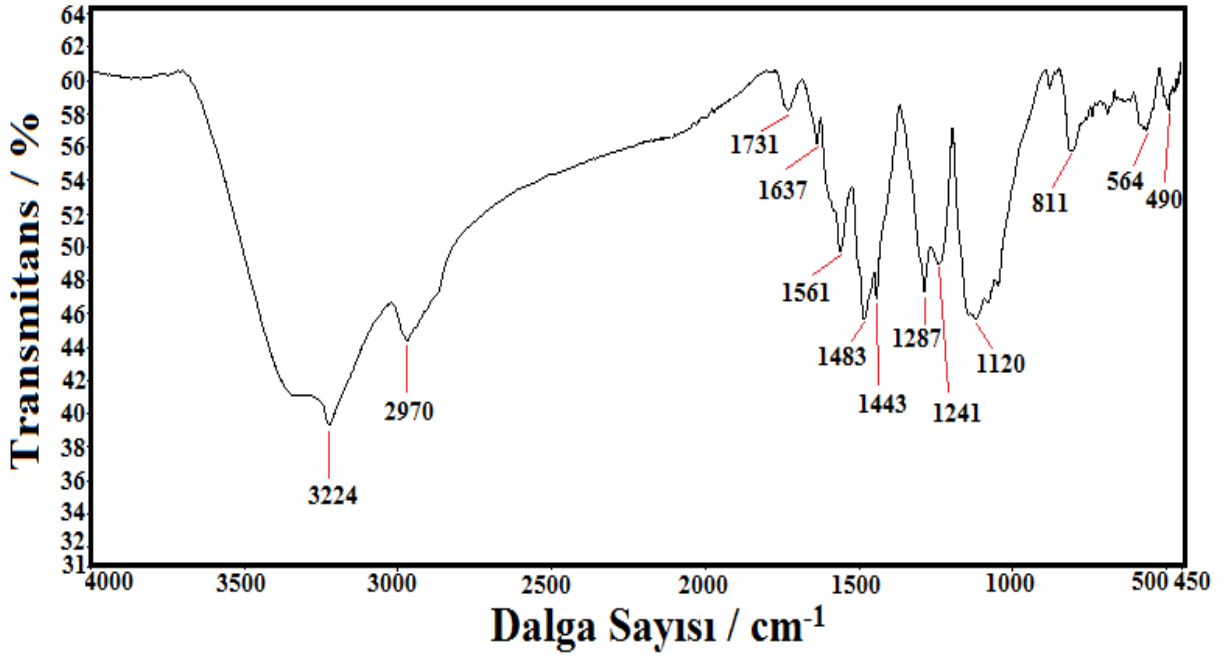
#### 4.3.1.2. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI Filminin UV-vis spektrometresi



Şekil 4.6 Al1050 üzerine kaplanmış PANI filminin UV-vis spektrometresi grafiği

PANI, 0.01 g/L dimetil formamid içerisinde çözülerek UV-vis spektrumu Şekil 4.6 da verildiği gibi çekildi. Elde edilen UV-vis spektrumundan PANI' nin 582,487 ve 348 nm de pikleri elde edildi. 348 nm de gözlemlenen pik anilinin  $\pi$ - $\pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir. Ayrıca 582 nm' de n- $\pi^*$  geçişi quinone-imine grupları için söylenebilir (Stejskal ve ark. 2004).

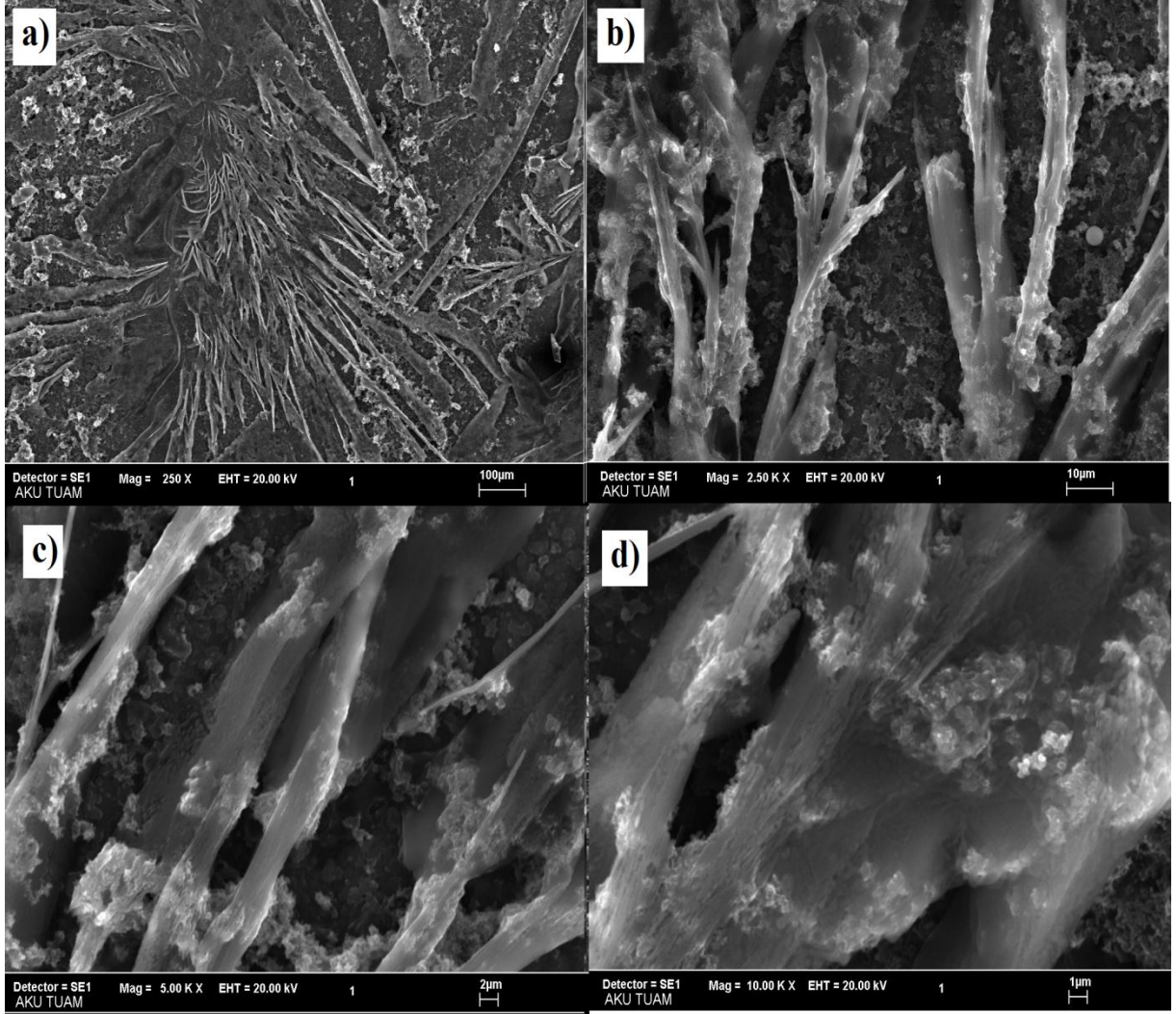
#### 4.3.1.3. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI Filmi için FTIR Analizi



Şekil 4.7 Al1050 üzerine kaplanmış PANI filminin FTIR Analizi grafiği

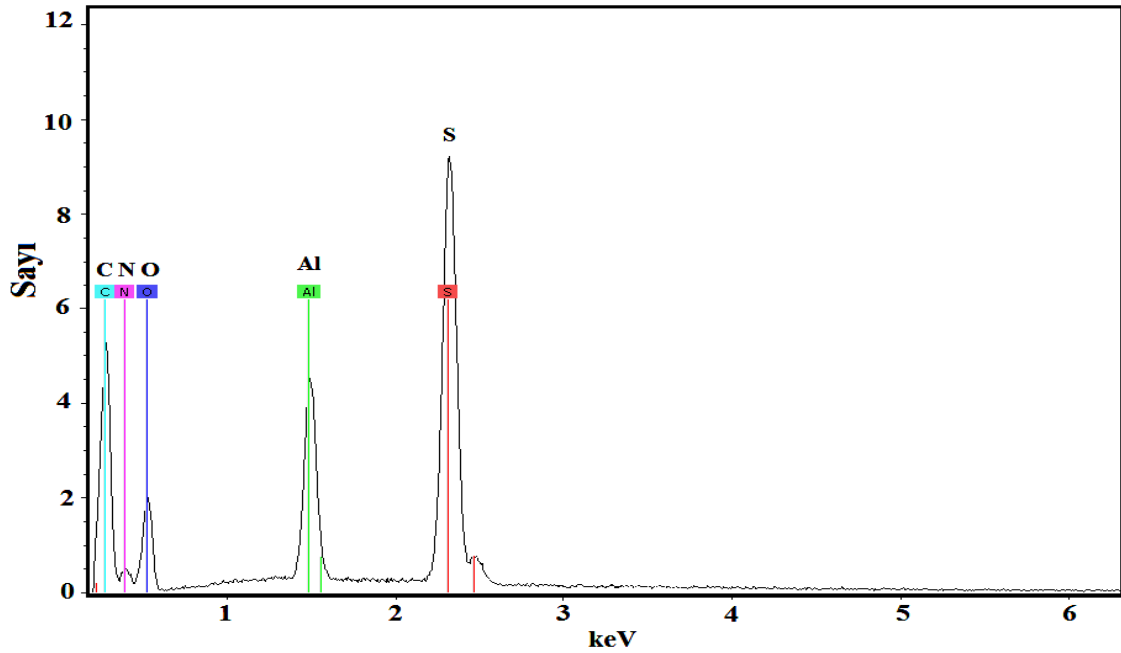
PANI' nin FTIR-ATR analizi 450 ile 4000 nm dalga sayısı arasında %-transmitans'a karşılık Şekil 4.7 teki gibi elde edilmiştir. Elde edilen pikler 3224, 2970, 1731, 1637, 1561, 1483, 1443, 1287, 1241, 1120, 811, 564 ve 490  $\text{cm}^{-1}$  dir. FTIR spektrum incelendiğinde 3224-2970  $\text{cm}^{-1}$  C-H gerilme piki, 1731-1241  $\text{cm}^{-1}$  C-O gerilme piki, 1637  $\text{cm}^{-1}$  aromatik yapı ile ilgili pik, 564-490  $\text{cm}^{-1}$  ferrit yapısını göstermektedir. 1287  $\text{cm}^{-1}$  de C-N gerilme ikincil aromatik amin yapısını göstermektedir. 1561  $\text{cm}^{-1}$  C=C halkalı gerilimi ve diğer ek pikler polimer zincirinin düzenlenmesi ile ilgilidir. (Joseph ve ark. 2005, Kowalski ve ark. 2007, Alam ve ark. 2009)

#### 4.3.1.4. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI Filminin SEM-EDX Ölçümleri



**Şekil 4.8** Al1050 elektrot üzerine -0.2 V-0.8V potansiyel aralığında,  $[ANI]_0 = 0.4M$  başlangıç monomer derişiminde 50 mV/s tarama hızında, 0.5M  $H_2SO_4$  içerisinde, 8 döngü olarak kaplanmış **a)** PANI filminin 250 kat büyütülmüş SEM görüntüsü **b)** PANI filminin 2500 kat büyütülmüş SEM görüntüsü **c)** PANI filminin 5000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü **d)** PANI filminin 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü

Al1050 elektrot üzerine  $[ANI]_0 = 0.4 M$  başlangıç monomer konsantrasyonunda -0.2 V ile 0.8 V potansiyel aralığında,  $50 mVs^{-1}$  tarama hızında 0.5 M  $H_2SO_4$  çözeltisinde 8 döngü olarak DV kaplaması sonucu elde edilen SEM görüntülerinden farklı büyütmelerde Polianilin filminin elektrot yüzeyine etkin bir şekilde biriktiği gözlemlenmiştir (**Şekil 4.8**). Polianilin filminin damar damar ve elektrot yüzeyinin hemen hemen her tarafında olduğu görülmektedir. Özellikle 1000 kat büyütmede çekilen SEM görüntüsünde polianilin kaplamanın yapısı daha iyi görülmektedir.



Şekil 4.9 PANI' nın Al1050 Elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.

PANI/Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metotla (DV) kaplama sonucu elde edilen polimer filminin EDX görüntüsü Şekil 4.9' da verilmiştir.

Çizelge 4.2 PANI filminin EDX analiz sonuçları

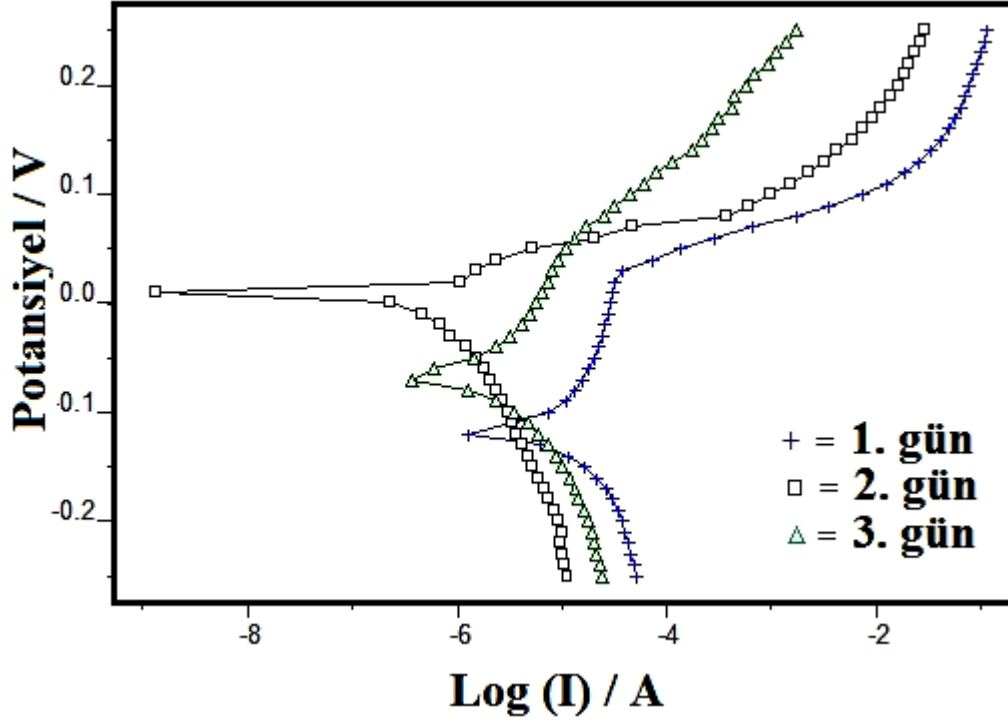
Element	Materyal	
	Al1050 [wt.-%]	PANI [wt.-%]
Sülfür	-	13.45
Alüminyum	100	4.96
Oksijen	-	38.89
Azot	-	15.52
Karbon	-	27.18

Elde edilen EDX sonuçlarından kaplı olmayan Al1050 elektroda göre PANI/Al1050 filmde sülfür (%13.45), oksijen (%38.89), azot (%15.52) ve karbon (%27.18) elementleri elde edilirken Alüminyum ağırlıkça yüzdesi (% 100 den), %4.96' a düşmesi polimer filminin başarılı bir şekilde Al1050 elektrot yüzeyine kaplandığı kanıtlanmaktadır (Tablo 4.2). PANI kaplı alüminyumun yüzeyde görülen, oksijen, azot ve karbon alüminyumun yapısından dolayı yüzeyde bulunmaktadır. Bu PANI kaplamanın homojen olmadığını ve gözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. PANI kaplama da bulunan azot yüzdesi anilin kimyasal yapısından dolayı kaynaklanmaktadır (Ding ve ark. 2002).



#### 4.3.1.5. PANI Kompozitinin Korozyon Davranışlarının İncelenmesi

##### 4.3.1.5.1. PANI Kompozitinin Tafel Sonuçları



Şekil 4.10 PANI'nın Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle elde edilmiş farklı sürelerdeki 1., 2. Ve 3. Gün grafiği

PANI/Al1050 filminin %3.5 NaCl çözeltisi içinde farklı sürelerdeki Tafel ekstrapolasyon grafikleri alınarak, korozyon önleme performansları incelenmiştir (Şekil 4.10).

Çizelge 4.3 PANI için Karşılaştırmalı Tafel Grafiklerinin Sonuç Tablosu

Zaman/ Gün	$E_{kor}$ V	$I_{kor}$ $\mu A/cm^2$	$\beta_a$ V/dec	$\beta_c$ V/dec	K.Hızı $mm\ y^{-1}$	$R_p/ \Omega$	KE %	P
Al1050	-0.0808	32.5	0.408	0.211	0.3542	927.6	-	-
1.	-0.1170	2.79	0.191	0.071	0.0304	4035	91.41	0.188
2.	0.0063	0.16	0.038	0.085	0.0018	33900	99.50	0.022
3.	-0.0691	0.59	0.095	0.069	0.0064	14500	98.18	0.052
7.	-0.7365	1.62	0.070	0.352	0.0177	7835	95.01	0.097
14.	-0.1435	4.10	0.164	0.257	0.0446	5293	87.38	0.143

Karşılaştırmalı Tafel grafiklerinden elde edilen korozyon önleme performanslarının parametreleri **Tablo 4.3** te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, boş Al1050 elektrot için  $I_{kor}$  değeri  $32.5 \text{ mAcm}^{-2}$  elde edilirken, bu değer PANI/Al1050 kompozit filminde 1. günde  $2.79$  ve 14. Günde  $4.10 \text{ mAcm}^{-2}$  elde edilmiştir. Boş Al1050 elektroda göre korozyon akımının düşmesi filmin elektrot yüzeyinde korozyon önleme etkinliğini gösterdiğini ispatlamaktadır.

Zamanla  $I_{kor}$  değerinde değişmeler gözlemlenmesi koruma etkinliğinin 7. günden itibaren azalması ile açıklanabilir. % koruma etkinliği (%KE) =  $(I^0 - I) \times 100$  formülü ile hesaplanabilir (Wang ve ark. 2003). Burada  $I^0$  ve  $I$  boş Al1050 elektrot ve film kaplı elektrodun sırasıyla korozyon akım yoğunluğudur. % KE 2. günde %99.50 ile en yüksek değerde elde edilirken, 14. Günde % KE % 87.38 elde edilmiştir. Korozyon hızı ( $K_{hızı} / \text{mm} \cdot \text{y}^{-1}$ ) aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$K.hızı = 0.0032 \times I_{kor} \times M / n \times d$$

Bu formülle,  $I_{kor}$  = Korozyon akım yoğunluğu, M: molar kütle (g/mol), n: yük sayısı, d: test edilen metal yoğunluğu ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ).

Korozyon önleme için kaplama metal yüzeyi ile iyi adhesyon kuvvetleri olmalıdır (Hosseini ve ark. 2007). Tafel grafiğinden polarizasyon direnci Stern-Geary denkleminde göre hesaplanır (Poogasemi ve ark. 2009).

$$R_p = (\beta_a \times \beta_c) / 2.303 \times I_{kor} (\beta_a + \beta_c)$$

Bu formülde  $I_{kor}$ : Korozyon akım yoğunluğu,  $\beta_a$ : Anodik Tafel eğimi,  $\beta_c$ : Katodik Tafel eğimidir. PANI/Al1050 elektrodunda  $I_{kor}$  değerinin boş Al1050 nin koruma etkinliğini arttırdığını göstermektedir.

Bunun yanısıra korozyon hızı ( $K.hızı / \text{mm} \cdot \text{y}^{-1}$ ) aşağıdaki denklemlerle hesaplanır (Yeh ve ark. 2004).

$$K.hızı = [0.13 \times I_{kor} (EW)] / (Ad),$$

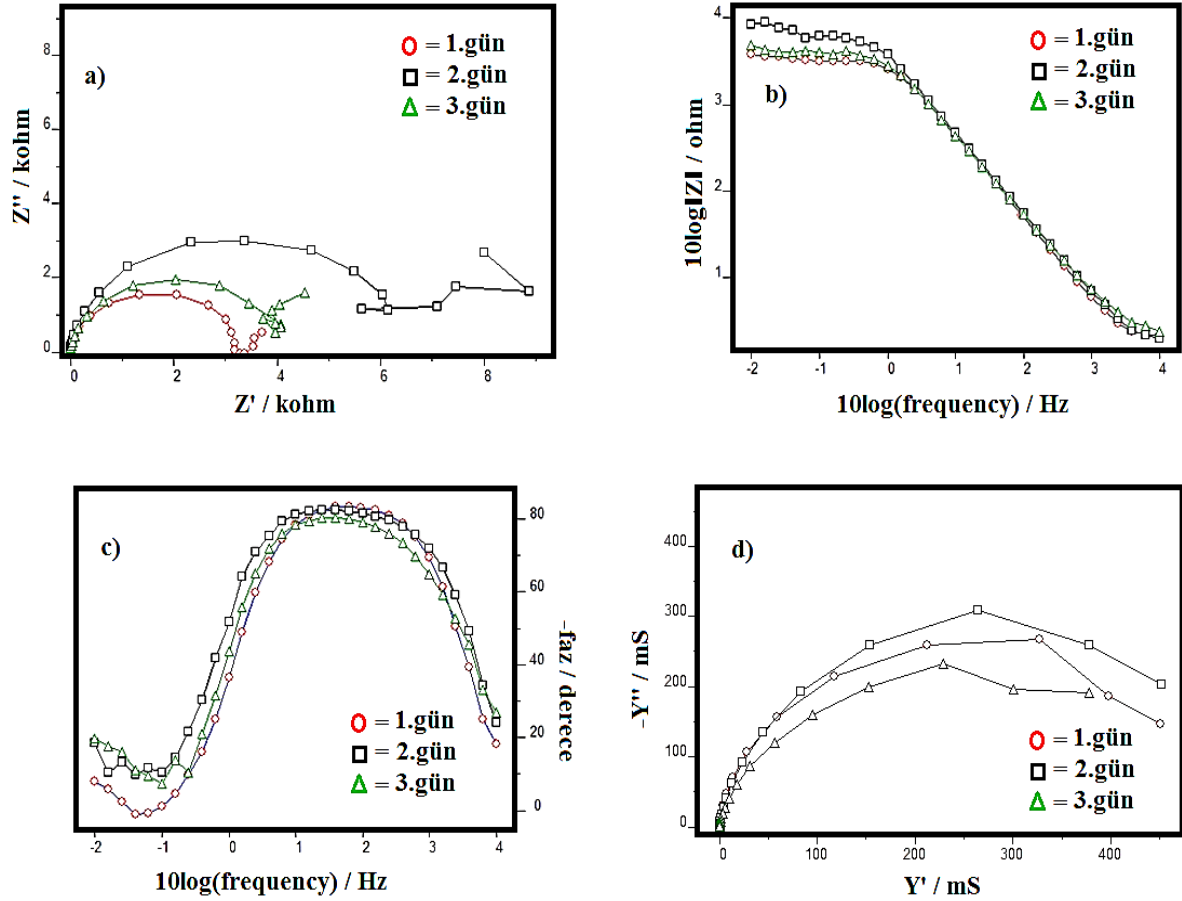
EW: Eşdeğer ağırlık ( $\text{g}/\text{eq}$ ), A: Alan ( $\text{cm}^2$ ), D: yoğunluk ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ). Korozyon hızı Al1050 elektrotta  $0.3542 \text{ mmy}^{-1}$  iken 2. günde PANI/Al1050 kompozitinde  $K.hızı = 0.0018 \text{ mmy}^{-1}$  elde edilmiştir. PANI/TiO<sub>2</sub> kompozit filmi boş Al1050 elektrottan 196.78 kat daha fazla korozyon hızı 2. günde % 3.5 NaCl çözeltisine maruz kaldığında olmuştur. PANI aynı zamanda uçak uzay teknolojisinde korozyon önleyici malzeme olarak kullanılabilir (Tallman ve ark. 2002).

Kaplı olmayan Al1050 elektrot ve PANI /Al1050 kompozitinin porozitesi  $P = (R_{puc} / R_{pc}) \times 10^{-\Delta E / \beta_a}$  formülünden hesaplanabilir (Chaudhari ve ark. 2007).

