

**ANİLİN VE 3,4-METİLENDİOKSİ ANİLİN'İN
ELEKTROKİMYASAL POLİMER FİLM ELDESİ
İLE TiO₂ NANOPARTİKÜL KOMPOZİT
ELDELERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI VE
ANTI-KOROZYON DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ**

Okan KALENDAR
Yüksek Lisans Tezi
Kimya Anabilim Dalı
Danışman: Doç. Dr. Murat ATEŞ

2014

T.C.
NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ
FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ

YÜKSEK LİSANS TEZİ

**ANİLİN VE 3,4-METİLENDİOKSİ ANİLİN'İN ELEKTROKİMYASAL POLİMER
FİLM ELDESİ İLE TiO₂ NANOPARTİKÜL KOMPOZİT ELDELERİNİN
KARŞILAŞTIRILMASI VE ANTI-KOROZYON DAVRANIŞLARININ
İNCELENMESİ**

Okan KALENDAR

KİMYA ANABİLİM DALI

DANIŞMAN: DOÇ. DR. MURAT ATEŞ

TEKİRDAĞ-2014

Her hakkı saklıdır

Doç. Dr. Murat Ateş danışmanlığında, Okan Kalender tarafından hazırlanan “Anilin ve 3,4-Metilendioksi Anilin Elektrokimyasal Polimer Film Eldesi ile TiO₂ Nanopartikül Kompozit Eldelerinin Karşılaştırılması ve Anti-Korozyon Davranışlarının İncelenmesi” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Kimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oy birliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Yrd. Doç. Dr. Kadir ERTÜRK

İmza :

Üye : Doç. Dr. Murat ATEŞ

İmza :

Üye :Yrd. Doç. Dr. Yelda YALÇIN GÜRKAN

İmza :

Fen Bilimleri Enstitüsü Yönetim Kurulu adına

Prof. Dr. Fatih KONUKCU
Enstitü Müdürü

ÖZET

Yüksek Lisans Tezi

ANİLİN VE 3,4-METİLENDİOKSİ ANİLİN'İN ELEKTROKİMYASAL POLİMER FİLM ELDESİ İLE TiO₂ NANOPARTİKÜL KOMPOZİT ELDELERİNİN KARŞILAŞTIRILMASI VE ANTI-KOROZYON DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Okan KALENDAR

Namık Kemal Üniversitesi

Fen Bilimleri Enstitüsü

Kimya Anabilim Dalı

Danışman: Doç. Dr. Murat ATEŞ

Bu çalışmada alüminyum Al1050 elektrot üzerine Polianilin (PANI), 3,4-Metilendioksianilin ve bunların TiO₂ nanopartikül ile oluşturulmuş nanokompozitlerinin elektrokimyasal yolla eldesi ile araştırılmıştır. Polimer ve nanokompozit malzemeler, kromoamperometri yöntemi ile başarılı bir şekilde gerçekleştirilmiştir. Modifiye polimer filmlerin redoks davranışları (ince film ve difüzyon kontrollü) olup olmadıkları araştırılıp, çok çeşitli metodlarla karakterizasyonları (CA, SEM-EDX, EES, FTIR-ATR) gibi tekniklerle gerçekleştirilmiştir. Korozyon testlerinde elde edilen polimer ve nanokompozitlerin koruyucu özellikleri, akım yoğunluğu-potansiyel ve empedans spektroskopisi yapılarak ölçülmüştür. Kaplanmış materyaller Taramalı elektron mikroskobu ve kameralı optik mikroskopta yüzey morfolojisi incelenmiştir. PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ filmlerin anti korozif davranışları %3.5 NaCl çözeltisi içerisinde Tafel ekstrapolasyon yöntemi ve EES yöntemleriyle karşılaştırılmalı olarak incelenmiştir. PANI/TiO₂ kaplamanın en yüksek koruma etkinliğine (KE=97.2) sahip olduğunu göstermiştir. Böylece polimer ve nanokompozitlerin Al1050 elektrodun korozyon direncini arttırdığı göstermiştir.

Anahtar kelimeler: Korozyon, Nanokompozit, İletken Polimer, Al1050, 3,4-Metilendioksi anilin, Anilin

2014, 84 sayfa

ABSTRACT

MSc. Thesis

THE COMPARISON OF ELECTROCOATED POLYMER FILMS OF ANILINE AND
3,4-METHYLENEDIOXY ANILINE TOGETHER WITH TiO₂ NANOPARTICULE
COMPOSITES AND ANTI-CORROSION BEHAVIORS

Okan KALENDAR

Namık Kemal University

Graduate School of Natural and Applied Sciences

Department of Chemistry Division

Supervisor: Assoc. Prof. Dr. Murat ATES

In this study, polyaniline and poly(3,4-methylenedioxyaniline) and their nanocomposites with TiO₂ nanoparticle were investigated on Al1050 electrode. Obtained, polymer and nanocomposite materials were, performed by chronoamperometric method successfully. Modified polymer film's redox behaviours (thin layer or diffusion controlled processes) were investigated and characterized by many techniques such as chronoamperometry (CA), scanning electron microscopy-energy dispersion X-ray (SEM-EDX), electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and fourier transform infrared-attenuated transmission reflectance (FTIR-ATR) etc. Corrosion tests of polymer and nanocomposite films and protection properties of these materials were measured with open circuit potential, current density-potential and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Coated materials were examined by scanning electron microscopy (SEM) and camera optical microscope. Anti-corrosion behaviors of PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN) and P(MDAN)/TiO₂ were studied by Tafel extrapolation and EIS methods in %3.5 NaCl solution. The highest protection efficiency (PE=97.2) was obtained as PANI/TiO₂ nanocomposite films. Therefore, polymer and polymer nanocomposite films electrodes were increased the corrosion resistance of Al1050 electrode.

Keywords: Corrosion, Nanocomposite, Conducting polymer, Al1050, 3,4-Methylenedioxy aniline, Aniline

2014, 84 page

İÇİNDEKİLER

	<u>Sayfa</u>
ÖZET	i
ABSTRACT	ii
İÇİNDEKİLER	iii
ŞEKİLLER DİZİNİ	vii
ÇİZELGELER DİZİNİ	x
SİMGELER DİZİNİ	xi
1.GİRİŞ	1
1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi	1
1.2. Korozyonun Önlenmesi Teknikleri	2
1.2.1. Malzeme Seçimi	2
1.2.2. Ortamın Değiştirilmesi	2
1.2.3. İnhibitörler	2
1.2.4. Dizayn.....	2
1.2.5. Kaplamalar.....	3
2.KURAMSAL TEMELLER	4
2.1.Polimer Kimyası	4
2.2. İletken Polimerler	5
2.3. Anilin Özellikleri.....	6
2.4. Polianilin.....	7
2.4.1. Anilin Polimerleşme Mekanizması.....	9
2.5. Polianilin Sentezi	11
2.6. Polianilin'in Sentez Yöntemleri	12
2.6.1. Kimyasal Yöntem	12
2.6.2. Elektrokimyasal Sentezi	12
2.7. Polianilin Türevleri.....	13
2.7.1. Halka-Yan Gruplu Polianilinler.....	14
2.7.2. N-Yan Gruplu Polianilinler	14
2.8. Literatür Özetleri	15
3.MATERYAL VE METOD	23
3.1.Kullanılan Malzemeler	23
3.1.1.Alüminyum çalışma elektrodu.....	23

3.1.2.Karşı elektrot	23
3.1.3.Referans elektrot.....	23
3.1.4.Kaplama ve korozyon hücresi	23
3.1.5.Kullanılan Kimyasal maddeler	24
3.2.Kullanılan Cihazlar	24
3.2.1.Potansiyostat.....	24
3.2.2.Taramalı Elektron Mikroskobu	24
3.2.3.FTIR Spektroskopisi.....	24
3.2.4.UV-visable Spektroskopisi	24
3.2.5.Optik Mikroskop	24
3.2.6.Diğer Cihazlar.....	24
3.3. Korozyon Hızı Belirleme Yöntemleri	25
3.3.1. Kütle Kaybı Yöntemi	25
3.3.2. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi	25
3.3.3. Potansiyodinamik Metodu.....	27
3.3.4. Dönüşümlü Polarizasyon.....	27
3.3.5. Galvanik Eşleşme	28
3.3.6. Lineer polarizasyon yöntemi	29
3.3.7. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Tekniği	29
3.3.8. Kronoamperometri (CA) Tekniği.....	31
4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA.....	33
4.1. Polianilin Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu	33
4.1.1 Polianilin'in Elektropolimerizasyonu.....	33
4.1.2.PANI Filmin UV-vis Spektroskopisi.....	35
4.1.3. PANI Filmin FTIR-ATR Analizi	35
4.1.4. PANI Filmin SEM-EDX Analizi.....	36
4.2. PANI/TiO ₂ Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu.....	38
4.2.1. PANI/TiO ₂ Filmin Elektropolimerizasyonu	38
4.2.2. PANI/TiO ₂ Filmin UV-vis Spektroskopisi	40
4.2.3. PANI/TiO ₂ Filmin FTIR-ATR Analizi.....	40
4.2.4. PANI/TiO ₂ Filmin SEM-EDX Analizi	41
4.3.P(MDAN) Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu	43
4.3.1. P(MDAN) Filmin Elektropolimerizasyonu	43

4.3.2.P(MDAN) Filmin UV-vis Spektroskopisi.....	45
4.3.3. P(MDAN) Filmin FTIR-ATR Analizi.....	45
4.3.4. P(MDAN) Filmin SEM-EDX Analizi.....	46
4.4. P(MDAN)/TiO ₂ Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu.....	48
4.4.1. P(MDAN) / TiO ₂ Filmin Elektropolimerizasyonu	48
4.4.2. P(MDAN)/TiO ₂ Filmin UV-vis Spektroskopisi.....	50
4.4.3. P(MDAN)/TiO ₂ Filmin FTIR-ATR Analizi	50
4.4.4. P(MDAN)/TiO ₂ Filmin SEM-EDX Analizi.....	51
4.5. Korozyon Çalışmaları.....	53
4.5.1. PANI, PANI/TiO ₂ , P(MDAN), P(MDAN)/TiO ₂ Kaplamaların Tafel Ekstrapolasyon Yöntemiyle Karşılaştırılması.....	53
4.5.2. PANI, PANI/TiO ₂ , P(MDAN), P(MDAN)/TiO ₂ Kaplamaların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Tekniği ile Korozyon Etkinliklerinin İncelenmesi.....	54
4.5.3. PANI Kaplamaların Tafel Ekstrapolasyon Yöntemiyle Günlere Göre Korozyon Etkinlerinin İncelenmesi.....	57
4.5.4. PANI Kaplamaların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Tekniği ile Korozyon Etkinliklerinin İncelenmesi.....	59
4.5.5.PANI, PANI/TiO ₂ , P(MDAN), P(MDAN)/TiO ₂ Kaplamaların İçin Önerilen Eşdeğer Devre	60
4.5.6. PANI Filmlerin Devre Analizi	61
4.5.7. PANI/TiO ₂ Nanokompozit Filmlerin Tafel Ekstrapolasyon Yöntemiyle Günlere Göre Korozyon Etkinlerinin İncelenmesi.....	62
4.5.8. PANI/TiO ₂ Nanokompozit Filmlerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Tekniği İle Korozyon Etkinliklerinin İncelenmesi.....	63
4.5.9. PANI/TiO ₂ Nanokompozit Filmlerin Devre Analizi.....	64
4.5.10. P(MDAN) Kaplamaların Tafel Ekstrapolasyon Yöntemiyle Günlere Göre Korozyon Etkinlerinin İncelenmesi.....	65
4.5.11. P(MDAN) Nanokompozit Filmlerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Tekniği ile Korozyon Etkinliklerinin İncelenmesi	66
4.5.12. P(MDAN) Nanokompozit Filmlerin Devre Analizi.....	67
4.5.13. P(MDAN)/TiO ₂ Nanokompozit Filmlerin Tafel Ekstrapolasyon Yöntemiyle Günlere Göre Korozyon Etkinlerinin İncelenmesi.....	68
4.5.14.P(MDAN)/TiO ₂ Nanokompozit Filmlerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Tekniği ile korozyon etkinliklerinin incelenmesi	69
4.5.15. P(MDAN)/TiO ₂ Nanokompozit Filmlerin Devre Analizi	70
5. SONUÇ VE ÖNERİLER	75

6. KAYNAKÇA.....	77
EKLER	81
TEŞEKKÜRLER.....	83
ÖZGEÇMİŞ	84

ŞEKİLLER DİZİNİ

Sayfa

Şekil 2.1. Anilin molekülünün kimyasal yapısı.....	7
Şekil 2.2. Lokoemeraldin ve onun dört yükseltgen hali (protoemeraldin, emeraldin, nigranilin, ve pernigranilin)	8
Şekil 2.3. Polianilin kimyasal yapıları.....	9
Şekil 2.4. Anilin katyonunun oluşumu ve anilin radikal katyonunun rezonans yapıları.....	10
Şekil 2.5. İletken polianilin elektrokimyasal oluşum mekanizması	11
Şekil 2.6. Anilin kimyasal polimerleşme tepkimeleri	12
Şekil 2.7. Halka yan gruplu polimerler.....	14
Şekil 2.8. Pani türevleri a) Poli(o-toluidin) b) Polidifenilenamin c) Poli(2-metoksianilin) d) Poli(o-fenilendiamin) e) Poli(3,4-metilendioksianilin).....	15
Şekil 3.1. Alüminyum çubuk çalışma elektrotunun şekli.....	23
Şekil 3.2. İvium vertex potansiyostat cihazının fotoğrafı.....	24
Şekil 3.3. Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerini gösteren Tafel ekstrapolasyon grafiği. .	26
Şekil 3.4. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi.....	28
Şekil 3.5. Lineer polarizasyon yöntemi ile Rp bulunması.....	29
Şekil 3.6. Empedans eğrilerinin şematik yaklaşımı.....	30
Şekil 3.6. Kronoamperometrik çalışmalarda: a. Potansiyel-zaman dalga biçimi, b. Konsantrasyon profilinin zamanla değişimi, c. Akım zaman değişimi	32
Şekil 4.1. Anilin Al1050 üzerine 0.8 V sabit potansiyelde, $[ANI]_0 = 0.1$ M başlangıç monomer derişiminde, 0.5 M okzalik asit içerisinde, 600 saniye kronoamperometrik kaplama grafiği.....	33
Şekil 4.2. PANI için; a) Tarama hızı-akım yoğunluğu grafiği b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiği.....	34
Şekil 4.3. UV-visible spektrumu PANI 0.01g/L dimetil formamid içerisindeki UV-vis spektrumunun pik analizi	35
Şekil 4.4. PANI'nin FTIR-ATR spektrumu	35
Şekil 4.5. Polianilin Al1050 Elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü a) 1000 kat büyütme (10 μ m) b) 5000 kat büyütme (2 μ m) c) 10000 büyütme (1 μ m).....	36
Şekil 4.6. Polianilin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.....	37
Şekil 4.7. Anilin Al1050 üzerine 0.8 V sabit potansiyelde, $[ANI]_0 = 0.1$ M başlangıç monomer derişiminde, 0.5 M okzalik asit içerisinde, %2 TiO ₂ (0.85mg) 600 s kronoamperometrik kaplama grafiği.....	38
Şekil 4.8. PANI/TiO ₂ için a) Tarama hızı-akım yoğunluğu grafiği b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiği.....	39
Şekil 4.9. UV-visible spektrumu PANI/TiO ₂ 0.01g/L dimetil formamid içerisindeki UV-vis spektrumunun pik analizi	40
Şekil 4.10. PANI / TiO ₂ 'nin FTIR-ATR spektrumu.	40
Şekil 4.11. PANI/TiO ₂ Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü a) 1000 büyütme (10 μ m), b) 5000 büyütme (2 μ m), c) 10000 (3 μ m) büyütme d) 10000 büyütme (2 μ m)	41
Şekil 4.12. Polianilin/TiO ₂ Al1050 Elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.....	42
Şekil 4.13. 3,4 Metilendioksi anilin Al1050 üzerine 0.8 V sabit potansiyelde, $[MDAN]_0 = 0.1$ M başlangıç monomer derişiminde, 0.5 M okzalik asit içerisinde, 600 s kronoamperometrik kaplama grafiği.....	43

Şekil 4.14.P(MDAN) için; a) Tarama hızı-akım yoğunluğu grafiği b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiği.....	44
Şekil 4.15. UV-visible spektrumu P(MDAN) 0.01g/L dimetil formamid içerisindeki UV-vis spektrumunun pik analizi.....	45
Şekil 4.16. P(MDAN) filmin FTIR-ATR spektrumu.....	45
Şekil 4.17. P(MDAN) Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü. a) 1000 büyütme (20µm) b) 2500 büyütme (10µm), c) 5000 büyütme (2µm) d) 10000 büyütme (2µm).....	46
Şekil 4.18. P(MDAN)'in Al1050 Elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.....	47
Şekil 4.19. 3,4 metilendioksi anilin Al1050 üzerine 0.8 V sabit potansiyelde,[MDAN] ₀ = 0.1 M başlangıç monomer derişiminde, 0.5 M okzalik asit içerisinde, % 2 TiO ₂ nanopartikül ilavesi ile 600 saniye süreyle kronoampmetrik kaplaması grafiği ..	48
Şekil 4.20. P(MDAN)/TiO ₂ için : a) Tarama hızı-akım yoğunluğu grafiği b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiği.....	49
Şekil 4.21. P(MDAN)/TiO ₂ nanokompozitin 0.01g/L dimetil formamid içerisindeki UV-vis spektrumunun pik analizi.....	50
Şekil 4.22. P(MDAN)/TiO ₂ filmin FTIR-ATR spektrumu.....	50
Şekil 4.23. P(MDAN)/TiO ₂ Al1050 Elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü a) 1000 büyütme (10µm) b) 2500 büyütme (10µm), c) 5000 büyütme (2µm) d) 10000 büyütme (1µm).....	51
Şekil 4.24. P(MDAN)/TiO ₂ 'in Al1050 Elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.....	52
Şekil 4.25. Kaplı olmayan Al1050 elektrot , PANI, PANI/TiO ₂ , P(MDAN) ve P(MDAN) / TiO ₂ Nanokompozit filmlerin 1.gün tafel ekstrapolasyon grafiği.....	53
Şekil 4.26. 0.5 M okzalik asit çözeltisinde kaplanan numunelerin (PANI, PANI/TiO ₂ , P(MDAN), P(MDAN)/TiO ₂ için 1.gün Nyquist grafiği	54
Şekil 4.27. 0.5 M okzalik asit çözeltisinde kaplanan numunelerin (PANI, PANI/TiO ₂ , P(MDAN), P(MDAN)/TiO ₂ için 1.gün Bode-magnitüde grafiği	55
Şekil 4.28. 0.5 M okzalik asit çözeltisinde kaplanan numunelerin (PANI, PANI/TiO ₂ , P(MDAN), P(MDAN)/TiO ₂ için 1.gün Bode-faz grafiği.....	55
Şekil 4.29. 0.5 M okzalik asit çözeltisinde kaplanan numunelerin (PANI, PANI/TiO ₂ , P(MDAN), P(MDAN)/TiO ₂ için 1.gün Admitans grafiği.....	56
Şekil 4.30. PANI filmlerin, 1.gün, 2.gün ve 3.gün, tafel ekstrapolasyon grafiği	57
Şekil 4.31. 0.5 M okzalik asit + 0.1 Anilin çözeltisinde kaplanan numunenin (Al1050) a) Nyquist, b) Bode-magnitüde, c) Bode-faz, d) Admitans grafikleri	59
Şekil 4.32. PANI, PANI/TiO ₂ , P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO ₂ için önerilen eşdeğer devre modeli	60
Şekil 4.33. PANI için R(CR(QR)) eşdeğer devre analizleri a) Nyquist b) Bode-magnitüde-faz c) Admitans d) Kapasitans grafikleri	61
Şekil 4.34. PANI/TiO ₂ nanokompozit filmlerin, zamana göre, tafel ekstrapolasyon grafiği... ..	62
Şekil 4.35. PANI/TiO ₂ zamana göre a) Nyquist, b) Bode-magnitüde, c) Bode-faz, d) Admitans grafiği.....	63
Şekil 4.36. PANI/TiO ₂ için R(CR(QR)) eşdeğer devre analizi	64
Şekil 4.37. P(MDAN) Nanokompozit filmlerin, zamana göre tafel ekstrapolasyon grafiği	65
Şekil 4.38. P(MDAN) filmin zaman göre a) Nyquist, b) Bode-magnitüde, c) Bode-faz, d) Admitans grafikleri	66
Şekil 4.39. P(MDAN) için R(CR(QR)) eşdeğer devre analizi	67
Şekil 4.40. P(MDAN)/TiO ₂ Nanokompozit filmlerin, zamana göre tafel ekstrapolasyon grafiği	68

Şekil 4.41. P(MDAN) / TiO ₂ 1.2. ve 3. gün çözeltisinde a) Nyquist, b) Bode-magnitude, c) Bode-faz, d) Admitans grafikleri	69
Şekil 4.42. P(MDAN)/TiO ₂ için R(CR(QR)) eşdeğer devre analizi	70

ÇİZELGELER DİZİNİ

Sayfa

Çizelge 1.1. Çeşitli korozif ortamlar için önerilen malzemeler.....	2
Çizelge 4.1. PANI'nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsüne göre elementlerin ağırlıkça yüzdeleri	37
Çizelge 4.2. PANI/TiO ₂ 'nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsüne göre elementlerin ağırlıkça yüzdeleri	42
Çizelge 4.3. P(MDAN)'nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsüne göre elementlerin ağırlıkça yüzdeleri	47
Çizelge 4.4. P(MDAN)/TiO ₂ nanokompozit filminin EDX analiz sonuçlarına göre elde edilmiş ağırlıkça yüzde elementler	52
Çizelge 4.5. Kaplı olmayan Al1050, PANI, PANI/TiO ₂ , P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO ₂ nanokompozitlerin filmlerin tafel ekstrapolasyon grafiğinden elde edilen korozyon önleme parametreleri.....	53
Çizelge 4.6. PANI filmlerin tafel ekstrapolasyon grafiğinden elde edilen farklı zamanlardaki korozyon önleme parametreleri.....	57
Çizelge 4.7. R(CR(QR)) eşdeğer devre modeli, ZSimpWin program ile PANI için 1.gün elektrokimyasal olarak analiz sonucu	61
Çizelge 4.7. PANI/TiO ₂ nanokompozitlerin filmlerin tafel ekstrapolasyon grafiğinden elde edilen korozyon önleme parametreleri	62
Çizelge 4.8. R(CR(QR)) eşdeğer devre modeli, ZSimpWin program ile PANI/TiO ₂ için 1.gün elektrokimyasal olarak analiz sonucu	64
Çizelge 4.9. P(MDAN) nanokompozitlerin filmlerin tafel ekstrapolasyon grafiğinden elde edilen korozyon önleme parametreleri	65
Çizelge 4.10. R(CR(QR)) eşdeğer devre modeli, ZSimpWin program ile P(MDAN) için 1.gün elektrokimyasal olarak analiz sonucu	67
Çizelge 4.11. P(MDAN)/TiO ₂ nanokompozitlerin filmlerin tafel ekstrapolasyon grafiğinden elde edilen korozyon önleme parametreleri	68
Çizelge 4.12. R(CR(QR)) eşdeğer devre modeli, ZSimpWin program ile P(MDAN)/TiO ₂ için 1. gün elektrokimyasal olarak analiz sonucu	70
Çizelge 4.13. PANI, PANI/TiO ₂ , P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO ₂ polimer ve nanokompozitlerin zamana göre devre parametre sonuçları	71
Çizelge 4.14. PANI, PANI/TiO ₂ , P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO ₂ polimer ve nanokompozitlerinin zamana göre EES sonuçları	73

SİMGELER DİZİNİ

AC	: Empedans devrelerinde direncin eşdeğeri olarak empedans kavramı
ACN	: Asetonitril
AFM	: Atomik güç mikroskobu
Al1050	: Alüminyum 1050 serisi elektrot
ANI	: Anilin
CA	: Kronoamperometri
C_{dl}	: Çift Tabaka Kapasitansı
C_{sp}	: Spesifik kapasitans
D	: Yoğunluk
DMF	: Dimetil formamit
DMSO	: Dimetil sülfoksit
E_{kor}	: Korozyon potansiyel yoğunluğu
EDX	: Enerji dağılımlı X ışınları tablosu
EES	: Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi
EKP	: Elektrokimyasal polimerisasyon
EW	: Eşdeğer ağırlık
FTIR-ATR	: Fourier Transform İnfrared Spektroskopisi
I_{kor}	: Korozyon akım yoğunluğu
kPa	: Kilopaskal
Kb	: Bazlık sabiti
KFME	: Karbon fiber mikro elektrot
NMP	: N-metil pirolidin
N-MPy	: N-Metil Piyrol
MDAN	: 3,4-Metilendioksianilin
PANI	: Polianilin
P(MDAN)	: Poli(3,4-Metilendioksianilin)
PEDOT	: Poli (3,4-etilen dioksitiyofen)
PPy	: Polipirol
PS	: Polistiren
PTH	: Politiyofen
PVA	: Polivinil alkol
PVP	: Polivinil fosfat

Q_{dl}	: Diferansiyel Kapasitans
R_{ct}	: Yük Transfer Direnci
R_d	: Difüz Tabaka Direnci
R_f	: Film direnci
R_p	: Polarizasyon Direnci
R_{po}	: Por direnci
R_s	: Çözelti Direnci
S	: Siemens
SEM	:Taramalı Elektron Mikroskobu
TiO_2	: Titanyum (IV) oksit
UV-Vis	: Ultraviyole-Görünür Bölge Spektroskopisi
XRD	: X-Işını Difraksiyon spektroskopisi
Z	: İmpedans
Z'	: Gerçek İmpedans
β_a	: Anodik tafel eğimi
β_c	: Katodik tafel eğimi
θ	: Faz Açısı
ω	: Alternatif Akım Frekans

1.GİRİŞ

1.1. Korozyonun Tanımı ve Önemi

Genel olarak metallerin çevreleriyle kimyasal veya elektrokimyasal tepkimeye girerek bozunmasına korozyon adı verilmektedir (Üneri 1998). Metallerin çarpma, sürtme, gerilme gibi fiziki nedenlerle bozulmalarına ise erozyon denilmektedir. Metalik malzemelerin korozyonuna elektrokimyasal bir olay olarak bakmak gerekir. Ticari önemi büyük olan demir gibi metaller gerilim sırasındaki yerlerine göre çok aktiftirler yani yükseltgenme eğilimindedirler. Bu tipteki metallerin bir tuz ya da oksit oluşturmak üzere iyon haline geçişleri enerji vererek meydana geldiğinden, yeterli nem, çözülmüş oksijen vb. koşullarda yani uygun koşullarda anodik olarak çözülmeye geçerler (Üneri 1998). Metalik malzemelerin korozyonu genel olarak bir pil sistemine benzetilebilir, metalin yapısında yer alan ve kendisinden daha soy karakterli safsızlıklar katot görevi görürken, malzemenin kendisi anot gibi davranarak yükseltgenme eğilimindedirler. (Bockris ve Reddy 1970). Korozif ortam olarak adlandırılan malzemenin içinde bulunduğu ortamın özellikleri korozyonun başlangıcında ve malzemeye yayılmasında oldukça önemli bir role sahiptir.