Bu formülde  $R_{puc}$ : Kaplı olmayan Al1050 elektrodun polarizasyon direnci,  $\Delta E_{kor}$ : Korozyon potansiyelleri arasındaki fark,  $\beta_a$ : Kaplı olmayan Anodik Tafel eğimidir. Porozite değerleri

zamana bağılı olarak sırayla 0.188, 0.022, 0.052, 0.097 ve 0.143 olarak 1, 2, 3, 7 ve 14.gün için elde edilmiştir.

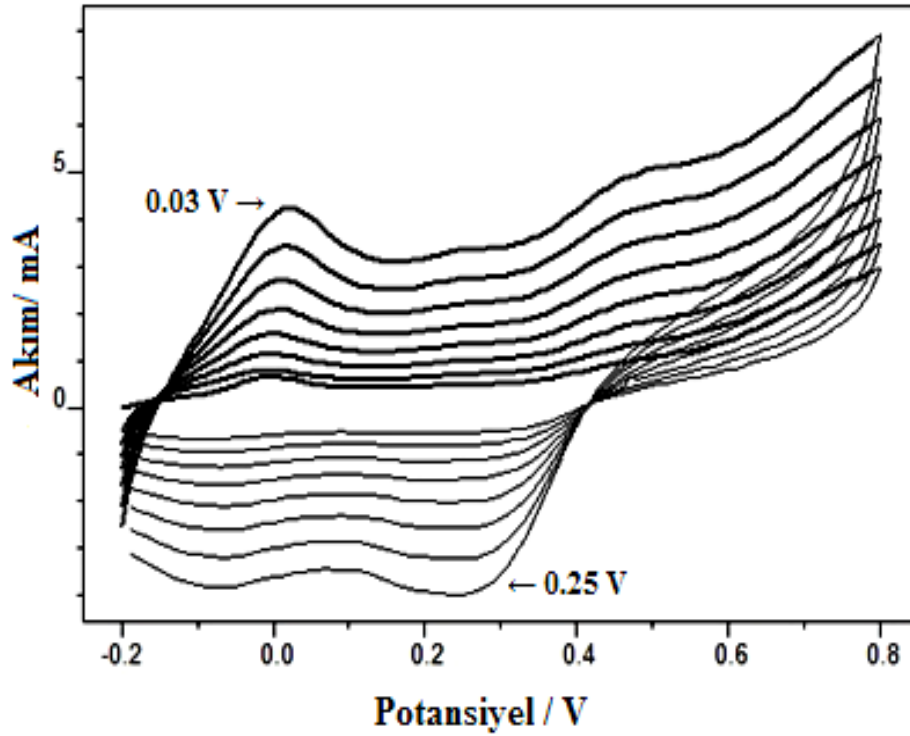
#### 4.3.1.5.2. PANI Kompozitinin Empedans Sonuçları



Şekil 4.11 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde PANI için EES sonuçlarından elde edilen a) Nyquist b) Bode-Magnitude c) Bode-faz d) Admitans grafikleri.

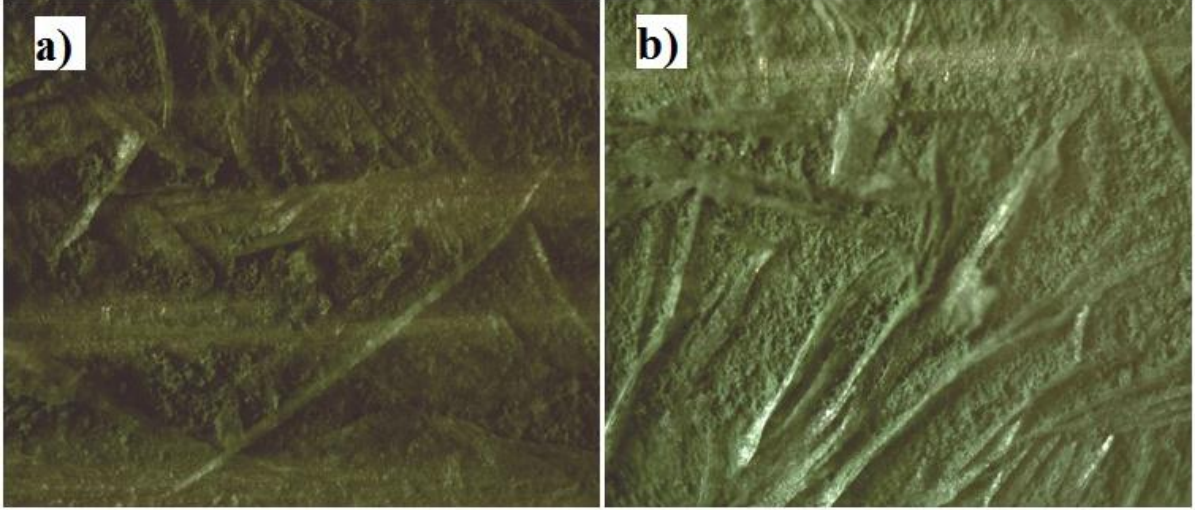
PANI' nin EES sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiğindeki en düşük frekanslı kapasitans değerine göre en yüksek  $C_{sp}$  değeri  $C_{sp} = 122.48 \text{ Fcm}^{-2}$  ile 7.günde tespit edilmiştir. Bode magnitude grafiğinden elde edilen çift katmanlı kapasitans değeri ise en yüksek  $C_{dl}$  değeri  $C_{dl} = 0.19 \text{ mFcm}^{-2}$  ile 1. günde elde edilmiştir. Bode-faz grafiğinden elde edilen en yüksek faz açısı ise  $\theta = 83.52^\circ$  ile 14. günde bulunmuştur.

#### 4.3.2. PANI/TiO<sub>2</sub> Nanokompozitinin elektrokimyasal DV yöntemle sentezi

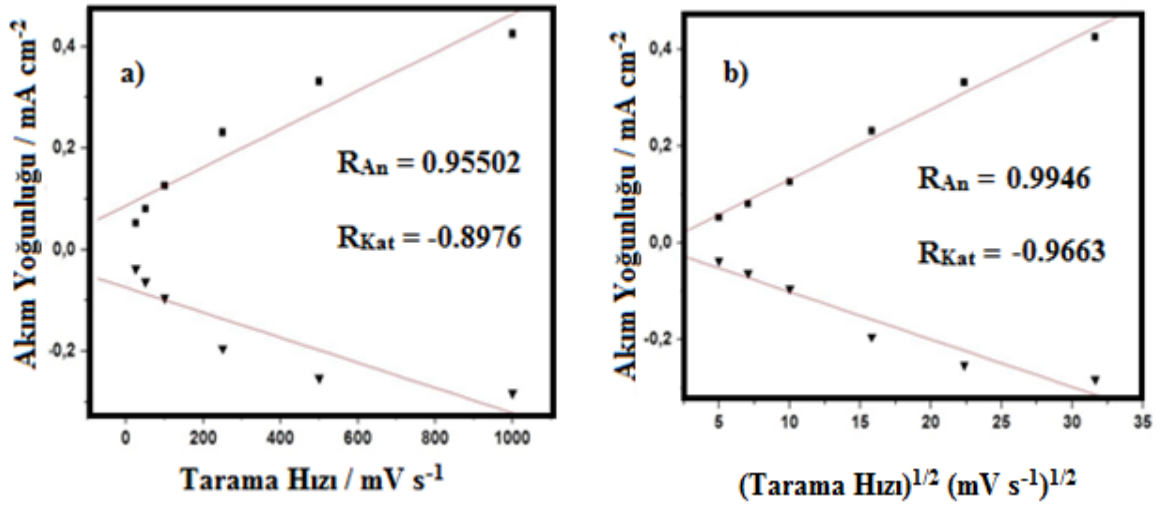


**Şekil 4.12** ANI/TiO<sub>2</sub>'nin Al1050 elektrot üzerine -0.2 V-0.8V potansiyel aralığında, [ANI]<sub>0</sub> = 0.4M başlangıç monomer derişiminde ve %1 TiO<sub>2</sub> (0.85 mg) nanopartikül ile 50 mV/s tarama hızında, 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde, 8 döngü olarak alınmış DV grafiği.

PANI/TiO<sub>2</sub>'nin DV ile elektrokimyasal büyüme sırasında anodik pik potansiyeli 0.03V katodik pik potansiyeli 0.25V,  $\Delta E$  ise  $(E_{An}-E_{Kat})=-0.22V$  olarak bulunmuştur. Aynı zamanda anodik pik potansiyelinin akım değeri  $4.25 \times 10^{-3}$  mA katodik pik potansiyeli akım yoğunluğu ise  $3.99 \times 10^{-3}$  mA dir. Anodik ve katodik pik potansiyelinde elde edilen akım yoğunluğu oranı ise 1.06'dır.  $I_{An}/I_{Kat}$  oranının 1'e yakın olması  $\Delta E$  değerinin 0.059 V' dan küçük olması polimer filminin tersinir bir redoks davranış göstermesi ile açıklanabilir (**Şekil 4.12**).



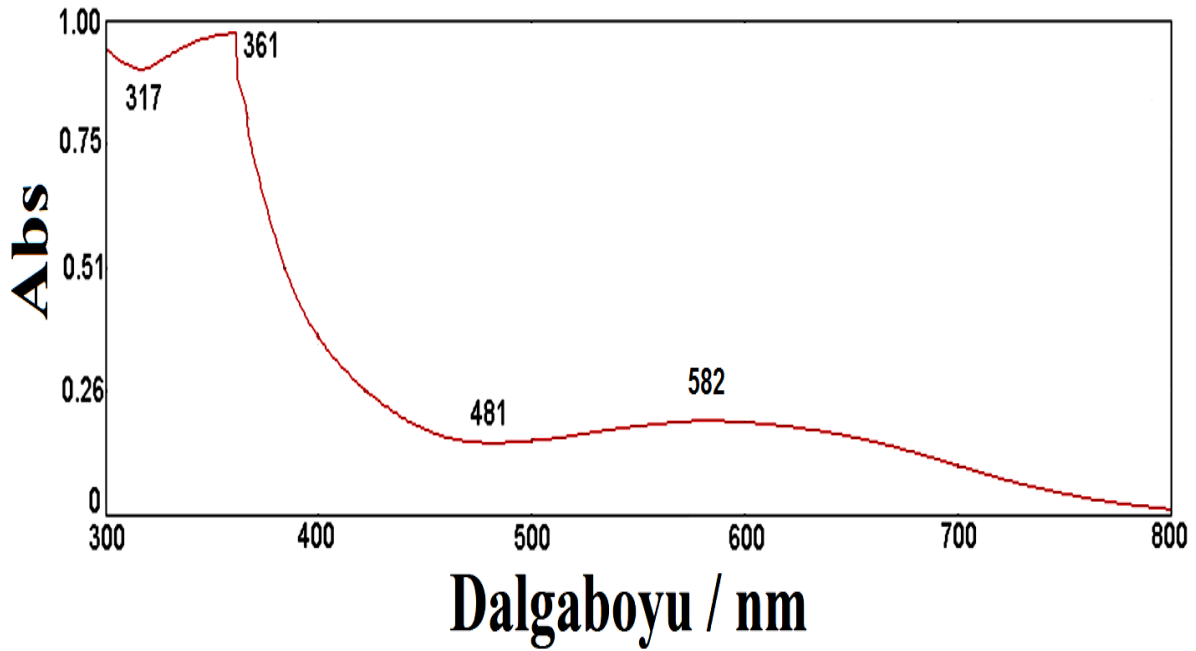
Şekil 4.13 a) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde [ANI]<sub>0</sub> = 0.4M PANI / TiO<sub>2</sub> kaplanmış Al1050 elektrodun ön yüzey optik mikroskop görüntüsü b) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde [ANI]<sub>0</sub> = 0.4M PANI / TiO<sub>2</sub> kaplanmış Al1050 elektrodun arka yüzey optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 4.14 a) PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozit film tarama hızı akım yoğunluğu b) PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozit film tarama hızı akım yoğunluğunun karekökü, GC Elektrot üzerine kaplamalar gerçekleştirilmiştir.

PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozit filminin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal kaplaması sonucu monomersiz ortamda 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde DV alınarak oluşturulmuş filmin redoks davranışı analizi sonucu tarama hızı akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen ( $R_{K_{at}} = -0.8976$ ) değeri tarama hızının karekökü akım yoğunluğundan ( $R_{K_{at}} = -0.9663$ ) daha küçük olması ve anodik büyüme sırasında elde edilen tarama hızının karekökü akım yoğunluğu grafiğinin regresyon katsayısı ( $R_{A_n} = 0.9946$ ) değerinin tarama hızı akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen regresyon katsayısından ( $R_{A_n} = 0.9550$ ) daha büyük olması nedeniyle filmin difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir ( Rusling ve ark. 1994, Ates ve ark. 2004).

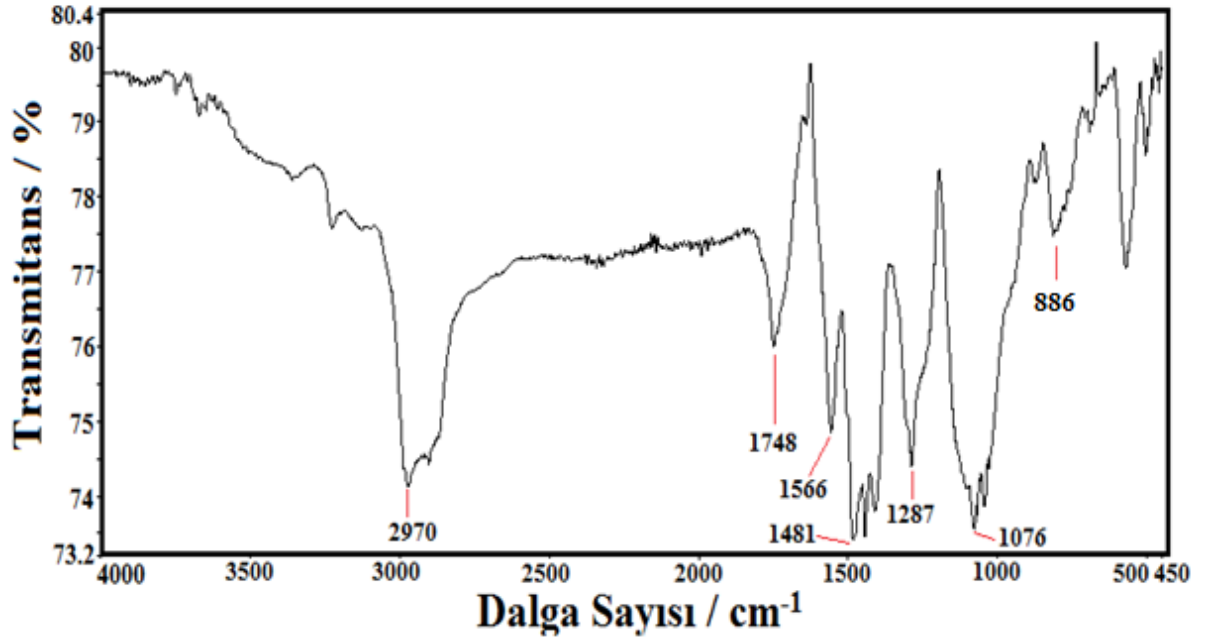
#### 4.3.2.1. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI/TiO<sub>2</sub> Filminin UV-vis spektrometresi



Şekil 4.15 Al1050 üzerine kaplanmış PANI/TiO<sub>2</sub> filminin UV-vis spektrometre grafiği.

PANI/TiO<sub>2</sub> filmi 0.01 g/l dimetil formamid içerisinde çözülerek UV-vis spektrumu alındığında Şekil 4.15 deki grafik elde edildi. Grafiğe göre 582, 481, 361 ve 317 nm de pikler elde edildi. 317 nm deki biraz kırmızı kayma TiO<sub>2</sub> nanomalzemenin polimer matrisine girdiğini ve konjuge polimer zincirleri ve TiO<sub>2</sub> nanomalzeme arasında  $\pi$ - $\pi^*$  geçişinden kaynaklanan bir durum olduğunu bize belirtir (Lu ve ark. 2008, Murali ve ark. 2010). 361 nm'deki PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozit anilin n- $\pi^*$  geçişine karşılık gelmektedir.

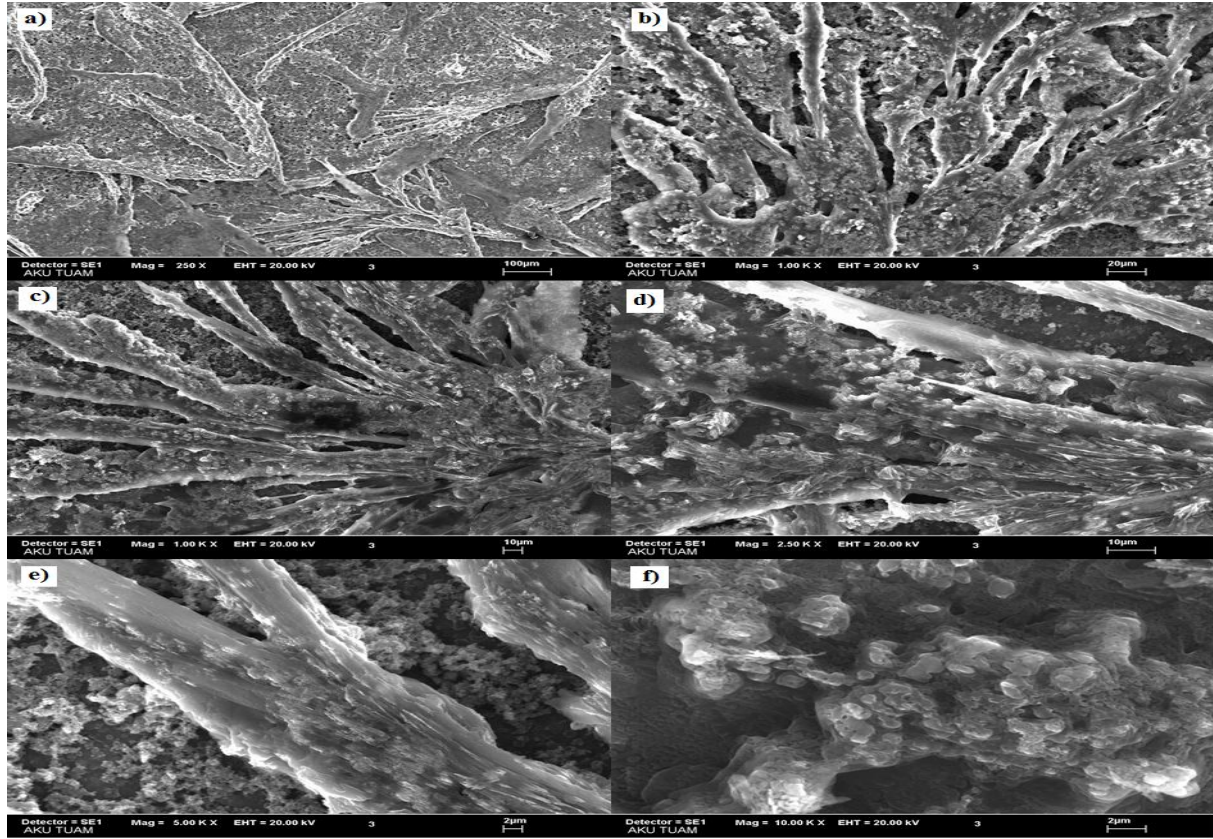
#### 4.3.2.2. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI/TiO<sub>2</sub> Filmi için FTIR Analizi



Şekil 4.16 Al1050 üzerine kaplanmış PANI/TiO<sub>2</sub> filminin FTIR Analizi grafiği.

FTIR-ATR spektroskopi analizi PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozit için 450- 4000 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı arasında alındı (Şekil 4.16). Elde edilen karakteristik pikler 2970, 1748, 1566, 1481, 1287, 1076 ve 886 cm<sup>-1</sup> elde edilmiştir. 1076 cm<sup>-1</sup> deki pik Ti-O-C yapısındanadır. 1287 cm<sup>-1</sup> deki pik C-N yapı benzoid halkadan kaynaklanmaktadır. 2970 cm<sup>-1</sup> deki pik C-H sıkışması, 1566 C=C benzoid halkasının sıkışması, 1481 cm<sup>-1</sup> C=C benzoid halkasının sıkışması, 886 cm<sup>-1</sup> C-H benzen halkası dış düzlem eğilmesi pikidir ( Arjomandi ve Tadayyonfar 2014 ).

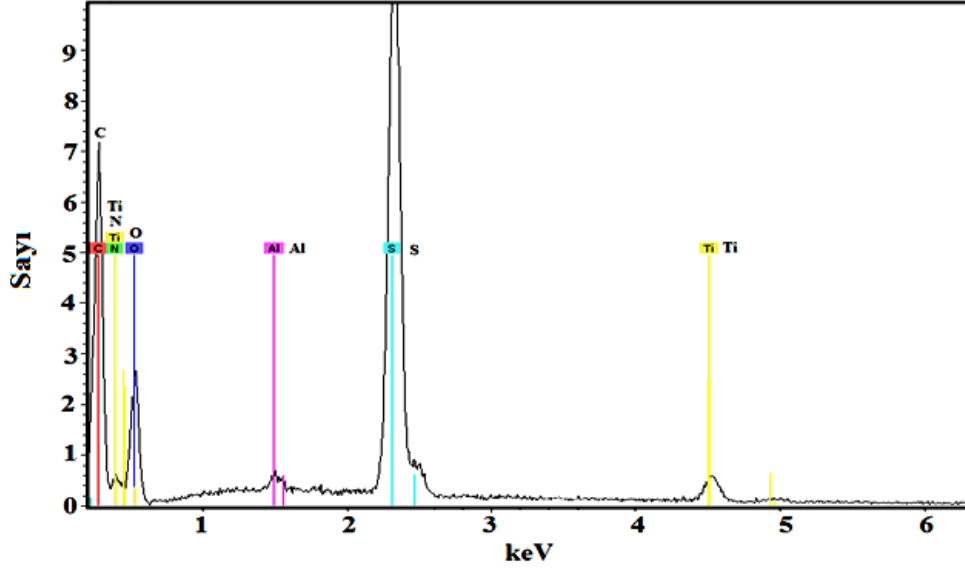
### 4.3.2.3. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI/TiO<sub>2</sub> Filminin SEM-EDX Ölçümleri



**Şekil 4.17** Al1050 elektrot üzerine -0.2 V-0.8V potansiyel aralığında, [ANI]<sub>0</sub> = 0.4M başlangıç monomer derişiminde 50 mV/s tarama hızında, 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde % 1 TiO<sub>2</sub> (0.85mg) nanopartikül 8 döngü olarak kaplanmış; a) PANI/TiO<sub>2</sub> filminin 250 kat büyütülmüş b) PANI/TiO<sub>2</sub> filminin 1000 kat büyütülmüş c) PANI/TiO<sub>2</sub> filminin 1000 kat büyütülmüş, d) PANI/TiO<sub>2</sub> filminin 2500 kat büyütülmüş, e) PANI/TiO<sub>2</sub> filminin 5000 kat büyütülmüş f) PANI/TiO<sub>2</sub> filminin 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüsü.

Nanokompozit filmin yüzeyde oluştuğu SEM görüntüsünden tespit edilmiştir. Şekil b, c, d ve e de PANI/TiO<sub>2</sub> filmlerinin damar damar olduğu gözlemlenmektedir. Al1050 elektrot üzerindeki PANI/TiO<sub>2</sub> kaplamanın farklı büyütmelelerdeki SEM mikrograflarında ise, yüzeydeki kılcal çatlaklar gözlenmektedir. PANI kaplamaya ait SEM mikrograflarında, yüzeyde homojen film yerine, dağınık yapılı taneciklerinin olduğu gözlenmiştir. Bu durumda Al1050 elektrotun PANI/TiO<sub>2</sub> ile kaplanması ile oluşturulan kaplamanın, PANi kaplamaya kıyasla bir miktar lokal korozyon direnci sağlayabileceği belirlenmiştir. PANI/TiO<sub>2</sub> kaplama PANi kaplamanın aksine kaplama yüzeyinin üzerinde genişlemiş film yapısı gibi olduğu ve kaplamanın kendi içerisinde kılcal çatlak benzeri ayrışma bölgeleri içerdiği gözlenmektedir. Bu durum korozyon etkinlikleri karşılaştırıldığında PANI/TiO<sub>2</sub>'nin PANI'ye göre koruma etkinliğinin daha yüksek olması ile de desteklenmektedir.





Şekil 4.18 PANI/TiO<sub>2</sub> filminin Al1050 Elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.

PANI/TiO<sub>2</sub> kompozit filminin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen enerji dağılımlı X ışınları (EDX) görüntüsü Şekil 4.18’ de verilmiştir.

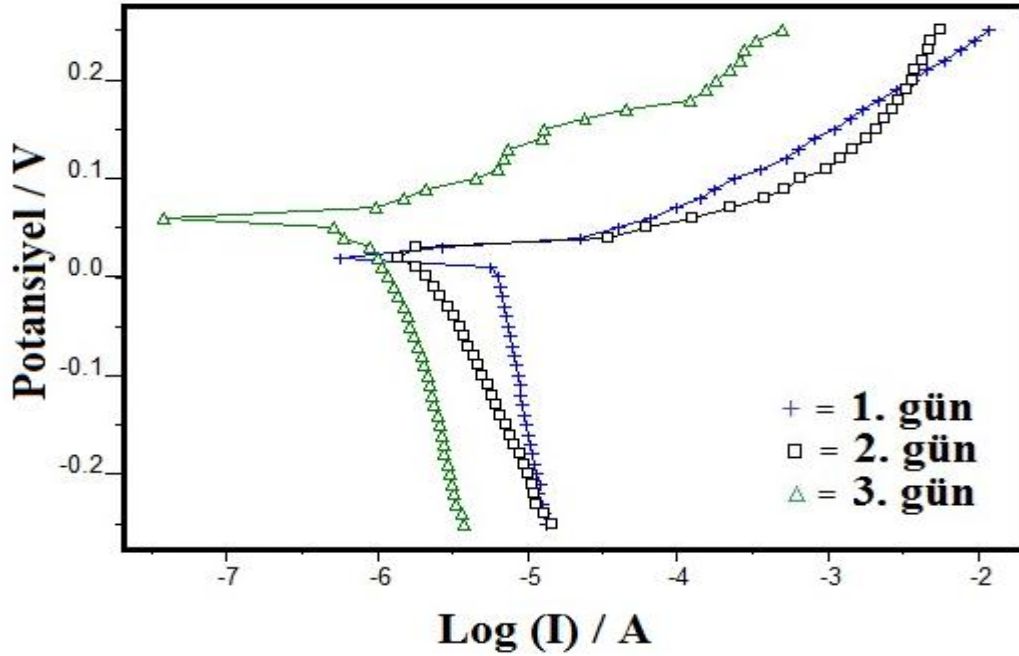
Çizelge 4.4 PANI/TiO<sub>2</sub> filminin Al1050 elektrot üzerine DV yöntemle kaplaması sonucu elde edilen EDX analizinin element analizi.

Element	Materyal	
	Al1050 [wt.-%]	PANI/TiO <sub>2</sub> [wt.-%]
Titanyum	-	1.72
Sülfür	-	13.63
Alüminyum	100	0.26
Oksijen	-	42.05
Azot	-	11.27
Karbon	-	31.07

Elde edilen EDX sonuçlarına göre kaplı olmayan Al1050 elektrodun ağırlıkça % de element analizinde yalnız Alüminyum elementi varken, PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozit filminin sonuçları ise % 1.72 Ti, % 13.63 S, % 42.05 O, % 11.27 N ve % 31.07 C ile % 0.26 Al olarak tespit edilmiştir. (Tablo 4.4) Elde edilen sonuçlara göre PANI ile TiO<sub>2</sub> nano malzemesi Al1050 elektrot yüzeyinde etkili kompozit film oluşturmuştur. PANI/TiO<sub>2</sub> kaplamada yüzeyde karbon ve TiO<sub>2</sub> miktarı artmıştır. PANI/TiO<sub>2</sub> kaplamada yüzeyde karbon ve TiO<sub>2</sub> artması kaplamanın PANI kaplamaya göre daha etkin olduğu ve nanokompozit malzemelerin daha iyi kaplandığı literatür bilgileriyle örtüşmektedir.

#### 4.3.2.4. PANI/TiO<sub>2</sub> Kompozitinin Korozyon davranışlarının incelenmesi

##### 4.3.2.4.1. PANI/TiO<sub>2</sub> Kompozitinin Tafel Sonuçları



Şekil 4.19 PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmi için Tafel Grafiği

PANI/TiO<sub>2</sub> nano-kompozit filminin % 3.5 NaCl çözeltisine karşı zamana bağlı olarak (1. 2. ve 3. gün ) alınmış Tafel sonuçları Şekil 4.19 da verilmiştir.

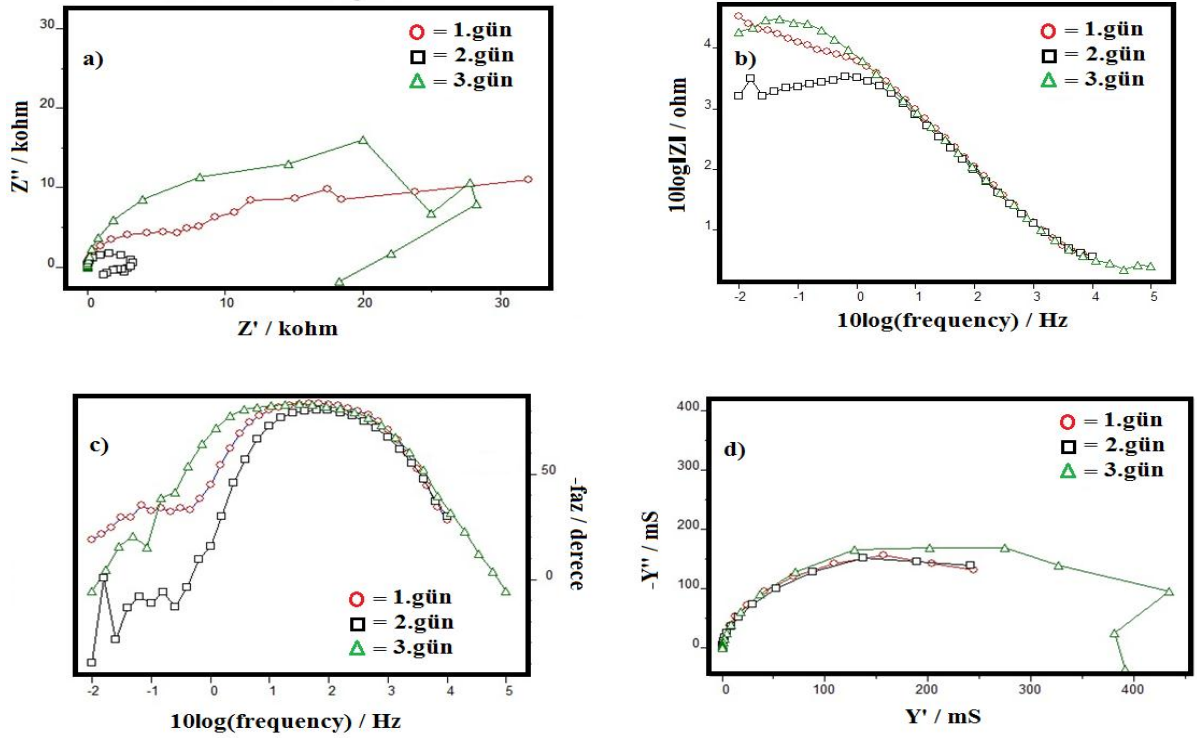
Çizelge 4.5 PANI/TiO<sub>2</sub> için Karşılaştırmalı Zamana bağlı Tafel Grafiklerinin Sonuç Tablosu

Zaman/ Gün	E <sub>kor</sub> /V	I <sub>kor</sub> µA/cm <sup>2</sup>	β <sub>a</sub> V/dec	β <sub>c</sub> V/dec	K.Hızı/m my <sup>-1</sup>	R <sub>p</sub> / Ω	KE%	P
<b>Al1050</b>	-0.0808	32.5	0.408	0.211	0.3542	927.6	-	
<b>1.</b>	0.0170	2.63	0.037	0.229	0.0776	2622	91.91	2.036
<b>2.</b>	0.0125	1.17	0.032	0.340	0.0127	5378	96.40	0.099
<b>3.</b>	0.0588	0.37	0.064	0.295	0.0040	30300	98.86	0.018
<b>7.</b>	-0.3938	5.50	-0.731	0.202	0.0600	10990	83.07	0.048
<b>14.</b>	-0.0062	9.56	0.048	0.336	0.1042	955	70.56	0.55

Tafel ekstrapolasyon grafiğinden elde edilen korozyon parametreleri **Tablo 4.5** 'te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre korozyon akımı I<sub>kor</sub> kaplı olmayan Al1050 elektrot için 32.5 µAcm<sup>-2</sup> elde edilirken, en düşük PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozit filminde 3. günde elde edilen sonuç 0.37 µAcm<sup>-2</sup> iken 14. günde I<sub>kor</sub> = 9.56 µAcm<sup>-2</sup> olarak elde edilmiştir. % KE ise en yüksek 3. günde % 98.86 olarak PANI/TiO<sub>2</sub> nano-kompozit filmi için elde edilmiştir. En

düşük korozyon koruması ise % 70.56 ile 14. günde elde edilmiştir. Korozyon hızı Al1050 elektrot için  $K.hızı= 0.3542 \text{ mmy}^{-1}$  iken en düşük 3. günde  $K.hızı = 0.0040 \text{ mmy}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Korozyon hızı Al1050 elektrottan PANI/TiO<sub>2</sub> nano-kompozit filmde ~98.55 kat azalmıştır. Anodik Tafel eğimi ( $\beta_a/Vdec^{-1}$ ) ve katodik Tafel eğimi ( $\beta_c/Vdec^{-1}$ ) farklı sürelerde % 3.5 NaCl çözeltisine karşı alınan Tafel ekstra-polasyonundan elde edilmiştir. Porozite (P) değeri ise en fazla  $P= 2.036$  ile 1. günde PANI/TiO<sub>2</sub> kompozit filmde elde edilmiştir. Porozite değerleri  $P= 0.099, 0.018, 0.048$  ve  $0.55$  olarak 2., 3., 7. ve 14. günde PANI/TiO<sub>2</sub> nano-kompozit filmi için elde edilmiştir.

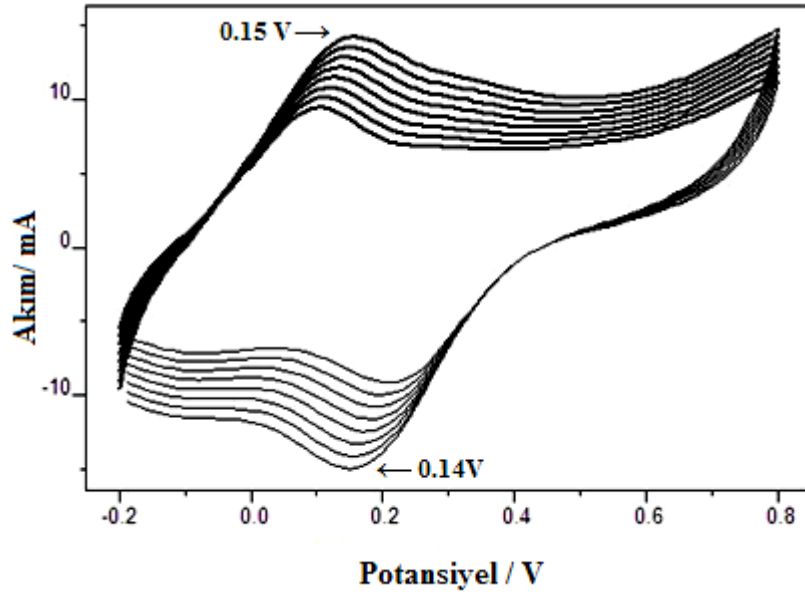
#### 4.3.2.4.2. PANI/TiO<sub>2</sub> Kompozitinin Empedans Sonuçları



Şekil 4.20 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozit için a) Nyquist b) Bode-Magnitude c) Bode-faz d) Admitans grafikleri.

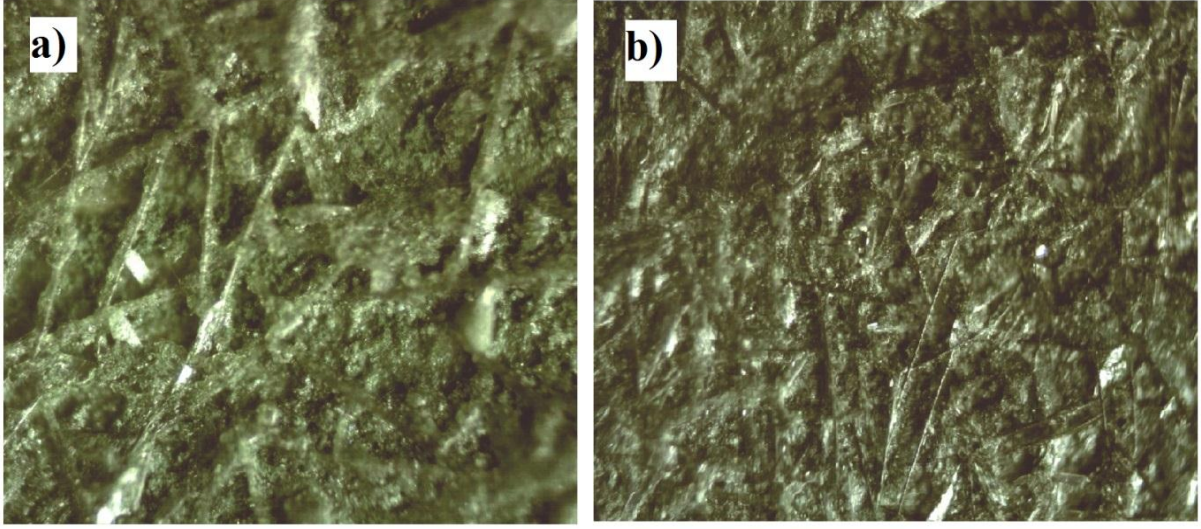
PANI/TiO<sub>2</sub>' nin EES sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiğindeki en düşük frekanslı kapasitans değerine göre en yüksek  $C_{sp}$  değeri  $C_{sp}= 306.22 \text{ Fcm}^{-2}$  ile 3.günde tespit edilmiştir. Bode-magnitude grafiğinden elde edilen çift katmanlı kapasitans değeri ise en yüksek  $C_{dl}$  değeri  $C_{dl}=0.15 \text{ mFcm}^{-2}$  ile 2. günde elde edilmiştir. Bode-faz grafiğinden elde edilen en yüksek faz açısı ise  $\theta=83.90^0$  ile 3. ve 14. günde elde edilmiştir. Faz açısının  $\theta = 90^0$  ye yakın olması kapasitif davranışın yüksek olduğu şeklinde yorumlanır.

### 4.3.3. PANI/Ag Nanokompozitinin elektrokimyasal yöntemle sentezi

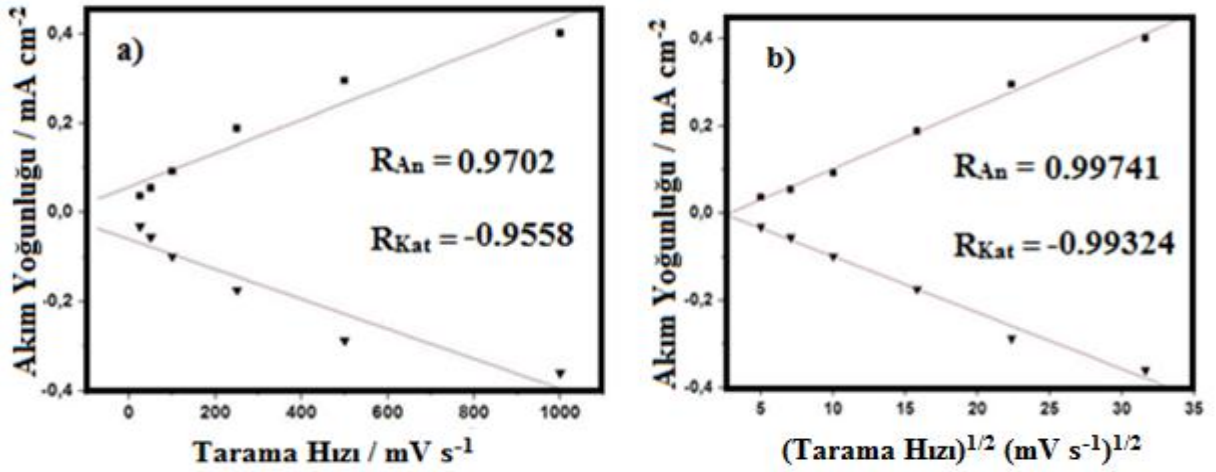


**Şekil 4.21** ANI/Ag'nin Al1050 elektrot üzerine -0.2 V-0.8V potansiyel aralığında,  $[ANI]_0 = 0.4M$  başlangıç monomer derişiminde ve %1 Ag (0.85 mg) nanopartikül ile 50 mV/s tarama hızında, 0.5M  $H_2SO_4$  içerisinde, 8 döngü olarak alınmış DV grafiği.

PANI/Ag'nin DV ile elektrokimyasal büyüme sırasında anodik pik potansiyeli 0.15V katodik pik potansiyeli 0.14V,  $\Delta E$  ise  $(E_{An}-E_{Kat})= 0.01V$  olarak bulunmuştur. Aynı zamanda anodik pik potansiyelinin akım değeri  $1.42 \times 10^{-2}$  mA katodik pik potansiyeli akım yoğunluğu ise  $1.49 \times 10^{-2}$  mA dir. Anodik ve katodik pik potansiyelinde elde edilen akım yoğunluğu oranı ise 0.95'dir.  $I_{An}/I_{Kat}$  oranının 1'e yakın olması  $\Delta E$  değerinin 0.059 V' dan küçük olması polimer filminin tersinir bir redoks davranış göstermesi ile açıklanabilir (**Şekil 4.21**).



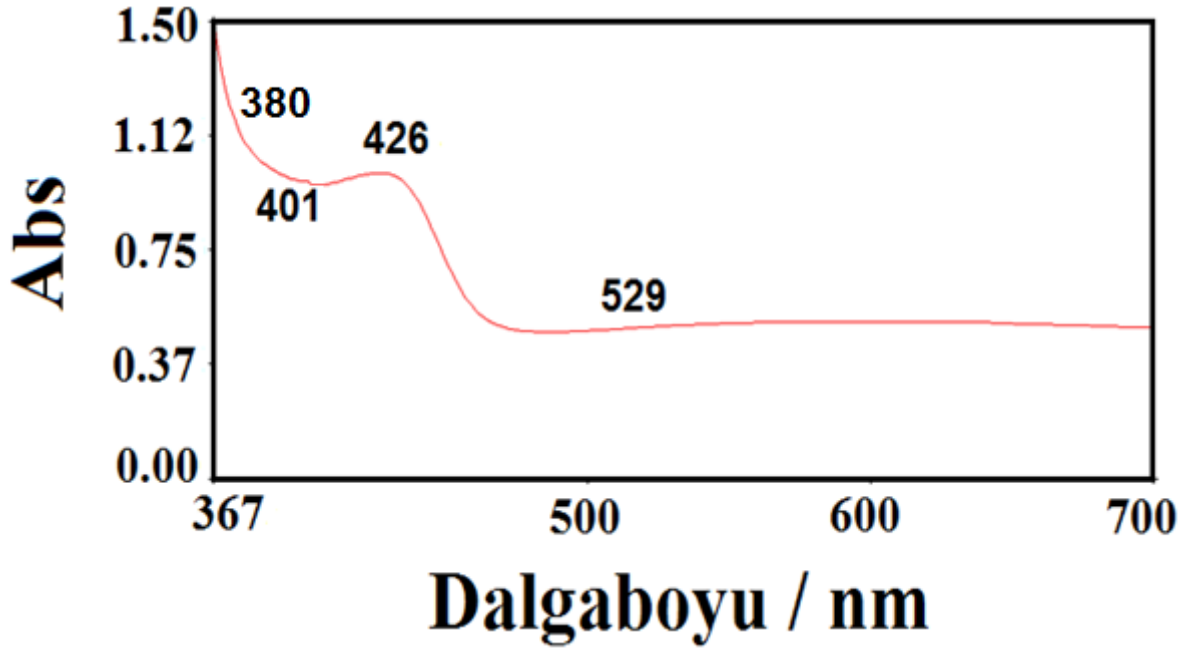
Şekil 4.22 a) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde [ANI]<sub>0</sub> = 0.4M PANI / Ag kaplanmış alüminyumun ön yüzey optik mikroskop görüntüsü b) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde [ANI]<sub>0</sub> = 0.4M PANI / Ag kaplanmış alüminyumun arka yüzey optik mikroskop görüntüsü.



Şekil 4.23 a) PANI/Ag nanokompozit film tarama hızı akım yoğunluğu b) PANI/Ag nanokompozit film tarama hızı akım yoğunluğunun karekökü, GC Elektrot üzerine ölçümler gerçekleştirilmiştir.

PANI/Ag nanokompozit filminin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal kaplaması sonucu monomersiz ortamda 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde DV alınarak oluşturulmuş filmin redoks davranışı analizi sonucu tarama hızı akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen ( $R_{Kat} = -0.9558$ ) değeri tarama hızının karekökü akım yoğunluğundan ( $R_{Kat} = -0.9932$ ) daha küçük olması ve anodik büyüme sırasında elde edilen tarama hızının karekökü akım yoğunluğu grafiğinin regrasyon katsayısı ( $R_{An} = 0.9974$ ) değerinin tarama hızı akım yoğunlu grafiğinden elde edilen regrasyon katsayısından ( $R_{An} = 0.9702$ ) daha büyük olması nedeniyle filmin difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir.

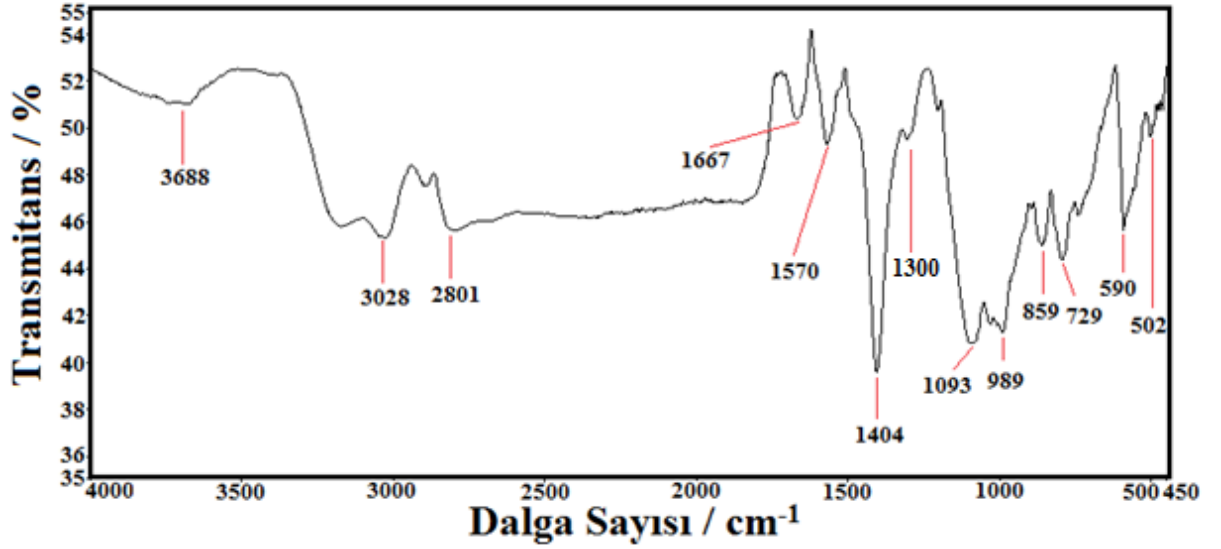
#### 4.3.3.1. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI/Ag Filminin UV-vis spektrometresi



Şekil 4.24 Al1050 üzerine kaplanmış PANI/Ag filminin UV-vis spektrometre grafiği

Elektrokimyasal DV yöntemle kaplanmış PANI/Ag filminin UV-vis spektrumu Şekil 4.24 te verilmiştir. PANI/Ag nanokompozit materyalin optik karakterizasyonu, Ultraviyole görünür spektrometre ve nanokompozit materyallerin emme ve geçirgenliği kullanılarak gerçekleştirilmiştir. PANI/Ag filmi 0.01 g/l dimetil formamid içerisinde çözülerek UV-vis spektrumu alındığında Şekil 4.24 de ki grafik elde edildi. Grafiğe göre 380, 401, 426, ve 529 nm de pikler elde edildi. Spektrum, nano aralıkta kompozitlerin boyutunu teyit eden mavi bölgenin en üst noktasını gösterir. Tek üst nokta metal gümüş nanopartikülün varoluşunu teyit eder. Genellikle gümüş nanopartikülün en üst noktadaki ultra viyole soğurumu 450-400 nm'de meydana gelir. Grafikte görülen 426 nm' de meydana gelen absorbans piki bu bilgiyi doğrulamaktadır. Burada, materyaldeki polianilin polimerlerin var oluşunu teyit eden bu nanokompozit materyalin 300 referansta soğurma dalgasının geçişi nedeniyle 300 nm ye doğru bir kayma gözlenmektedir. (Nallusamy ve ark. 2012) Benzoid halkasının geçişi ( $\pi-\pi^*$ ) mevcuttur. Bu özellik nanometalin absorblanmasından kaynaklanıyor olabilir (Malinauskas ve Holze 1998).