Korozyonun başlangıcının temel nedeni malzemenin, metalik halde iken, karalılığının düşük olmasıdır. Metaller, korozyona uğramasının nedeni kendi doğal hallerine (çeşitli oksitler ve/veya tuzlar) dönüşme eğilimi göstermeleridir. Demir içerikli malzemelerin korozyona uğraması sonucu yüzeylerinde biriken pas analiz edildiğinde demirin çeşitli değerliklerde oksitleri olduğu görülür (Erbil 1984).

Bilindiği gibi bir elektrolit, içinde çeşitli formlarda iyonlar bulduran sıvı çözeltilerdir. Asit, baz ve tuz çözeltileri çok fazla sayıda iyon ihtiva ederler ve bu yüzden iletkenlik açısından oldukça iyidirler. Korozyon olayının başlaması ve yüzeyde yayılması için mutlaka böyle asit, baz veya tuz çözülmeye (elektrolit çözeltiye) ihtiyaç vardır. Korozyon sistemi tıpkı bir pil sisteminde olduğu gibi, bir elektrolit ve bunun içinde anot ve katot olarak adlandırdığımız iki elektrot bulunmalıdır. Anot ve katot iki ayrı metal ya da aynı metal üzerinde birbirinden farklı elektrokimyasal karaktere sahip iki ayrı bölge olabilir. Her iki durumda da iki elektrot ya da iki bölge arasında bir potansiyel farkı oluşur ve elektronlar bir yerden başka bir yere göç ederken metalin çözünmesi gerçekleşir (Erbil 1984). Anot, kendi iyonlarının meydana getirmek üzere çözüldüğünde metal üzerinde kalan fazla elektronlar, katot yüzeyine iletilirler ve burada indirgenme tepkimesinin gerçekleşmesini sağlarlar. Bu nedenle korozyon elektrokimyasal olarak anot ve katotta birlikte oluşan olaylarla ilerler.

1.2. Korozyonun Önlenmesi Teknikleri

1.2.1. Malzeme Seçimi

Korozyonu önlemenin en genel yolu kullanıldığı yere uygun metal ve alaşımların kullanılmasıdır. Aşağıda hangi korozif ortamlarda hangi malzemelerin kullanılabileceği belirtilmiştir (Üneri 1998).

Çizelge 1.1. Çeşitli korozif ortamlar için önerilen malzemeler (Üneri 1998).

Korozif Ortam	Metal
Nitrik Asit	Paslanmaz Çelik
Kostik	Nikel ve Nikel alaşımları
Sulu sülfürik asit	Kurşun
Hava	Alüminyum
Damıtık su	Kalay
Sıcak kuvvetli oksitleyici çözeltiler	Titan
Derişik sülfürik asit	Çelik

1.2.2. Ortamın Değiştirilmesi

Ortamın değiştirilmesine etki eden faktörler:

- Sıcaklığın değiştirilmesi ve hızın azaltılması
- Oksijenin ya da yükseltgeyicilerin ortamdaki uzaklaştırılması
- Derişimin artırılması veya azaltılması sayılabilir.

1.2.3. İnhibitörler

İnhibitör korozif ortama az miktarda eklendiği zaman metalin bulunduğu ortam ile tepkimeye girmesini etkin olarak denetleyen, azaltan ya da önleyen kimyasal bir maddedir (Rozenfeld 1981).

1.2.4. Dizayn

Bir yapının dizaynı çoğu kez kullanılan gereç ölçüsünde önemli olmaktadır. Dizaynda mekanik dayanım gereksinimi yanında korozyona karşı dayanımı da önem verilmektedir. Bütün durumlarda bir bileşenin mekanik dizaynı malzemenin yapısıyla bağlantılı olmalıdır.

1.2.5. Kaplamalar

1.2.5.1. Metalik Kaplamalar

Metali kendisinden daha soy bir metal ile (Nikel ve Krom gibi) ya da katodik bir koruma oluşturabilecek bir metal (Çinko gibi) ile kaplama işlemidir. Metal kaplama yapmak için bazı yöntemler şunlardır; elektrolizle kaplama, püskürtme, giydirme ve difüzyondur (Üneri 1998).

1.2.5.2. Kimyasal Dönüşüm ile Kaplama

Fosfatlama ve kromatlaştırma gibi çeşitli işlemler yapılarak malzemelerin yüzeyinde koruyucu bir kaplamanın oluşturulması işlemidir (Erbil 1984).

1.2.5.3. Organik Kaplamalar

Organik kaplama türü metal ve korozif ortam arasında oldukça ince bir koruyucu tabaka oluşturulur. Boya, vernik, lak ve benzeri polimerik esaslı kaplamalar büyük yapılardaki birçok metalleri korozyona karşı korumada diğer yöntemlere göre daha iyi bir sonuç oluşturmaktadır (Üneri 1998).

1.2.5.4. Anodik Koruma

Demir, nikel, krom, titan ve bunların alaşımları gibi aktif- pasif geçişi gösteren metallere özenle denetlenen anodik akım uygulandığı zaman belirli bir potansiyelden sonra metaller pasifleşmeye başlar ve çözünme hızı azalır (Pourbaix 1974). Bir metali anodik olarak korumak ancak potansiyostat cihazı kullanarak sağlanır.

1.2.5.5. Katodik Koruma

Bir dış kaynaktan yapının bütün yüzeyine ulaşmak üzere katodik doğru akım uygulanır. Eğer akım miktarı doğru olarak uygulanırsa yapı üzerindeki bütün anodik bölgelerden boşalan korozyon akımını yenecek ve bu noktalardan yapı yüzeyine net bir akım ulaşacaktır. O zaman bütün yüzey katodik olacaktır ve katodik koruma sağlanacaktır (Erbil 1984).

Katodik koruma iki yöntem ile uygulanır.

- Dıştan bir akım uygulanarak
- Galvanik anot (tepkir ya da kurban anot) kullanarak

2.KURAMSAL TEMELLER

2.1.Polimer Kimyası

Sentetik polimerler keşfedilmeden önce, doğal kauçuk, selüloz, nişasta, vb. gibi doğal polimer yapılı maddeler endüstride kullanılmaktaydı. Doğal polimerlerin kullanımı, çok eski tarihlere dayanır. Güney Amerika yaşayan ve eski bir toplum olan Aztekler, esnek nesnelere ve su geçirmez kumaşların yapımında doğal kauçuğu kullandılar. Doğal polimerlerin endüstriyel kullanımında ortaya çıkan problemlerin başında hammaddenin işlenmesinde karşılaşılan zorlukların ile ürünlerin mekanik ve fiziksel özelliklerinin yetersiz kalması sayılabilir. Bu ve diğer sakıncaları nedeniyle doğal polimerler zamanla, yerlerini tarihsel gelişim içinde yarı-sentetik polimerlere bırakmışlardır.

1770 yılında, Priestley'in kağıt üzerindeki işaretleri silindiği için "rubber" diye adlandırılan doğal kauçuk, ancak 1839 yılında İngiltere'de Macintosh ve Hancock, Amerika'da C.Goodyear tarafından kükürt ile sertleştirilerek yani vulkanizasyon işlemine tabi tutularak kullanışlı hale getirilebilmiştir. Böylece su geçirmez ürünlerin üretimine başlanmış oldu. Doğal kauçuğun bu yarı-sentetik formlarının kullanımı, otomotiv endüstrisindeki hızlı gelişime paralel olarak hızlanmıştır.

Polimerik maddelerin ikinci büyük grubu olan plastiklerin ilk ürünü, 1868 yılında Amerika'da J.W.Hyatt tarafından üretilen sellüoid'tir. J.W.Hyatt, pamuk selülozunu nitrik asit ve kamfor (kafuru) ile etkileştirerek, plastik teknolojisinin ilk ürünü olan bu yarı-sentetik polimerleri oluşturmuştur.

Amerikalı bilim adamı L.H.Baekeland, 1907 yılında tamamen sentetik fenolformaldehit reçinelerinin (bakalit) üretimini başarmıştır. Bu keşfi 1917 yılında, Alman kimyacılar tarafından dimetil bütadien'den suni kauçuğun keşfi takip eder. Yapılan bu buluşlar polimerlerin yapıları hakkında kesin bilgiler olmadan yapılmıştır.

1920 yılında H.Staudinger, yaptığı büyük çaptaki incelemeler sonucu, polimerlerin zincir şeklinde makromoleküllerden oluştuğunu ve bu moleküllerin birbirleriyle kovalent bağlarla birbirlerine bağlanan küçük birimlerden meydana geldiğini görmüştür. Bu kuramın ileri sürülmesini izleyen yıllarda polimer kimyasında büyük gelişmeler meydana gelmiştir.

II.Dünya Savaşı'na kadar birçok önemli polimerler sentezlenmiştir. II.Dünya Savaşı, polimerler teknolojisinde inanılmayacak kadar hızlı bir gelişmeye neden olmuştur. Savaşın bitmesinin ardındaki yıllarda yeni polimerlerin sentezi daha da hızlanarak devam etmiştir. 1952

yılında K.Ziegler, bazı alüminyum alkil bileşiklerini katalizör olarak kullanarak etilenin düşük basınçta polimerizasyonunu gerçekleştirmiştir.

Son yıllarda, özellikle yüksek ısı ve mekanik dayanıklılığa sahip poliimid, poliarilsülfonlar, poliarilimidler, vb. gibi önemli polimerik maddeler geliştirilmiştir.

2.2. İletken Polimerler

Genellikle polimerler yalıtım karakterli maddeler olarak düşünülür ve elektriksel iletkenlik göstermeleri istenmemektedir. Polimerlerin az miktarda elektriksel iletkenliğe sahip olmaları zayıfça bağlı protonlarla açıklanır. Son zamanlarda ise polimerik sistemlerin iyonik iletkenlik özelliklerinin yararlanmaya yönelik çalışmalar artmıştır. Elektrokimyasal olarak polimer filminin gelişiminin kinetiğinin nasıl ilerlediğinin anlaşılması en önemli konudur. Platin üzerinde anilin oksidasyonu otokatalitik bir prosestir.

Spesifik etkileşimler, çekirdeklenmenin ve film gelişiminin hangi doğrultularda, fiziksel gelişimin hangi boyutlarda gerçekleşeceğini belirler. Polimerizasyonun genellikle iki ya da daha fazla aşamadan meydana gelmektedir. Polianilin için ilk olarak potansiyelden bağımsız çekirdeklenme ve iki boyutlu Polianilin odacıklarının gelişmesi ile elektrot yüzeyinde yaklaşık 200 nanometre kalınlığında sıkı bir katman oluştuğu ortaya çıkarılmıştır. Sonraki aşamalarda ise polimerin açık yapısına neden olan sürekli bir dallanma ile zincir tek boyutlu bir gelişim meydana gelir.

Metal yüzeyinde polimer çözeltisi ara yüzeyine doğru gidildikçe polimer film katmanı yoğunluğu gitgide azalır. Yani polimer film kalınlığı arttıkça yoğunluğu düşer. Çünkü dallanmış yapı ile üçüncü boyut gelişirken yani polimerik film kalınlığı artarken gözenekler meydana gelir. Oluşan filmin morfolojisi yani sıklığı, şişmesi ve kabarması gibi etkenler çözeltinin bileşimi ile çözeltide bulunan iyonların türü ve çözücü moleküllerinin plastikleştirici etkisi ile doğrudan ilgilidir. 1 mol anilin polimerizasyonu için yaklaşık 2 mol elektron harcanması gerekir. Film oluşum hızı da anilin derişimine göre 1. derecedendir (Inzelt 2000).

Elektropolimerizasyonun otokatalitik özelliği bulunduğundan 2-10 çevrim sonrasında döngünün üst potansiyel sınırını aşağı çekmek suretiyle yükseltgenmiş Polianilin (pernigranilin formu)' in hidrolizi sonunda polimerin bozulması önlenmektedir. Bu bozunma prosesi benzer şekilde tüm polimer için düşünülebilir. Ancak elektrokimyasal olarak kontrol edilebilir ve önlenmektedir. Eğer koşullar dikkatlice optimize edilmezse genellikle iletken ve elektrokimyasal aktiviteye sahip bir kısım ve aktif olmayan ve iletken olmayan bir kısım içeren karma bir materyal elde edilir.

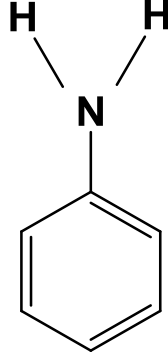
İki boyutlu mikroskobik yapılar düşük akım yoğunluklarında oluşmaktadır. Polimerin yapısı iletkenliği net bir şekilde etkiler. İki boyutlu yapılar sıcaklık değişiminden etkilenmez ve iletkenliği daha düşüktür. İletkenliğin sıcaklıktan etkilenmemesi de özellikle pratik amaçlı uygulamalarda istenilen bir durumdur. Bu yapı üzerine yapılan çalışmalar iletken iki boyutlu yapının odacıklarının bir tünelleme engel gibi davranan kısa tek boyutlu zincir kısımları ile birbirine bağlantılı olduğunu göstermiştir. Değişik elektrot konfigürasyonları kullanılarak çok özel yapıda polimer filmler elde etmek mümkündür.

Polimerlerin oksidasyon basamağı değiştiğinde sadece iletkenliği değil, renk gibi esneklik gibi başka özellikleri de değişir. Rengin yükseltgenme basamağına bağlı değişmesi birçok pratik uygulamada yararlanılabilecek bir özelliktir. Bu değişimin hangi durumda (redoks prosesinin mekanizması, doğasının açıklanması) gerçekleştiği hemen her durumda en önemli konudur. İletken polimerlerin uygulamaları aşağıdaki şekilde sıralanabilir;

- a) İletken polimerlerin materyal olarak kullanılmaları
- b) İnce tabaka oluşturma ve iletken materyalleri mikro yapılandırma çalışmaları
- c) Enerji teknolojisi
- d) Elektroluminisans ve elektrokromik cihazlar
- e) Membran ve iyon değişimi prosesleri
- f) Korozyonu önlemeye yönelik çalışmalar
- g) Sensörler

2.3. Anilin Özellikleri

En basit aromatik amin Anilin'dir. Kaynama noktası 184.4 °C (101.3 kPa), erime noktası -6.3 °C'dir (Lawrence ve Marshall 1985). Anilin aynı zamanda zayıf bir bazdır. ($K_b=3.8 \cdot 10^{-10}$). Bunun nedeni azot atomu üzerindeki serbest elektron çiftinin kısmen aromatik halkayla paylaşılmasından, yani ortaklanmamış elektron çiftini içeren orbitalin benzen halkasının p-orbitalleri ile girişim yapmasındandır. Anilinde, azot atomu, bağlı olduğu halkadaki karbon atomundan daha elektronegatif olduğu için elektronlar sigma bağı üzerinden kendine doğru indüktüf olarak çeker. Bunun yanında sp^3 hibritleşmesi gösteren azot atomunun ortaklanmamış elektron çifti polarize olur. Bu nedenle $-NH_2$ grubu halkayı belirgin bir şekilde aktifleştirir. **Şekil 2.1**'de anilin molekülünün kimyasal yapısı verilmiştir.

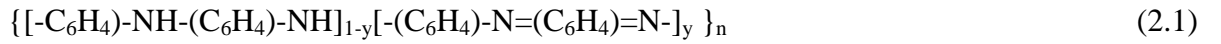


Şekil 2.1. Anilin molekülünün kimyasal yapısı

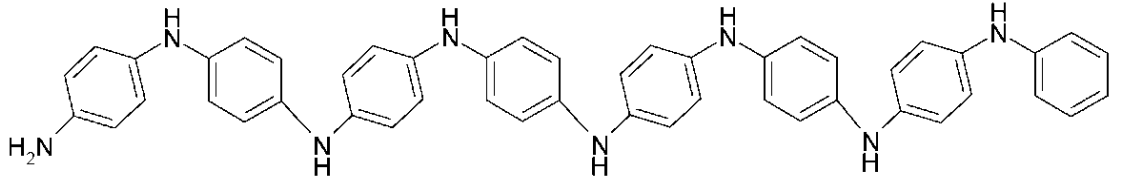
2.4. Polianilin

Anilin ve anilinin çeşitli türevleri elektrokimyasal olarak polimerleşebilmektedirler. Bu polimerler elektrokimyasal yükseltgenme ile elektrot yüzeyini kaplayan polimerik ince filmler şeklinde elde edilmektedir (Snauwaert ve ark. 1987). Syed ve Dineson (1991), Polianilin' nin ilk olarak 1835 yılında anilinin yükseltgenmesiyle elde edildiğini belirtmişlerdir. Bu şekilde elde edilen her ürün içinde “anilin siyahı” terimi kullanılmıştır.

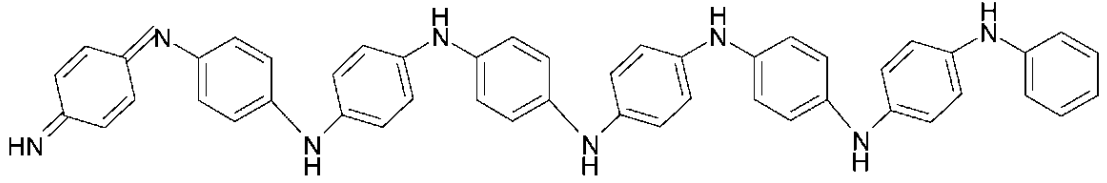
Porter ve ark. (1991) PANI' nın yapısı için aşağıdaki genelleme yapmışlardır.



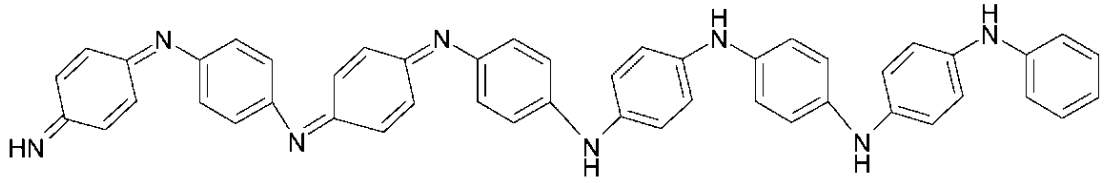
Polianilin tamamen indirgenmiş formu $y=1$ de lōkoemeraldin formunda, tamamen yükseltgenmiş formu $y=0$ da pernigranilin ve %50 yükseltgenmiş yapı (Pan-EB) emeraldin olarak adlandırılmış ve $0 < y < 1$ olduğunda bu yapıların poli-p-fenilen amin/iminler olduğu polimerin yükseltgenmesiyle imin formunun oransal ağırlık kazandığı keşfedilmiştir (Wan ve Yang 1995). Burada n ise polimerleşme derecesini gösterir. Lōkoemeraldin ve onun dört yükseltgen hali **Şekil 2.2'**de verilmiştir.



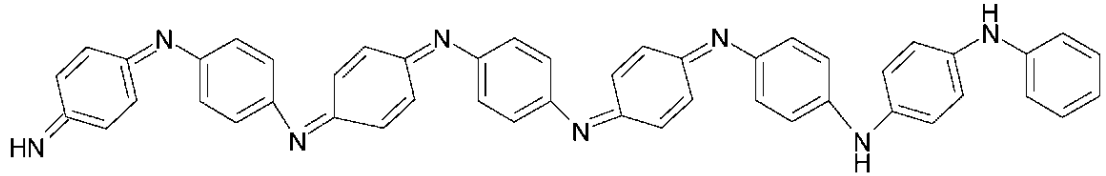
Lökoeemeraldin



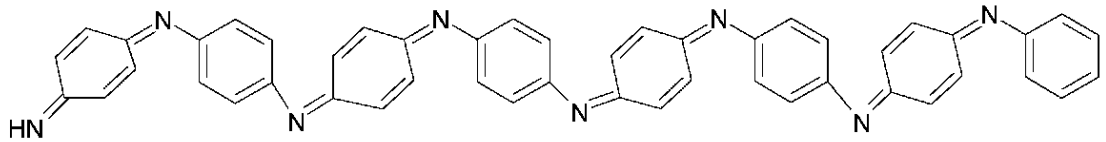
Protoemeraldin



Emeraldin



Nigranilin

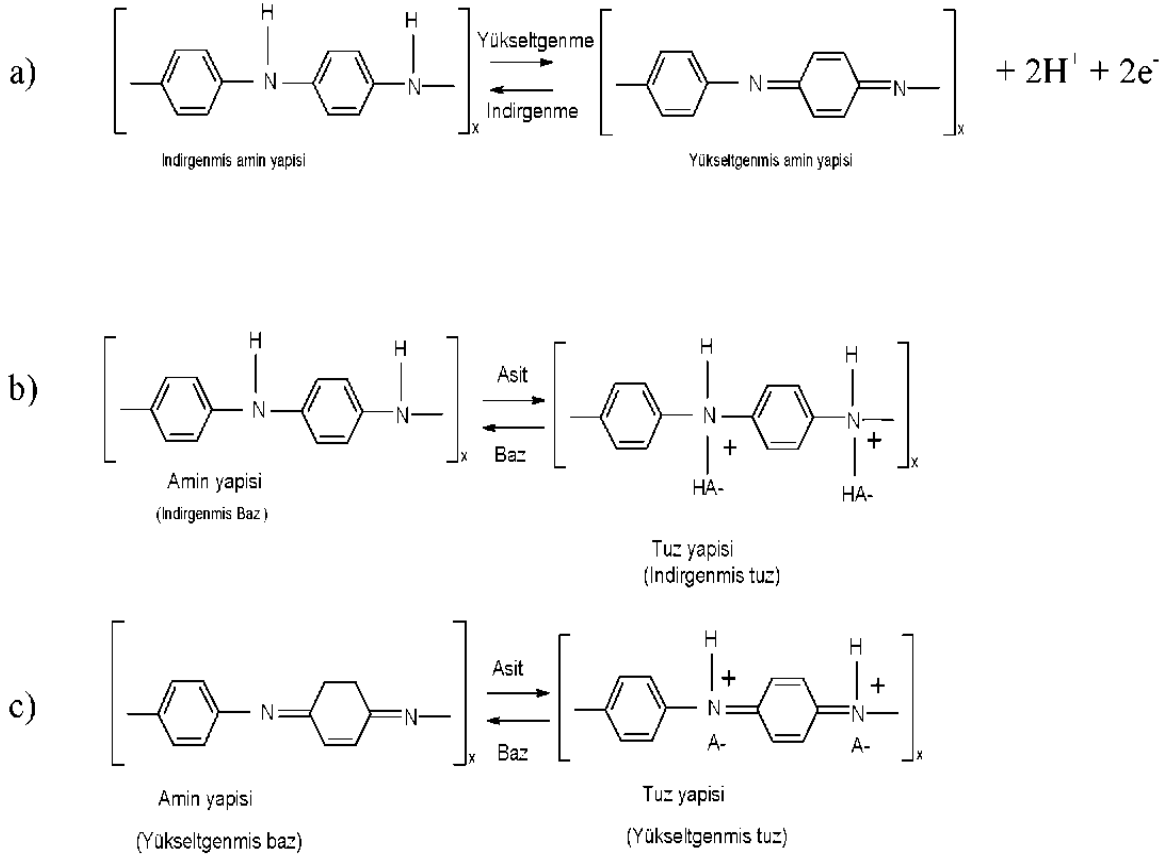


Pernigranilin

Şekil 2.2. Lökoeemeraldin ve onun dört yükseltgen hali (protoemeraldin, emeraldin, nigranilin, ve pernigranilin (Gren ve ark. 1912)

Polianilinın kimyasal yapıları **Şekil 2.2'**de verilmiştir. PANI, deneysel koşullara bağlı olarak istenilen moleköl ağırlığında sentezlenerek elde edilebilir. Başlıca iki tane temel yapı birim içerir. Bunlardan birincisi tekrarlanan birimi iki benzoid halka içeren tamamen indirgenmiş yapı (**Şekil 2.3 b**) ve diğeri tekrarlanan birimi bir benzoid halka ve bir kinonoid halka içeren

tamamen yükseltgenmiş yapıdır. (Şekil 2.3 c), (Şekil 2.3 a)' da görüldüğü gibi tamamen indirgenmiş yapının tamamen yükseltgenmiş yapıya dönüşmesi için hidrojen ve elektron kaybı gerekir. Bu iki yapıda da tekrarlanan birimdeki azot atomlarını ikisinden biri ya da ikisi polimer çözeltisini pH'sına bağlı olarak protonlanabilir. Huang ve ark. (1986) baz yapısını amin olarak, protonlanmış yapıyı ise tuz olarak adlandırmışlardır (Şekil 2.3 b, Şekil 2.3 c).