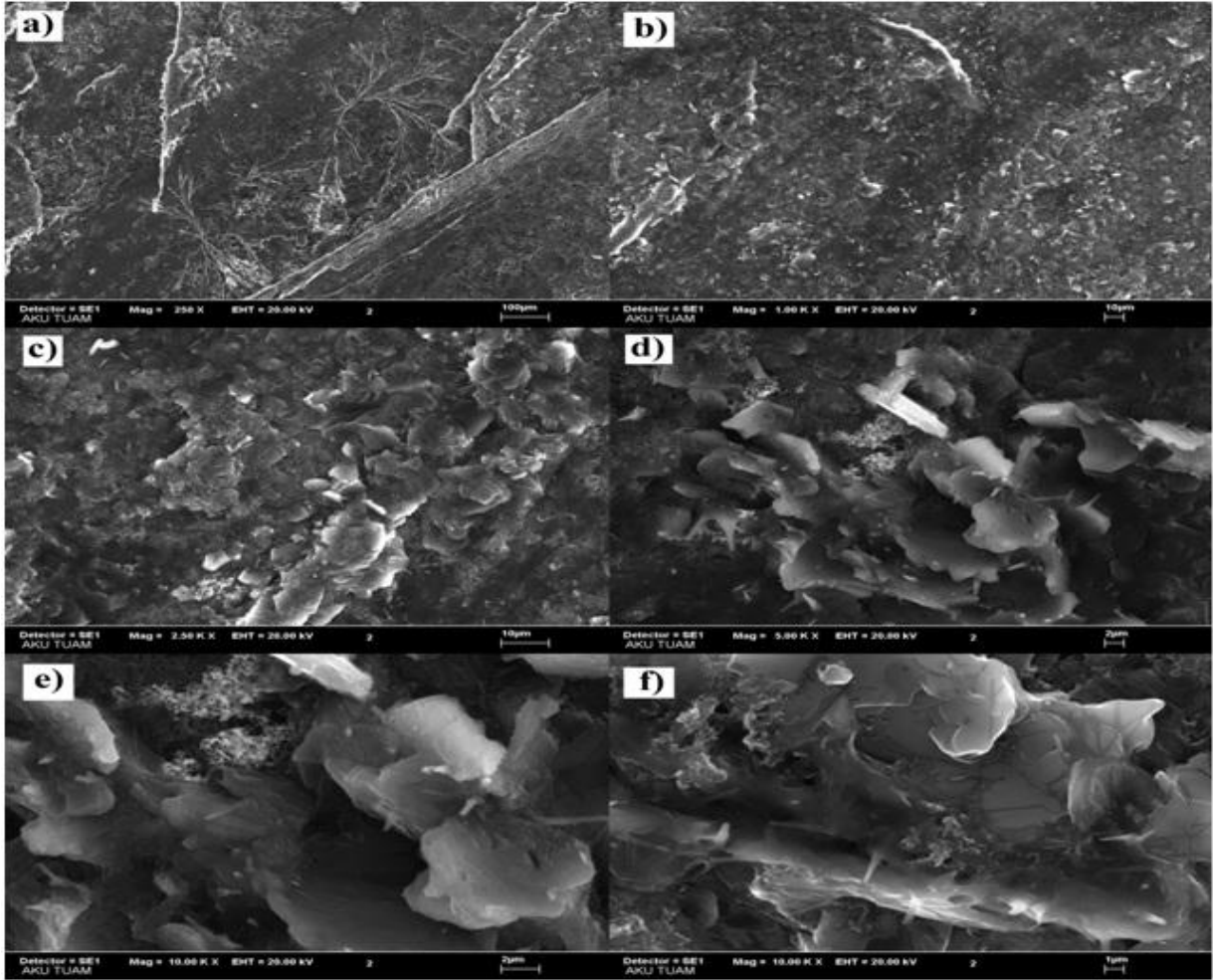
#### 4.3.3.2. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI/Ag Filminin FTIR Analizi



Şekil 4.25 Al1050 üzerine kaplanmış PANI/Ag filminin FTIR Analizi.

PANI-Ag 'nin FT-IR Spektrumu Şekil 4.25 de göstermektedir. 1300, 1404, 1093, ve 859  $\text{cm}^{-1}$  bantları polianiline karşılık gelmektedir. P-sübtütü benzen halkasının iç düzlem dışarıya doğru olan C-H bağına karşılık gelen bant 859  $\text{cm}^{-1}$  görünür. N-B-N ve N=Q=N yapılarının gerilme titreşimlerine karşılık gelen bantlar sırasıyla 1404 ve 1570  $\text{cm}^{-1}$  de görünür. (-B- ve =Q= Polianilin omurga içindeki benzenoid ve kinoid kısımlarını temsil eder.). 1093  $\text{cm}^{-1}$  band kompozit içersindeki PANI grupuna karşılık gelmektedir. N=Q=N halka titreşimine ve C-N bağ gerilmesine karşılık gelen bantlar sırasıyla, 1093 ve 1300  $\text{cm}^{-1}$ ' de görünür (Reda ve Al-Ghannam 2012).

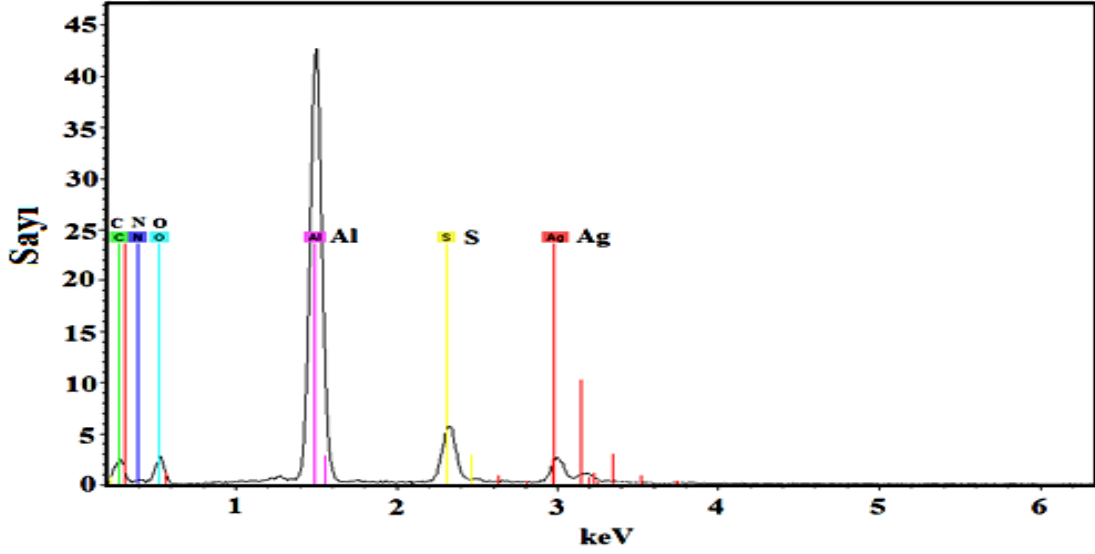
### 4.3.3.3. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI/Ag Filminin SEM-EDX Ölçümleri



**Şekil 4.26** Al1050 elektrot üzerine -0.2 V-0.8V potansiyel aralığında,  $[ANI]_0 = 0.4M$  başlangıç monomer değişiminde 50 mV/s tarama hızında, 0.5M  $H_2SO_4$  içerisinde %1 Ag nanopartikül (0.85 mg), 8 döngü olarak kaplanmış **a)** PANI/Ag filminin 250 kat büyütülmüş **b)** PANI/Ag filminin 1000 kat büyütülmüş **c)** PANI/Ag filminin 2500 kat büyütülmüş **d)** PANI/Ag filminin 5000 kat büyütülmüş **e)** PANI/Ag filminin (2 $\mu$ ) 10000 kat büyütülmüş **f)** PANI/Ag filminin (1 $\mu$  PANI/Ag filminin) 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

PANI/Ag filminin Al1050 elektrot üzerine kaplanmış kompozit malzemesinin farklı büyütmelelerdeki SEM görüntüleri **Şekil 4.26** da verilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinden Al1050 elektrot yüzeyine PANI/Ag nanokompozit filminin kaplandığı gözlemlenmektedir. Ag nanopartiküllerin anilin monomeri ile iyi bir şekilde etkileşime girerek Al1050 elektrot yüzeyine verimli bir şekilde polimer film kaplandığı SEM görüntülerin yanında PANI/Ag EDX sonuçlarıyla da desteklenmektedir (**Tablo 4.6**). Ayrıca korozyon özelliklerinin iyileştirilmesinde en etkili nanokompozitin PANI/Ag kompoziti olduğu koruma etkinliği ( % 97.54) ile desteklenmektedir (**Tablo 4.14**).





**Şekil 4.27** PANI/Ag filminin Al1050 Elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.

PANI/Ag filminin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen nanokompozitin EDX görüntüsü **Şekil 4.27'** de verilmiştir.

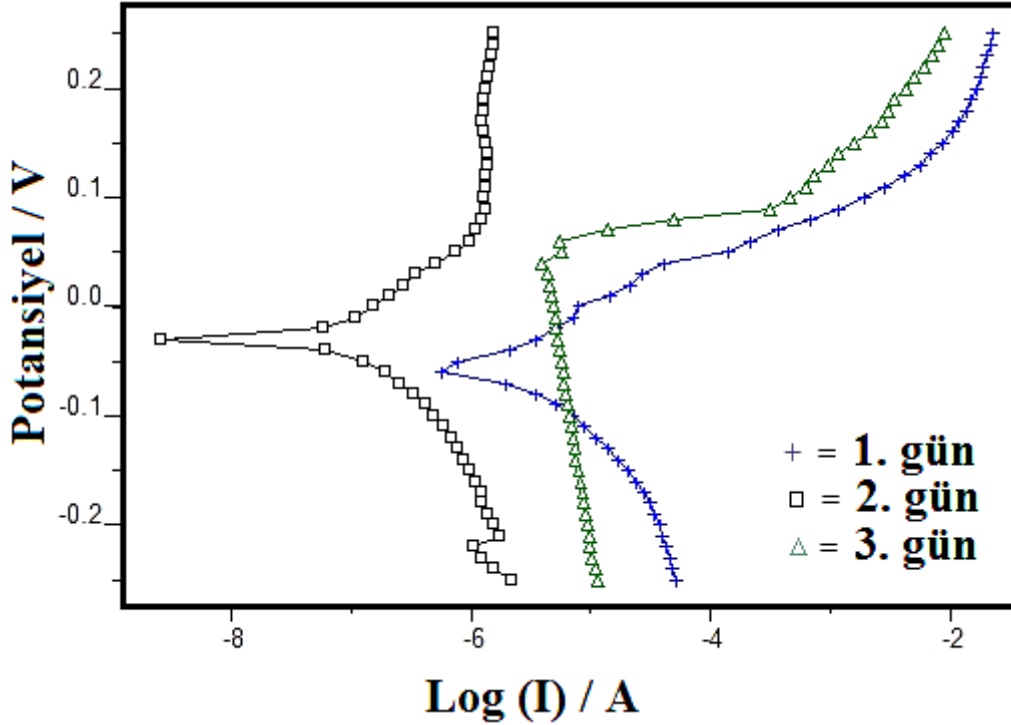
**Çizelge 4.6** PANI/Ag filminin Al1050 elektrot üzerine DV ile kaplanması sonucu elde edilen EDX analizinden % element değerleri

Element	Materyal	
	Al1050 [wt.-%]	PANI/Ag [wt.-%]
Gümüş	-	8.29
Sülfür	-	6.88
Alüminyum	100	36.55
Oksijen	-	26.88
Azot	-	10.19
Karbon	-	11.22

Elde edilen EDX sonuçlarından Ag elementi ağırlıkça % 8.29 Sülfür % 6.88 Oksijen % 26.88 Azot % 10.19 Karbon % 11.22 ve Alüminyum % 36.55 olarak elde edilmiştir. Kaplı olamayan Al1050 elektrodun ağırlıkça Al % 100 elde edilirken PANI/Ag nanokompozitinde ağırlıkça % 36.55'e düşmüştür. Yapıda % 8.29 Ag olması nano-kompozit malzemenin başarılı olarak elde edildiğini kanıtlamaktadır (**Tablo 4.6**). PANI/Ag kaplamada yüzeyde Ag miktarı artmıştır. PANI/Ag kaplamada yüzeyde meydana gelen Ag artması kaplamanın PANI kaplamaya göre daha etkin olduğu ve nanokompozit malzemelerin daha iyi kaplandığı literatür bilgileriyle örtüşmektedir. Ayrıca korozyona karşı dayanımının arttığı koruma etkinliğiyle de (%KE = 97.54) doğrulanmaktadır.

#### 4.3.3.4. PANI/Ag Kompozitinin Korozyon davranışlarının incelenmesi

##### 4.3.3.4.1. PANI/Ag Kompozitinin Tafel Sonuçları



Şekil 4.28 PANi/Ag nanokompozit filmi için Tafel Grafiği.

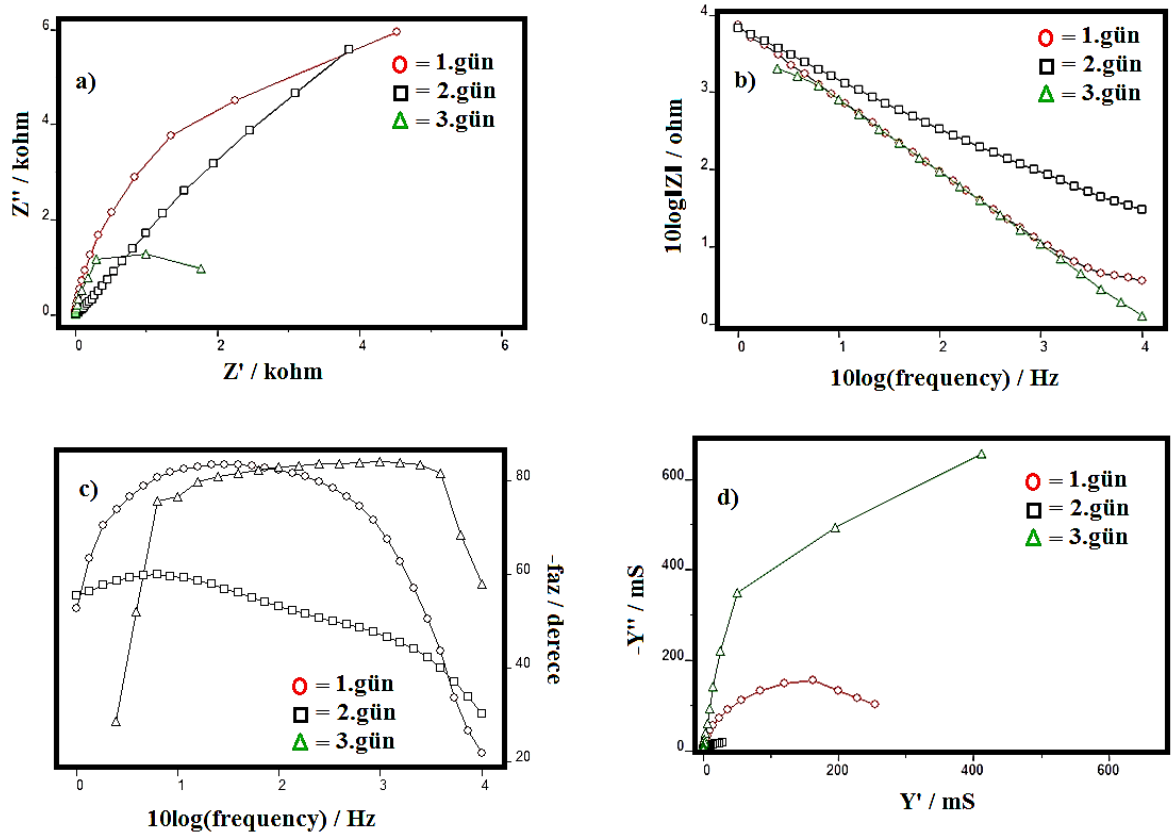
Çizelge 4.7 PANI/Ag için Karşılaştırmalı Tafel Grafiklerinin Sonuç Tablosu

Zaman / Gün	$E_{kor}/V$	$I_{kor}/\mu A/cm^2$	$\beta_a$ V/dec	$\beta_c$ V/dec	K.Hızı/ $mm^{-1}$	$R_p/\Omega$	KE/%	P
Al1050	-0.0808	32.5	0.408	0.211	0.3542	927.6	-	
1.	-0.0521	0.79	0.067	0.078	0.0087	9825	97.54	0.08
2.	-0.0303	0.03	0.080	0.064	0.0003	250700	99.90	0.0028
3.	0.0424	1.86	0.029	0.603	0.0203	3164	94.27	0.146
7.	-0.2249	2.40	-1.502	0.030	0.0261	2807	92.61	0.146
14.	-0.1799	4.91	0.194	0.201	0.1446	4360	84.89	0.121

Karşılaştırmalı Tafel grafiklerinden elde edilen korozyon önleme performansları parametreleri PANI/Ag nanokompozit filmi için **Tablo 4.7'** de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, kaplı olmayan Al1050 elektrot için  $I_{kor}$  değeri  $32.5 \mu A/cm^2$  elde edilirken, PANI/Ag nanokompozit filminde 2. günde  $I_{kor}= 0.03 \mu A/cm^2$  ve 14. günde  $I_{kor}= 4.91 \mu A/cm^2$  elde edilmiştir. Boş Al1050 elektroda göre korozyon akımının düşmesi filmin elektrot yüzeyinde korozyon önleme performansının yüksek olduğunu göstermiştir. En yüksek korozyon etkinliği % 99.90

ile 2. günde en az ise % 84.89 ile 14. günde elde edilmiştir. Korozyon hızı boş Al1050 elektrotta  $K.hızı= 0.3542 \text{ mmy}^{-1}$  2. günde  $K.hızı= 0.0003 \text{ mmy}^{-1}$  e düşmüştür. PANI/Ag nanokompozit filmi boş Al1050 elektrottan  $\sim 1180.66$  kat daha fazla korozyon hızı 2. günde % 3.5 NaCl çözeltisine maruz kaldığında düşmüştür. Porozite değerleri ise 3. ve 7. Gün en yüksek  $P = 0.146$  elde edilirken, 1. günde  $P= 0.08$ , 2. günde  $P= 0.0028$  ve 14. günde  $P=0.121$  elde edilmiştir.

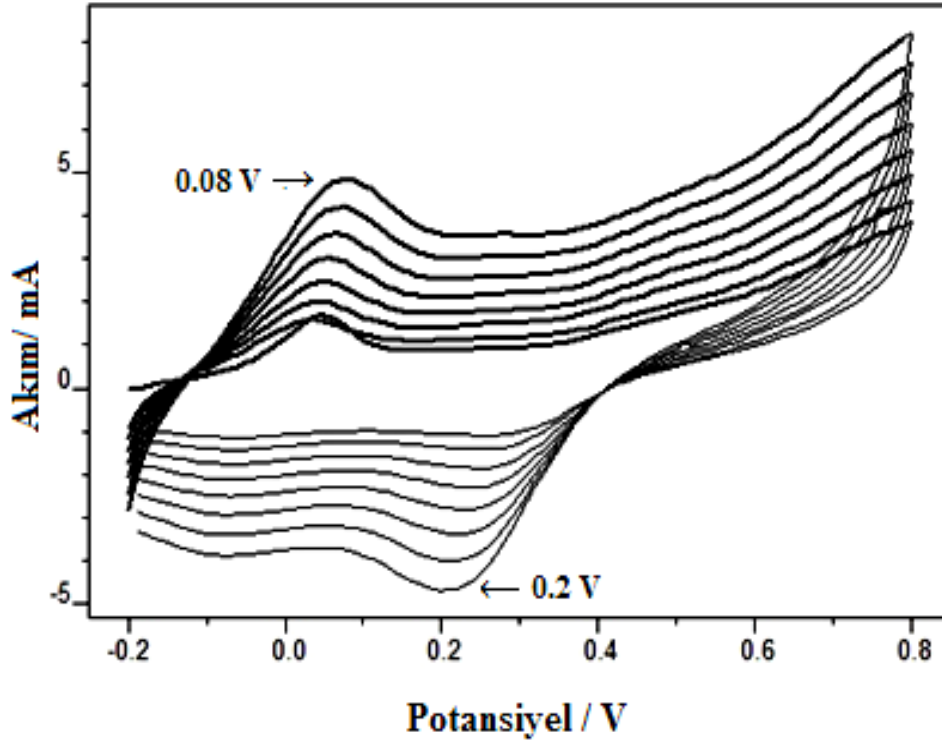
#### 4.3.3.4.2. PANI/Ag Kompozitinin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopi Sonuçları



Şekil 4.29 0.5M  $H_2SO_4$  çözeltisinde PANI/Ag nanokompozit için a) Nyquist b) Bode-Magnitude c) Bode-faz d) Admitans grafikleri.

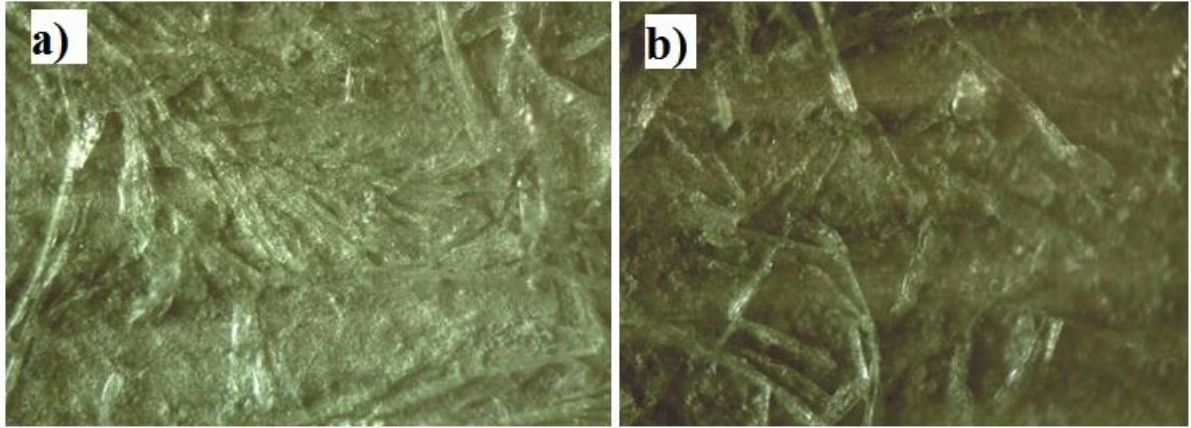
PANI/Ag nın EES sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiğindeki en düşük frekanslı kapasitans değerine göre en yüksek  $C_{sp}$  değeri  $C_{sp}= 234.17 \text{ Fcm}^{-2}$  ile 7.günde tespit edilmiştir. Bode-magnitude grafiğinden elde edilen çift katmanlı kapasitans değeri ise en yüksek  $C_{dl}$  değeri  $C_{dl}= 0.26 \text{ mFcm}^{-2}$  ile 3. günde elde edilmiştir. Bode-faz grafiğinden elde edilen en yüksek faz açısı ise  $\theta= 83.60^\circ$  ile 3. günde elde edilmiştir. En yüksek iletkenlik ise PANI/Ag nanokompoziti için 3. günde Admitans grafiğine göre elde edilmiştir.

#### 4.3.4. PANI/Zn Nanokompozitinin elektrokimyasal yöntemle sentezi



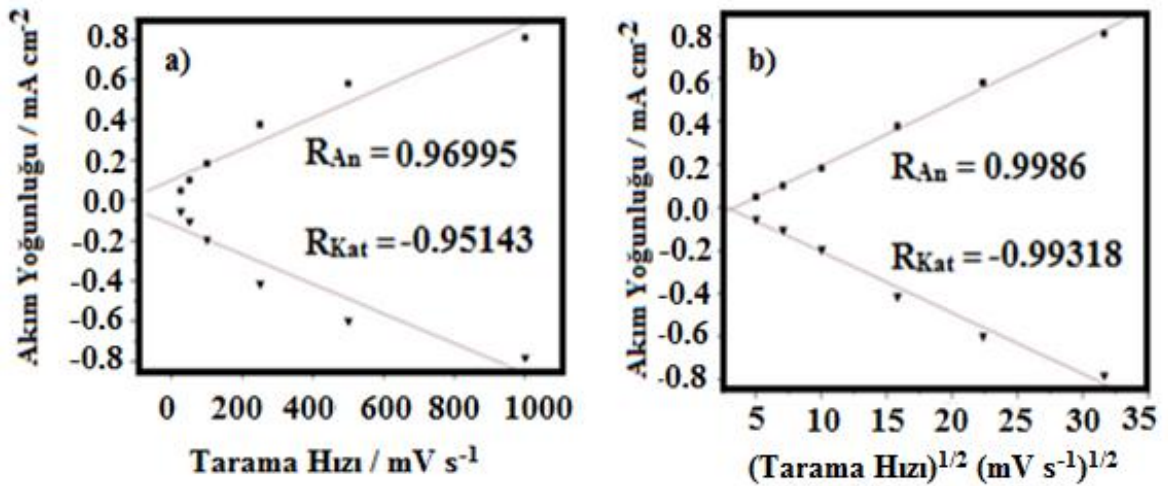
**Şekil 4.30** ANI/Zn' nin Al1050 elektrot üzerine -0.2 V-0.8V potansiyel aralığında,  $[ANI]_0 = 0.4M$  başlangıç monomer derişiminde ve %1 Zn (0.85 mg) nanopartikül ile 50 mV/s tarama hızında, 0.5M  $H_2SO_4$  içerisinde, 8 döngü olarak alınmış DV grafiği.

PANI/Zn' nin DV ile elektrokimyasal büyüme sırasında anodik pik potansiyeli 0.08V katodik pik potansiyeli 0.2V,  $\Delta E$  ise  $(E_{An}-E_{Kat})=-0.12V$  olarak bulunmuştur. Aynı zamanda anodik pik potansiyelinin akım değeri  $4.83 \times 10^{-3}$  mA katodik pik potansiyeli akım yoğunluğu ise  $4.6 \times 10^{-3}$  mA dir. Anodik ve katodik pik potansiyelinde elde edilen akım yoğunluğu oranı ise 1.05' dir.  $I_{An}/I_{Kat}$  oranının 1'e yakın olması  $\Delta E$  değerinin 0.059 V' dan küçük olması polimer filminin tersinir bir redoks davranış göstermesi ile açıklanabilir (**Şekil 4.30**).



Şekil 4.31 a) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde [ANI]<sub>0</sub> = 0.4M PANI / Zn kaplanmış alüminyumun ön yüzey optik mikroskop görüntüsü b) 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde [ANI]<sub>0</sub> = 0.4M PANI / Zn kaplanmış alüminyumun arka yüzey optik mikroskop görüntüsü.

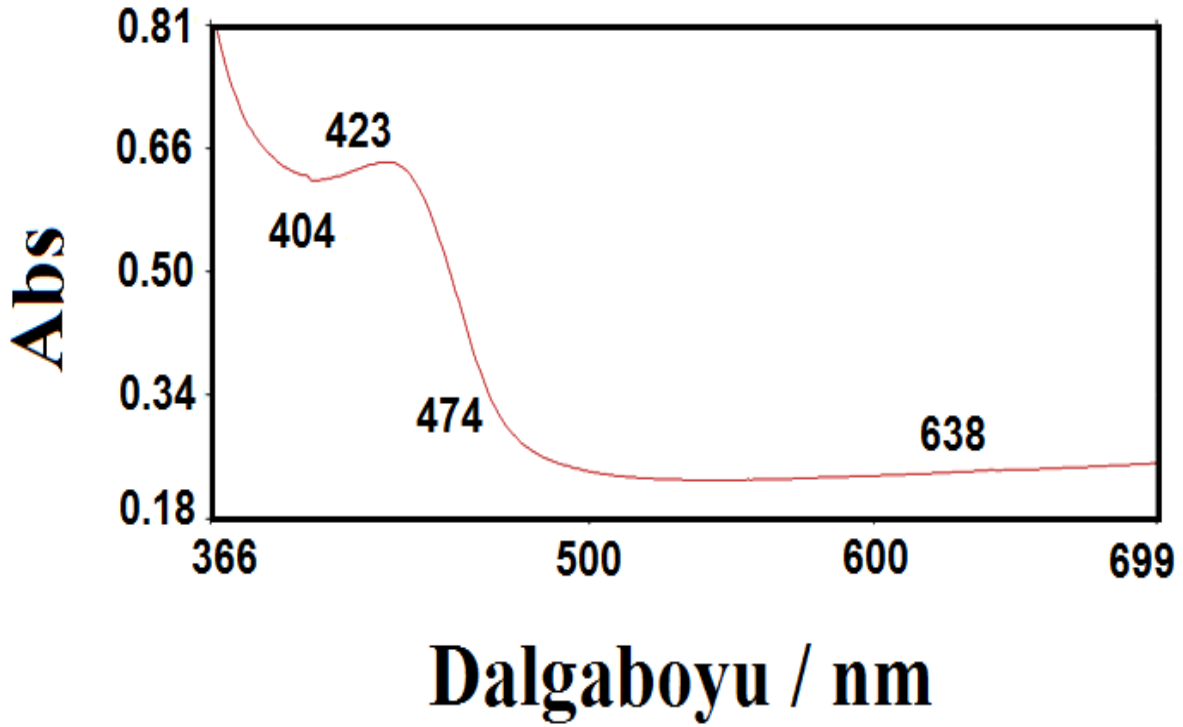
PANI/Zn nanokompozit filminin 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde [ANI]<sub>0</sub> = 0.4 M başlangıç monomer konsantrasyonunda elde edilmiş optik mikroskop görüntüleri Şekil 4.31' de verilmiştir.



Şekil 4.32 a) PANI/Zn nanokompozit film tarama hızı akım yoğunluğu b) PANI/Zn nanokompozit film tarama hızı akım yoğunluğunun karekökü, GC Elektrot üzerine ölçümler gerçekleştirilmiştir.

PANI/Zn nanokompozit filminin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal kaplaması sonucu monomersiz ortamda 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> içerisinde DV alınarak oluşturulmuş filmin redoks davranışı analizi sonucu tarama hızı akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen ( $R_{Kat} = -0.95143$ ) değeri tarama hızının karekökü akım yoğunluğundan ( $R_{Kat} = -0.99318$ ) daha küçük olması ve anodik büyüme sırasında elde edilen tarama hızının karekökü akım yoğunluğu grafiğinin regresyon katsayısı ( $R_{An} = 0.9986$ ) değerinin tarama hızı akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen regresyon katsayısından ( $R_{An} = 0.9699$ ) daha büyük olması nedeniyle filmin difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir.

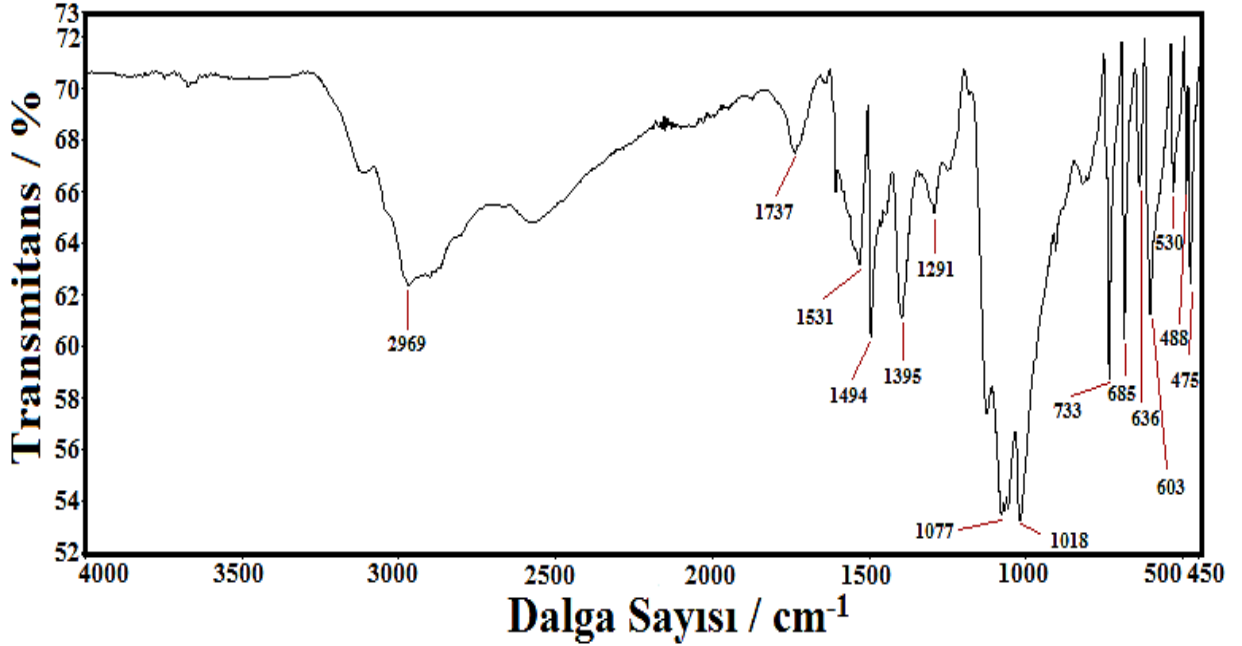
#### 4.3.4.1. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI/Zn Filminin UV-vis Spektrofometresi



Şekil 4.33 Al1050 üzerine kaplanmış PANI/Zn filminin UV-vis spektrometre grafiği.

PANI/Zn filmi 0.01 g/l dimetil formamid içerisinde çözülerek UV-vis spektrumu alındığında Şekil 4.33 de ki grafik elde edildi. Grafiğe göre 404, 423, 474, ve 638 nm de pikler elde edildi. PANI filminde 348 nm ile 487-582 nm arasında  $\pi-\pi^*$  benzoid halkası geçişi tespit edilmiştir ( Arjomandi ve Tadayyonfar 2014 ). 404-423 ve 474 ile 638 geniş piki PANI UV-vis spektrumundan farklıdır. Bu farklılık nanokompozit filmdeki nanomateryalin absorpsiyonundan kaynaklanmaktadır. Ayrıca nanomateriyal değişimine bağlı olarak (Ag, Zn, TiO<sub>2</sub>) PANI filminden farklı  $\pi-\pi^*$  geçişler elde edilmiştir.

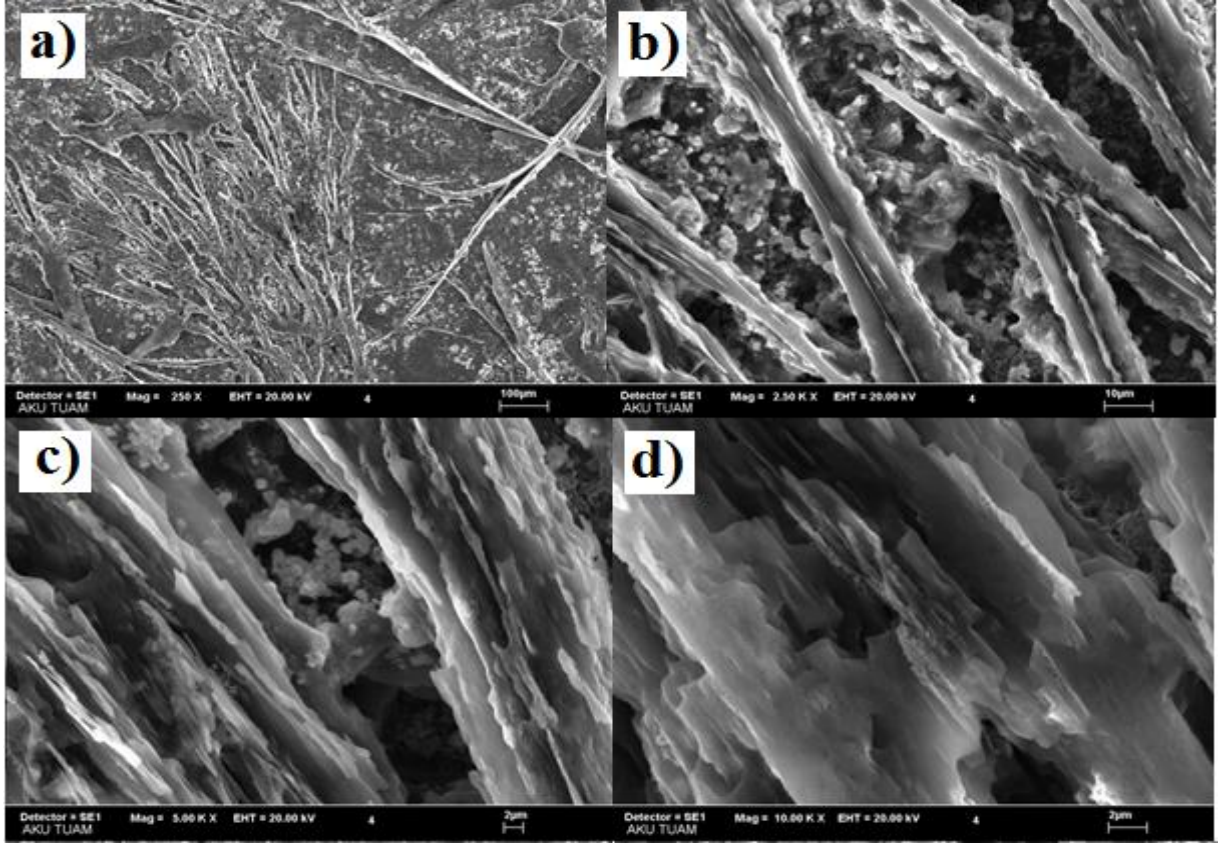
#### 4.3.4.2. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI/Zn Filmi için FTIR Analizi



Şekil 4.34 Al1050 üzerine kaplanmış PANI/Zn filminin UV-vis FTIR Analizi grafiği.

Elektrokimyasal DV yöntemle kaplanmış PANI/Zn nanokompozit filminin FTIR spektrumu Şekil 4.34 te verilmiştir. Zn'nin görülebilir olan karakteristik titreşim frekansları, 530 cm<sup>-1</sup>, 636 cm<sup>-1</sup>, 733 cm<sup>-1</sup>, 2969 cm<sup>-1</sup> dir. Absorbsiyon 1077, 1291, 1494 ve 1531 cm<sup>-1</sup>' de tepe noktasına ulaşık belirgin pikler vermektedir. Bu değerler PANI için tipik tepe noktalarıdır. Bu spektrumda göze çarpan emilim tepe noktaları 1494 ve 1531, sırasıyla benzoid ve quinoid halkalarının C=C gerilme titreşim frekanslarıdır. 1291 cm<sup>-1</sup>' de ki tepe noktası PANI omurgasında ki ikincil amin grubunun C-N gerilimi ile ilişkilidir. 1077 cm<sup>-1</sup>, tepe noktası ise C-H' nin düzlemsel eğilme titreşimi ile ilişkilendirilebilir. Dolayısıyla PANI/Zn nanokompozitindeki çinko nanopartiküllerinin PANI zincirleri ile birleşimleri teyit edilmiştir (Olad ve Rasouli 2009).

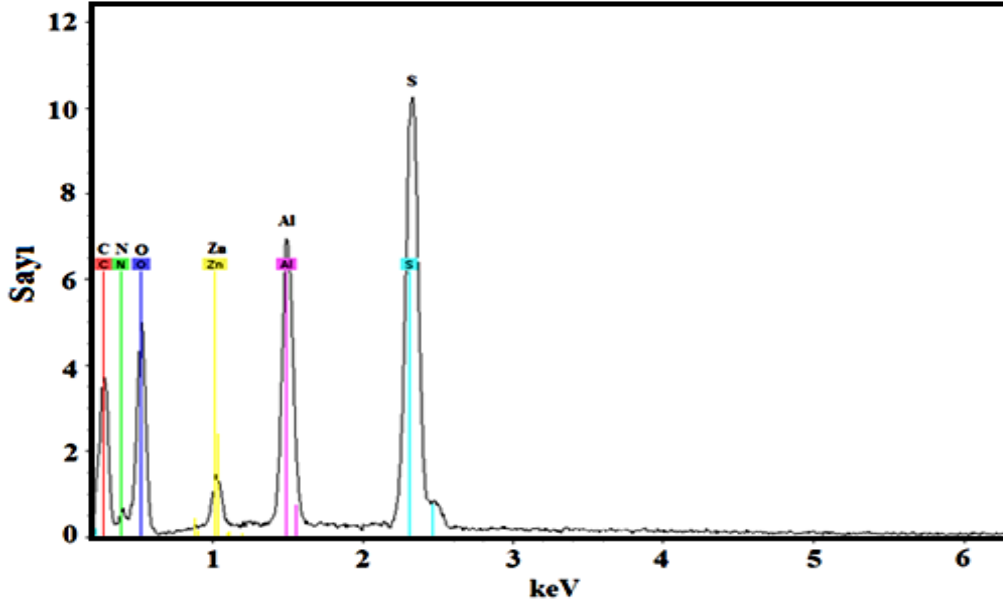
#### 4.3.4.3. Elektrokimyasal DV Yöntemle Kaplanmış PANI/Zn Filminin SEM-EDX Ölçümleri



Şekil 4.35 a) Al1050 elektrot üzerine -0.2 V-0.8V potansiyel aralığında,  $[ANI]_0 = 0.4M$  başlangıç monomer derişiminde 50 mV/s tarama hızında, 0.5M  $H_2SO_4$  içerisinde %1 Zn nanopartikül (0.85 mg) ,8 döngü olarak kaplanmış a) PANI/Zn filminin 250 kat büyütülmüş b) PANI/Zn filminin 2500 kat büyütülmüş c) PANI/Zn filminin 5000 kat büyütülmüş, d) PANI/Zn filminin 10000 kat büyütülmüş SEM görüntüleri.

PANI/Zn nanokompozit filminin 0.5 M  $H_2SO_4$  içerisinde 50  $mVs^{-1}$  tarama hızında, 8 döngü olarak elde edilmiş DV kaplaması SEM görüntüleri farklı büyütmelerde Şekil 4.35 de verilmiştir. SEM görüntülerinde kompozit filminin Al1050 elektrot yüzeyine gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Farklı büyütmelerde ki SEM görüntülerinden de görüldüğü gibi PANI/Zn filminin elektrot yüzeyinde damar damar ve başarılı şekilde kaplandığı gözlenmektedir.





Şekil 4.36 PANI/Zn filminin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.

PANI/Zn nanokompozit filminin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü Şekil 4.36’ da verilmiştir.

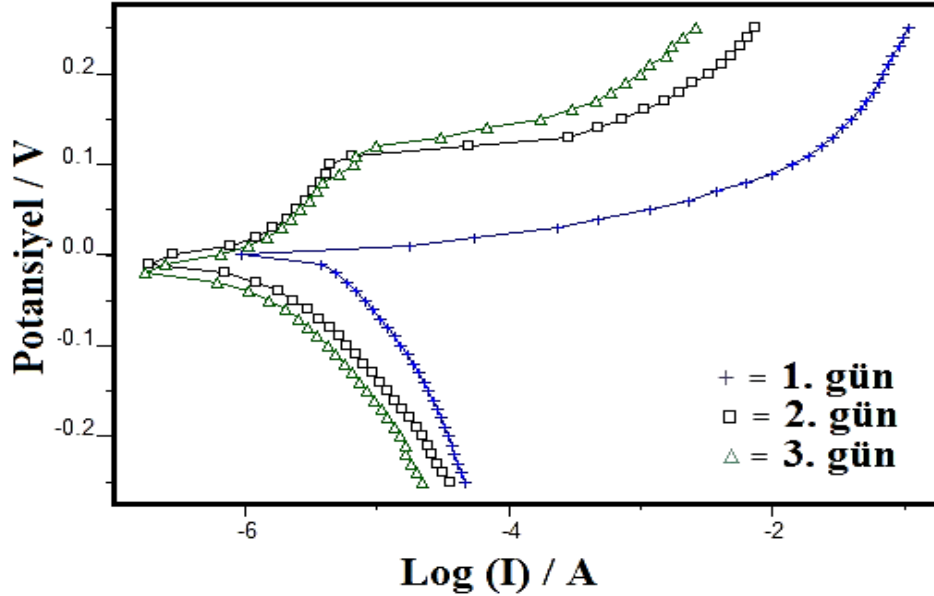
Çizelge 4.8 PANI/Zn kompozitinin EDX analiz sonuçları.

Element	Materyal	
	Al1050 [wt.-%]	PANI [wt.-%]
Çinko	-	1.62
Sülfür	-	14.63
Alüminyum	100	0.19
Oksijen	-	43.76
Azot	-	14.60
Karbon	-	25.20

Elde edilen EDX görüntülerine göre ağırlıkça Çinko elemnti % 1.62, Sülfür 14.63, Alüminyum % 0.19, Oksijen % 43.76, Azot % 14.60 ve karbon % 25.60 elde edilmiştir (Tablo 4.8). Alüminyum ağırlıkça % miktarının 100 den 0.19’ a düşmesi, Zn elementinin yapıda % 1.62 bulunması ve diğer elementlerin yapıda bulunması nedenleriyle nanokompozit film başarı ile elde edilmiştir.

#### 4.3.4.4. PANI/Zn Kompozitinin Korozyon davranışlarının incelenmesi

##### 4.3.4.4.1. PANI/Zn Kompozitinin Tafel Sonuçları



Şekil 4.37 PANI/Zn nanokompozit filmi için Tafel Grafiki.

PANI/Zn nanokompozit filminin % 3.5 NaCl çözeltisine karşı korozyon önleme performansları Tafel ekstrapolasyon grafikleri farklı zamanlarda (1.,2. ve 3. gün) elde edilmiştir (Şekil 4.37).