Şekil 2.3. Polianilin'in kimyasal yapıları

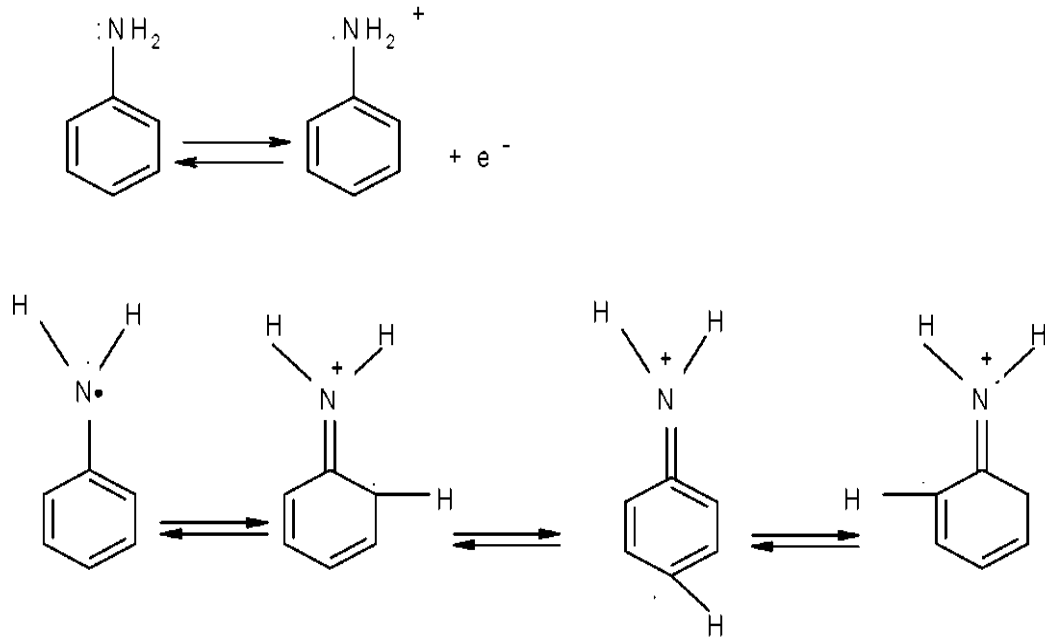
Polianilin'in adlandırılmasında eski adlandırmalar temel olarak alınmış sadece önceki adlandırmanın önüne "poli" öneki getirilmiştir. Örneğin eski "emeraldin" terimi yerine şimdi "poliemeraldin" terimi kullanılmaktadır.

2.4.1. Anilin Polimerleşme Mekanizması

Polianilin'in polimerizasyonu ile ilgili yapılan çalışmaların büyük bölümü anilin'in polimerizasyon mekanizmasının aydınlatılmasına dayanmaktadır. Bunun nedeni yükseltgenme basamaklarındaki maddenin yapısı, redoks mekanizması, elektronik ve iyonik iletme

mekanizması, doping iyonlarının, protonların ve solvatasyonun rolünün ne olduğu konusundaki soruların tam olarak anlaşılabilmesidir ve yorumlanabilmesidir.

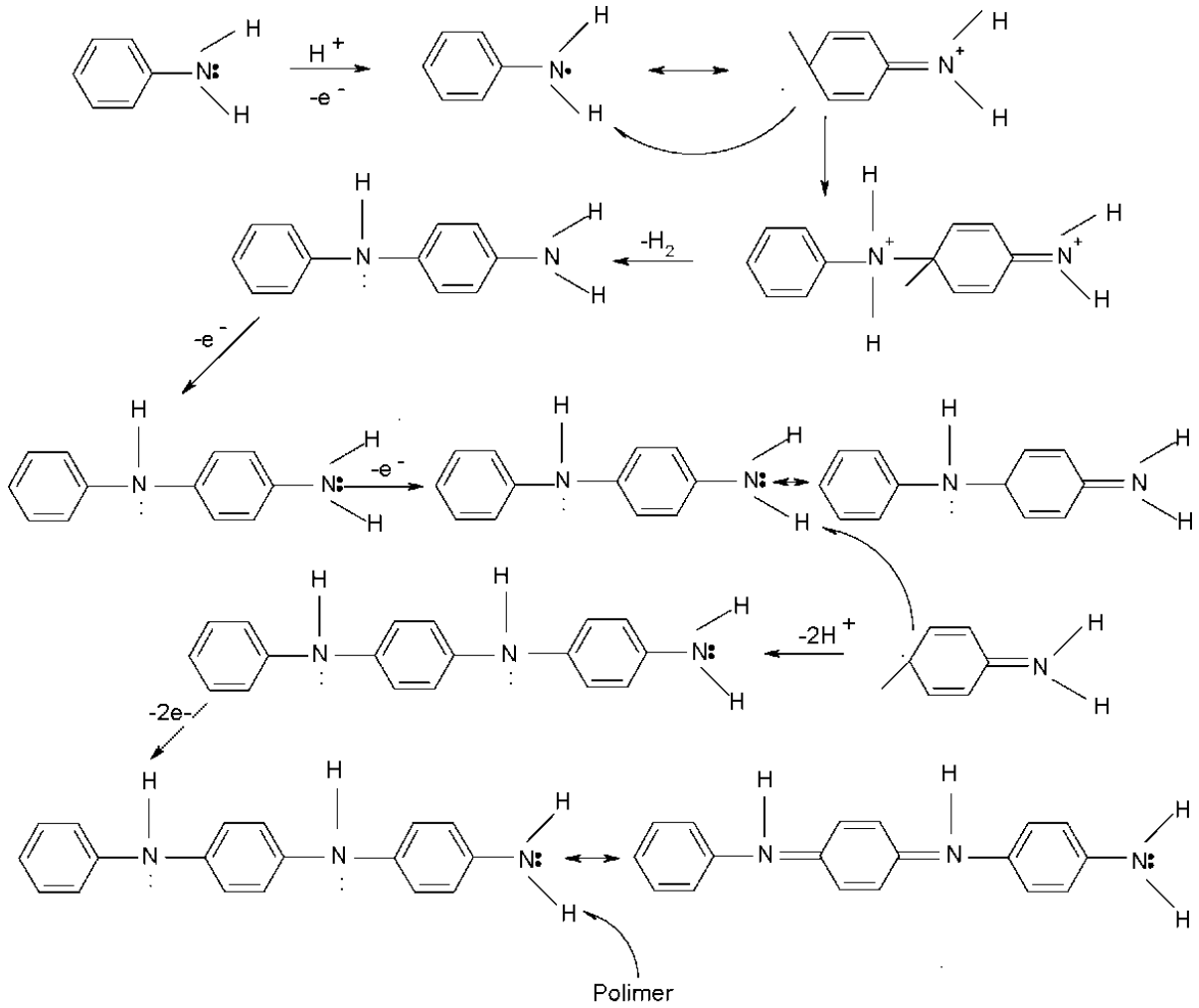
Anilin radikal kationunun oluşumu ve anilin radikal kationunun rezonans yapıları **Şekil 2.4**'de verilmiştir. Polianilin oluşum reaksiyonunda ilk basamak anilin moleküllerinin yükseltgenerek radikal kation oluşturulmasıdır (**Şekil 2.4**). Bu radikal kationun oluşması ortamın pH'ından bağımsız bir düzendedir (Genies ve ark. 1990). Polianilin sentezinde kullanılan birçok sentez yöntemi, değişik özellikte ve yapıda ürünler meydana getirmektedir. Polimerizasyon işleminde genellikle, monomerin radikal bir kationu, bir diğer radikal kationla iki proton ayrılması sonucu bir dimer oluşturmaktadır. Anilin'in yükseltgenmesi için gerekli olan gerilimde, ortamda bulunan dimer ya da oligomerler de yükseltgenir ve bunları anilin zinciri oluşturmak üzere daha sonra monomerin radikal kationuyla tepkimeye vermektedirler.



Şekil 2.4. Anilin kationunun oluşumu ve anilin radikal kationunun rezonans yapıları

Mohilner ve ark. (1962), asidik ortamda önerilen mekanizmanın, başlangıçtaki yük transfer adımı için kinetik parametrelerin ölçülmesine ve anot üzerinde oluşan çökeleğin kızılötesi çalışmalarındaki özelliklerin direkt olarak karşılaştırılmasına dayandığını açıklamışlardır. Elde ettikleri deneysel bulgulara göre, anilin elektrokimyasal yükseltgenmesinde p-aminodifenilaminin bir ara ürünü olarak oluşmasını önermişlerdir. Mohilner ve ark., p-aminodifenilaminin elektrokimyasal yükseltgenmesinin anilinden daha kolay olduğunu göstermişlerdir. Asetonitril-pridin gibi bazik bir ortamda anilin polimerleşme

mekanizması, daha önce asidik ortamda önerilen mekanizmaya oldukça benzemektedir. Genelde polianilin oluşumu için ve uzlaşmaya varılan mekanizma **Şekil 2.5'** de verilmektedir. Genies ve Tsitavis (1985) ve Syed ve Dinesan (1991)' in araştırmalarına göre Mohilner ve ark. (1962); Bretienbach ve Heckner (1971); Hand ve Nelson (1974), anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu için mekanizmalar önermişlerdir. Öneriler mekanizmalardaki önemli ve ortak, nokta, anilinin yükseltgenmesinin ilk adım olduğu, yani radikal kation oluşumudur. Bu radikal **Şekil 2.5'** de görüldüğü gibi üç farklı rezonans yapısı verir.



Şekil 2.5. İletken polianilinin elektrokimyasal oluşum mekanizması

2.5. Polianilin Sentezi

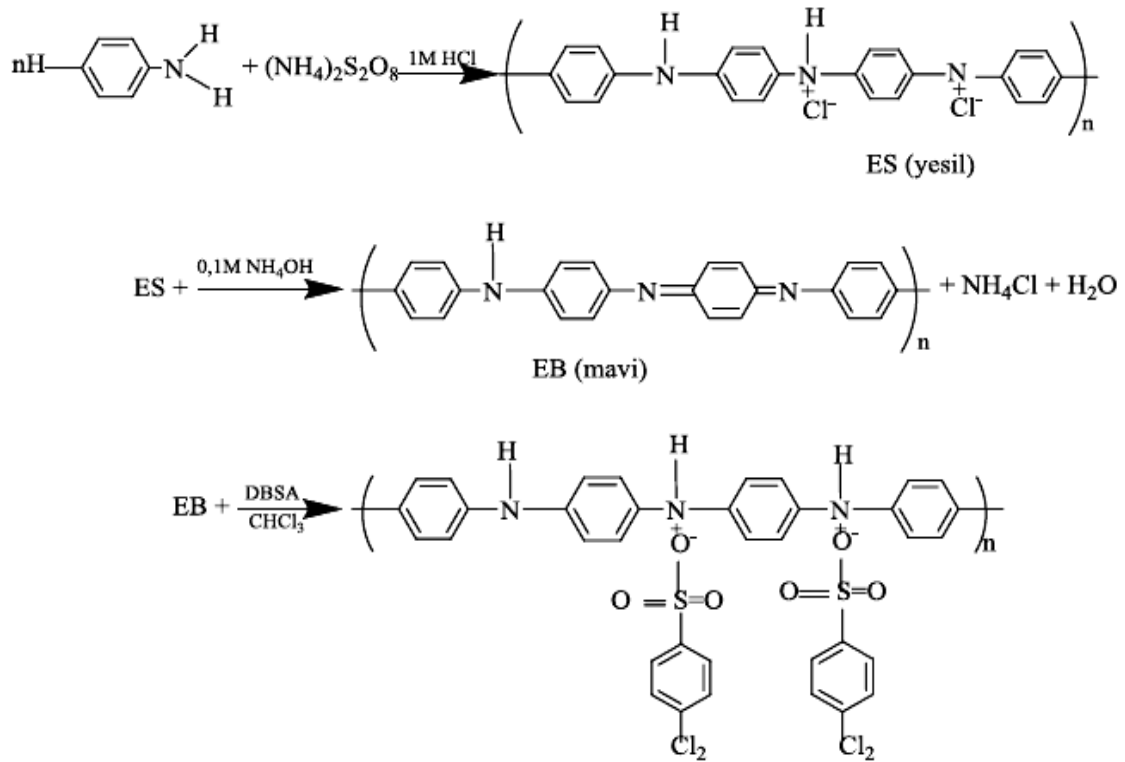
Polianilin iki temel yöntem ile sentezlenebilmektedir. Bunlar anilinin kimyasal yükseltgenler yardımıyla çözültide yükseltgenmesi ve elektrokimyasal olarak bir inert elektrot üzerinde yükseltgenerek sentezlenmesidir.

2.6. Polianilin'in Sentez Yöntemleri

Polianilin kimyasal olarak uygun bir yükseltgen kullanılarak direkt anilinin yükseltgenmesiyle veya anilinin değişik elektrot materyalleri üzerinde elektrokimyasal yükseltgenmesi ile sentezlenebilir.

2.6.1. Kimyasal Yöntem

Polianilin'in sentezi, amonyum persülfat gibi bir yükseltgen ile sulu asit (HCl, H₂SO₄, HNO₃, HClO₄) çözeltisinde anilinin yükseltgenmesi ile kimyasal olarak elde edilebilir. Elde edilen Polianilin'in yeşil renkli Emeraldin tuz formu (ES), 0.1M NH₄OH ortamında çözeltide mavi renkli Emeraldin baz (EB) formuna geçer (Erdem ve ark. 1996). Şekil 2.6'da görüldüğü gibi, baz formundaki Polianilin, dodesilbensensülfonik asit (DBSA) ortamında tekrar reaksiyonla tuz formuna dönüşür (Pekmez 1992).



Şekil 2.6. Anilinin kimyasal polimerleşme tepkimeleri

2.6.2. Elektrokimyasal Sentezi

Elektrokimyasal polimerizasyon (EKP) işleminde iki ilginç nokta mevcuttur. Bunlardan ilki; EKP tepkimeleri ile polimerleşmenin sonlanma ve başlama adımları iyi kontrol edilebilir.

İkincisi ise; EKP, teknolojik bir potansiyele sahiptir. Anilin'in EKP' unda genellikle kullanılan elektrokimyasal yöntemler:

- a) Sabit akım yöntemi
- b) Sabit gerilim yöntemi
- c) Gerilim taramalı devir oranlı veya daldırma yöntemleridir.

Sabit akım yönteminde monomer içeren bir elektrolit çözeltisine monte edilmiş daldırılmalı iki elektrot vardır. Bir platin yapraklı elektrot yüzeyinde bir polianilin filmi oluşabilmesi için yaklaşık 1 mA/cm^2 'lik bir akım yoğunluğunun geçmesi gerekir. Sabit potansiyel yöntemi ile anilinin polimerizasyonunda ise, elektroda çok az yapışan bir toz elde edilir (Diaz ve Logan 1980). Genies ve Tsitavis (1985) belirli potansiyel aralıklarında anilinin elektroyükseltgenmesi sonucu, elektroda sıkıca yapışan düz bir polimerik film elde ettiklerini açıklamışlardır. Bu ince film indirgen ve yükseltgen haller arasında iletkenliği sağlar. Bu yöntemle elektriksel iletkenliği olan ve elektrot üzerinden kolaylıkla sıyrılabilen daha kalın filmler elde edilebilir. Eğer bu film yükseltgenmiş haldeyse bunlar polianilin filmi gösterir ve yük dengesi, elektrolit çözeltisinden zıt yönlü anyonlar ile bu katyonların birleşmesi ile sağlanır. Söz konusu olan zıt yönlü anyonlar, F^- (Genies ve Tsitavis 1985), Cl^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} ve BF_4^- (Hyodo ve Macdiarmid 1985)' tir. Anilinin anodik yükseltgenmesi, genellikle inert bir elektrot üzerinde gerçekleşir. Anot olarak genellikle platin ya da iletken cam kullanılır. Bunun yanında, Te, Cu ve Au gibi çeşitli metaller de kullanılır. Grafit, camsı karbon elektrot, paslanmaz çelik ve n-tipi silikon kullanılmıştır (Noufi ve ark. 1985). Daha önce polianilinin Asetonitril gibi aprotik olan bir çözücünden çöktürülebileceği ve elektroaktif polianilin yalnız sulu asidik çözeltilerden elde edilebileceğine inanılmıştır. Genel olarak; polianilinin sentezinde elektrokimyasal yöntemlerin, kimyasal yöntemlere göre daha belirgin öne çıkan avantajları vardır. Bunlardan en önemlisi, elektrokimyasal yöntemin güvenilir olmasıdır. Yine sonuçlar stokiyometrik elektropolimerizasyon tepkimesi, elektroaktif özelliklere sahip ve iyi bir elektrot davranışı gösteren organik polimer filmlerinin hazırlanmasında genel bir yöntem olduğunu göstermiştir. Bu özelliği sadece polianilin sağlamaktadır (Özyılmaz ve ark. 2004).

2.7. Polianilin Türevleri

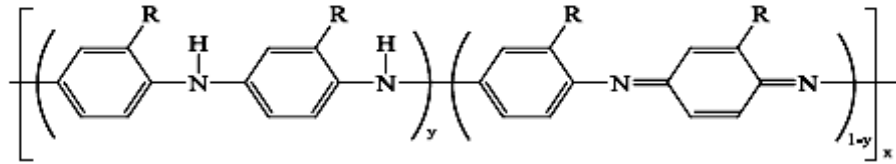
Polianilinler, *halka-yan gruplu* ve *N-yan gruplu* olmak üzere iki farklı türev oluştururlar. Polianilin iskeletinde, halkaya ya da N atomuna bir yan grubun (R-CH_3 , $-\text{OCH}_3$, $-\text{C}_2\text{H}_5$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$ ve $-\text{SCH}_3$ gibi elektron veren ya da $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COCH}_3$ ve $-\text{SO}_3\text{H}$ gibi

elektron alan gruplar) bağlanması, PANI'nin kimyasal ve fizikokimyasal özelliklerini değiştirir (Özdemir 1998).

2.7.1. Halka-Yan Gruplu Polianilinler

Halka-yan gruplu polianilinlerin genel formülünün Şekil 2.7'deki gibi olduğunu ve R-PANI'ların PANI ile aynı deneysel yöntemle kimyasal ya da elektrokimyasal olarak elde edilebildiğini belirtmişlerdir. Sentez sırasında PANI ve R-PANI'ların tuz yapıları kısmen elde edilebilir. Polimerin tuz yapısı istenirse uygun bir bazla (NH₃, NaOH gibi) muamele edilerek, baz yapısına dönüştürülebilir. Bir asitle yeniden protonlanabilir. Protonlanmış PANI'nın tuz yapısının yeşil; baz yapısının ise ışık geçirgenliğinden dolayı mavi renkli olduğu belirtilmiştir. R-PANI'ların renklerinin ise PANI'e benzediği ifade edilmiştir (Macdiarmid ve Epstein 1989).

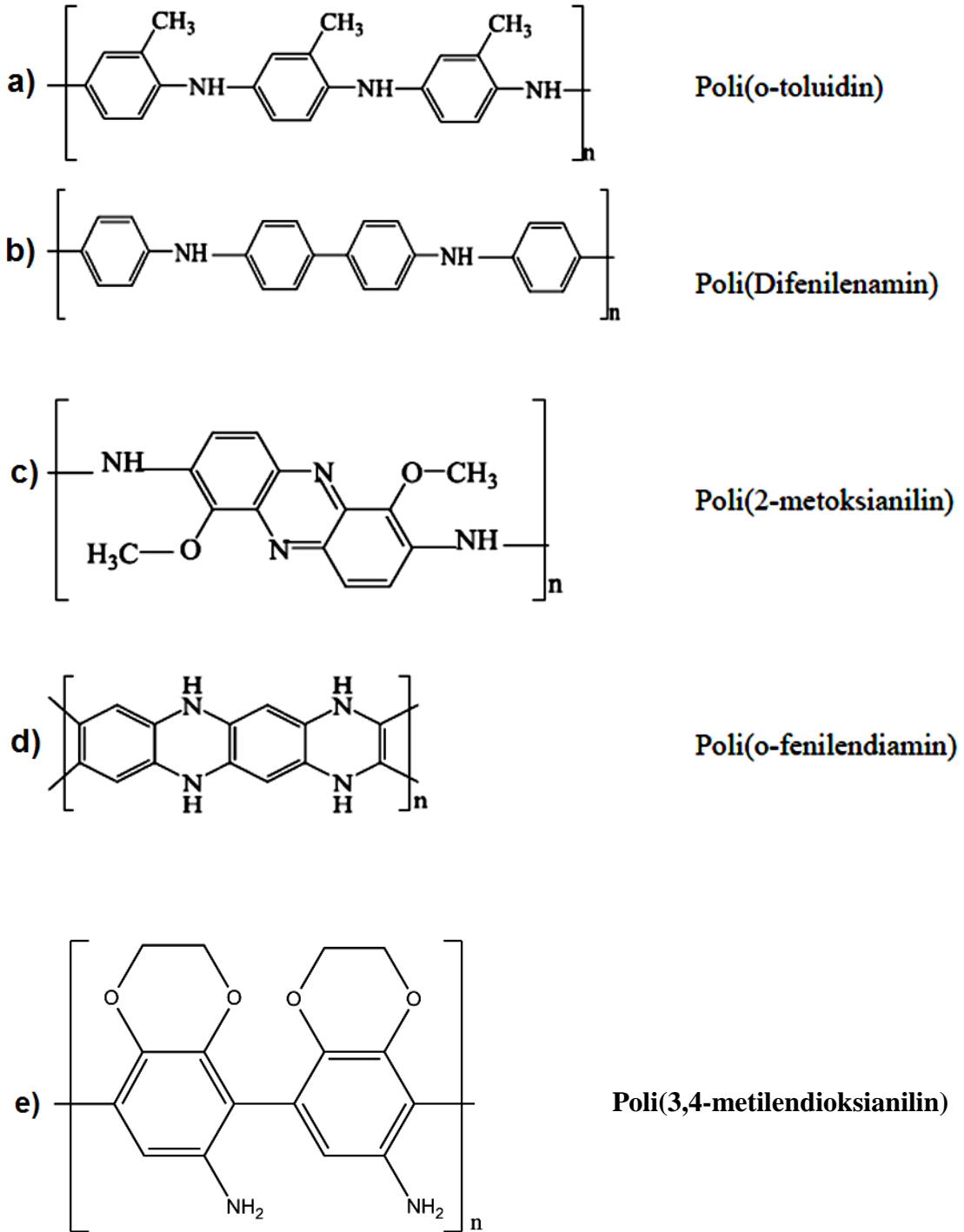
2.7.2. N-Yan Gruplu Polianilinler



Şekil 2.7. Halka yan gruplu polimerler

Polianilinler, Pi-konjuge içeren ve iletken olan diğer polimerlerden (polipirol gibi) farklıdır. Bunun nedeni polianilindeki ilgili N atom orbitallerinin iletim mekanizmasından direkt sorumlu olmasıdır; örneğin polipirolde iletkenlik, karbon ana zincirinin dışında gerçekleşmektedir. Polianilinlerde ise N üzerindeki hidrojen atomu kısmen ya da tamamen organik ya da anorganik gruplarla değiştirilebilir. Buna bağlı olarak polimerin kimyasal ve fiziksel özellikleri büyük oranda değişir. Genellikle, polianilin para konumundan, halojen yan gruplu polimerler ise orto ya da meta konumundan polimerleşmektedir (Snauwaert 1987).