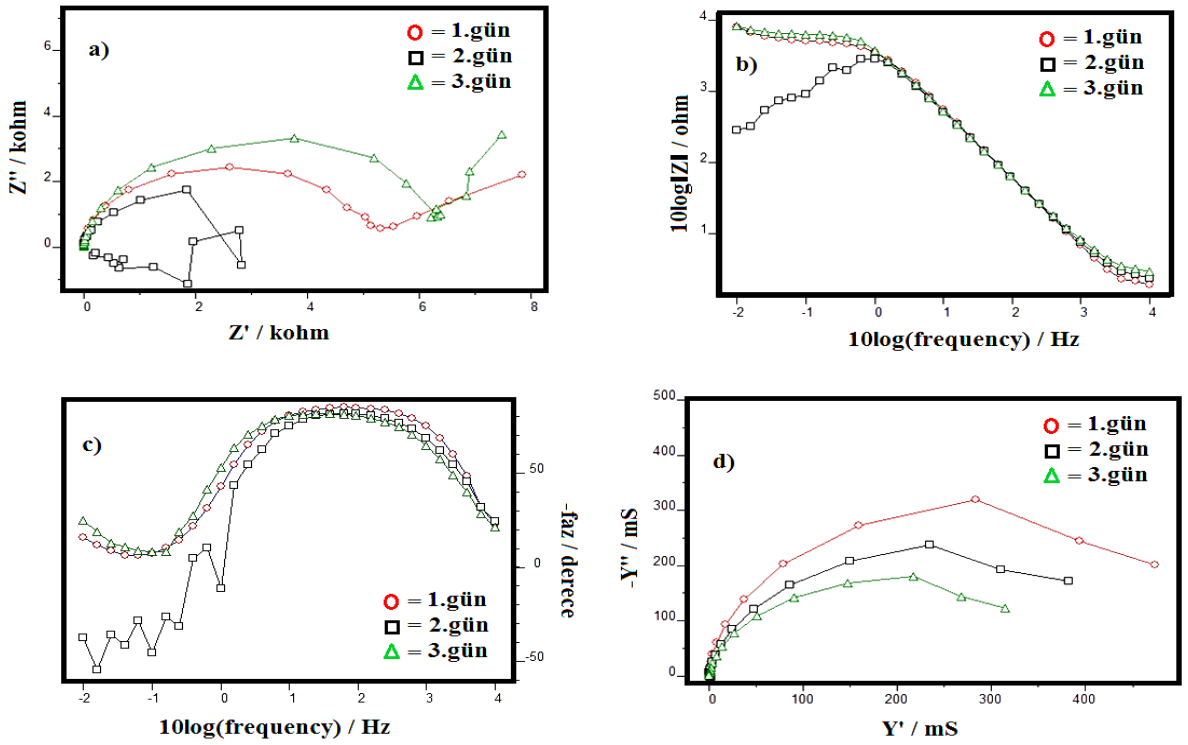
Çizelge 4.9 PANI/Zn için Karşılaştırmalı Tafel Grafiklerinin Sonuç Tablosu.

Zaman/ Gün	$E_{kor}/$ V	$I_{kor}$ $\mu A/cm^2$	$\beta_a$ V/dec	$\beta_c$ V/dec	K.Hızı/ $mmy^{-1}$	$R_p / \Omega$	KE %	P
Al1050	-0.0808	32.5	0.408	0.211	0.3542	927.6	-	-
1.gün	0.0005	2.43	0.018	0.203	0.0264	1454	92.52	1.00
2.gün	-0.0075	0.465	0.147	0.105	0.0050	28515	98.56	0.049
3.gün	-0.0189	0.273	0.092	0.071	0.0029	31820	99.15	0.041
7.gün	-0.2649	1.06	1.548	0.180	0.0115	32900	96.73	0.030
14.gün	-0.1740	4.31	0.196	0.336	0.0470	6222	86.73	0.089

Elde edilen Tafel sonuçlarının korozyon önleme parametreleri Tablo 4.9' da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, korozyon akımı  $I_{kor}$  kaplı olmayan Al1050 elektrot için  $32.5 \mu Acm^{-2}$  den 3. günde PANI/Zn nanokompozit filmi için  $I_{kor} = 0.273 \mu Acm^{-2}$  e düşerken 14. günde  $I_{kor} = 4.31 \mu Acm^{-2}$  elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek yüzde koruma etkinliği (% KE = % 99.15) olarak 3. günde elde edilmiştir. 14. Günde ise KE = % 86.73 e düşmüştür. Korozyon hızı kaplı olmayan Al1050 elektrot için K.hızı =  $0.3542 mmy^{-1}$  elde

edilirken, en düşük 3. günde  $K.hızı= 0.0029 \text{ mmy}^{-1}$  olarak elde edilmiştir. Korozyon hızındaki düşüş  $\sim 122.13$  kat olmuştur. Bu düşüş korumanın PANI/Zn nanokompozit filminde başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Anodik Tafel eğimi ( $\beta_a/V_{dec}^{-1}$ ) ve katodik Tafel eğimi ( $\beta_c/V_{dec}^{-1}$ ) farklı sürelerde % 3.5 NaCl çözeltisine karşı alınan Tafel ekstrapolasyonundan elde edilmiştir. Porozite değerleri ise sırasıyla  $P=1.00, 0.049, 0.041, 0.030$  ve  $0.089$  farklı zaman miktarlarında 1., 2., 3., 7. ve 14. günde elde edilmiştir.

#### 4.3.4.4.2. PANI/Zn Kompozitinin Empedans Sonuçları



Şekil 4.38 0.5M  $H_2SO_4$  çözeltisinde PANI/Zn nanokompozit filmi için a) Nyquist b) Bode-Magnitude c) Bode-faz d) Admitans grafikleri.

PANI/Zn nanokompozit filminin EES sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiğindeki en düşük frekanslı kapasitans değerine ( $C_{sp}$ ) göre en yüksek  $C_{sp}= 204.14 \text{ Fcm}^{-2}$  ile 7.günde tespit edilmiştir. Bode magnitude grafiğinden elde edilen çift katmanlı kapasitans değeri  $C_{dl}$  ise en yüksek  $C_{dl}= 0.17 \text{ mFcm}^{-2}$  ile 2. günde elde edilmiştir. Bode faz grafiğinden elde edilen en yüksek faz açısı ise  $\theta=84.83^\circ$  ile 1. günde tespit edilmiştir.

#### 4.4. PANI ve Nanokompozit Malzemelerinin Redoks Davranışları

**Çizelge 4.10** PANI ve nanokompozitlerinin (PANI/TiO<sub>2</sub>, PANI/Ag, PANI/Zn) elektro büyüme sırasında elde edilen redoks davranışları

Polimer / Nanokompozit	Redoks Parametreleri					
	E <sub>An</sub> / V	E <sub>Cat</sub> / V	ΔE / V	i <sub>An</sub> / mA	İ <sub>Kat</sub> / mA	i <sub>An</sub> /i <sub>Kat</sub>
PANI	0.09	0.13	-0.04	7.99x10 <sup>-3</sup>	8.79x10 <sup>-3</sup>	0.90
PANI/TiO <sub>2</sub>	0.03	0.25	-0.22	4.25x10 <sup>-3</sup>	3.99x10 <sup>-3</sup>	1.06
PANI/Ag	0.15	0.14	0.01	1.42x10 <sup>-2</sup>	1.49x10 <sup>-2</sup>	0.95
PANI/Zn	0.08	0.2	-0.12	4.83x10 <sup>-3</sup>	4.6x10 <sup>-3</sup>	1.05

PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompoziti diğer nanokompozitlere göre daha düşük E<sub>An</sub> değerine sahip olduğu için daha kolay elektrokimyasal polimerleşme gösterir. Ayrıca polimere göre nanokompozitlerin I<sub>An</sub>/I<sub>Kat</sub> değerleri daha büyük ve 1'e yakın olmalarından dolayı ΔE ≤ 0.059/n değerlerine sahip olmalarından dolayı tersinirdir. Elde edilen redoks davranışlarından en tersinir nanokompozit filminin PANI/Ag filminde elde edilmiştir.

**Çizelge 4.11** PANI nanokompozit malzemelerin monomersiz ortamda elde edilen redoks davranışları.

Polimer / Nanokompozit	Tarama Hızı mV/s <sup>-1</sup>		(Tarama Hızı) <sup>1/2</sup> (mV/s <sup>-1</sup> ) <sup>1/2</sup>		Durum
	R <sub>An</sub>	R <sub>Kat</sub>	R <sub>An</sub>	R <sub>Kat</sub>	
PANI	0.9712	-0.9755	0.9925	-0.9651	İnce Film ve Difüzyon Kontrollü
PANI/TiO <sub>2</sub>	0.9550	-0.8976	0.9946	-0.9663	Difüzyon kontrollü
PANI/Ag	0.9702	-0.9558	0.9974	-0.9932	Difüzyon Kontrollü
PANI/Zn	0.9699	-0.9514	0.9986	-0.9931	Difüzyon Kontrollü

Tersinir döngülü voltametri için modifiye edilmiş PANI ve PANI/nanopartikül malzemelerinin monomersiz ortamda çözeltiye daldırılarak 0 ile 1000 mVs tarama hızı arasında elde edilen döngülü voltamogramlarına göre Randless-Sevcik denklemine göre  $i = (2.69 \times 10^5) \times A \times D^{1/2} \times C_0 \times V^{1/2}$  tarama hızı ile akım yoğunluğu tarama hızının karekökü ile akım yoğunluğu grafikleri çizilerek regrasyon katsayıları grafik eğimlerinden bulunup incelendiğinde polimer ve nanokompozit filminin durumu hakkında bilgi verilebilir. Randless-Sevcik denkleminde yer alan parametreler aşağıda açıklanmıştır.

**V (Vs<sup>-1</sup>)** : Tarama Hızı

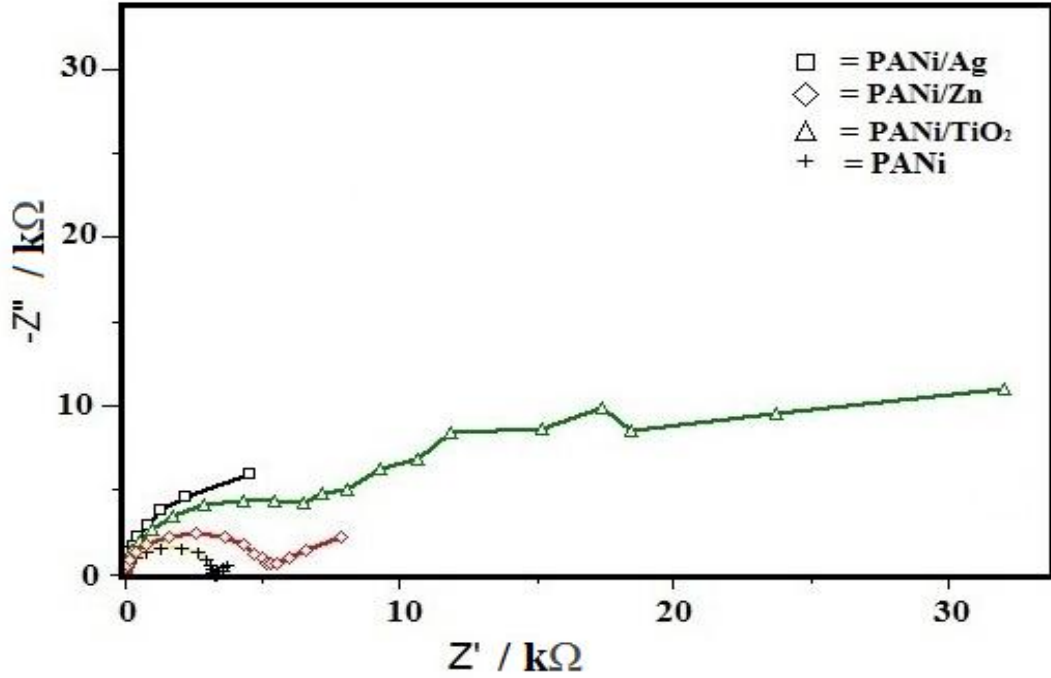
**A (cm<sup>2</sup>)** : Elektrot Alanı

**D (cm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>)** : Elektroaktif türün difüzyon katsayı

**C<sub>0</sub> (mol/L)** : Elektroaktif türün konsantrasyonu

Bu sonuçlara göre PANI hem ince film hem de difüzyon kontrollü davranış gösterirken PANI/nanokompozit filmleri ise difüzyon kontrollü davranış göstermektedir.

#### 4.5. PANI ve PANI/nanopartikül Filmlerinin Elektrokimyasal Empedans Sonuçları



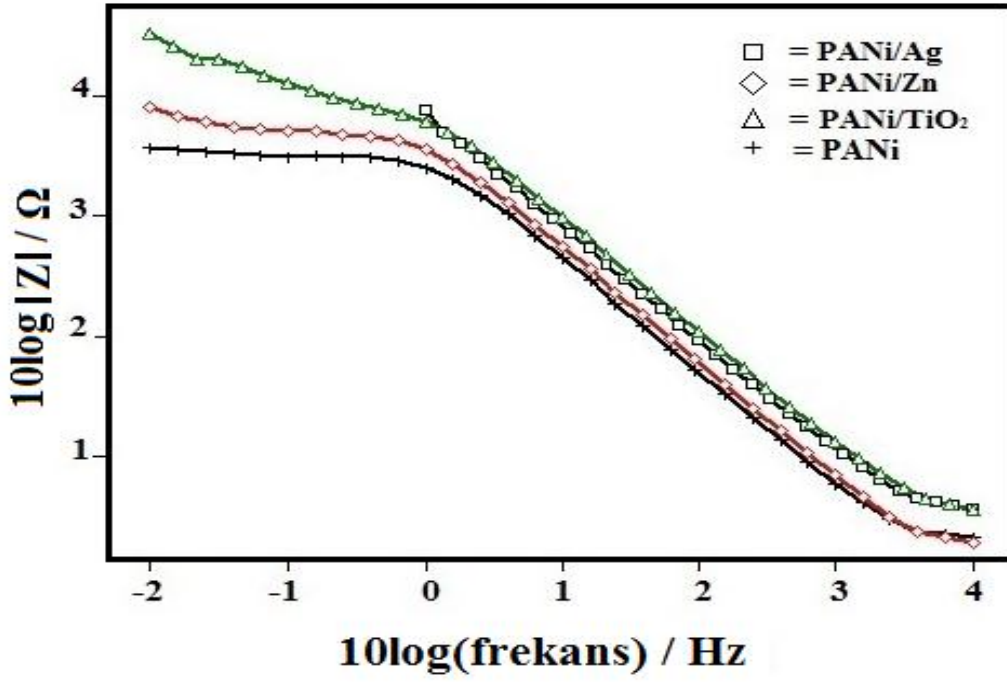
Şekil 4.39 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde PANI, PANI/TiO<sub>2</sub>, PANI/Ag, PANI/Zn nanokompozitlerin Nyquist grafiği.

Nyquist grafiğinden en düşük frekanslı (10 mHz) elde edilen spesifik kapasitans değerleri

$$C_{sp} = \frac{1}{2\pi \times f \times Z''}$$

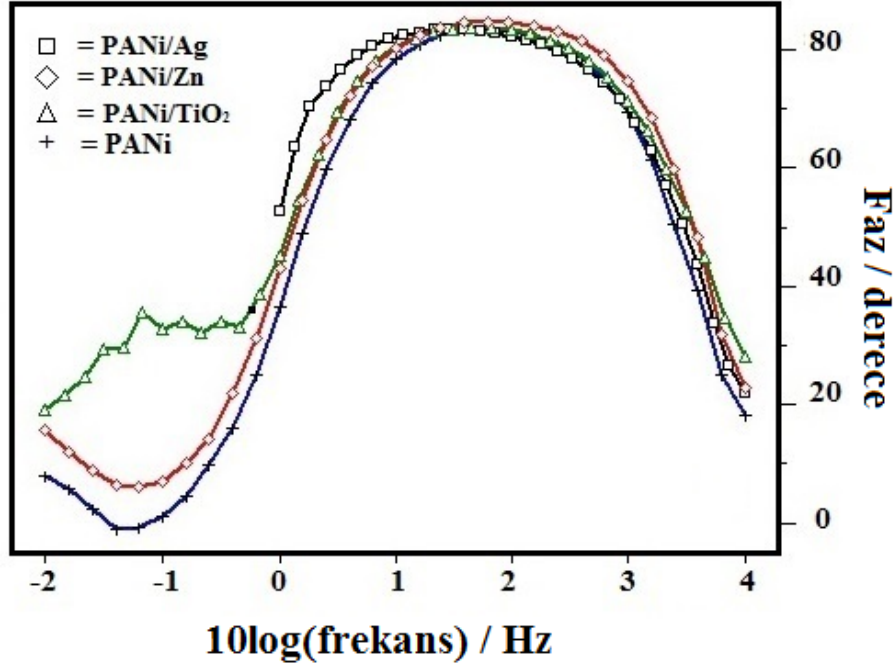
formülünden elde edilmektedir.  $\pi = 3.14$ ,  $f$ : frekans, (10mHz),  $Z''$  ise

imaginer empedanstır. Bu formüle göre PANI/Ag için  $C_{sp} = 0.78 \text{ Fcm}^{-2}$ , PANI/Zn için  $C_{sp} = 39.61 \text{ Fcm}^{-2}$ , PANI/TiO<sub>2</sub> için  $C_{sp} = 60.76$  Ve PANI için  $C_{sp} = 54.16 \text{ Fcm}^{-2}$  elde edilmiştir. Bu sonuçlara göre farklı nanokompozit filmlerin farklı spesifik kapasitans değerlere sahip olması EES' ye nano kompozitlerin duyarlı ve malzemelerin elde edildiğinin önemli ispatıdır. En yüksek spesifik kapasitans PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmi için ( $C_{sp} = 60.76 \text{ Fcm}^{-2}$ ) olarak elde edilmiştir (Şekil 4.39).



**Şekil 4.40** 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde PANi, PANi/TiO<sub>2</sub>, PANi/Ag, PANi/Zn nanokompozitlerin Bode magnitüde grafiği.

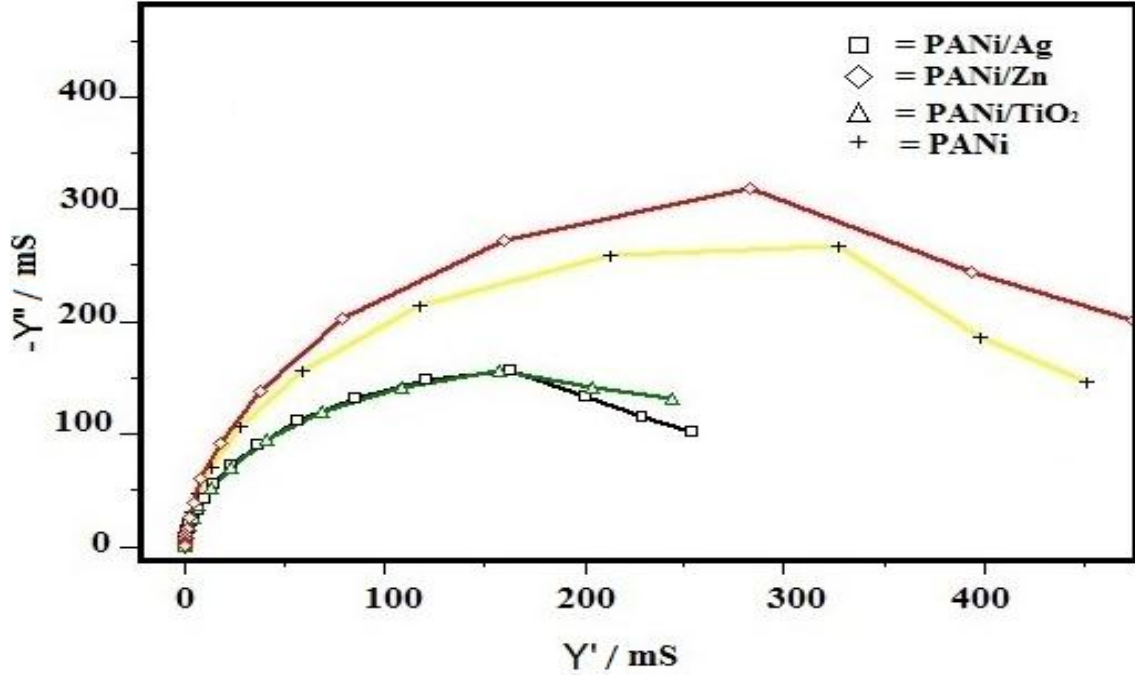
Bode-magnitüde grafiğinden elde edilen çift katmanlı kapasitans değerleri  $C_{dl} = \frac{1}{|Z|}$  formülünden elde edilir. Buna göre PANi/Ag için  $C_{dl} = 0.07 \text{ mFcm}^{-2}$ , PANi/Zn için  $C_{dl} = 0.14 \text{ mFcm}^{-2}$ , PANi/TiO<sub>2</sub> için  $C_{dl} = 0.08 \text{ mFcm}^{-2}$  ve PANi için  $C_{dl} = 0.19 \text{ mFcm}^{-2}$  elde edilmiştir. En yüksek çift katmanlı kapasitans ( $C_{dl} = 0.19 \text{ mFcm}^{-2}$ ) filmi PANi için elde edilmiştir (**Şekil 4.40**). Helmholtz plane içinde çözeltiden kaynaklanan  $C_{dl}$  değerlerinin farklı olması nanokompozit filmlerinin farklı frekanslarda AC uygulaması ile farklı empedans değerler verdiğini göstermiştir.



Şekil 4.41 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde PANi, PANi/TiO<sub>2</sub>, PANi/Ag, PANi/Zn nanokompozitlerin Bode-faz grafiği.

Bode-faz grafiğinden elde edilen PANi ve PANi/Ag, Zn ve TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmelerinin EES sonuçlarına göre en yüksek faz açısı değeri  $\theta = \sim 84.83$  olarak elde edilmiştir. Diğer en yüksek faz açısı sonuçları ise 83.52, 83.90, 83.60 dır. Düşük frekanslarda faz açısı değeri düşmektedir (Şekil 4.41).

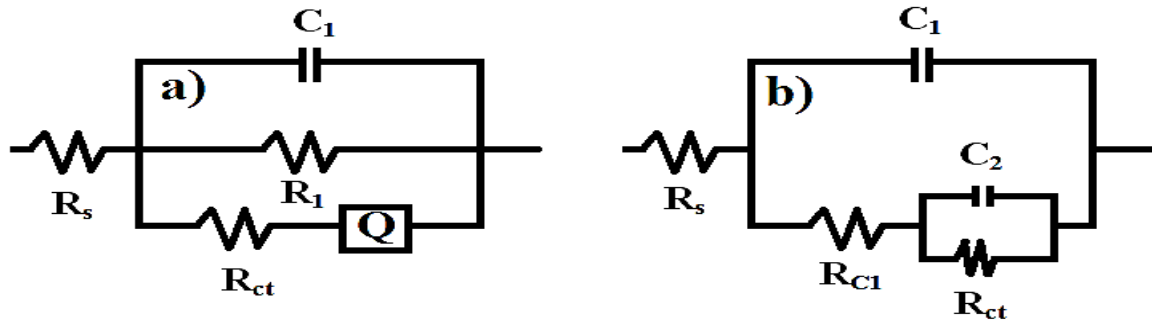




Şekil 4.42 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde PANi, PANi/TiO<sub>2</sub>, PANi/Ag, PANi/Zn nanokompozitlerin Admitans grafiği.

PANi, PANi/TiO<sub>2</sub>, PANi/Ag ve PANi/Zn nanokompozit filmlerinin 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde EES sonuçlarına göre elde edilen Admitans grafiği Şekil 4.42 te verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek iletkenlik PANi/Zn nanokompozitinde elde edilirken  $Y' = 300$  mS ve üzerinde, iletkenlik sırasıyla PANi > PANi/TiO<sub>2</sub> > PANi/Ag şeklindedir.  $Y' = 150$  mS civarında ise PANi/Ag ve PANi/TiO<sub>2</sub> iletkenlik değerleri hemen hemen aynıdır.

#### 4.6. PANI, PANI/TiO<sub>2</sub>, PANI/Ag, PANI/Zn Eşdeğer Devre Analizi Sonuçları



Şekil 4.43 a) PANI, PANI/Ag, PANI/Zn için R(CR(QR)) eşdeğer devre modeli b) PANI/TiO<sub>2</sub> için R(C(R(CR))) eşdeğer devre modeli

**Çözelti direnci ( $R_s$ )** : çalışma ve referans elektrot arasındaki elektrolitin direncidir. Organik malzeme kaplamalarında, elektrolit çok iletkenidir. Bu açıdan  $R_s$  genellikle düşük bir değere sahip olup, ihmal edilebilir. (Alsamuraee ve ark. 2011)

**Kaplama kapasitansı ( $C_1$ )** : Kapasitörün yerine sabit faz elemanı (Q) metal yüzeyi ile kaplama arasında kullanılır. Bu parametrenin kullanımı ile modelin daha iyi fit etmesi sağlanır. Yüzeyin homojen olmaması durumunda yük-transfer reaksiyonları için atfedilir.

**Polarizasyon direnci ( $R_p$ )** : Kaplama ile metal yüzeyinin kozoyon hızı polarizasyon direnci olarak adlandırılır. Polarizasyon direnci korozyon hızı ile ters orantılıdır.

**Çift katmanlı kapasitans ( $C_{dl}$ )** : Metal elektrot ve elektrolit yüzeyi arasında yükler mevcuttur. Elektrokimyasal teoriye göre bu ara yüzey çift katmanlı kapasitans olarak adlandırılır.

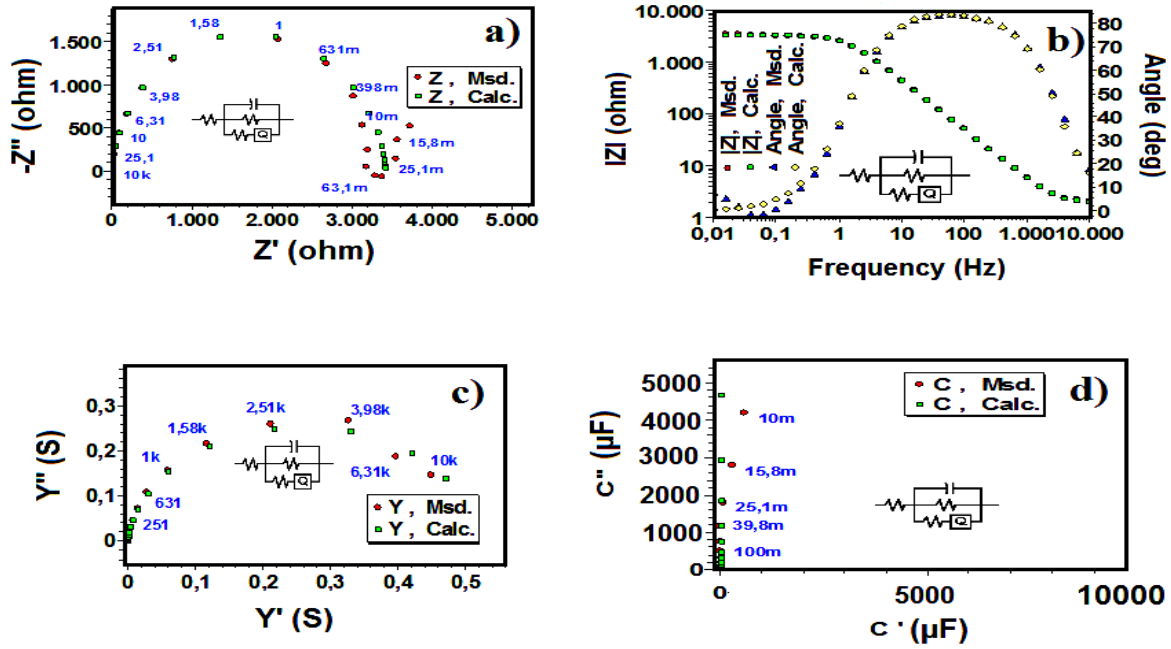
( $C_2$ ) : İkinci kapasitans

( $R_{ct}$ ) : Yük transfer direnci

( $R_1$ ) : Kaplama direnci

(Q) : Sabit faz elemanı

#### 4.6.1. PANI Eşdeğer Devre Analizi Sonuçları



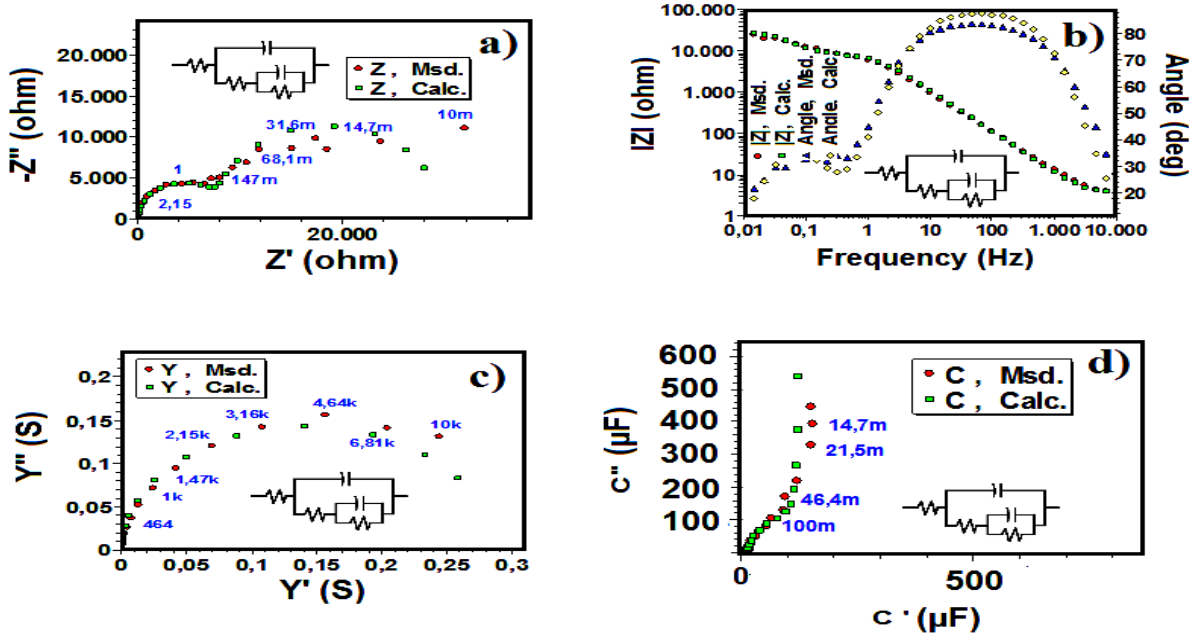
Şekil 4.44 PANI için R(CR(QR)) eşdeğer devre analizleri a) Nyquist b) Bode-magnitude-faz c) Admitans d) Kapasitans grafikleri.

PANI için R(CR(QR)) eşdeğer devre sonuçları incelendiğinde, deneysel ve teorik verilerin birbirine fit ettiği simülasyon Nyquist, Bode-magnitude-faz, Admitans ve Kapasitans grafiklerinden gözlenmektedir (Şekil 4.44).

Çizelge 4.12 PANI için R(CR(QR)) eşdeğer devre sonuçları.

Bileşenler	Değer
$R_s / \Omega$	1.945
$C / \mu F$	27.78
$R_c / \Omega$	3413
$Q_p, Y_0 / \mu S.s^n$	13.49
$n$	0.8354
$R_{ct} / \Omega$	112.4

#### 4.6.2. PANI/TiO<sub>2</sub> Eşdeğer Devre Analizi Sonuçları



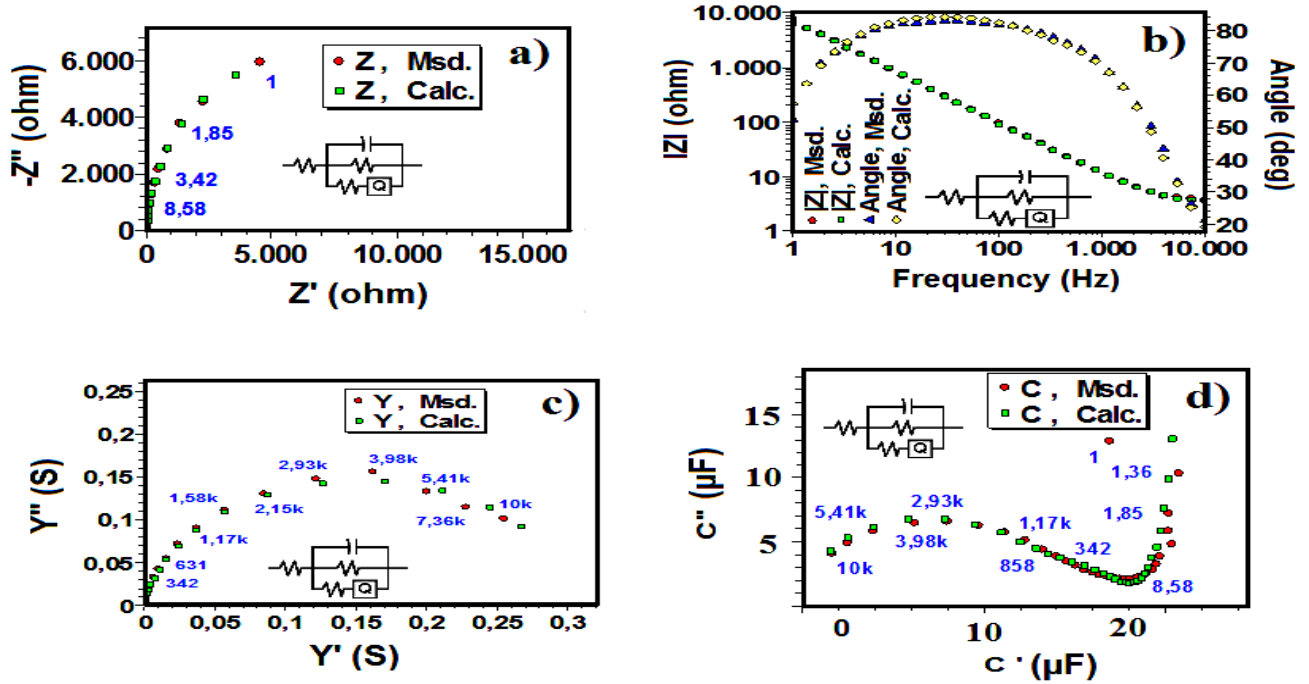
Şekil 4.45 PANI/TiO<sub>2</sub> için R(C(R(CR))) eşdeğer devre analizi.

PANI/TiO<sub>2</sub> için R(C(R(CR))) eşdeğer devre sonuçları incelendiğinde, deneysel ve teorik verilerin birbirine fit ettiği simülasyon Nyquist, Bode-magnitude-faz, Admitans ve Kapasitans grafiklerinden gözlenmektedir (Şekil 4.45).

Çizelge 4.13 PANI/TiO<sub>2</sub> için R(C(R(CR))) eşdeğer devre sonuçları.

Bileşenler	Değer
$R_s / \Omega$	3.504
$C / \mu F$	14.12
$R_c / \Omega$	8757
$C / \mu F$	216.3
$R_{ct} / \Omega$	$2.118 \times 10^4$

#### 4.6.3. PANI/Ag Eşdeğer Devre Analizi Sonuçları



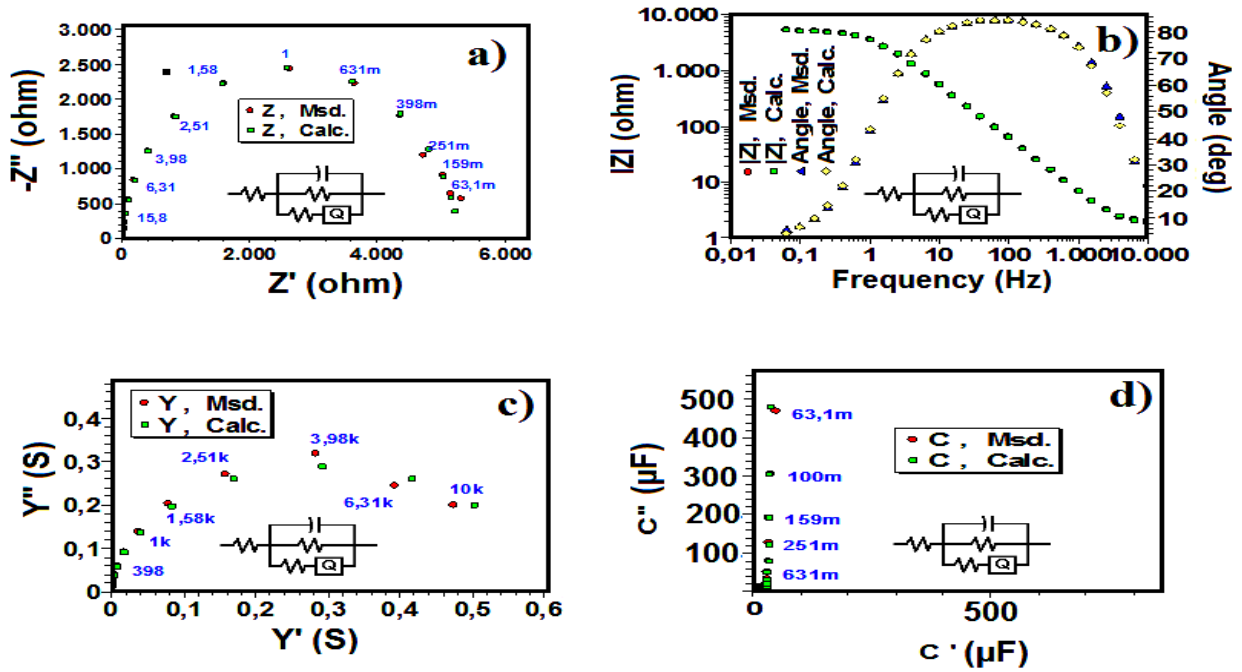
Şekil 4.46 PANI/Ag için R(CR(QR)) eşdeğer devre analizi.

PANI/Ag için R(CR(QR)) eşdeğer devre sonuçları incelendiğinde, deneysel ve teorik verilerin birbirine fit ettiği simülasyon Nyquist, Bode-magnitude-faz, Admitans ve Kapasitans grafiklerinden gözlenmektedir (Şekil 4.46).

Çizelge 4.14 PANI/Ag için R(CR(QR)) eşdeğer devre sonuçları.

Bileşenler	Değer
$R_s / \Omega$	3.323
$C / \mu\text{F}$	13.69
$R_c / \Omega$	$1.342 \times 10^4$
$Q_p, Y_0 / \mu\text{S} \cdot \text{s}^{-n}$	8.481
$n$	0.8855
$R_{ct} / \Omega$	106.5

#### 4.6.4. PANI/Zn Eşdeğer Devre Analizi Sonuçları



Şekil 4.47 PANI/Zn için R(CR(QR)) eşdeğer devre analizi.

PANI/Zn için R(CR(QR)) eşdeğer devre sonuçları incelendiğinde, deneysel ve teorik verilerin birbirine fit ettiği simülasyon Nyquist, Bode-magnitude-faz, Admitans ve Kapasitans grafiklerinden gözlenmektedir (Şekil 4.47).

Çizelge 4.15 PANI/Zn için R(CR(QR)) eşdeğer devre sonuçları.

Bileşenler	Değer
$R_s / \Omega$	1.714
$C / \mu F$	23.35
$R_c / \Omega$	5282
$Q_p, Y_0 / \mu S.s^{-n}$	11.02
$n$	0.8075
$R_{ct} / \Omega$	173.4

**Çizelge 4.16** PANI, PANI/TiO<sub>2</sub>, PANI/Ag, PANI/Zn polimer ve nanokompozitlerinin zamana göre devre parametre toplu sonuçları.

Materyal	Devre Sonuçları	Zaman/Gün				
		1.Gün	2.Gün	3.Gün	7.Gün	14.Gün
PANI	$R_s / \Omega$	1.945	1.715	1,999	4.193	2.876
	$C/\mu F$	27.78	22.14	17.36	10.79	26.54
	$R_c / \Omega$	3413	7614	4264	7705	$1.324 \times 10^4$
	$Q_p, Y_o / \mu S.s^{-n}$	13.49	24.51	29.5	5.088	25.27
	$n$	0.8354	0.7974	0.8726	1	0.7746
	$R_{ct} / \Omega$	112.4	39.75	12.55	296.7	117
PANI/TiO <sub>2</sub>	$R_s / \Omega$	3.504	3.179	2.627	21.18	1.84
	$C/\mu F$	14.12	11.71	11.49	11.91	12.56
	$R_c / \Omega$	8757	70.12	147.9	6724	226.6
	$C/\mu F$	216.3	6.332	6.669	8.366	5.337
	$R_{ct} / \Omega$	$2.118 \times 10^4$	3288	$2.686 \times 10^4$	$4.209 \times 10^4$	$1.387 \times 10^4$
PANI/Ag	$R_s / \Omega$	3.323	23.69	0.6275	36.91	3.716
	$C/\mu F$	13.69	1.078	14.54	5.912	9.231
	$R_c / \Omega$	$1.342 \times 10^4$	$1.352 \times 10^5$	3601	$5.319 \times 10^4$	$1.789 \times 10^4$
	$Q_p, Y_o / \mu S.s^{-n}$	8.481	42.28	7.096	16.91	12.87
	$n$	0.8855	0.6547	0.9059	0.5338	0.8298
	$R_{ct} / \Omega$	106.5	68.88	208.9	81.78	150.9
PANI/Zn	$R_s / \Omega$	1.714	2.375	2.668	23.45	3.367
	$C/\mu F$	23.35	24.89	17.53	10.68	10.68
	$R_c / \Omega$	5282	$3.111 \times 10^7$	7259	$4.677 \times 10^4$	$1.242 \times 10^4$
	$Q_p, Y_o / \mu S.s^{-n}$	11.02	5810	22.35	12.56	13.69
	$n$	0.8075	1	0.8511	0.7438	0.8921
	$R_{ct} / \Omega$	173.4	2330	20.58	135.3	172.2

Modifiye PANI ve nanomateryal (Ag, Zn, TiO<sub>2</sub>) filmlerinin eşdeğer devre sonuçları incelendiğinde, çözelti dirençlerinin kendi arasında uyumlu ve 1.7  $\Omega$  ile 2.9  $\Omega$  arasında zamanla alınmış elektrotlarda değişkenlik gösterdiği tespit edilmiştir. Örneğin PANI filminde

kapasitans değerleri 7. güne kadar 27.78  $\mu\text{F}$  dan 10.79  $\mu\text{F}$ ' a kadar düşüş gösterirken 14. günde kapasitansın 26.54  $\mu\text{F}$ 'a kadar arttığı gözlenmiştir.  $R_c$  kaplama direnci zamanla genelde artış göstermiştir. Sabit faz elemanı polimer için yaklaşık yakın değerlere sahiptir.  $n$  değerinin 1'e yakın olması homojen film eldesini teyit etmektedir.  $R_{ct}$  değerinin ilk 3 gün örneğin PANI filminde düşmesi ise filmin zamanla etkinliğini yitirdiğini göstermektedir. PANI/ Zn filminde kapasitans değerleri zamanla düşüş göstermektedir.

**Çizelge 4.17** PANI, PANI/TiO<sub>2</sub>, PANI/Ag, PANI/Zn polimer ve nanokompozitlerinin zamana göre EES sonuçları.

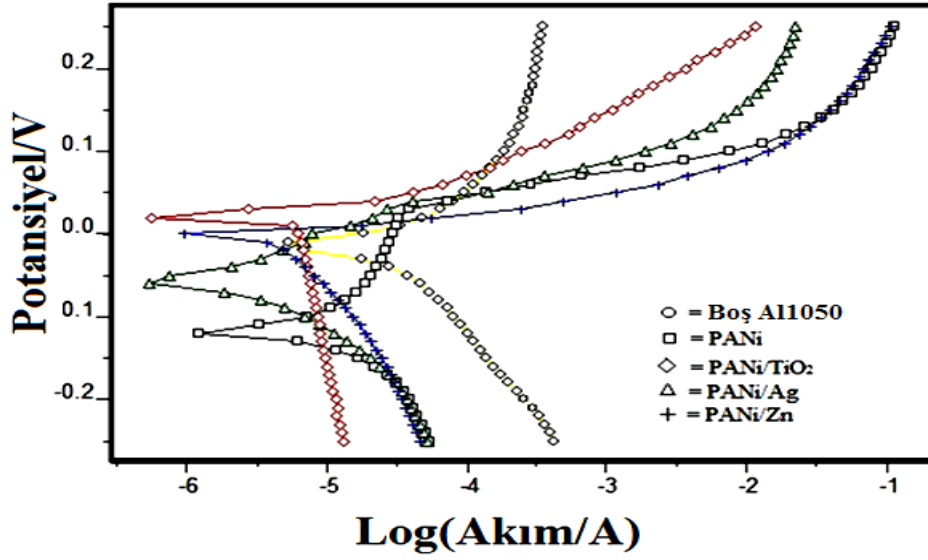
Materyal	EES Sonuçları	Zaman/Gün				
		1.Gün	2.Gün	3.Gün	7.Gün	14.Gün
PANI	$C_{sp}/\text{Fcm}^{-2}$	54.16	39.22	41.46	122.48	22.12
	$C_{dl}/\text{mFcm}^{-2}$	0.19	0.13	0.18	0.08	0.14
	$\theta$	83.32	82.51	80.30	81.16	83.52
PANI/TiO <sub>2</sub>	$C_{sp}/\text{Fcm}^{-2}$	60.76	57.27	306.22	139.68	248.81
	$C_{dl}/\text{mFcm}^{-2}$	0.08	0.15	0.067	0.06	0.07
	$\theta$	83.79	80.60	83.90	81.54	83.90
PANI/Ag	$C_{sp}/\text{Fcm}^{-2}$	0.78	4.98	0.048	234.17	1.03
	$C_{dl}/\text{mFcm}^{-2}$	0.07	0.08	0.26	0.04	0.070
	$\theta$	83.56	59.88	83.60	77.71	80.14
PANI/Zn	$C_{sp}/\text{Fcm}^{-2}$	39.61	46.29	65.26	204.14	90.47
	$C_{dl}/\text{mFcm}^{-2}$	0.14	0.17	0.13	0.06	0.08
	$\theta$	84.83	81.60	81.78	81.07	80.01

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) yöntemiyle elde edilen PANI, PANI/TiO<sub>2</sub>, PANI/Ag ve PANI/Zn nanokompozit  $C_{sp}$ ,  $C_{dl}$  ve  $\theta$  sonuçları toplu halde **Tablo 4.17**'de verilmiştir. Sonuçlar göstermektedir ki zamanla  $C_{sp}$  değeri en yüksek  $C_{sp} = 248.81 \text{ Fcm}^{-2}$  ile



14. günde PANI/TiO<sub>2</sub> için elde edilirken. C<sub>dl</sub> değeri en yüksek C<sub>dl</sub> = 0.26 mFcm<sup>-2</sup> ile 3. günde PANI/Ag için elde edilmiştir. Aynı zamanda faz açısı θ değeri ise en yüksek θ = 84.83 ile 1. günde PANI/Zn için elde edilmiştir. EES sonuçlarından elde edilen C<sub>sp</sub>, C<sub>dl</sub> ve θ değerlerinin farklı olması farklı nanokompozit malzemenin sentezlendiğini göstermektedir.

#### 4.7. Al1050, PANI, PANI/TiO<sub>2</sub>, PANI/Ag ve PANI/Zn Al1050 elektrot üzerine elde edilmiş nanokompozit malzemeler için Toplu Tafel Sonuçları



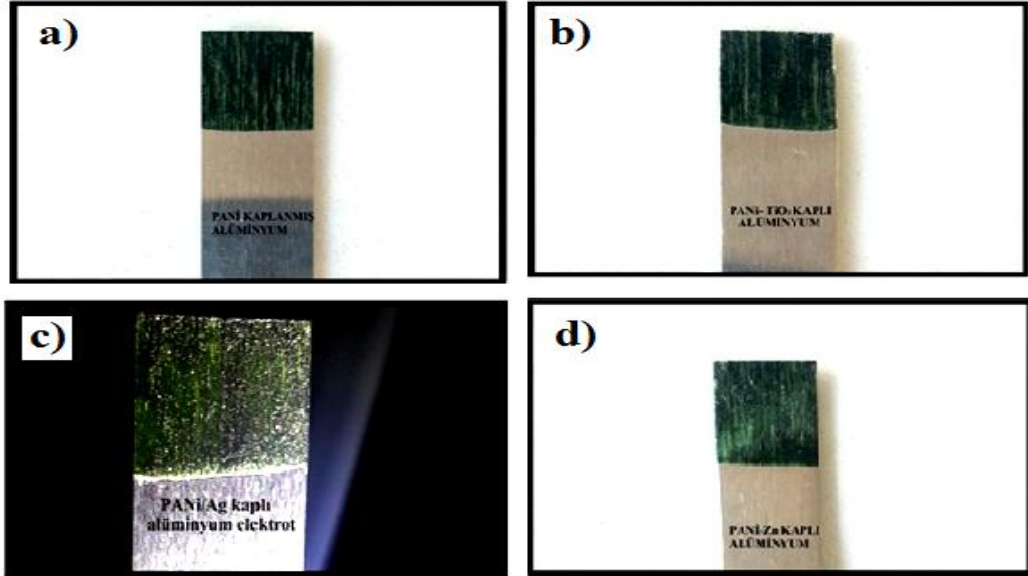
Şekil 4.48 Al1050, PANI, PANI/TiO<sub>2</sub>, PANI/Ag ve PANI/Zn Al1050 elektrot üzerine elde edilmiş nanokompozit malzemeler için Tafel Grafiği.