PANI ve türevleri; kolay sentezlenebilir, kolay işlenebilir, ısıl kararlılığa ve geniş kullanım alanlarına sahip olması nedeniyle π -konjuge polimerlerin önemli bir bölümünü oluşturmaktadır. Polianilin ve türevleri; genel organik çözücülerde çözünmeyen, N-metil pirolidon (NMP) ve dimetilsülfoksit (DMSO) gibi özel çözücülerde çözünebilir yarı iletken polimerlerdir (Kar ve ark. 2009).



Şekil 2.8. Pani türevleri **a)** Poli(o-toluidin) **b)** Polidifenilenamin **c)** Poli(2-metoksianilin) **d)** Poli(o-fenilendiamin) **e)** Poli(3,4-metilendioksianilin)

2.8. Literatür Özetleri

Mohilner ve ark. (1962) yapmış oldukları çalışmada sulu sülfürik asit çözeltisinde anilinin Pt elektrot üzerinde anodik yükseltgenmesinin serbest radikal mekanizması ile ilerlediği ve oluşan

son ürünün oktammer emeraldin olduğu ileri sürülmüştür. Bu mekanizma başlangıçtaki yük transfer basamağının kinetik parametrelerinin ölçümüne dayanılarak teklif edilmiştir.

Diaz ve Logan (1980) yapmış oldukları çalışmada önceleri toz olarak tanımlanan polianilin sabit potansiyelde elektroda zayıf bir şekilde tutunduğunu gözlemlemişlerdir. Döngü sayısının artırılmasıyla anilin elektrokimyasal yükseltgenmesinin sonucu olarak elektrot yüzeyinde elektroaktif polianilin filmler elde etmişlerdir. Polianilin filmlerinin sulu ortamda çok kolay elektrokimyasal yükseltgenme reaksiyonları verdiklerini ve çevre koşullarına dayanıklı olduklarını belirtmişlerdir.

Watanabe ve ark. (1989) yapmış oldukları çalışmada asidik ortamda anilin elektrokimyasal yükseltgenmesini şu mekanizma ile açıklamışlardır. Asidik ortamda anilin amin yapısının diimin yapısına yükseltgendiği ve diimin yapısının yükseltgenmesiyle de azot üzerinde bir radikal katyon oluştuğunu belirtmişlerdir. Bu oligomer aminlerin radikal katyonlarının birleşmesi ile yükseltgenmiş yapı yani diimin yapısına sahip emeraldin yapısı elde edilmiştir.

Camalet ve ark. (2000) yapmış oldukları çalışmada nötr elektrolitler içinde anilin platin yüzeyinde polianilin film sentezlemişlerdir. Oluşan polianilin filmlerin özellikleri, asidik ortamda elde edilenlere benzerdir. Polianilin filmler siklik voltametri veya galvanostatik yöntemler kullanılarak oluşturulmuştur.

Zalewska ve ark. (2000) yapmış oldukları çalışmada polipirol (PPy) film asetonitril çözeltilerinden anodik polimerizasyon ile nikel elektrot üzerine sentezlenmiştir. XPS analizleri Ni^{+} nin polimer zincirine kimyasal olarak bağlandığını göstermiştir. EES yöntemi 10^5 - 10^{-2} Hz frekans aralığında metal/film/elektrolit sisteminde bu yeni malzemeyi karakterize etmek için çalışılmıştır. Dört veya üç ayrılabilir elementler içeren filmin AC cevabı film kalınlıklarına bağlıdır. Bu elementler nikel iyonlarının elektronik iletken polimerlerle birleşimine sebep olur; AC signalin orta frekanslarında ve elektrot potansiyelinde ölçülen direnç arasında liner bağımlılık film içinde nikel varlığının sebep olduğu görülmüştür.

Sazou ve ark. (2001) yapmış oldukları çalışmada birkaç halka yer değiştirmeli anilinlerin elektrokimyasal polarizasyonu pasifleştirilmiş demir yüzeyleri üzerinde incelenmiştir. İnce polimerik filmler siklik voltametri, potansiyostatik veya galvanostatik tekniklerle oksalik asit çözeltilerinden demir-disk elektrot üzerinde oluşturulmuştur. Polianilin elektro negatifliğini ve büyümesini iyi tanımlayan voltamogramlar her bir polimerik film döngüsünde gözlenmiştir. Sübstitüye polianilinlerin elektrokimyasal cevabı ve yüzey morfolojisi demir üzerinde sübstitüye edilmemiş polianilinde karşılaştırılarak karakterize edilmiştir. Yapışkan ve bağlı kararlı polimer filmler oluşturulmuştur. Bu polianilin filmler sülfürik asit içinde yüzeyi pasif hale getirilmesi, demirin korozyonuna karşı koruyucu özelliktedirler. Bu anti-korozif davranışı

non-substitüye polianilinden daha zayıf olmasına rağmen polianilin ile güçlü benzerlikler göstermiştir.

Araujo ve ark. (2001) yapmış oldukları çalışmada doplanmamış polianilin (PANI)'nın yumuşak çelik ve galvanize çelikler üzerinde antikorozyf özellikleri organik kaplamalar için kullanılan klasik bir yöntemle çalışılmıştır. Saf Polianilin ve PANI + epoksi üst kaplama elektrokimyasal empedans yöntemi ile toplam daldırma şartlarında izlenerek test edilmiştir. Substrat etkisi ve elektrolit bileşimine bakılmıştır. Sonuçlar Polianilin' in iyi benzer özellikleri göstermediği ve substrata yapışmasının oldukça zayıf olduğu gözlenmiştir. Epoksi üst kaplama ile çok kötü performans göstermiştir.

Rajendra ve ark. (2002) yapmış oldukları çalışmada Fe^{+2}/Fe^{+3} , hidrokinon/kinon ve ferrosiyanür/ferrisiyanür gibi pozitif potansiyellerde gerçekleşen redoks reaksiyonları nikel gibi platin olmayan bir metal yüzeyinde çalışılmadığından dolayı, polianilinin siklik voltametri ve amperometri teknikleri ile kaplanmış nikel yüzeyinde sentezlenmiştir. Polianilin kaplı nikel yüzeyinde meydana gelen Fe^{+2}/Fe^{+3} redoks reaksiyonunun pik akım yoğunluğu, derişim ve tarama hızının platin için elde edilenden daha büyük ve pik potansiyelinin Polianilin kaplı Ni elektrot için en küçük olduğu bulunmuştur. Ayrıca nikel yüzeyinde sentezlenmiş Polianilin film kalınlığının artması ile pik potansiyelinin arttığını gözlemlemişlerdir.

Kilmartin ve ark. (2002) yapmış oldukları çalışmada polianilin ve poli(o-metoksianilin) kaplamalar, 0.1 M monomer ve 0.5 M H_2SO_4 çözeltisinde siklik voltametri tekniği kullanarak 304 ve 316 serisi paslanmaz çelik elektrot yüzeyinde sentezlemişlerdir. Bu kaplamaların korozyon dayanımları ise HCl ve H_2SO_4 çözeltilerinde AC empedans tekniği kullanarak incelemişler ve her iki kaplamanın da polimer filmin kalınlıklarına bağlı olacak şekilde 3-4 güne kadar koruma sağlayabildiklerini bildirilmiştir.

Martyak ve ark. (2002) yapmış oldukları çalışmada çelik yüzeyinde anilinin polimerizasyonuna okzalik asitin etkilerini siklik voltametri tekniği ile incelemişlerdir. Kullanılan potansiyel tarama aralığında anilinin polimerizasyonundan daha önceki negatif potansiyellerde çelik yüzeyinin pasifleşmesi için $Fe^{+2}-Fe^{+3}$ okzalat tabakalarının oluşması gerektiğini belirtmişlerdir. Bu pasif tabakanın tarama hızına bağlı olduğunu ve bunun da sadece 25 mV/s tarama hızında gerçekleşeceğini belirlemişlerdir. Bu yüzden çelik yüzeyinin tamamen pasifleşmemesi durumunda polianilin kaplamanın iyi olmayacağını bulunmuştur.

Ding ve ark. (2002) yapmış oldukları çalışmada yumuşak çelik üzerine kaplanmış polianiline-thiokol rubber (PANI/TR) kompozit kaplamanın anti korozyf performansı yapay tuzlu ortamda ve HCl ortamında ilk olarak incelenmiştir. PANI/TR kompozit kaplamalar susuz çözeltide yumuşak çelik üzerine elektropolarimerizasyonla kaplanmıştır. PANI/TR kompozit

kaplamanın bileşenleri EDS, XPS ve SEM cihazları kullanarak karakterize edilmiştir. Çalışmalar sonucunda yüzey yapısının korozyonu önleme yönünde olduğunu göstermiştir. Potansiyodinamik polarizasyon ve EES sonuçları PANI/TR kompozit kaplamanın PANI kaplamadan daha iyi korozyon direnci sağladığı tespit edilmiştir.

Martyak ve ark. (2003) yapmış oldukları çalışmada anilin ve okzalik asit çözeltisinde alınan potansiyel tarama ölçümlerinden Polianilin film kaplanmadan önce elektrot yüzeyinin FeC_2O_4 tabakası şeklinde pasifleştiğini X-Ray fotoelektron spektroskopisi ile tespit etmişlerdir. Elektrot ANI ve okzalik asit çözeltisinde $0.0V$ ' tan $-0.50V$ 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 belirtmişlerdir. X-Ray fotoelektron spektroskopisi ölçümlerinden elektrot yüzeyindeki pasif tabakanın Fe^{+2} ve Fe^{+3} okzalit tabakalarının karışımından oluştuğu bulunmuştur.

Moraes ve ark. (2003) yapmış oldukları çalışmada anilin içeren fosfat tampon çözeltilerinden paslanmaz çelik üzerine elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Elektropolimerizasyon farklı pH değerleri $1,72-2$ aralığında fosfat tampon çözeltilerinden $50 mVs^{-1}$ de siklik voltametri ile incelenmiştir. En önemli avantaj polimer/elektrolit ara yüzeyinde pH'ın kontrolü fosfat tampon çözeltisi kullanarak çok homojen film büyümesi desteklenmesi sağlamıştır. Bu filmler kullanılarak kaplanmış paslanmaz çeliğin korozif davranışı % 3 NaCl çözeltilerinde korozif davranışı potansiyodinamik yöntemle incelenmiştir. Potansiyel daha büyük değerlere kaymıştır. Yaklaşık $0.170V$ civarında polianilin kaplamalar kaplanmamış yüzeyler ile karşılaştırıldığında paslanmaz ve yumuşak çelikler üzerinde polimer koruyucu tabakanın oluşumu için bir öneri, ara tabakada fosfat tabakanın oluşumu ile desteklenmiştir.

Kraljic ve ark. (2003) yapmış oldukları çalışmada polianilin kaplamalar yumuşak ve paslanmaz çelik yüzeylerine H_2SO_4 ve H_3PO_4 çözeltilerinde sentezlenmiş ve aynı çözeltileri korozyon çözeltisi gibi kullanarak polimer filmin korozyon dayanımını, zamana karşı açık devre potansiyeli ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi ile incelemişlerdir. H_3PO_4 çözeltisinde kaplanan elektrotun korozyon dayanımının sülfürik asit çözeltisinde kaplanan elektrota göre daha iyi olduğunu bulmuşlardır. H_3PO_4 ile kaplanan polimer filmin $0.1 M HCl$ çözeltisinde korozyon dayanım süresinin daha kısa olduğunu belirtmişlerdir.

Blackwood ve ark. (2003) yapmış oldukları çalışmada PANI üzerine PPy ve PPy üzerinde PANI sentezleyerek çeşitli kaplamalar hazırlamışlar ve bu kaplamaların yumuşak çeliğin korozyon üzerine etkilerini incelemişlerdir. Bu nedenle potansiyodinamik ölçümler ve AC empedans teknikleri kullanılmıştır. 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.

Kim ve ark. (2004) yapmış oldukları çalışmada iletken fiberler elde etmek için doplanmış PANI kullanılmıştır. Çalışmada amaç tekstil sanayinde ipliklerin iletken hale getirilerek tekstil sensörlerinde kullanılmasını sağlamaktadır.

İletken iplikler sentezleyip geliştirmek için iki yöntem geliştirilmiştir;

- Erime iplik bükme yöntemi
- Kaplama yöntemi

ilk proses homojen yapı problemleri ve iletken maddelerin yapılması nedeniyle güvenli olmamıştır. Polianilin kaplı ipliklerin elektriksel direnci PANI çözeltisinin artmasıyla azalmıştır.

Joseph ve ark. (2005) yapmış oldukları çalışmada proton değişim zarlı yakıt plakalarının hücre yakıtı işlemi gören ünitesinde korozyon sorun olmaktadır. İşlem ünitesinde oluşan metal oksit elektrik bağlantısında dirence neden olur ve metalin çözünmesi elektrot demeti zararının kirliliğine sebep olabilir. Bu problemler korozyona dirençli paslanmaz çelik kaplı plakalar ve iletken katmanlarla çözülebilir. Bu çalışmada 304 paslanmaz çelik, polianilin ve polipirol ile elektrokimyasal bir şekilde kaplanmıştır. Devirli voltametri yöntemi polimerizasyon reaksiyonları ve bu polimerlerin sentezlenmesi için kullanılmıştır. Bu polimerlerle kaplı paslanmaz çelik plakalar korozyon ve PEM yakıt hücre şartları altındaki kontakt direnç için test edilmiştir. Polimer kaplı çelikler gelişmiş korozyon direncini göstermiştir.

Özyılmaz ve ark. (2005) bu çalışmada 1 mm nikel kaplı bakır üzerine polianilin'in elektrokimyasal sentezi yapılmıştır. Polianilin nötral ortam şartlarında siklik voltametri yöntemiyle sentezlenmiştir. (0.15 M anilin içeren sodyum oksalat çözeltisinde sentezlenmiştir). Polianilin kaplı ve kaplı olmayan elektrotların korozyon performansları % 3,5 NaCl çözeltilerinde EES yöntemiyle incelenmiştir. Nikel kaplama bakırın korozyon direncini arttırmıştır. Nikel kaplamanın kararlı oksit tabakaları bakır için etkin fiziksel koruma sağlamıştır. Polianilin üst kaplama uzun süreli periyotlar için bakır üzerine nikel kaplama da özellikle saldırgan Cl⁻ iyonlarının bulunduğu ortamda önemli bariyer özelliği sağlamaktadır.

İgnacio ve ark. (2005) bu çalışmada üç farklı termoplastik sistem (vinilkopolimer, iki akrilik polimerin bir karışımı ve phenoxy reçine) karbon çeliğinin korozyon direncini geliştirmek için seçilmiştir. Elde edilen sonuçlar iletken bir polimer olan polianilinle modifiye edilmiş alkil reçinesi ile karşılaştırılmıştır. Korozyon çalışmaları deniz ve kentsel ortam olmak üzere iki farklı alanda yapılmıştır. Termoplastik kaplamaların korozyon direnci iletken polimer ile

modifiye edilmiş kaplamadan düşük bulunmuştur. İletken polimer kaplamanın bozulmasını azaltma yönünde etkilemektedir.

Maranhao ve ark. (2006) nikel tetraaminoftalosiyeninler (TAPcNi) karbon çelik üzerine çözeltisinden elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Bu alt tabaka çoklu TAPcNi'nin ince yapışık filmlerini sağlar. Bu tür polimer değişikliği yapan elektrotların incelenmesi devirli voltametri, UV-vis spektroskopisi, FTIR spektroskopisi ve spektro elektrokimya yöntemleriyle yapılır. Modifiye edilmiş elektrot TAPcNi'nin hazırlanması ayrıca; karbon çeliğin üzerine bir damla TAPcNi dimetilsülfoksit solüsyon damlatıp kurumaya bırakılmasının ardından önceden şekillendirilmiş TAPcNi'nin moleküler filminin elektropolimerize edilmesi yoluyla da yapılmıştır. Polimer kaplı elektrotların iki türünün korozyona olan tepkilerinin karşılaştırılması asit ortamında elektrokimyasal özdirenç spektroskopisi (EES) ile uygulanmıştır. Her polimerin yapısı ve şeklinin büyük ölçüde hidroklorik asitteki redoks tepkimesini ve çelik için korozyonu önleme performansını etkilediği gözlenmiştir. Damlatıp kurutma metodu ile hazırlanan film daha iletken tepki veren elektropolimerize edilmiş filme göre korozyona karşı daha koruyucu bir etki göstermiştir.

Azim ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada polianilin-amino trimetilen fosfonik asit (PANI-ATM) amonyum persülfat kullanarak hazırlanmıştır. Polimer FTIR, UV, XRF, XRD ile karakterize edilmiştir. Polimerin iletkenliği dört uçlu direnç metre ile ölçülmüştür. Polimer epoksi reçine içine daldırılmış ve çelik için kaplamanın korozyon koruma özelliği tuz sprej deneyi ile incelenmiştir. Açık devre potansiyel değerleri kaplı çeliklerde daha soy potansiyellere kaymıştır. % 3 NaCl içinde yük transfer dirençlerinin, PANI-ATM pigmentinin çeliğin pasifliğini sağlaması nedeniyle zaman ile arttığı bulunmuştur.

Fratari ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada Ni-Nb kompozit kaplamalar karbon çeliği üzerine süspanse Nb tozları içeren galvanostatik elektroliz Watt nikel banyosu kullanılarak elde edilmiştir. Katodik akım yoğunluğu, elektrolitin karıştırma hızı ve Nb parçacıklarının ölçüsü ve kaplanma morfolojisi incelenmiştir. Kompozitlerin mikrosertlik ve elektrokimyasal davranışı saf nikel kaplamalar ile karşılaştırılmış ve değerlendirilmiştir. En büyük Nb tozları (50 nm ölçüsünde) düşük Nb içeren kaplamalar ve homojen olmayan tanecik dağılımına sebep olmuştur. Aksine ortalama 20 nm kullanılan tanecikler % 8.5- 19 Nb içeren kaplamalar ve iyi parçacık dağılımı elde edilmiştir.

Plesu ve ark. (2006) yaptıkları çalışmada fosfor içeren anyonlarla katkılanmış/kaplanmış polianilin hazırlanması ve karakterize edilmesi birçok tekniğin yardımı ile incelenmiştir. Anilin kimyasal polimerizasyonu amonyum peroksisülfatın oksidan olarak kullanılmasıyla

organik fosfor asitin çeşitli anyonları içerdiği asit ortamında uygulanmıştır. Styrylphosphonic asit durumunda en yüksek verim gözlenmiştir.

Fosfor içeren anyonlarla katkılı Polianilin'e bağlı akrilik dağılımı karbon çeliğini korozyondan korumuştur.

Liu ve Gao (2006) yeni bir nikel kaplamadan önce ön işlemlerle plazma elektrolitik oksidasyon (PEO) AZ91 magnezyum alaşımı üzerine gözenekli nikel kaplamalar üretmek için geliştirilmiştir. Nikel kaplama ve substrat arasında PEO film uygulaması takip eden nikel kaplama için etkin bariyer ve katalitik tabaka rolü oynamaktadır. Potansiyodinamik testler PEO+EN kaplamanın korozyon akım yoğunluklarının geleneksel EN kaplamalarla karşılaştırıldığında büyüklük olarak iki kat daha azalmıştır. Tuzlu sprej testi bu gelişmeyi desteklemiştir. Daha önemlisi yeni teknik ön yüzey işleminde Cr^{+6} ve HF kullanılmamaktadır. Bu nedenle çevreyle daha dost bir prosedir.

Yano ve ark. (2007) ilk olarak, 2N pheyamino-4,6 dimercapto ve S triazinden oluşan çoklu katman (PPDT) bir demir yüzey üzerinde elektrokimyasal olarak hazırlanmıştır. Bu PPDT' den oluşan katman PPDT moleküllerinin kutupsal triazin halkaları sebebiyle yüzeyde güçlü bir şekilde emilmiştir. $Fe(CN)_6^{-3}$ 'ye çözülmüş elektrodu kaplayan PPDT katmanının hiçbir elektrokimyasal tepkisi gözlemlenememiştir. Bunun sebebi; PPDT katmanı çözülmüş türlere düşük geçirgenlikli yalıtkan bir katman ve H_2O ve O_2 gibi korozyonlara sebep olan etmenlere karşı yayılma bariyeri olarak görev yapar. Polimer polianilin (PANI) katmanı, PPDT katmanında elektrokimyasal olarak sentezlenmiştir. Bu sistem iletkenidir. Çünkü PPDT katmanı boyunca elektron transferi vardır. Bu elde edilen PANI/PPDT çift katmanı anodik akımın en yoğun olduğu demirin yükseltgenmesi ve korozyon akımıyla yükünü büyük ölçüde indirgenmiştir. Bu yüksek anti-korozyon gücünün sebebi in-situ oksidan olarak PANI'nin hibrit etkisi ve yayılma engeli olarak PPDT katmanıdır.

Rodriguez (2007) 304 paslanmaz çelik üzerine yapışkan olarak polivinil alkol (PVA) kullanmadan elektrokimyasal olarak PANI ve polipirol (PPy) kaplamaların korozyon direnci elektrokimyasal teknikle incelenmiştir. Sonuçlar substratın serbest korozyon potansiyelinin polimerik kaplamalar ile 500 mV daha soy değerlerde olduğunu göstermiştir. Polimerler kullanıldığında korozyon hızı düşmüştür ama PVA eklendiğinde daha da azalmıştır. PPy'nin korozyonu önlemesi PANI'nin üç kat büyüklüğünde olduğu tespit edilmiştir. Empedans spektroskopisi korozyon mekanizmasının kaplamadan geçen elektrolitin Warburg tip difüzyon prosesi altında olduğunu göstermiştir.

Brodinova (2007) bu çalışma kaplamalar için korozyon inhibisyonu olarak polianilin kaplamalarla modifiye edilmiş yüzeyin morfolojik parçalarını ve çeşitli kimyasal bileşimlerinin

pigmentlerini belirlemek için yapılmıştır. Bu pigmentler temel parçacıkların izometrik ve non izometrik formları ile Zn, Mg ve Ca kationları ile dolgun ferritler, spinel temel üzerinde pigmentler sentezlenmiştir. Bu pigmentler anilin oksidatif polimerizasyonu kullanarak elektiriksel iletken polimer ile yüzeyleri modifiye edilmiştir. Mevcut araştırma seçilen alkid reçine içinde tek başıda bulunan spinel tip pigmentlerden korozyona karşı korumada polianilin varlığında daha etkili olduğunu göstermiştir.

Hasanov ve Bilgic (2008) bu çalışmada 0.3 M okzalik + 0.1 M anilin çözeltilerinde tek tabaka PPy, PANI ve ikili tabaka PPy/PANI, PANI/PPy kaplamalar elektropolarimerizasyon yöntemiyle çelik üzerinde oluşturulmuştur. Korozyon karakteristikleri 1M H₂SO₄ çözeltilisinde incelenmiştir. İkili katmanlar tekli katmanlara göre daha iyi korozyon direnci göstermiştir. PPy/PANI kaplamalar PANI/PPy kaplamalardan daha iyi korozyon direnci göstermişlerdir.

Hermas (2008) bu çalışmada poli(o-fenilendiamin) (PoPD), o-fenilendiamin monomeri içeren sülfürik asit çözeltilisinden 430 çeliği üzerine siklik voltametri yöntemiyle kaplanmıştır. Polimer filminin oluşumu polianilin filminden daha yavaştır. Her iki polimer sülfürik asit içinde pasif halde çelik süstratı tutmuşlardır. Oksitler altında asit çözeltisi ile yaşlandırıldıktan sonra polimer katmanlar yüzeyden soyulup incelenmiştir. Bu PoPD altında mükemmel pasif bir film oluştuğunu göstermiştir. Pasif çelik bir hafta klorür çözeltilisine daldırıldıktan sonra yüzeyinde pitting oluşmadığı gözlenmiştir.

Hermos (2008) bu çalışmada 304-tip ostenitik paslanmaz çeliğin (SS) pasivasyon davranışının gelişimi onu polianilin ve poli o-fenilendiamin (PoPD) iletken polimerle (İP) kaplayarak devamında asit çözeltilerine maruz bırakılarak incelenmiştir. SS üzerinde oluşan pasif filmler (yüzeyde oluşan polimer tabaka soyulduktan sonra) aynı ortam şartlarında anodik polarizasyon esnasında oluşturulan pasif filme karşılaştırılmıştır. İP altında pasif filmler daha kalın ve daha az hidrate olmuştur. Kaplamasız göre pasif film içinde elementel dağılım pasivasyonun iki biçiminde de farklıdır. Polimerin tipi pasif film üzerindeki bileşimi etkiler. En iyi pasiflik PoPD ile elde edilmiştir. % 3 NaCl SS' nin çukur korozyonuna direnci önemli ölçüde artmıştır. Bu çelik üzerinde oluşan oksit film Cr(OH)₃/Cr₂O₂' dir.

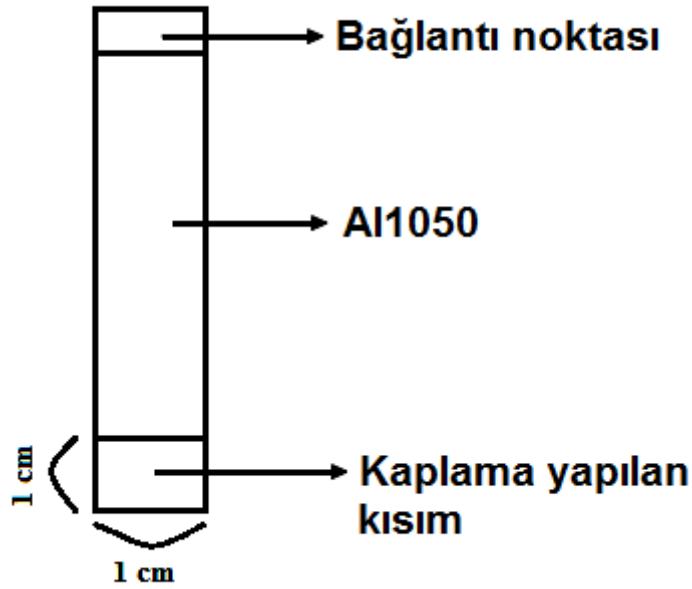
Alam ve ark. (2009) bu çalışmada büyüyen çevresel sorunlar doğasında iletken polimerleride kullanan yeni kaplama formüllerinin araştırmasına neden olmaktadır. Bu çalışmada; yumuşak çeliğe karşı nanopolianilin içeren soya yağı alkidin korozyon direnci performansı incelemiştir. Sonuçlar PANI/alkid kaplamanın asitli, bazlı ve tuzlu çözeltilerde üst bariyer katmanın yokluğunda bile tamamen etkili olduğunu göstermiştir. PANI/alkid kaplamalar anodik reaksiyonu önleyen elektronik bariyer olarak davrandığı ve koroziyon iyonlara karşı yüksek direnç gösterdiği bulunmuştur.

3.MATERYAL VE METOD

3.1.Kullanılan Malzemeler

3.1.1.Alüminyum çalışma elektrodu

Kaplama ve korozyon testlerinde çalışma elektrodu olarak 2.0 cm^2 yüzey alanına sahip, 1050 serisi, alüminyum elektrot kullanılmıştır. Çalışma elektrodunun kaplama yapılacak yüzeyi açık kalacak şekilde diğer yüzeyler Şekil 3.1’de görülmektedir.



Şekil 3.1. Alüminyum çubuk çalışma elektrotunun şekli

3.1.2.Karşı elektrot

Karşı elektrot olarak platin tel kullanılmıştır. Platin tele bağlı iletken tel ise çözeltinin temas etmeyeceği şekilde cam boru içinden geçmektedir.

3.1.3.Referans elektrot

Deneysel çalışmalarda referans elektrot olarak gümüş (Ag) tel kullanılmıştır.

3.1.4.Kaplama ve korozyon hücresi

İletken polimer kaplama çalışmalarında ve korozyon testlerinde 45cc’lik, pyrex camdan yapılmış hücre kullanılmıştır. Hücrenin üst kısmından alüminyum çalışma elektrotu, yan boyunlardan ise platin karşı elektrot ve referans elektrot daldırılmıştır.

3.1.5.Kullanılan Kimyasal maddeler

Anilin (ANI), (Sigma-Aldrich), 3,4-Metilendioksi anilin (Sigma-Aldrich), okzalik asit (Sigma-Aldrich), Titanyum (IV) oksit (TiO₂) (Sigma-Aldrich), Nitrik asit (HNO₃), (Sigma-Aldrich), Sodyum hidroksit (NaOH), (Sigma-Aldrich), Etanol (Merck), Asetonitril (Merck) firmalarından temin edilmiştir.

3.2.Kullanılan Cihazlar

3.2.1.Potansiyostat

Kaplama ve korozyon test çalışmalarında ivium vertex marka cihaz kullanılmıştır. Bu cihaz Şekil 3.2’de görülmektedir. Bu cihaz iviumstat programı ile donanımlı olan bir bilgisayara bağlı olup, deneysel çalışmaların kontrolü bu bilgisayardan yapılmaktadır.



Şekil 3.2. İvium vertex potansiyostat cihazının fotoğrafı

3.2.2.Taramalı Elektron Mikroskobu

Numunelerin yüzey incelemelerinde ve ara yüzey incelemelerinde, EDX Sistemi ile birlikte (Model Leo 1430 VP Make Carl Zeiss), marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

3.2.3.FTIR Spektroskopisi

Perkin Elmer Spectrum One B marka Infrared (FTIR & ATR) Spektroskopisi kullanılmıştır.

3.2.4.UV-visible Spektroskopisi

T80+ UV/VIS Spektrometre (PG Instruments Ltd) marka spektroskopi cihazı kullanılmıştır.

3.2.5.Optik Mikroskop

Numunelerin yüzey incelemelerinde ve yüzey mikro fotoğraflarının çekilmesinde bestscope marka kameralı optik mikroskop kullanılmıştır.

3.2.6.Diğer Cihazlar

- Ultrasonik Banyo (Elma, E3OH, Elmasonic),

- Deiyonize su ekipmanı (Purelab Option-Q, ELGA, DV25),
- Hassas Terazı (OHAUS Pioneer),

3.3. Korozyon Hızı Belirleme Yöntemleri

Metal ve alaşımların korozyona karşı dirençlerini birbirleriyle karşılaştırabilmek için her birinin korozyon hızı nicel olarak verilebilmelidir. Korozyon hızı bir metalin birim zamandaki çözünme miktarıdır. Bölgesel korozyonun söz konusu olduğu sistemlerde korozyon hızı, korozyonun derinlemesine ilerleme biçiminde verilebilir. Korozyon hızının en kısa sürede ölçülmesi elektrokimyasal yöntemlerle mümkün olmakta olup bu yöntemlerde hız, akım yoğunluğu olarak verilmektedir (Erbil 1984). Korozyon hızını belirleme yöntemleri Kronoamperometri (CA) Tekniğı, Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Tekniğı, Lineer polarizasyon yöntemi, Galvanik Eşleşme, Dönüşümlü Polarizasyon, Potansiyodinamik Metodu, Tafel ekstrapolasyonu yöntemi, Kütle kaybı yöntemi ve v.s. şeklinde sıralanabilir (Erbil 1984, Aksüt 1989, Üneri 1998).

3.3.1. Kütle Kaybı Yöntemi

Kütle kaybından korozyon hızı belirlenirken çözünmenin homojen olması ve korozyon ürünlerinin ya tamamen çözünür veya uygun bir çözeltide çözünerek metal yüzeyinden uzaklaştırılması gerekmektedir. Bu yöntemde korozyon akımı Faraday yasası ile aşağıdaki gibi bulunabilir:

$$i_{kor} = \frac{\Delta m \cdot F \cdot n}{\Delta t \cdot M} \quad (3.1)$$

Burada Δm : kütle kaybı, F : Faraday sabiti, n : söz konusu metalin çözeltiye geçme değeri, M : metalin mol kütlesi, Δt ise zaman aralığını gösterir. Kütle kaybı yöntemiyle korozyon hızının bulunması elektrokimyasal yöntemlere göre daha uzun zaman gerektirir (Büyükşaiş 2003).

3.3.2. Tafel Ekstrapolasyonu Yöntemi

Korozyon, metal ile çözelti arasında karşılıklı iki elektrokimyasal reaksiyonun dengeye gelmesi sonucu oluşur. Reaksiyonlardan biri metalin çözünmesiyle oluşan anodik reaksiyon, diğeri ise çözelti ortamında bulunan O_2 veya H^+ 'nin indirgenmesi ile oluşan katodik reaksiyondur. Anodik reaksiyon sonucu açığa çıkan elektronlar katodik reaksiyonda indirgenmede kullanılır. Korozyonun anodik ve katodik Tafel eşitlikleri yardımıyla "Eş. 3.2" elde edilir (Asan 2002).

$$i = i_{kor} \{ \exp[2.303(E - E_{kor}) / \beta_a] - \exp[2.303(E - E_{kor}) / \beta_c] \} \quad (3.2)$$

Burada:

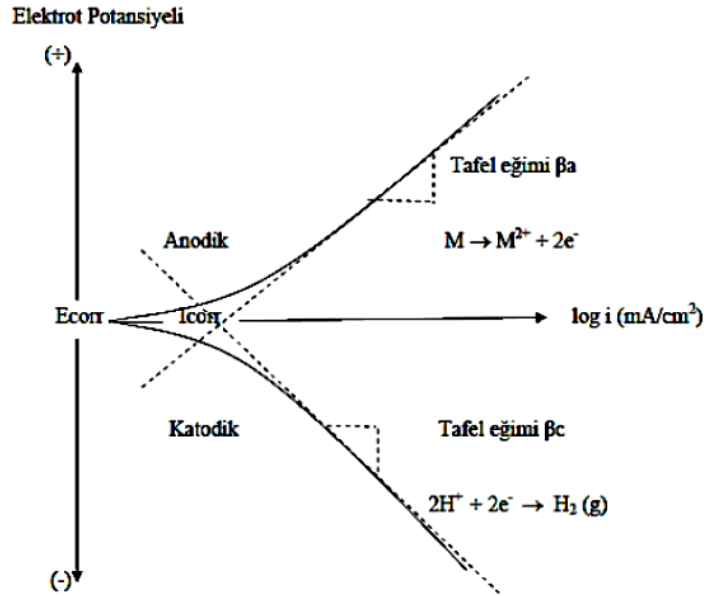
i : Ölçülen hücre akımı (amper)

i_{kor} : Korozyon akımı (amper)

E_{kor} : Korozyon potansiyeli (volt)

E : Elektroda uygulanan gerilim (volt)

β_a, β_c : Anodik ve katodik Tafel eğimleridir.



Şekil 3.3. Anodik ve katodik polarizasyon eğrilerini gösteren Tafel ekstrapolasyon grafiği.

Şekil 3.3’de elektrokimyasal olarak elde edilen bir Tafel polarizasyon diyagramı gösterilmektedir. Şekilde görüldüğü gibi E (potansiyel)- $\log I$ (akım yoğunluğu) polarizasyon eğrilerinde, uygulanan dış akım belirli bir değere eriştikten sonra polarizasyon eğrileri lineer hale gelmektedir. Aşırı gerilim ile uygulanan dış akımın logaritmasının lineer olarak değiştiği bu bölgelere Tafel bölgesi denir. Bu bölgede Tafel doğrusunun eğimi deneysel olarak elde edilerek korozyon hızının belirlenmesinde kullanılır. Korozyona uğrayan bir elektrotta anodik ve katodik reaksiyonlar elektrot yüzeyinde aynı anda yürürler. Bu durumda elektrot potansiyeli bir karma potansiyel değerine (E_{kor} , korozyon potansiyeli) erişir. Bu potansiyele karşı gelen akıma da korozyon akımı (i_{kor}) denir (Asan 2002).

Tafel ekstrapolasyonu yönteminde korozyona uğrayan metal için anodik ve katodik Tafel eğrileri elde edilir ve bunların çizgisel olan kısımları uzatılarak kesim noktalarından o sistem için korozyon hızı i_{kor} ve korozyon potansiyeli E_{kor} bulunur (Asan 2002).

3.3.3. Potansiyodinamik Metodu

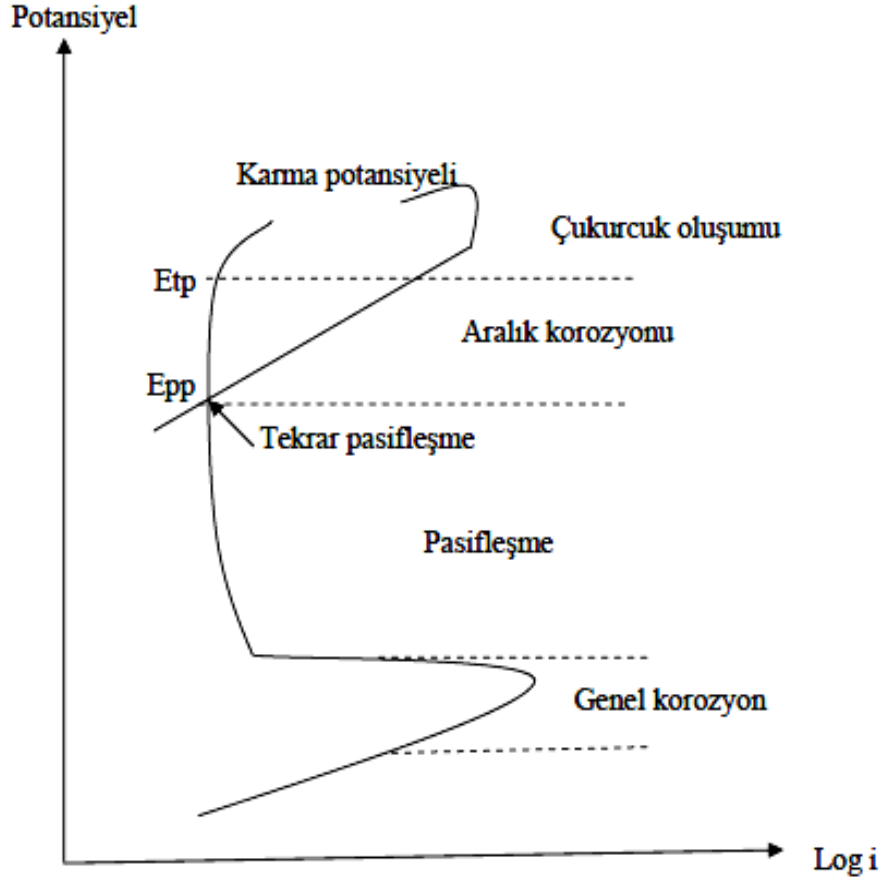
Potansiyodinamik metot, elektrokimyasal bir sistemde metal ve alaşımların pasiflik davranışlarını incelemeye kullanılır. Potansiyodinamik tarama süresince metal yüzeyinde farklı birkaç kimyasal reaksiyon meydana gelebilir. Genelde anodik polarizasyonda; aktif, pasif, transpasif ve yeniden pasifleşme bölgeleri oluşur. Buradan metal veya alaşımlar için korozyon akımı, korozyon potansiyeli, pasifleşme kararlılığı hakkında genel anlamda fikir sahibi olunabilmektedir. Metalin pasif durumda veya polarize ederek pasifleştirilebileceği konusunda da fikir sahibi olunabilir.

Pasif bölge akımı ve transpasif bölge potansiyeli belirlenerek pasifleşme ölçüsü ve pasif filmin kararlılığı hakkında bir kaniya varılabilmektedir. Kararlı hal için potansiyodinamik tarama hızı yeterince düşük olmalıdır (Asan 2002).

3.3.4. Dönüşümlü Polarizasyon

Dönüşümlü polarizasyonun çalışma prensibi dönüşümlü voltametri ile aynıdır. Dönüşümlü polarizasyon tekniği, korozif çözelti ortamında metal örneğinin çukurcuk korozyonu eğiliminin ölçüsünü nitel olarak belirlemek amacıyla kullanılır. Potansiyel taraması korozyon potansiyelinden başlayarak anodik yönde yapılır. Ölçülen akımın ani artış gösterdiği veya belirli potansiyele ulaştığı potansiyelden katodik yönde geri tarama yapılır. İleri yöndeki taramada metal pasif durumda iken akımın ani artış gösterdiği potansiyele pasiflik bozulma (transpasivasyon) potansiyeli (E_{tp}) denir. Bu potansiyelde genellikle çukurcuklar şeklinde çözünmeler olur. Geri yöndeki tarama ile ileri yöndeki taramanın kesiştiği potansiyele koruma potansiyeli denir.

Metal yüzeyinde çukurcuk oluşumu çukurlaşma potansiyelinin üzerinde başlar. Çukurcuk potansiyeli (E_{çp}) ile koruma potansiyeli arasındaki potansiyellerde yeni çukurcuklar oluşmaz ancak, daha önce oluşan çukurcuklar büyür. İleri yöndeki tarama eğrisi ile geri yöndeki eğri arasındaki farkın büyüklüğü çukurcuk oluşumunun eğilimini belirler. Fark ne kadar büyükse çukurcuk oluşum eğilimi o kadar büyüktür. Aradaki fark ne kadar küçükse oluşum eğilimi o kadar küçüktür (**Şekil 3.4**). Koruma potansiyelinin çukurcuk oluşum potansiyelinden büyük olması durumunda çukurcuk eğilimi olmaz (Asan 2002).



Şekil 3.4. Geri dönüşümlü polarizasyon eğrisi

Metalin pasifleşme potansiyeli olan E_{pp} değerine erişildiğinde, pasifleşme başlar ve bu noktadan sonra potansiyelin hafif bir artışı ile korozyon hızında ani bir düşme gözlenir. Korozyon hızı bir anda binde bire, veya daha fazla düşer. Pasif hale erişildikten sonra, potansiyel anodik yönde artırılmaya devam edilirse, korozyon hızının artık değişmediği görülür. Korozyon akımının çok küçük bir değerinde sabit kaldığı bu bölgeye “pasif bölge” denir. Anodik koruma metal bu bölgede tutularak gerçekleştirilir.

3.3.5. Galvanik Eşleşme

Galvanik korozyon tekniği bir metalin korozyona uğrayıp uğramayacağını kalitatif olarak anlamak için kullanılır. Korozif ya da iletken bir ortama birbirine benzemeyen iki metal daldırıldığı takdirde aralarında genellikle bir potansiyel fark oluşur. Böyle iki metal birbirine bir iletkenle bağlandığında bu potansiyel farkından dolayı elektronlar birinden diğerine akar. Korozyona dayancı az olan metal anot, diğeri ise katot olur ve galvanik korozyon oluşur. Galvanik korozyonun ölçümünde kullanılan cihaz sıfır dirençli ampermetredir. Cihaz aynı anda iki elektrot arasında geçen akımı ve elektrot potansiyelini ölçer. Çalışma elektrotu ile karşı

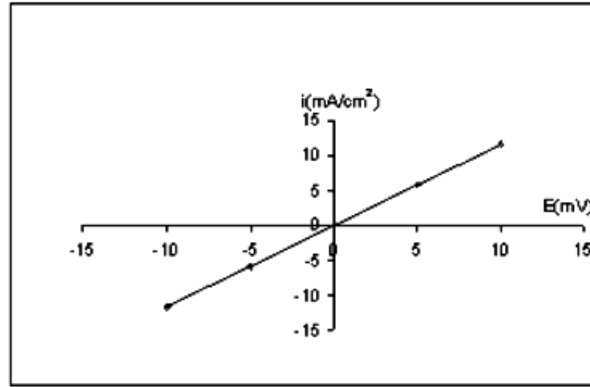
elektrot arasındaki akım veya akım yoğunluğunun ölçüsü galvanik korozyonun derecesini verir ve bu zamana karşı kaydedilir. Hem anot hem de katodun polarizasyon davranışından dolayı zamanla iki metal arasında farklı akımlar kaydedilecektir. Zamana karşı elde edilen akım grafiklerin yorumlanmasıyla galvanik korozyonun olup olmadığı hakkında bilgi edinilebilir (Bocris ve Khan 2005).

3.3.6. Lineer polarizasyon yöntemi

Korozyon potansiyeli dolayındaki doğrusal akım-potansiyel eğrisinin eğiminden polarizasyon direnci bulunup, Stern- Geary eşitliğinde yerine konarak korozyon hızı belirlenebilir.

$$i_{kor} = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{\Delta I}{\Delta E} \right) = \frac{\beta_a \cdot \beta_c}{2,303(\beta_a + \beta_c)} \left(\frac{1}{R_p} \right) = \frac{B}{R_p} \quad (3.3)$$

Burada i_{kor} korozyon akımı, β_a ve β_c ise anodik ve katodik Tafel doğrularının eğimleridir. Korozyon potansiyeli dolayındaki akım-potansiyel eğrisinin eğiminin $(\Delta I/\Delta E)$ tersi ise R_p polarizasyon direncidir. Lineer polarizasyon yöntemi ile R_p bulunması Şekil 3.5’de verilmiştir.



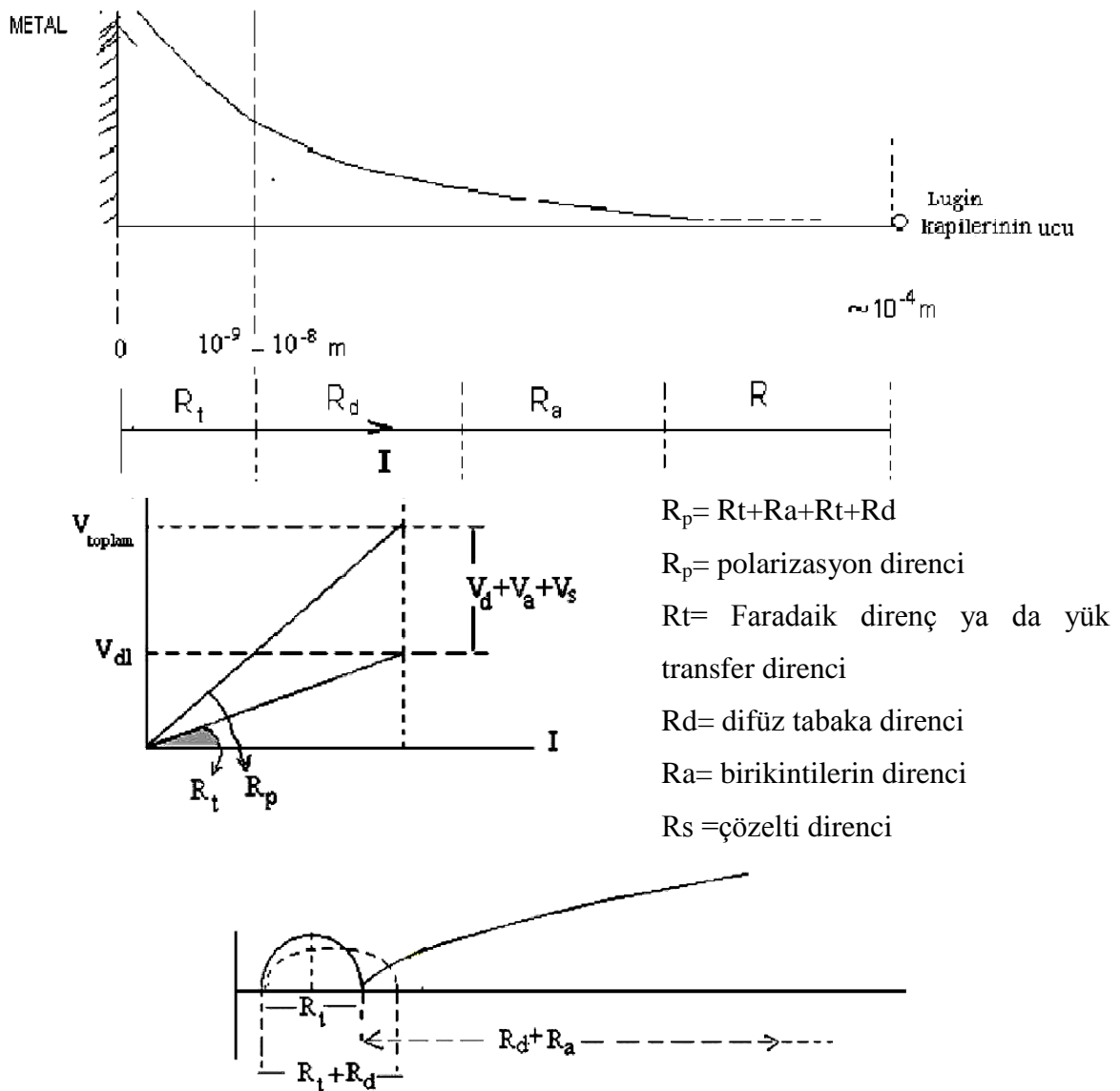
Şekil 3.5. Lineer polarizasyon yöntemi ile R_p bulunması (Büyüksağış 2003)

3.3.7. Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Tekniği

Elektrokimyasal karakterizasyon tekniklerinden bir diğeri de elektrokimyasal empedans spektroskopisidir (EIS). Bu teknik frekans değişimleri uygulanarak yapıldığı için spektroskopi ismini almıştır. Temelde elektrokimyasal bir tekniktir. Modifiye yüzeylerin karakterize edilmesinin yanı sıra korozyon, piller, yarı iletken elektrotlar, sensörler ve biyolojik sistemlerin incelenmesinde de kullanılmaktadır. Bu tekniğin en önemli avantajı elektrokimyasal sistemleri denge durumunda incelemesidir, çünkü sisteme gönderilen sinyal AC potansiyelidir. Düşük genlikli olan AC potansiyeli sistemin denge durumunu bozmaz. Sistemin denge durumu bozulmadığı için, EES

modifiye yüzeylere zarar vermeyen hassas bir tekniktir. Empedans kavramı bir devre içerisinde direncin de özelliklerini kapsayan bir kavramdır. Elektrokimyasal hücrelerde direncin dışında da devre elemanları bulunur ve bu devre elemanları frekanstan etkilenirken, direnç frekanstan etkilenmez. Direncin dışında frekansla değişen bir empedans tanımına ihtiyaç vardır. Empedans direnci kapsayan fakat frekansla değişen bir kavramdır.