Çizelge 4.18 Al1050, PANI, PANI/TiO<sub>2</sub>, PANI/Ag ve PANI/Zn için Karşılaştırmalı Tafel Grafiklerinin Sonuç Tablosu.

Materyal	E <sub>kor</sub> / V	I <sub>kor</sub> / $\mu$ A/cm <sup>2</sup>	$\beta_a$ V/dec	$\beta_c$ V/dec	K.Hızı	R <sub>p</sub> / $\Omega$	KE %	P
Al1050	-0.0808	32.5	0.408	0.211	0.3542	927.6	-	-
PANI	-0.1170	2.79	0.191	0.071	0.0304	4035	91.41	0.187
PANI/Zn	0.0005	2.43	0.018	0.203	0.0264	1454	92.52	0.403
PANI/TiO <sub>2</sub>	0.0170	2.63	0.037	0.229	0.0776	2622	91.91	0.204
PANI/Ag	-0.0521	0.80	0.067	0.078	0.0087	9825	97.54	0.080

Kaplı olmayan Al1050, PANI, PANI/TiO<sub>2</sub>, PANI/Ag ve PANI/Zn nanokompozit malzemeler için toplu halde Tafel ekstrapolasyon grafikleri % 3.5 NaCl çözeltisine karşı Şekil 4.47 'de verilmiştir. Elde edilen korozyon parametreleri ise **Tablo 4.18**'de mevcuttur. Kaplı olmayan Al1050 elektroda göre PANI ve PANI/nanomaterial kompozitlerin I<sub>kor</sub> değerleri oldukça

düşmüştür. Örneğin Al1050 kaplı olmayan elektrot için  $I_{kor} = 32.5 \mu Acm^{-2}$  PANI için  $I_{kor} = 2.79 \mu Acm^{-2}$  PANI/Zn nanokompozit malzeme için  $I_{kor} = 2.43 \mu Acm^{-2}$ , PANI/TiO<sub>2</sub> nanokompozit malzeme için  $I_{kor} = 2.63 \mu Acm^{-2}$  ve PANI/Ag nanokompozit malzeme için  $I_{kor} = 0.80 \mu Acm^{-2}$  elde edilmiştir. Korozyon hızı boş Al1050 elektrotta  $K.hızı = 0.3542 mmy^{-1}$  en düşük PANI/Ag nanokompozit filmde  $K.hızı = 0.0087 mmy^{-1}$  olarak tespit edilmiştir. Bu sonuçlara göre 40.71 kat koruma etkinliğinin yüksek olduğu söylenebilir. % Koruma etkinliği yine en yüksek % 97.54 ile PANI/Ag nanokompozit filmde elde edilmiştir. Porozite değerleri ise PANI için  $P = 0.187$ , PANI/Zn için  $P = 0.403$ , PANI/TiO<sub>2</sub> = 0.204 ve PANI/Ag için ise  $P = 0.080$  elde edilmiştir.



Şekil 4.49 a) PANI b) PANI/TiO<sub>2</sub> c) PANI/Ag d) PANI/Zn polimer ve polimer/nanopartikül kaplı alüminyum elektrotların dijital fotoğraf makinası ile çekilmiş görüntüleri.

PANI, PANI/TiO<sub>2</sub>, PANI/Ag ve PANI/Zn polimer ve polimer/nanopartikül kaplı modifiye Al1050 elektrotları dijital fotoğraf makinası ile çekilmiş görüntülerinden elektrokaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiği görülmektedir (Şekil 4.49).

## 5. SONUÇLAR

1. Öncelikle PANI ve PANI/nanokompozit filmler ile kaplayacağımız Al1050 elektrot yüzeyi 2000' lik su zımparası ile zımpara yapılarak pürüzsüz bir yüzey elde edildi.
2. Daha sonra zımparalanmış Al1050 elektrot zımpara kirlerinden arındırılmak için 0.1 M NaOH ile ön işleme tabi tutuldu.
3. NaOH ile yapılan ön işlemde sonra elektrot yüzeyinde oluşan safsızlıklardan ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) arındırılmak için elektrot 0.1N  $\text{HNO}_3$  çözeltisine daldırıldı. Bu işlem ile elektrot yüzeyinde oluşan safsızlıklar giderildi.
4. Daha sonra ön işlem uyguladığımız Al1050 elektrotumuzu hazırladığımız 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektroliti içerisinde çözdüğümüz 0.4 M ANI monomeri ihtiva eden çözeltimize daldırılarak -0.2- 0.8 V 8 döngü olarak DV yöntemiyle Pt, Ag/AgCl elektrotlarına karşı elektro polimerizasyon gerçekleştirildi.
5. Daha sonra üç farklı Al1050 elektrotlarımızı yine açıkladığımız şekilde ön işlem uygulamaları yaparak PANI/ $\text{TiO}_2$ , PANI/Ag, PANI/Zn nanokompozitlerini [  $\text{TiO}_2$  (0.85 mg ), Ag (0.85 mg), Zn(0.85)] 0.5 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  elektroliti içerisinde çözdüğümüz 0.4 M ANI monomeri ihtiva eden çözeltimize daldırarak -0.2- 0.8 V 8 döngü olarak DV yöntemiyle Pt, Ag/AgCl elektrotlarına karşı elektro polimerizasyon gerçekleştirildi.
6. Elektrotlar yüzeyinde yaptığımız kaplamalar gözle görünür bir şekilde oluşmuştur. Kanıtlanabilirliği elektrotların dijital fotoğraf makinesi ile fotoğrafı çekilerek desteklendi.
7. Daha sonra PANI, PANI/ $\text{TiO}_2$ , PANI/Ag, PANI/Zn polimer ve nanaokompozitlerin kaplandığı elektrotların % 3.5 NaCl çözeltisinde farklı sürelerde tafel ve empedansları alınarak Tafel ekstrapolasyonu yöntemi ile korozyon hızı ölçümü yapıldı. Yapılan ölçüm neticesinde PANI kaplı elektrodun boş AL1050 elektrota göre daha iyi şekilde

korozyona karşı korunduğu tespit edildi. PANI polimerine TiO<sub>2</sub>, Ag, Zn nanopartikülleri ilave edilerek oluşturulan PANI/TiO<sub>2</sub>, PANI/Ag, PANI/Zn nanokompozitlerinin kaplı olduğu elektrotlarda boş Al1050 elektrot ve PANI kaplı Al1050 elektrotta göre daha iyi koruma etkinliği sağlandığı tespit edildi.

8. PANI ve nano kompozitlerinin kaplandığı Al1050 elektrodun 3.5 NaCl oöözeltisinde farklı sürelerde alınan ölçümleriyle I<sub>kor</sub> değerinin düştüğu görülmüştür. Fakat daha sonra 7. Günden sonra filmin su alıp elektrot yüzeyinden ayrılamaya başlamasıyla I<sub>kor</sub> değerinin yükseldiği tespit edilmiştir. Yine tafel sonuçlarına göre korozyon hızının düştüğu gözlenmiştir.
9. EES sonuçlarından elde edilen en düşük frekanslı kapasitans değerine göre en yüksek C<sub>sp</sub> değerı 248.81 Fcm<sup>-2</sup> ile PANI/TiO<sub>2</sub> için, en yüksek C<sub>dl</sub> değerı 0.26 mFcm<sup>-2</sup> PANI/Ag için elde edildi.
10. Sonuç olarak, sülfürik asit varlığında alüminyum yüzeyinde elektrokimyasal olarak gözle görülebilir PANI ve PANI/nanokompozit filmler elde edildi. Elde edilen filmlerde nanokompozitlerin PANI kaplamaya göre daha kararlı ve koruyucu etkiye sahip olduğu belirlendi.

## 6. KAYNAKLAR

- Adamhasan AS (2008). Poliester/Polianilin, Pamuk Polianilin Kompozit Kumaşlarının Hazırlanması ve Elektriksel Özelliklerinin İncelenmesi. Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, 16-23.
- Akundy G.S, Iroh O.J (2001). "Polypyrrole coatings on aluminium – synthesis and characterization", *Polymer Sci.* 42: 9665-9669.
- Alam J, Riaz U, Ahmad S (2009). "High performance corrosion resistant polyaniline/alkyd ecofriendly coatings", *Current Applied Physics*, 9: 80-86.
- Arjomandi J, Tadayyonfar S (2008). Electrochemical synthesis and in situ spectroelectrochemistry of conducting polymer nanocomposites. I. polyaniline/TiO<sub>2</sub>, polyaniline/ZnO, and polyaniline/TiO<sub>2</sub>+ZnO. *Polymer Composites*, 35: 351-363.
- Ateş M, Yılmaz K, Shahryari A, Omaraovic S, Sarac AS A(2008). Study the elektrochemical behavior of poly (N-vinyl) carbazole formed on carbonfiber microelectrodes and Hs rspanse to dopamine *IEEE Sensor Journal* 8(10): 1628-1639.
- Athawale AA, Bhagwat SV, Katre PP. (2006). Nanocomposite of Pd-polyaniline as a selective methanol sensor, *Sensors and Actuators B-Chemical*, 114: 263-267.
- Ayad MM, Salahuddin N, Shenashin MA (2003). The optimum HCl concentration for the in situ polyaniline film formation, *Synthetic Metals*, 142: 101-106.
- Ballav N, Biswas M (2006). Conductive composites of polyaniline and polypyrrole with MoO<sub>3</sub>, *Materials Letters*, 60: 514-517.
- Beck F, Michaelis R, Schloten F, Zinger B (1994). Filmforming electropolymerization of pyrrole on iron in aqueous oxalic acid. *Electrochimica Acta*, 39: 229-234.
- Bilgin B (1997). Polianilinin Sentezi ve Ğletkenliğinin Arttırılması. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 30-33 s, Hatay.
- Biswas M, Ray SS, Liu Y (1999). Water dispersible conducting nanocomposites of poly(N-vinylcarbazole), polypyrrole and polyaniline with nanodimensional manganese (IV) oxide, *Synthetic Metals*, 105: 99-105.
- Bliznyuk VN, Baig A, Singamaneni S, Pud AA, Fatyeyeva YK, Shapoval GS (2005). Effects of surface and volume modification of poly(vinylidene fluoride) bu polyaniline on the structure and electrical properties of their composites, *Polymer*, 46: 11728-11736.
- Camalet JL, Lacroix JC, Aeiych S, Chane-Ching K, Lacaze PC (1996). Electrodeposition of protective polyaniline films on mild steel. *J. Electroanal. Chem.*, 416: 179-182.
- Cao Y, Andreatta A, Heeger AJ, Smith P (1989). Influence of chemical polymerization on the properties of polyaniline, *Polymer*, 30: 2305-2311.
- Chaudhari S, Sainkar SR, Patil PP (2007). Anticorrosive properties of electro-synthesized poly(o-anisidine) Coatings on copper from aqueous salicylate medium, *J. Phys. D. Appl. Phys.*, 40(2): 520-533.
- Chen AS, Chuang KR, Chao CI, Lee HT, (1996). White light emission from electroluminescence diode with polyaniline as the emitting layer, *Synthetic Metals*, 82: 207-210.

- Chen C, Sun C, Gao Y (2008). Electrosynthesis of a Net-like Microstructured Poly(p-aminophenol) Film Possessing Electrochemical Properties in a Wide pH Range. *Journal of Macromolecular Science*. 45: 972-979.
- Chen KH, Yang SM, (2003). Polyaniline-Montmorillonite composite synthesized by electrochemical method, *Synthetic Metals*, 135: 151-152.
- Chuapradit C, Ruangchuay WL, Chotpattananont D, Hiamtup P, Sirivat A, Schwank J (2005). Polyaniline/zeolite LTA composites and electrical conductivity response towards CO, *Polymer*, 46: 947-953.
- DeBerry D.W (1985). "Modification of the electrochemical and corrosion behaviour of stainless steel with an electro active coatings". *J. Electrochem. Soc.*, 132: 1022-1034.
- Ding K, Jia Z, Mac W, Tong R, Wang X (2002). "Polyaniline and polyanilinethiokol rubber composite coatings for the corrosion protection of mild steel", *Materials Chemistry and Physics*, 76: 137-142.
- Dispenza C, Lo Presti C, Belfiore C, Spadaro G, Piazza S (2006). Electrically conductive polyaniline-hydrogel composites made of polyaniline nanoparticles and poly(N-vinyl-2-pyrrolidone). *Polymer* 47: 961-971.
- Eppelboin I, Keddam M, Takenouti H (1972). "Use of impedance measurements for the determination of the instant rate of metal corrosion", *J. Appl. Electrochem. Soc.*, 2: 71-77.
- Erbil M (1985). *Korozyon İnhibitörleri ve İnhibitör Etkinliklerinin Saptanması*. Segem, Ankara, 184s.
- Ferreira CA, Aeiyaç S, Aaron JJ, Lacaze PC (1996). "Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media", ***Electrochim. Acta***, 41: 1801-1812.
- Francesschetti DR, Macdonald JR (1982). Small signal A-C response theory for electrochromic thin films", *J. Electrochem. Soc.*, 129: 1754-1756.
- Galal A, Lewis ET, Ataman OY, Zimmer H, Mark HB (1989). Electrochemical synthesis of conducting polymers from oligamers containing thiophene and furan rings. 27: 1891-1896.
- Glarum SH, Marshall JH (1981). An admittance study of the copper electrode", *J. Electrochem. Soc.*, 128: 968-979.
- Gorman CB, Grubbs HR (1991). The interplay between synthesis structure and properties. *Conjugated Polymers*, 1-48.
- Gök A, Oğuz İ (2006). Structural and thermal characterisation of poly(2-chloroaniline/red mud nanocomposite material, *Journal of Applied Polymer Science*, 99: 2101-2108.
- Gupta RK, Singh RA (2005). Preparation and characterization of polymer composites of polyaniline with poly(vinyl chloride) and polystyrene, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351: 2022-2028.
- Hosseini MG, Sabouri M, Shahrabi T, (2007) 'Corrosion protection of mild steel by polypyrrole plus phosphate composite coating' *Prog. Org. Coat.*, 60(3) 178-185.
- Hu Z, Shang X, Yang Y, Kong C, Wu H (2006). The electrochemical synthesis of polyaniline/polysulfone composite films and electrocatalytic activity for ascorbic acid oxidation, *Electrochimica Acta*, 51: 3351-3355.

- Irimia-Vladu M, Marjanovic N, Vlad A; Ramil A.M, Hernandez-Sosa G, Schwödiouer R, Bauer S, Sariciftei NS (2008). Vacuum-Processed Polyaniline–C60 Organic Field Effect Transistors *Adv. Mater.* 20: 3887–3892.
- Joseph S, McClure J.C, Chianelli R, Pich P, Sebastian P.J (2005). Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC)", *International Journal of Hydrogen Energy*, 30: 1339-1344
- Kıyak T (1995). "Alüminyum (katodik) korozyonunun pH 4-6 aralığında sıcaklığa bağlı olarak incelenmesi", *Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara*, 15-23.
- Kowalski D, Ueda M, Ohtsuka T (2007). "Corrosion protection of steel by bi-layered polypyrrole doped with molybdophosphate and naphthalenedisulfonate anions", *Corrosion Science*, 49: 1635-1644.
- L. Zhang, P. Liu, and Z. Su, Preparation of PANI-TiO<sub>2</sub> nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation, *Polym. Degrad. Stabil.* 91: 2213, 2006.
- Lu Y, Pich A, Adler HJP, Wang G, Rais D, Nespurek S (2008). Composite polypyrrole-containing particles and electrical properties of thin films prepared there from, *Polymer*, 49: 5002-5012.
- Luo K, Guo X, Shi N, Sun C (2005). Synthesis and characterization of core-shell nanocomposites of polyaniline and carbon black, *Synthetic Metals*, 151: 293-296.
- Maity A, Biswas M (2003). Alumina-based water-dispersible conducting nanocomposites of polypyrrole and polypyrrole with poly(II-vinylcarbazole), *Journal of Applied Polymer Science*, 90: 1058-1065.
- Maity A, Biswas M (2004). Water-dispersible conducting nanocomposites of binary polymer systems. I. Poly(II-vinylcarbazole)-polyaniline-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite system, *Journal of Applied Polymer Science*, 94: 803-811.
- Malinauskas A, Holze R (1998). Cyclic UV-vis Spektrovoltammetry of polyaniline. *Synth. Metals*, 97: 31-36.
- Mansfeld F, Kendig MW, Tsai S (1982). Recording and analysis of Ac impedance data for corrosion studies, *Corrosion* 38: 478-580.
- Mohammed AA, Jafer HI, Ameen HA, Abdullah AQ (2011). Electrochemical impedance Spectroscopic evaluation of corrosion protection properties of polyurethane/polyvinyl chloride based coatings on steel, *American Journal of Scientific and Industrial Research*, 2(5): 761-768.
- Murali MG, Ramya MG, Udayakumar D, Lakshmi NB, Philip R (2010). Synthesis and third order optical nonlinearity studies of the donor-acceptor conjugated polymer, poly(2-[3,4-didodecyloxy-5-(1,3,4-oxadiazol-2-yl)thiophen-2-yl]-5-phenyl-1,3,4-oxadiazole) and a polymer/TiO<sub>2</sub> nanocomposite, *Synth. Met.*, 160: 2520-2525.
- Nallusamy S, Gopalakrishnan J.B, Sekar R.K, Rayappan J.B.B (2012). Spatial Variation of Local Field by the Ag Nanoparticle on the PANI Matrix: A Non Linear Optics (NLO) Perspective. *Journal of Applied Sciences*, 12: 1691-1695.
- Nallusamy S, Gopalakrishnan JB, Sekar RK, Rayappan JBB (2012). Spatial Variation of Local Field by the Ag Nanoparticle on the PANI Matrix: A Non Linear Optics (NLO) Perspective. *Journal of Applied Sciences*, 12: 1691-1695.

- Naoi K, Takeda M, Kano H, Sakokura M, Shimada A (2001). "Simultaneous electrochemical formation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Polypyrrole layers(I): effect of electrolyte anion in formation process" *Electrochimica. Acta*, 45: 3413-3421.
- Nisancioğlu, K (1992). Corrosion of aluminium alloys. *Proceedings of ICAA3*, 3: 239-259.
- Olad A, Rasouli H (2009). Enhanced Corrosion Protective Coating Based on Conducting Polyaniline/Zinc Nanocomposite, 115: 2221-2227.
- Pan W, Yang SL, Li G, Jiang JM (2005). Electrical and structural analysis of conductive polyaniline/polyacrylonitrile composites, *European Polymer Journal*, 41: 2127-2133.
- Pooquasemi E, Abootalebi O, Peikari M, Haqdar (2009). Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions, *Corros. Sci* 51: 1043-1054.
- Pourbaix M (1974). *Atlas of electrochemical equilibrium in aqueous solution*, NACE Cebelcor, Huston,
- Rahmanifar MS, Mousavi MF, Shamsipur M, Heli H (2005). A study on open circuit voltage reduction as a main drawback of Zn-polyaniline rechargeable batteries, *Synthetic Metals*, 155: 480-484.
- Rahmanifar MS, Mousavi MS, Shamsipur M, Ghaemi M (2004). What is the limiting factor of the cycle-life of Zn-polyaniline rechargeable batteries, *Journal of Power Sources*, 132: 296-301.
- Randriamahazaka H, Noel V, Guillerez S, Chevrot C (2005). Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 585: 157-166.
- Ray SS, Okamoto M (2003). Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing, *Progress Polymer Science*, 28: 1539-1641.
- Rusling JF, Suib SL (1994). Characterization materials with cyclic voltammetry, *Adv. Mater.* 6(12): 922-930
- Safenaz MR, Sheikh M. Al-Ghannam (2012). Synthesis and Electrical Properties of Polyaniline Composite with Silver Nanoparticles, *Advances in Materials physics and Chemistry*, 2: 75-81
- Saidman SB, Bessone JB (2002). "Electrochemical preparation and characterization of Polypyrrole on aluminium in aqueous solution", *J. Electroanal. Chem.*, 521: 87-95.
- Sazou D, Georgolios C (1997). Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions, *J. Electroanal. Chem.*, 429: 81-93
- Scamans GM, Hunter JA, Holroyd NJH (1987). Corrosion of aluminium-a New Approach, *Proceedings of 8th International Light Metals Congress*, pages 699-705.
- Schimizu K, Furneaux RC, Thompson GE, Wood GC, Gotoh A, Kobayashi K (1991). On the nature of "easy paths" for the diffusion of oxygen in thermal oxide films on aluminium, *Oxidation of aluminium*, 35: 427-439.
- Shah K, Zhu Y, Iroh JO, Popoola O (2001). "Corrosion protection properties of polyaniline-polypyrrole composite coatings on Al 2024", *Surface Engineering*, 17 (5): 405-412.



- Stejskal j, Hlavata D, Holler P, Trchovam, Prokes J, Sapurina I (2004). Polyaniline prepared in the presence of various acids: a conductivity study. *Polymer International*, 53: 294-300.
- Su W, Iroh JO, (1997). Formation of polypyrrole coating onto low carbon steel by electrochemical process, *Journal of Applied Polymer Science*, 65 (3): 417-424.
- Syed AA, Diensan MK (1991). Polyaniline-A Novel Polymeric Material Rewiew. *Talanta*, 38 (8): 815-817 .
- Tallman DE, Spinks G, Dominis A, Wallace GG (2002). Electroactive Conducting Polymers For Corrosion Control Part 1. General İntroduction and a review on for-ferrous metals *Journal of Solid State Electrochemistry*, 62: 73-84.
- Topart P, Hourquebie P (1999). Infrared switching electroemissive devices based on highly conducting polymers, *Thin Solid Films*, 352: 243-248.
- Toshima N, Hara S (1995). Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers. *Prog. Polym. Sci.*, 20: 135-141.
- Üneri S (1981). "Korozyon ve Önlenmesi", Ankara Üniversitesi, Fizikokimya Anabilim Dalı, 129-241, 243-314.
- Üneri S (1998). Korozyon ve Önlenmesi. Korozyon Derneği. s. 122, 246, Ankara.
- Wang CT, Chen SH, Ma HY, Qi CS (2003) Protection of copper corrosion by carbazole and N – vinylcarbazole self-assembled films in NaCl Solution “ *J. Appl. Electrochem.*, 33: 179-186
- Wang T, Tan Y (2006). Understanding electrodeposition of polyaniline coatings for corrosion prevention applications using the wire beam electrode method. *Corrosion Science*, 48: 2274-2290.
- Weber MF, Schumacher LC, Dignam MJ (1982). "Effect of hydrogen on the dielectric and photoelectrochemical properties of sputtered TiO<sub>2</sub> films", *J. Electrochem. Soc.*, 129: 2022-2028.
- Yakar E (2006). Elektropolimerizasyon Yöntemiyle Polipirol ve Polianilin ile Kaplanmış Alüminyumun Asidik Korozyonunun Önlenmesinde Farklı Anyonların Etkileri, Yüksek Lisans Tezi, Kocaeli Üniversitesi.
- Yeh J M, Liou SJ, Lu HJ, Huang HY (2004). Enhancement of corrosion protection effect of poly(styrene-co-acrylonitrile) by the incorporation of nanolayers of montmorillonite clay into copolymer matrix, *J. Appl. Polym. Sci*, 92: 2269-2277.
- Zhang J, Shan D, Mu S (2007). A promising copolymer of aniline and m-aminofenol: Chemical preparation, novel electric properties and characterization. *Polymer* 48: 1269-1275.

## 7. ÖZGEÇMİŞ

1986 yılında Ardahan’da doğdum. İlkokulu, Ali Fuat Cebesoy İlkokulu’nda, ortaokulu İmece İlköğretim okulu’nda, liseyi Ekrem Cevahir Çok Programlı Lisesi’nde okudum. Namık Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümünden 2012 yılında mezun oldum. C sınıfı iş güvenliği uzmanlığı belgesine sahibim.