EES tekniği genel olarak, elektrokimyasal sistemi bir elektrik devresine benzeterek, sistemdeki tüm elektrotları ve çözeltiyi içeren bir elektrik devresi çizer ve simülasyon tekniği ile elektrik devresindeki tüm parçaların direnç gibi özelliklerinin bulunmasını sağlar.



Şekil 3.6. Empedans eğrilerinin şematik yaklaşımı (Erbil 1987, Tüken ve ark. 2000).

Elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmediğinden metalin direnci ve yüzey yapısı ile ilgili daha doğru sonuçlar elde edilebileceği düşünölmektedir.

Bu yöntem ile belirlenen direnç polarizasyon direnci olup, buna ilave olarak yük transfer direnci, yüzeydeki kaplama veya film direnci ve iyon difüzyonuna karşı gösterilen dirençler ile ilgili bilgi edinilebilmektedir (Erbil 1987, Erbil ve Dehri 2000, Erbil 2004).

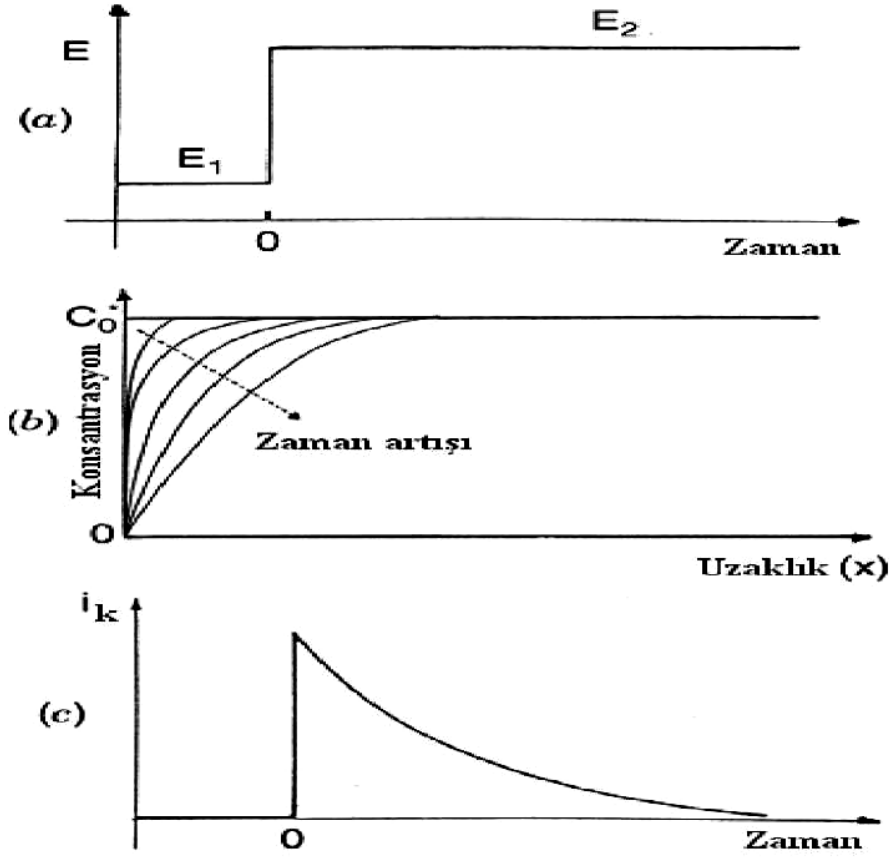
Metal /çözelti ara yüzeyi **Şekil 3.6**'da göröldüğü gibi tasarlanabilir (Erbil 1987, Tüken ve ark. 2000). Metal /çözelti ara yüzeyi ile çift tabaka bölgesinin sınırı (OHP) metalin yüzeyinden yaklaşık 10^{-9} - 10^{-8} m uzaklıktadır. Metal çözelti arasında elektron alışverişi bu bölgede gerçekleşmektedir.

Yüzeyde birikinti olan sistemlerde OHP ve difüz tabaka birbirinden ayrılmamakta ve bir yarım elips oluşmaktadır. Burada ölçölen direnç yük transfer direnci ve OHP ile Lugin kapileri arasında oluşun difüz tabaka direncini içine alan polarizasyon direnci olarak verilebilir. Yani $R_p=R_t+R_d$ olmalıdır. Burada yük transfer direnci polarizasyon direncinin bir kısmını karşılamaktadır.

3.3.8. Kronoamperometri (CA) Tekniği

Çalışma elektrotunun potansiyelinin faradaik bir reaksiyon olmasına yetmeyecek bir potansiyelden (E_1), elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele (E_2) ani olarak değiştirilmesi ile durgun ortamda akım-zaman ilişkisinin incelenmesine dayanan tekniğe "kronoamperometri" (CA) tekniği adı verilir.

Bu teknikte akım - zaman ilişkisi izlenmektedir ve kütle transferi sadece difüzyon etkisiyle gerçekleşir. **Şekil 3.6**'da göröldüğü gibi başlangıç çözeltisindeki O (yükseltgen) türünün olduğu ve $O + ne^- \rightleftharpoons R$ reaksiyonu esnasında, öncelikle çalışma elektrotuna indirgenme-yükseltgenme reaksiyonunun oluşmayacağı bir E_1 potansiyeli uygulanır. Daha sonra potansiyel ani olarak, elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele (E_2) değiştirilir.



Şekil 3.6. Kromoamperometrik çalışmalarda: **a.** Potansiyel-zaman dalga biçimi, **b.** Konsantrasyon profilinin zamanla değişimi, **c.** Akım zaman değişimi

Uygulanan E₂ potansiyeli belirli bir süre sabit tutulur ve bu potansiyel uygulanırken oluşan akımın zamanla değişimi incelenir. Bu değişim Cottrell eşitliği ile verilir. Cottrell eşitliğine göre;

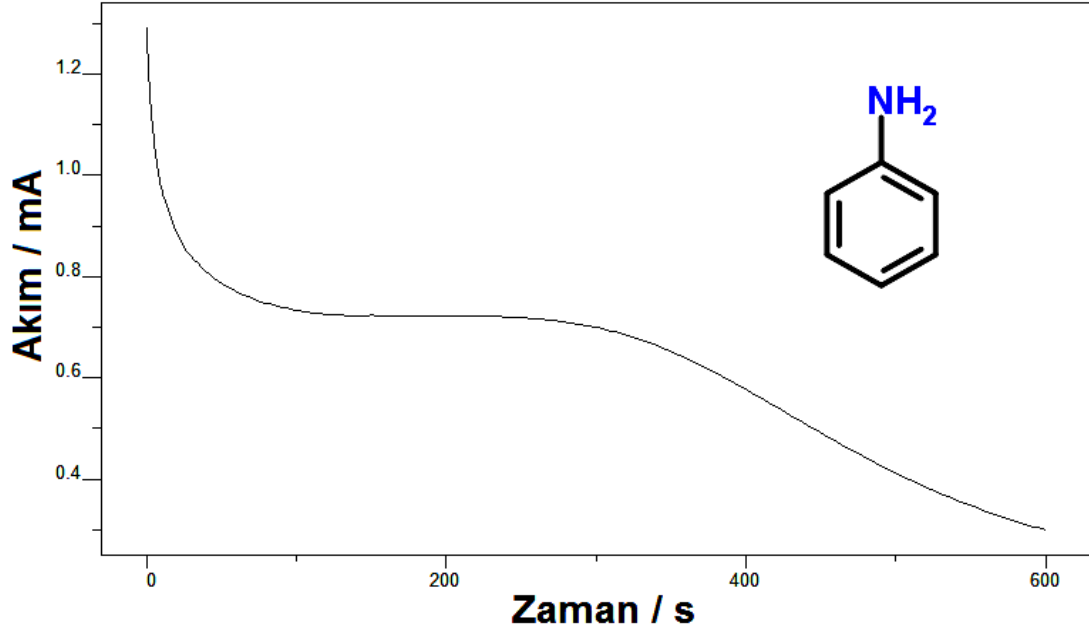
$$i(t) = \frac{n \times F \times A \times C \times D^{1/2}}{\pi^{1/2} \times t^{1/2}} = k \times t^{-1/2} \quad (3.4)$$

Bu denklemde, I: akım, F: Faraday sabiti, D: difüzyon katsayısı, C: O türünün derişimi ve t: zaman'dır. Cottrell Eşitliği'nden de görüldüğü gibi, akım t^{1/2} ile doğru orantılı olarak değişir. i değerleri t^{1/2}'ye karşı grafiğe geçirildiğinde orijinden geçen bir doğru elde edilir. Bu doğrunun eğiminden faydalanarak bir maddenin difüzyon katsayısı ve çalışma elektrotunun gerçek alanı bulunabilir. Ayrıca kromoamperometri tekniği kullanılarak, elektron aktarım reaksiyonunun hız sabiti hesaplanabilir, elektrot reaksiyonunun mekanizması belirlenebilir, elektron aktarım basamağına eşlik eden bir kimyasal reaksiyonun hız sabiti bulunabilir, elektrotta bir adsorpsiyon olayı meydana gelip gelmediği belirlenebilir.

4.ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

4.1. Polianilin Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

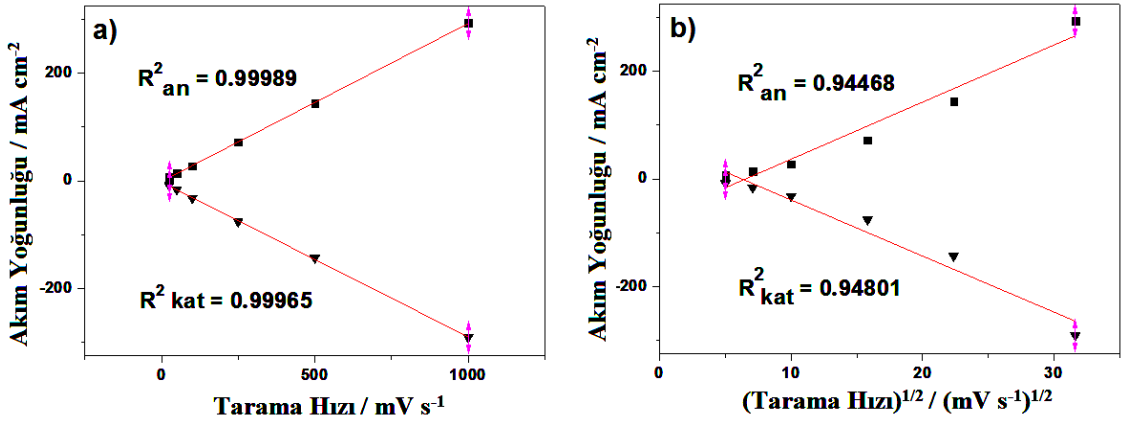
4.1.1 Polianilin'in Elektropolimerizasyonu



Şekil 4.1. Anilin Al1050 üzerine 0.8 V sabit potansiyelde, $[ANI]_0 = 0.1$ M başlangıç monomer derişiminde, 0.5 M okzalik asit içerisinde, 600 saniye kronoamperometrik kaplama grafiği

Monomer çözeltileri kullanılarak monomer oksidasyonu için 0.7 V ve 1.2 V potansiyeller denenmiştir. Al1050 elektrot yüzeyinde kaplama elde edilmesi için en uygun potansiyelin 0.8V olduğu bulunmuştur. Uygulanan potansiyel daha anodik olduğu zaman, akım yüksektir. 0.8V sabit potansiyellerde filmlerin hazırlanması, akım yoğunluğu ilerleyen bir azalma ile sonuçlanmıştır. Ayrıca, sabit bir akım 10 dakika sonra elde edilir. Bu davranış, filmin yalıtım karakteri ile açıklanabilir (Guenbour ve ark. 2000).

Amperometrik elektrotlar sabit voltaj altında çalışan hücreden ibarettir. Elektroda sabit potansiyel uygulanarak sistemin termodinamik dengesi bozulur. Sistemde buna tepki olarak elektrodun daldırıldığı çözeltilerde bulunan tayin edilecek maddenin elektrot yüzeyinde indirgenmesi veya yükseltgenmesi sonucu bir akım oluşur. Kronoamperometrinin esası oluşan bu akımın ölçülmesine dayanır.



Şekil 4.2. PANI için; **a)** Tarama hızın-akım yoğunluğu grafiği **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiği

Şekil 4.2.'de Camsı karbon elektrot (CKE) üzerine -0.2V-0.8V potansiyel aralığında, $[ANI]_0 = 0.1$ M başlangıç monomer derişiminde 10 mVs^{-1} tarama hızında, $0.1 \text{ M NaClO}_4 / \text{ACN}$ içerisinde, camısı üzerine kaplaması sonrası monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs^{-1} arasında değişen tarama hızlarında alınmış kronoamperometrik kaplamaların ; **Şekil 4.2.a)** Tarama hızın-akım yoğunluğu grafiği, **Şekil 4.2.b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiği

Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı 25 mVs^{-1} den 1000 mVs^{-1} ile tarama hızlarına bağımlı lineer bir doğru gösterir. 100 mM PANI için pik akım yoğunluğu - tarama hızı grafiğine bakıldığında $R^2_{An} = 0.99989$ ve $R^2_{Kat} = 0.99965$ ve yine aynı derişimdeki pik akım yoğunluğu - tarama hızının karekökü grafiğine bakıldığında ise $R^2_{An} = 0.94468$ ve $R^2_{Kat} = 0.94801$ olarak sonuçlar elde edildi. Tarama hızı-akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen regrasyon katsayısının, tarama hızının kareköklü-akım yoğunluğu grafiğinden daha büyük olması, modifiye filmin ince film karakterli olduğunu Randless Sevcik denklemine göre bize verir.

Randles-Sevcik eşitliği ile verilir

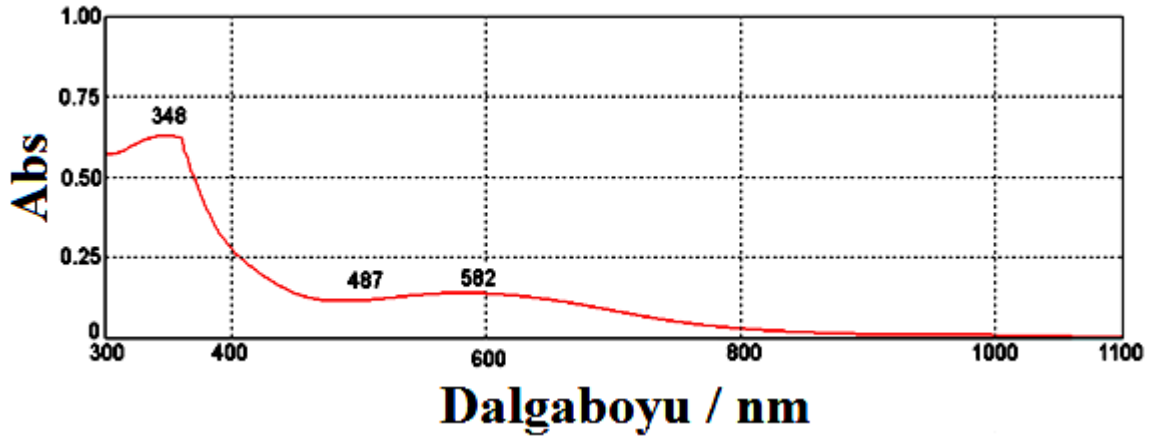
$$I_p = 0.4463 \text{ nF} (\text{nF/RT})^{1/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2} \quad (4.1)$$

Bu eşitlik, 25°C için eşitliği aşağıdaki şekle dönüşür:

$$I_p = -(2,69 \times 10^5) n^{3/2} A C_o D^{1/2} v^{1/2} \quad (4.2)$$

Bu eşitlikte “A” elektrodun yüzey alanı (cm^2), “n” aktarılan elektron sayısı, C_o elektroaktif türün başlangıçtaki derişimi (mol/cm^3) ve v , tarama hızıdır (V/s)

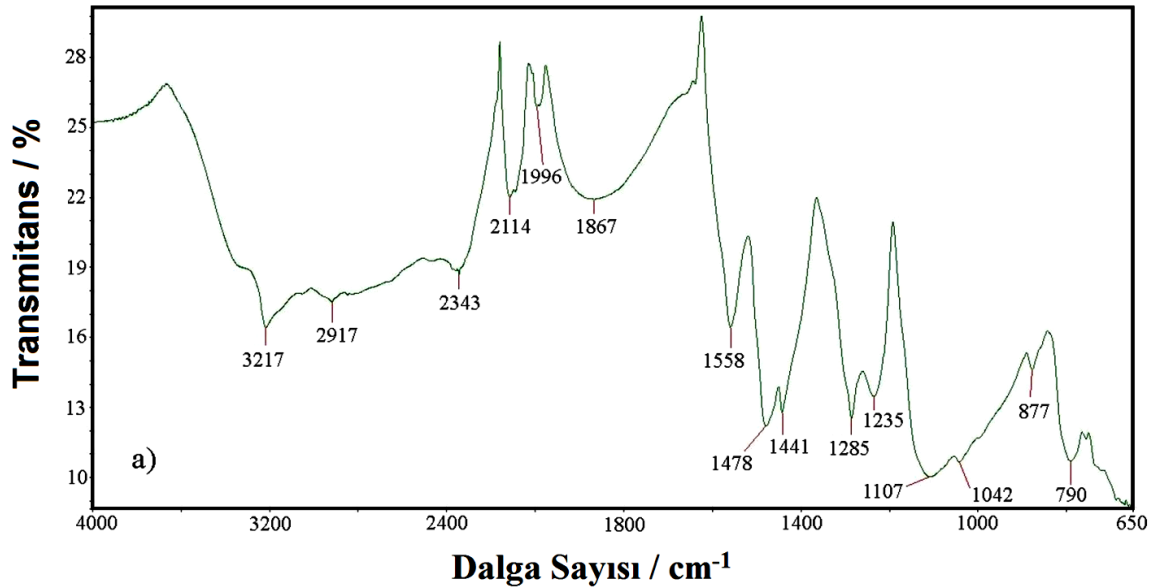
4.1.2.PANI Filmin UV-vis Spektroskopisi



Şekil 4.3. UV-visible spektrumu PANI 0.01g/L dimetil formamid içerisindeki UV-vis spektrumunun pik analizi

PANI, 0.01 g/L dimetil formamid içerisinde çözülerek UV-vis spektrumu Şekil 4.3' te 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).

4.1.3. PANI Filmin FTIR-ATR Analizi

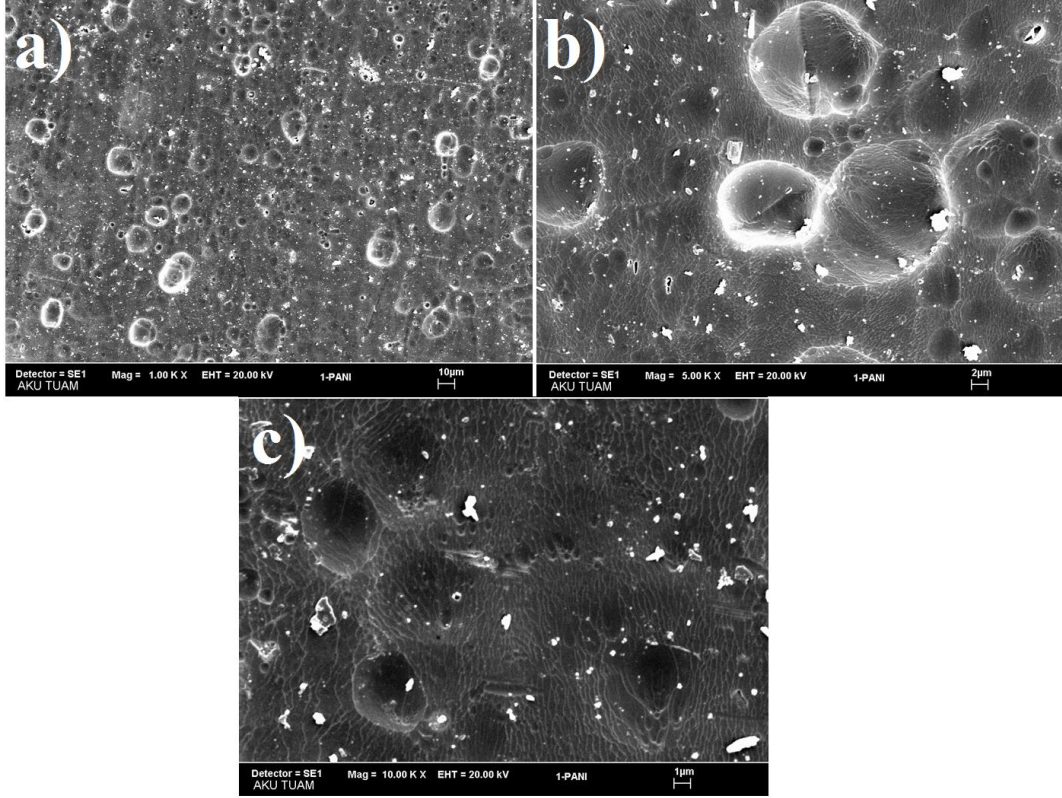


Şekil 4.4. PANI'nin FTIR-ATR spektrumu

PANI' nin FTIR-ATR analizi 600 ile 4000 cm^{-1} dalga sayısı arasında %-transmitans'a karşılık Perkin Elmer spectrum One-B FTIR-ATR cihazı ile Şekil 4.4.'deki gibi elde edilmiştir.Elde edilen pikler 3217, 2917, 2343, 2114, 1996, 1867, 1558, 1478, 1441, 1285, 1107 ve 1042 cm^{-1} dir. PANI' nin önemli karakteristik pikleri N-H yapı vibrasyonu 3217'dir (Zhang ve ark. 2006).

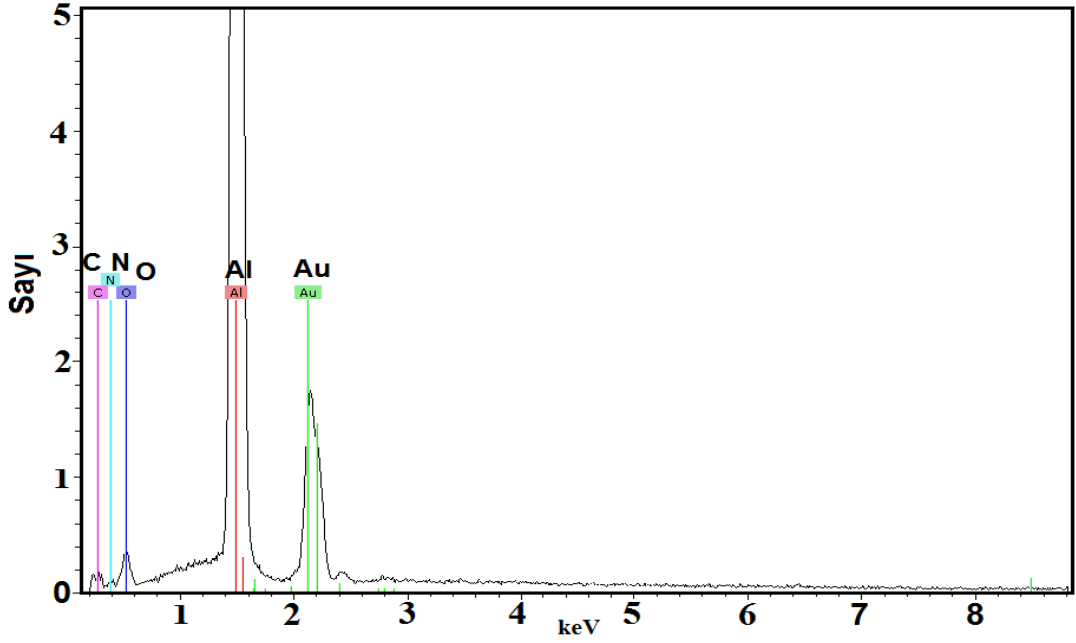
1558 cm^{-1} deki bandlar C=C yapısının Quinoid ve benzonoid ünitelerden gelen PANI' nin vibrasyon piklerindedir (Irimia ve ark. 2008). 1235 cm^{-1} deki pik PANI' nin protonlanmış haline karşılık gelir. 1042-1107 cm^{-1} C-H bandındaki vibrasyondan kaynaklanmaktadır.

4.1.4. PANI Filmin SEM-EDX Analizi



Şekil 4.5. Polianilin Al1050 Elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü **a)** 1000 kat büyütme (10 μm) **b)** 5000 kat büyütme (2 μm) **c)** 10000 büyütme (1 μm)

PANI'nin Al1050 elektrot yüzeyine kronoamperometrik kaplaması sonucu elde edilen farklı büyütmelelerdeki SEM görüntülerinden PANI kaplamanın yüzeyi tamamen kapattığı görülmekle birlikte yüzey pürüzlülüğünün fazla olduğu anlaşılmaktadır. Yüzey pürüzlülüğünün fazla olması, SEM görüntülerindeki renk farklarından anlaşılmaktadır. Burada tanelerin arasındaki bölgeler farklı renkte (açık renkli) görülmektedir. Özellikle 1000 kat büyütmede çekilen fotoğrafta polianilin kaplamanın tane yapısı daha iyi görülmektedir. Bu resimde küresel veya karmaşık şekilli taneler birbirleri üzerinde oluşmuş, porozite artmış ve yüzey düzgünlüğü iyi olmamıştır. Burada ortalama bir tane boyutu belirlemek mümkün olmamıştır. Çünkü değişik boyutlarda taneler mevcuttur. Yüzeyde arzu edilen kaplama türü düşük konsantrasyonda ince kaplamalardır. Kaplama kalınlığı arttıkça kaplama kalitesi düşmektedir.



Şekil 4.6. Polianilin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.

Çizelge 4.1. PANI'nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsüne göre elementlerin ağırlıkça yüzdeleri

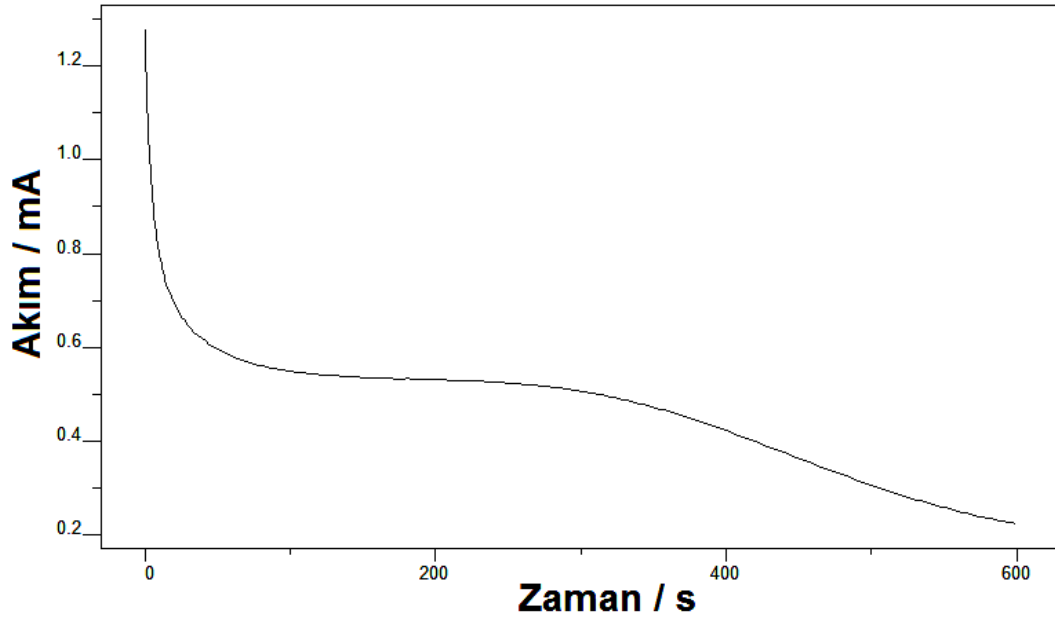
Elementler	% Ağırlık	
	PANI [wt.-%]	Al1050 [wt.-%]
Karbon	5.67	
Azot	7.77	
Oksijen	14.52	
Alüminyum	57.54	100
Titanyum	-----	
Altın	14.51	

Çizelge 4.1 incelendiğinde PANI kaplı alüminyumda karbon değerinin azaldığı gözlenmektedir. Buda PANI kaplama nedeniyledir. PANI kaplı alüminyumun yüzeyde görülen, oksijen,azot ve karbon alüminyumun yapısından dolayı yüzeyde bulunmaktadır. Bu PANI kaplamanın homojen olmadığını ve gözenekli yapıda olduğunu göstermektedir. Çıplak alüminyum yüzeyinde oksijen bulunmazken PANI kaplı alüminyumda oksijen oranı oldukça yüksektir. Bu PANI kaplamanın alüminyum yüzeyinin oksitlenmesini kolaylaştırdığını ve yüzeyde pasif film oluşumunu desteklediğini göstermektedir. PANI kaplamada bulunan azot

yüzdesi anilin kimyasal yapısından dolayı kaynaklanmaktadır (Ding ve ark. 2002). **Çizelge 4.1**'de altın bulunmasının nedeni SEM-EDX görüntüsü alınırken yüzeyin bu elementle kaplanmasından kaynaklanmaktadır.

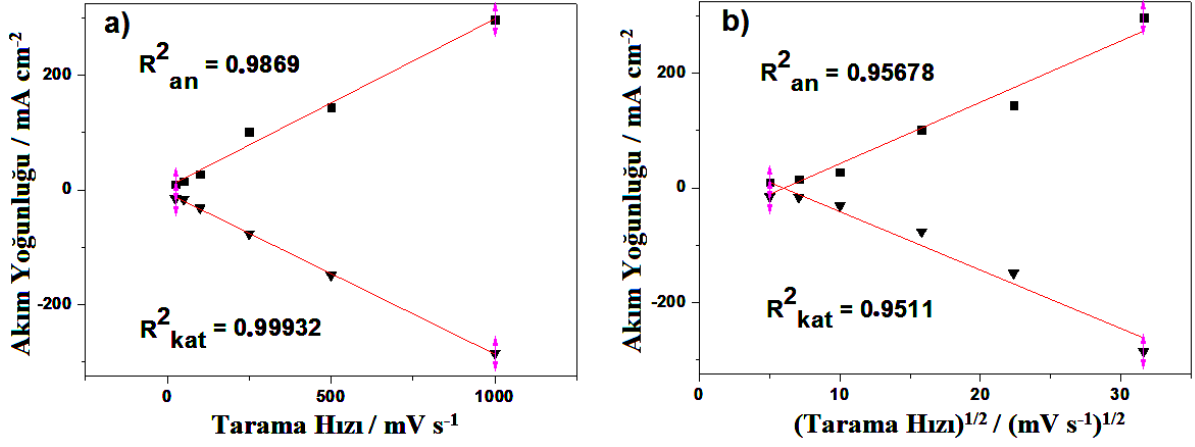
4.2. PANI/TiO₂ Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

4.2.1. PANI/TiO₂ Filmin Elektropolimerizasyonu



Şekil 4.7. Anilin Al1050 üzerine 0.8 V sabit potansiyelde, $[ANI]_0= 0.1$ M başlangıç monomer derişiminde, 0.5 M okzalik asit içerisinde, %2 TiO₂ (0.85mg) 600 s kronoamperometrik kaplama grafiği

Monomer çözeltisi kullanılarak monomer oksidasyonu için 0.7V-1.2V potansiyel aralığı denenmiştir. Al1050 elektrot yüzeyinde kaplama elde edilmesi için en uygun potansiyelin PANI'de olduğu gibi PANI/TiO₂ içinde 0.8V olduğu gözlemlenmiştir. Bu potansiyelin üzerinde uygulanan potansiyelerde Al1050 elektro yüzeyi deforme olmakla birlikte yüzeyde kaplama gözlemlenmemektedir. 0.8V sabit potansiyelerde PANI/TiO₂ filmlerin hazırlanması, akım yoğunluğu ilerleyen bir azalma ile sonuçlanmıştır. Ayrıca, sabit bir akım 10 dakika sonra elde edilir. Bu davranış, filmin yalıtım karakteri ile açıklanabilir (Guenbour ve ark. 2000).

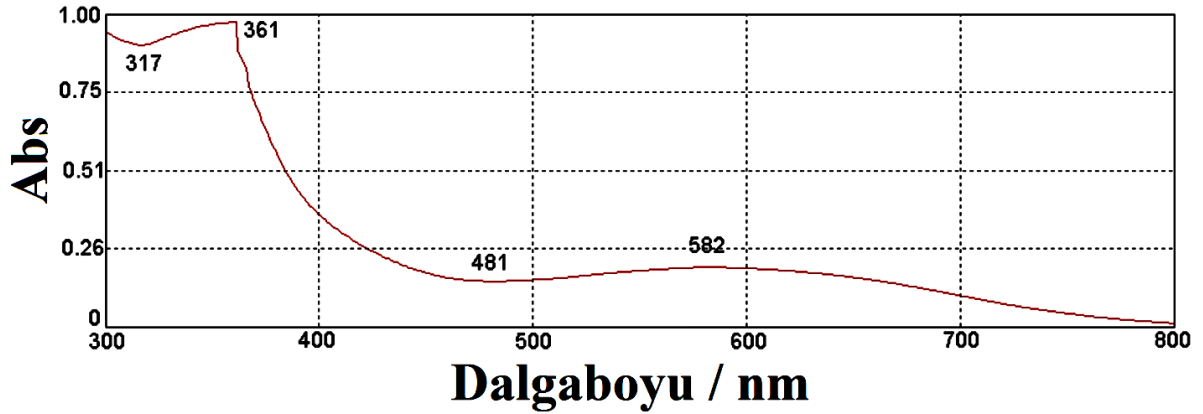


Şekil 4.8. PANI/TiO₂ için **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu grafiği **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiği

Camsı karbon elektrot üzerine -0.2V-0.8V potansiyel aralığında, [ANI]₀= 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 10 mVs⁻¹ tarama hızında, 0.1 M NaClO₄/ ACN içerisinde, glassy karbon elektrot üzerine kaplaması sonrası monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs⁻¹ arasında değişen tarama hızlarında alınmış kronoamperometrik kaplama grafiğinden elde edilmiş; **Şekil 4.8.a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu grafiği **Şekil 4.8.b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiği

Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı 25 mVs⁻¹ den 1000 mVs⁻¹ ile tarama hızlarına bağımlı lineer bir doğru gösterir. 100 mM PANI için pik akım yoğunluğu - tarama hızı grafiğine bakıldığında R²_{An} = 0.9869 ve R²_{Kat} = 0.99932 ve yine aynı derişimdeki pik akım yoğunluğu - tarama hızının karekökü grafiğine bakıldığında ise R²_{An} = 0.95678 ve R²_{Kat} = 0.95110 olarak sonuçlar elde edildi. Tarama hızı-akım yoğunluğu grafiğinden elde edilen regrasyon katsayısının, tarama hızının kareköklü-akım yoğunluğu grafiğinden daha büyük olması, modifiye filmin ince film karakterli olduğunu Randless Sevcik denkleminde bize verir (Ates ve ark. 2008).

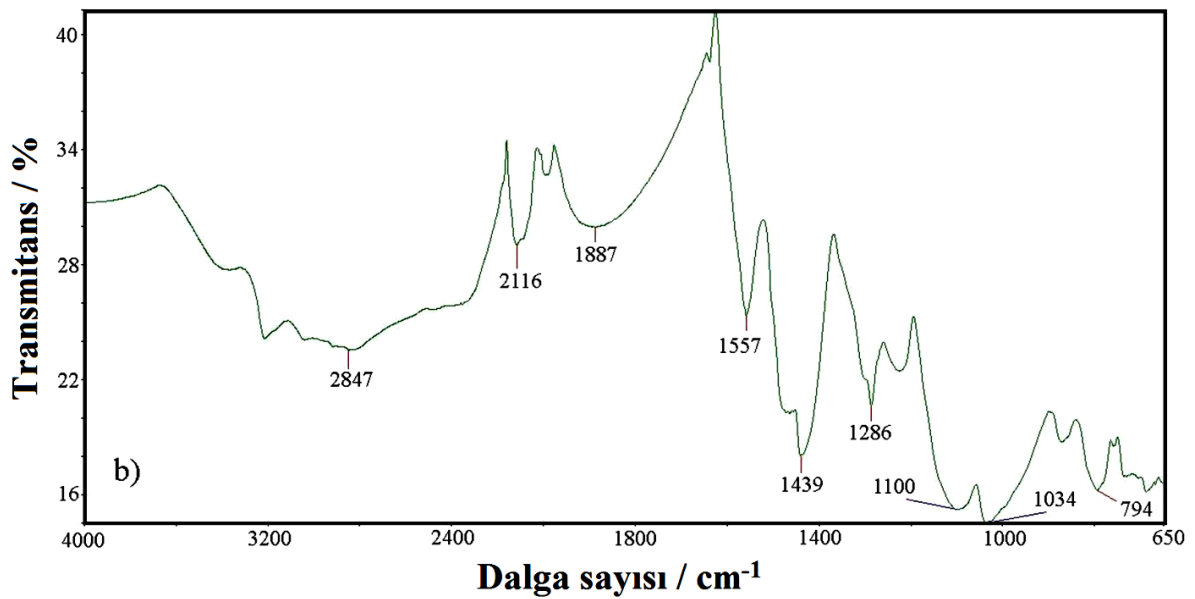
4.2.2. PANI/TiO₂ Filmin UV-vis Spektroskopisi



Şekil 4.9. UV-visible spektrumu PANI/TiO₂ 0.01g/L dimetil formamid içerisindeki UV-vis spektrumunun pik analizi

PANI/TiO₂ filmi 0.01 g/l dimetil formamid içerisinde çözülerek UV-vis spektrumu alındığında Şekil 4.9'daki grafik elde edildi. Grafiğe göre 582, 481, ve 317 nm de pikler elde edildi. 317 nm deki biraz kırmızı kayma TiO₂ nanomalzemenin polimer matrisine girdiğini ve konjuge polimer zincirleri ve TiO₂ nanomalzeme arasında π - π^* geçişinden kaynaklanan bir durum olduğunu bize belirtir (Murali ve ark. 2010). 361 nm'deki PANI/TiO₂ nanokompozit anilin n- π^* geçişine karşılık gelmektedir.

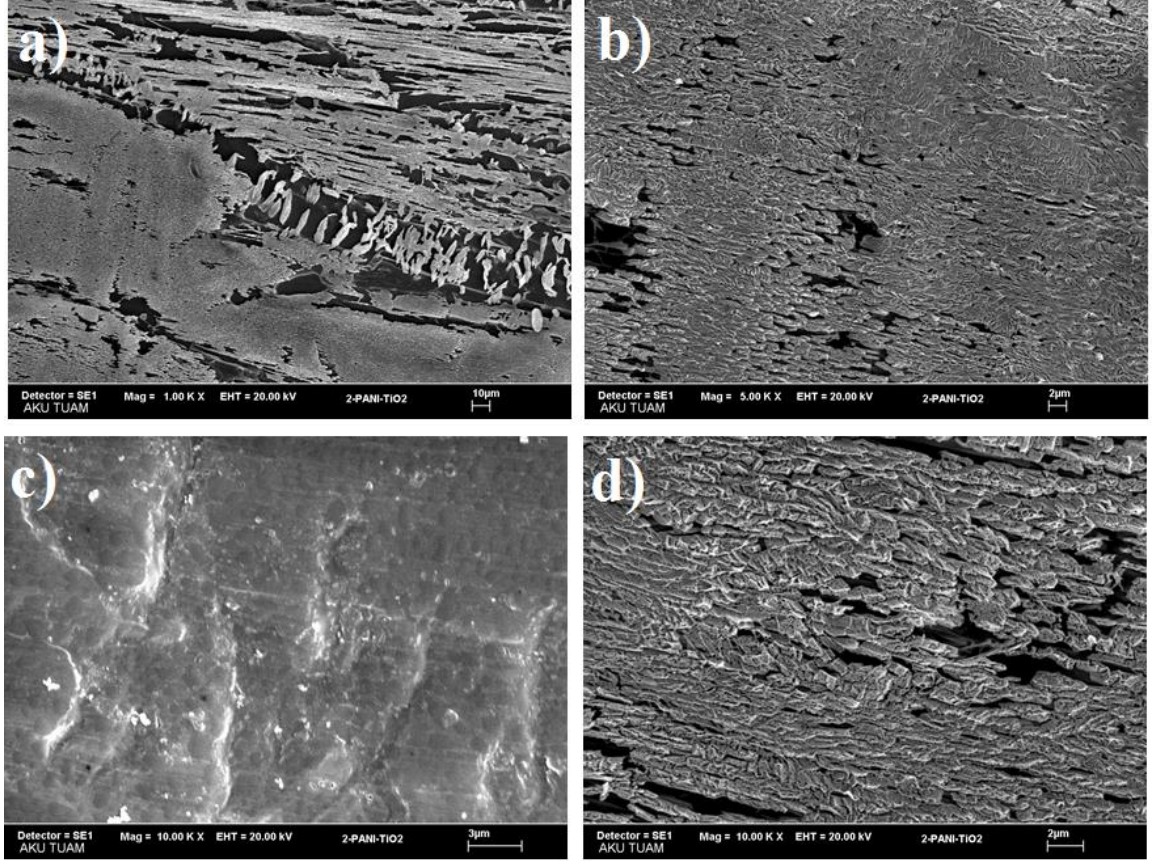
4.2.3. PANI/TiO₂ Filmin FTIR-ATR Analizi



Şekil 4.10. PANI / TiO₂'nin FTIR-ATR spektrumu.

FTIR-ATR spektroskopi analizi PANI/TiO₂ nanokompozit için 600- 4000 cm⁻¹ dalga sayısı arasında alındı (Şekil 4.10). Elde edilen karakteristik pikler 2847, 2116, 1887, 1557, 1439, 1286 ve 1100 cm⁻¹ elde edilmiştir. 1100 cm⁻¹ deki pik Ti-O-C yapısından ve 1286 cm⁻¹ deki pik C-N yapı benzoid halkadan kaynaklanmaktadır.

4.2.4. PANI/TiO₂ Filmin SEM-EDX Analizi

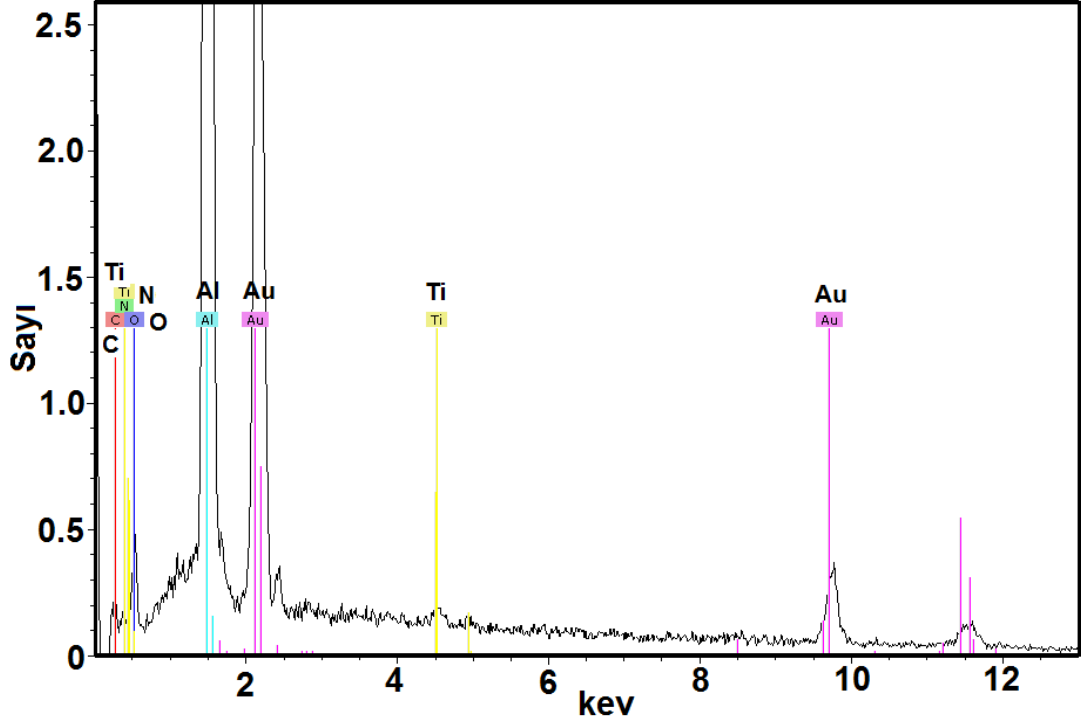


Şekil 4.11. PANI/TiO₂ Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü a) 1000 büyütme (10µm), b) 5000 büyütme (2µm), c) 10000 (3µm) büyütme d) 10000 büyütme (2µm)

PANI/TiO₂ Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü farklı büyütmelemlerle Şekil 4.11’ de verilmiştir. Elde edilen SEM görüntüsünden nanokompozit filmlerin başarıyla gerçekleştiği gözlemlenmektedir. Modifiye filmlerin EDX analizleri Çizelge 4.2’de verilmiştir.

Al1050 elektrot üzerindeki PANI/TiO₂ kaplamanın farklı büyütmelemlerdeki SEM mikrograflarında ise, yüzeydeki kılcal çatlaklar gözlenmektedir. PANI kaplamaya ait SEM mikrograflarında, yüzeyde homojen film yerine, kürecik yapıları taneciklerinin olduğu gözlenmiştir. Bu durumda Al1050 elektrotun PANI/TiO₂ ile kaplanması ile oluşturulan

kaplamanın, PANi kaplamaya kıyasla bir miktar lokal korozyon direnci sağlayabileceği belirlenmiştir. PANi/TiO₂ 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/TiO₂'nin PANi'ye göre korozyon koruma etkinliğinin daha yüksek olması ile de desteklenmektedir.



Şekil 4.12. Polianilin/TiO₂ Al1050 Elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.

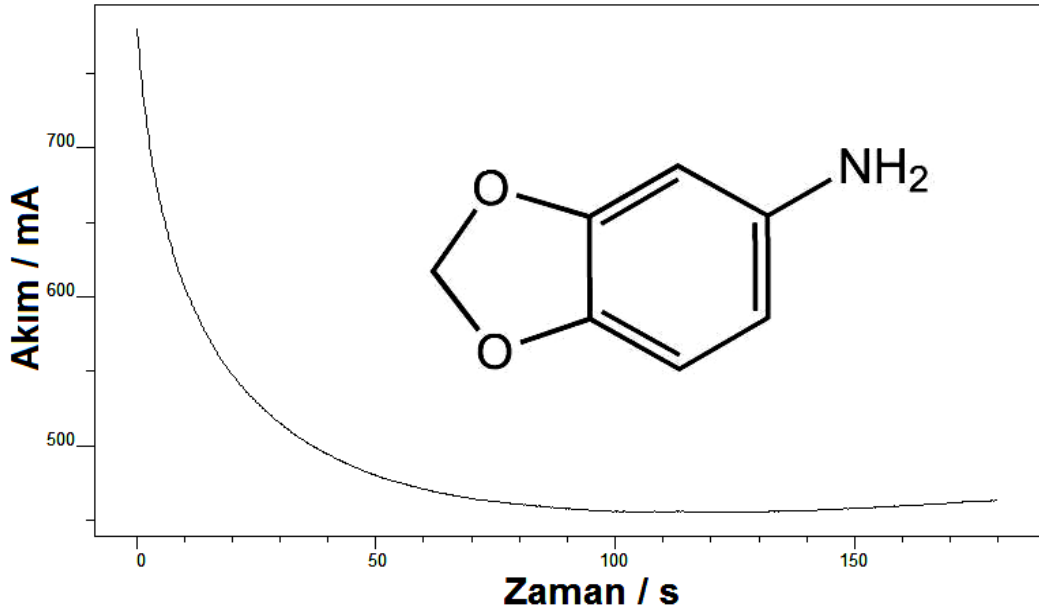
Çizelge 4.2. PANi/TiO₂'nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsüne göre elementlerin ağırlıkça yüzdeleri

Elementler	% Ağırlık	
	Al1050 [wt.-%]	PANi/TiO ₂ [wt.-%]
Karbon		11.16
Azot		5.30
Oksijen		11.98
Alüminyum	100	53.49
Titanyum		0.46
Altın		18.56

PANI/TiO₂' nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal kaplaması sonucu elde edilen EDX görüntüsü Şekil 4.12'de verilmiştir. EDX analiz sonuçlarına göre elementlerin ağırlıkça %' leri ise Çizelge 4.2'de verilmiştir. Alüminyum elementi kaplanmamış halde %100 iken, PANI/TiO₂ filmde %53.49 e düşerken, karbon %11.16, Azot %5.30, Oksijen %11.98, Altın ise kaplamadan gelmektedir yüzey morfolojisi incelenirken kullanılmaktadır, %18.56 elde edilmiştir. Karbon, azot, oksijen elementlerinin PANI/TiO₂ filmde elde edilmesi kaplamanın başarı ile gerçekleştiğini göstermektedir. PANI/TiO₂ kaplamada yüzeyde karbon ve TiO₂ miktarı artmıştır.. PANI/TiO₂ kaplamada ise yüzeyde karbon ve TiO₂ artması kaplamanın PANI kaplamaya göre daha etkin olduğu ve nanokompozit malzemelerin daha iyi kaplandığı literatür bilgileriyle uyumaktadır. PANI/TiO₂ kaplaması (tek başına PANI) daha iyi yüzey özellikleri göstermektedir. Yüzey daha homojen olmuş ve poröz yapılar (gözenekli yapılar) oldukça kapanmıştır. Bu da PANI/TiO₂ kaplamanın Tafel ve empedans çizelgelerinde daha iyi korozyon direnci göstermesi ile de uyumludur

4.3.P(MDAN) Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

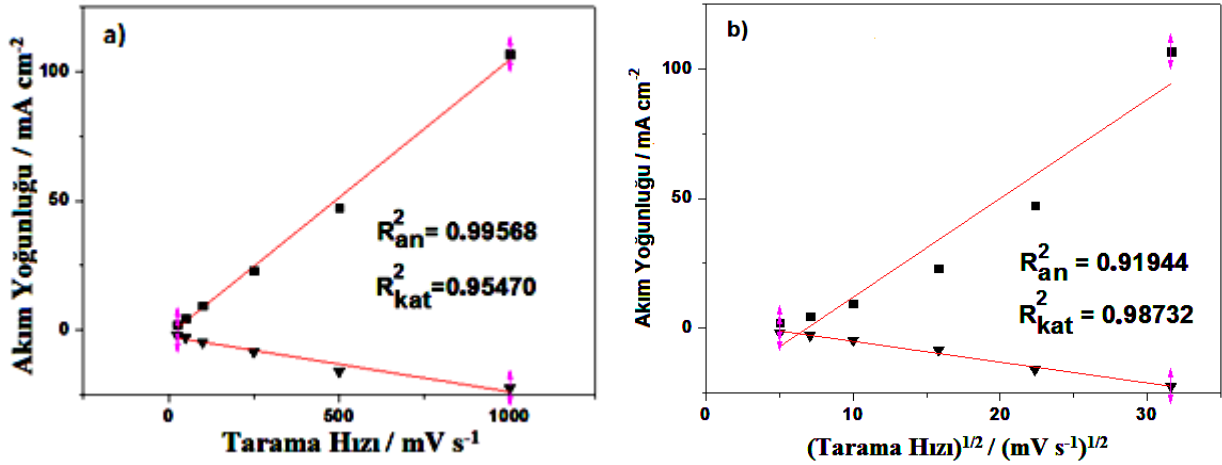
4.3.1. P(MDAN) Filmin Elektropolimerizasyonu



Şekil 4.13. 3,4 Metilendioksi anilin Al1050 üzerine 0.8 V sabit potansiyelde, [MDAN]₀= 0.1 M başlangıç monomer derişiminde, 0.5 M okzalik asit içerisinde, 600 s kronoamperometrik kaplama grafiği

3,4-Metilendioksi anilin Al1050 elektrot üzerine 0.8 V sabit potansiyelde 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 0.5 M okzalik asit içerisinde 600s kronoamperometrik

yöntemle eldesi **Şekil 4.13**'te verilmiştir. Kaplamanın başarılı ve homojen olduğu Akımın zamanla azalıp denge sağlanmasından gözlemlenmiştir.

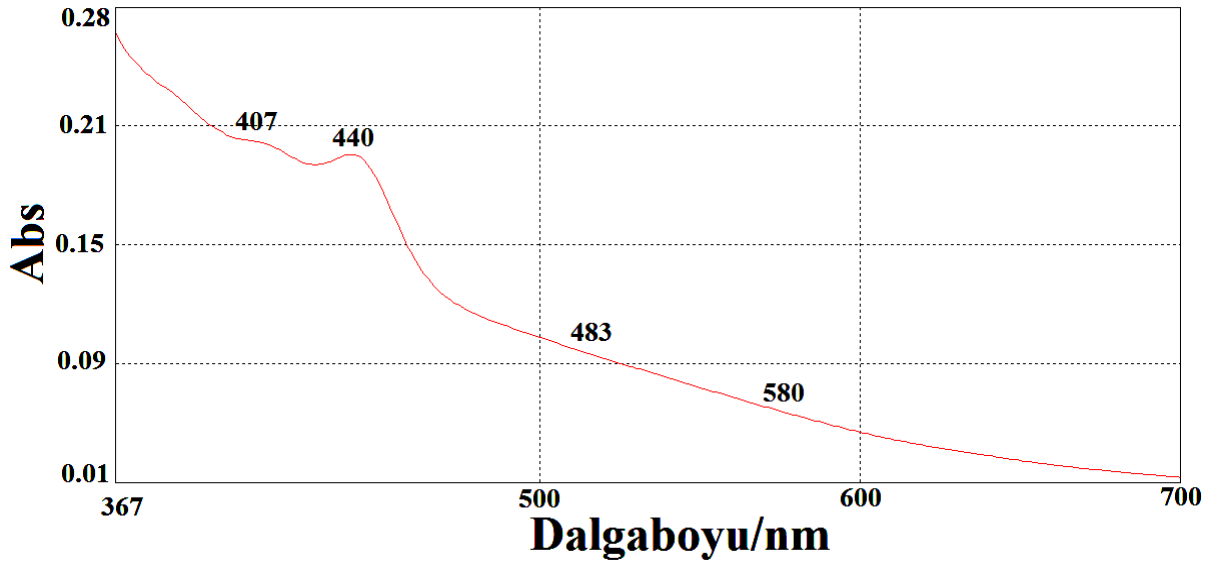


Şekil 4.14.P(MDAN) için; a) Tarama hızı-akım yoğunluğu grafiği b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiği

Camsı karbon elektrot üzerine -0.2V-0.8V potansiyel aralığında, [MDAN]₀= 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 10 mVs⁻¹ tarama hızında, 0.1 M NaClO₄/ ACN içerisinde, camsı karbon elektrot üzerine kaplaması sonrası monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs⁻¹ arasında değişen tarama hızlarında alınmış kronoamperometrik kaplama grafiğinden elde edilmiş; **Şekil 4.14.a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu grafiği **Şekil 4.14.b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiği

Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının tarama hızına bağımlılığı 25 mVs⁻¹ den 1000 mVs⁻¹ ile tarama hızlarına bağımlı lineer bir doğru gösterir. 100 mM PANI için pik akım yoğunluğu - tarama hızı grafiğine bakıldığında R²_{An} = 0.99568 ve R²_{Kat} = 0.95470 ve yine aynı derişimdeki pik akım yoğunluğu - tarama hızının karekökü grafiğine bakıldığında ise R²_{An} = 0.91944 ve R²_{Kat} = 0.98732 olarak sonuçlar elde edildi. Elde edilen anodik regrasyon katsayısı, tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu regrasyon katsayısı değerinden daha büyüktür. Bu sonuçlara göre hem ince film hem de difüzyon kontrollü bir prosesinin gerçekleştiği söylenebilir.

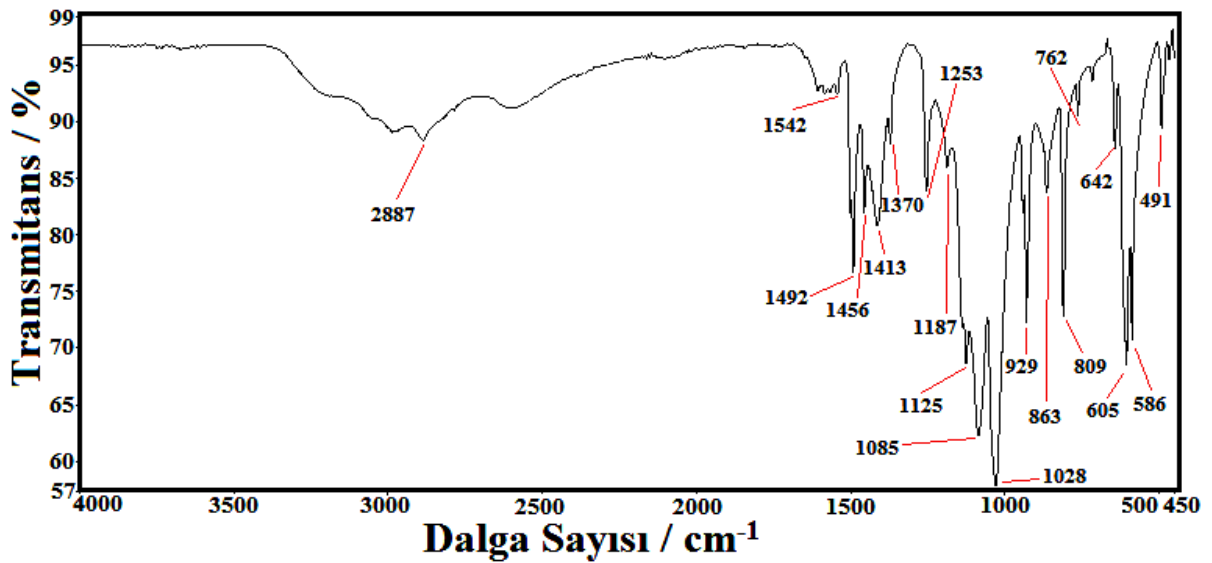
4.3.2.P(MDAN) Filmin UV-vis Spektroskopisi



Şekil 4.15. UV-visible spektrumu P(MDAN) 0.01g/L dimetil formamid içerisindeki UV-vis spektrumunun pik analizi

Dalga boyu 407-440 nm band konjuge quinod halkasının emaraldine formu ve orta halkaya karşılık gelmektedir. PANI filminde $\pi-\pi^*$ geçiş piki 348 nm de $n-\pi^*$ geçişi quinşne-imine grupları için 582 nm de gözlemlenmiştir.

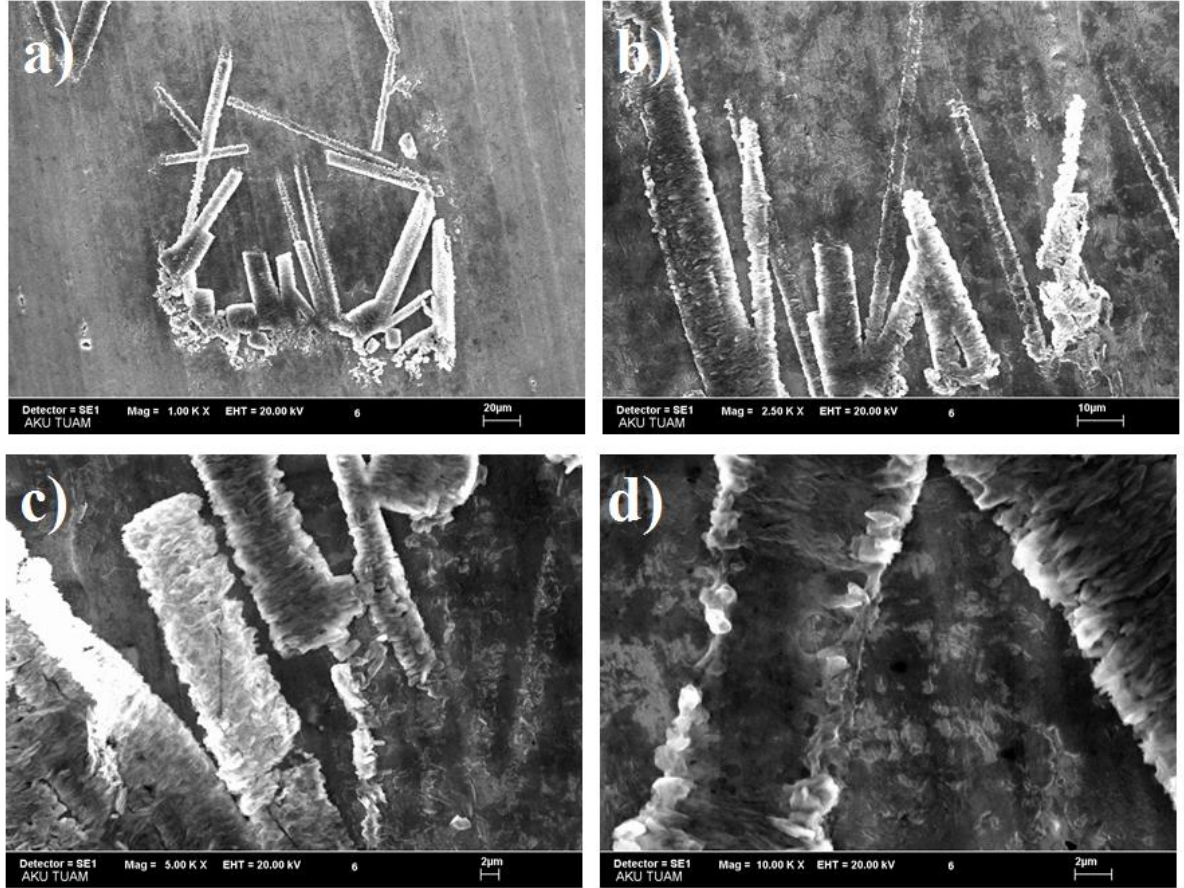
4.3.3. P(MDAN) Filmin FTIR-ATR Analizi



Şekil 4.16. P(MDAN) filmin FTIR-ATR spektrumu.

P(MDAN) uygun sentez koşullarında kimyasal eldesi sonucu oluşturan ince film peletin FTIR spektrum analizi 450-400 nm arasında **Şekil 4.16'**da verilmiştir. Pik analizleri incelendiğinde 2887 cm^{-1} de N-H sıkışması, 1542 cm^{-1} de C=C quinoid halka sıkışması, 1492 cm^{-1} C=C benzonoid halka sıkışması, 1253 cm^{-1} 'de C-N piki, $1125, 863\text{ cm}^{-1}$ deki pikler C-H sıkışması ve benzen halkasındaki dışa eğilmesi olarak söylenebilir. 1370 cm^{-1} de C-O piki mevcuttur.

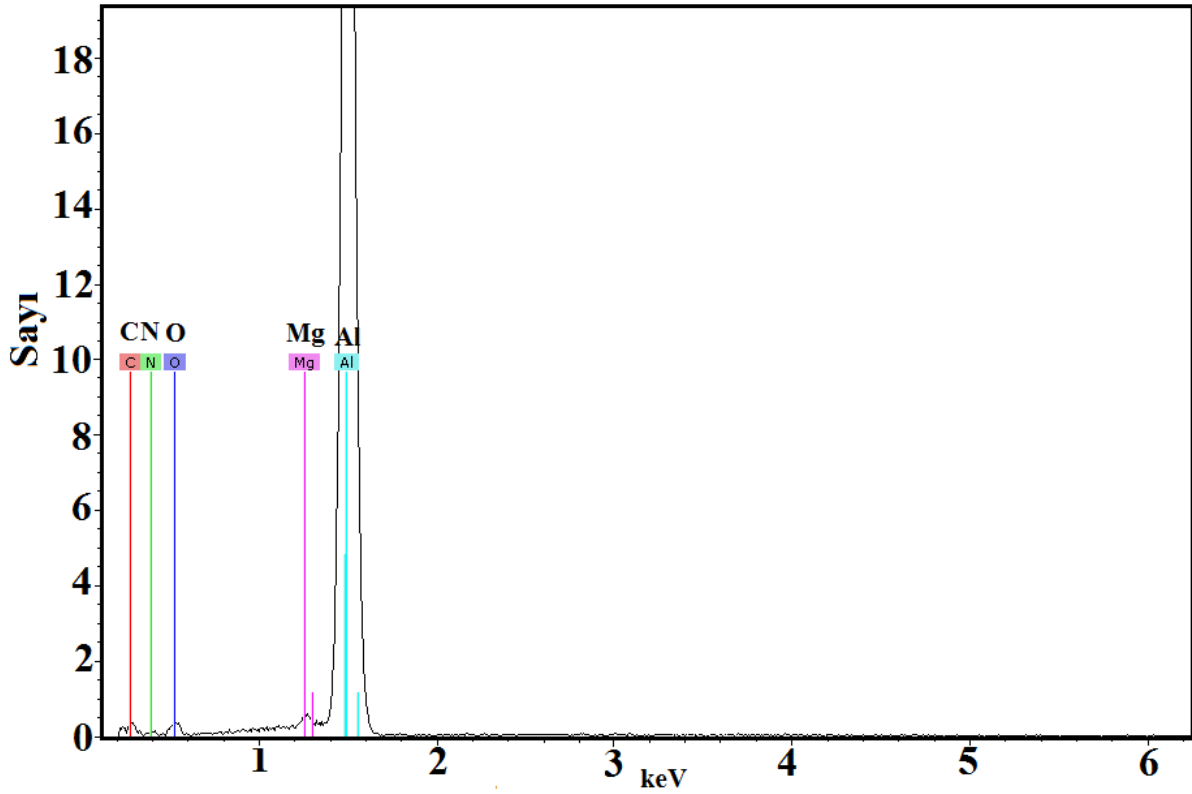
4.3.4. P(MDAN) Filmin SEM-EDX Analizi



Şekil 4.17. P(MDAN) Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü. **a)** 1000 büyütme (20µm) **b)** 2500 büyütme (10µm), **c)** 5000 büyütme (2µm) **d)** 10000 büyütme (2µm)

P(MDAN) Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal yolla kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü **Şekil 4.15** te verilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinden **Şekil 4.49'**da P(MDAN) farklı büyütmelerdeki görüntüleri görülmektedir. Kaplamada çatlaklara ve deliklere rastlanmıştır. Yüzeyde küçük şekilde çubuk yapılar görülmektedir. PANI ve türevleri üzerine yapılan kaplamalarda üzerinde yapılan çalışmalarda çubuk yapıların oluştuğu belirtilmektedir. Özellikle **Şekil 4.17.d'**de ki görüntüde çubuk yapıların silindirik yapıda

olduğu gözlemlenmiştir. Polimerleşmenin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği gözlemlenmektedir.



Şekil 4.18. P(MDAN)'in Al1050 Elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.

Çizelge 4.3. P(MDAN)'nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metodla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsüne göre elementlerin ağırlıkça yüzdeleri

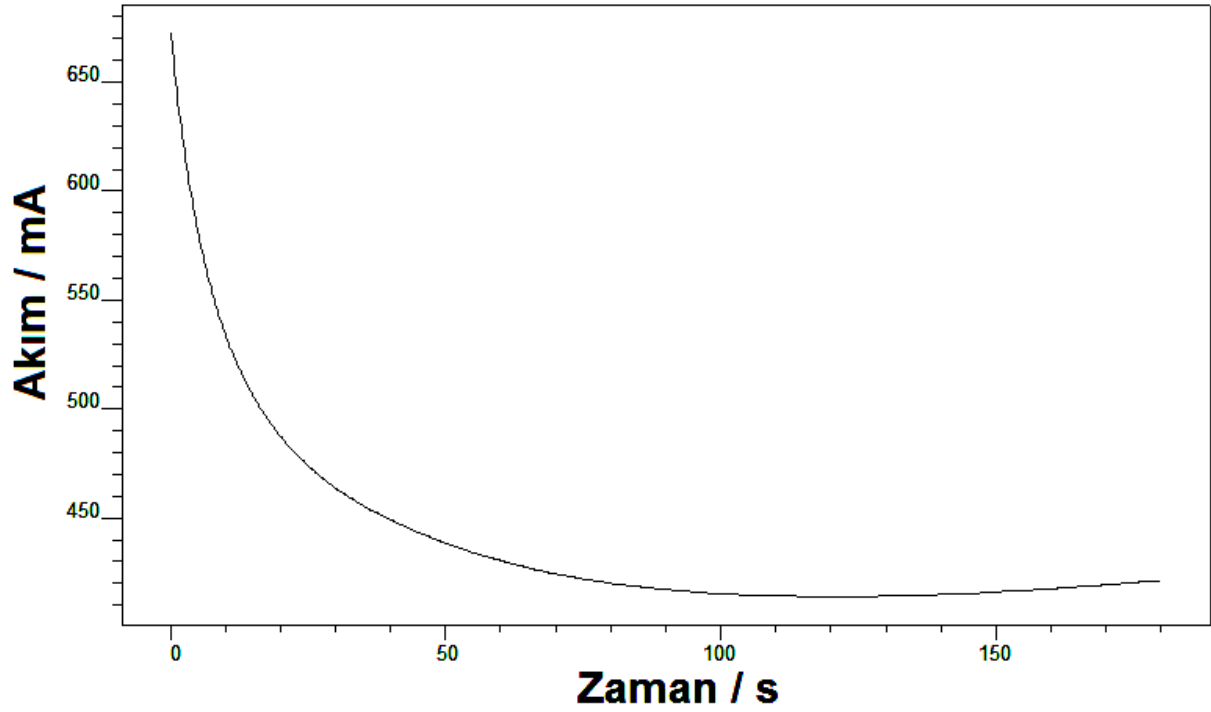
Elementler	% Ağırlık	
	Al1050 [wt.-%]	P(MDAN) [wt.-%]
Karbon		14.31
Azot		11.16
Oksijen		12.56
Aluminyum	100	61.14
Magnezyum		0.83

P(MDAN) Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal yolla kaplaması sonucu elde edilen polimer filmin EDX analizi Şekil 4.18'de, ağırlıkça yüzde element analizi ise Çizelge 4.3'de verilmiştir. Çizelge 4.3 element analiz sonuçlarına göre kaplanmamış Al1050 elektrotta ağırlıkça %100 Al

elementi varken ve diğ er elementlerden mevcut değı lken, P(MDAN) Al1050 filminde Al elementi ağı rlıkça % si 61.14 e dű şerken, karbon % 14.31, azot %11.16, oksijen %12.56, ve magnezyum elementi %0.83 olarak elde edilmiştir.

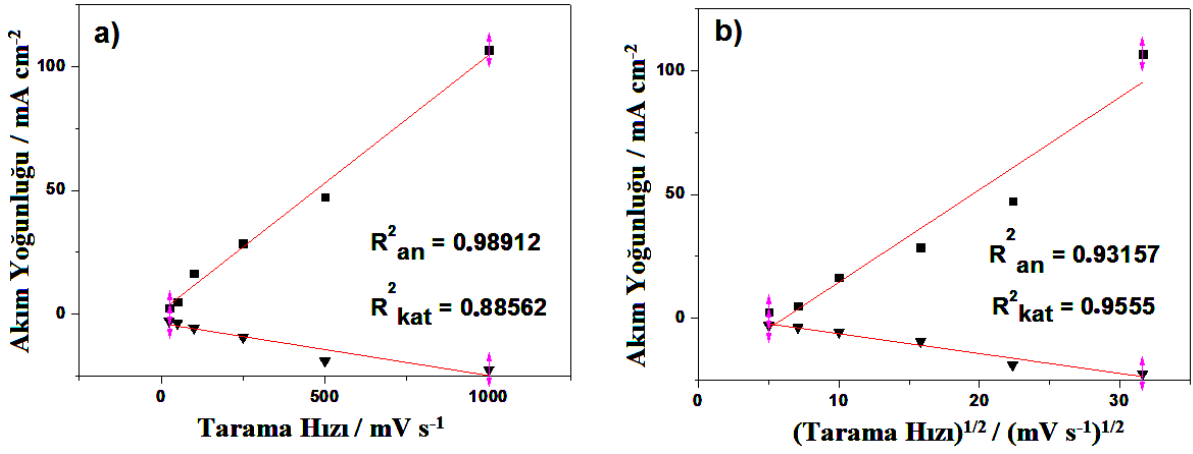
4.4. P(MDAN)/TiO₂ Elektropolimerizasyonu ve Karakterizasyonu

4.4.1. P(MDAN) / TiO₂ Filmin Elektropolimerizasyonu



řekil 4.19. 3,4 metilendioksi anilin Al1050 űzerine 0.8 V sabit potansiyelde, [MDAN]₀= 0.1 M bařlangıç monomer deriřiminde, 0.5 M okzalik asit ięerisinde, % 2 TiO₂ nanopartikűl ilavesi ile 600 saniye sűreyle kronoamperometrik kaplaması grafięi

3,4-Metilendioksi anilin monomerin Al1050 elektrot űzerine 0.8V sabit potansiyelde, [MDAN]₀= 0.1 M bařlangıç monomer deriřiminde, 0.5 M okzalik asit ięerisinde, %2 (0.85 mg) TiO₂ 600 s sűreyle kronoamperometrik kaplaması sonucu elde edilen grafięi řekil 4.19’da verilmiřtir. Elde edilen grafikten kompozit filmin bařarılı bir řekilde elde edildięi gűzlemlenmektedir.

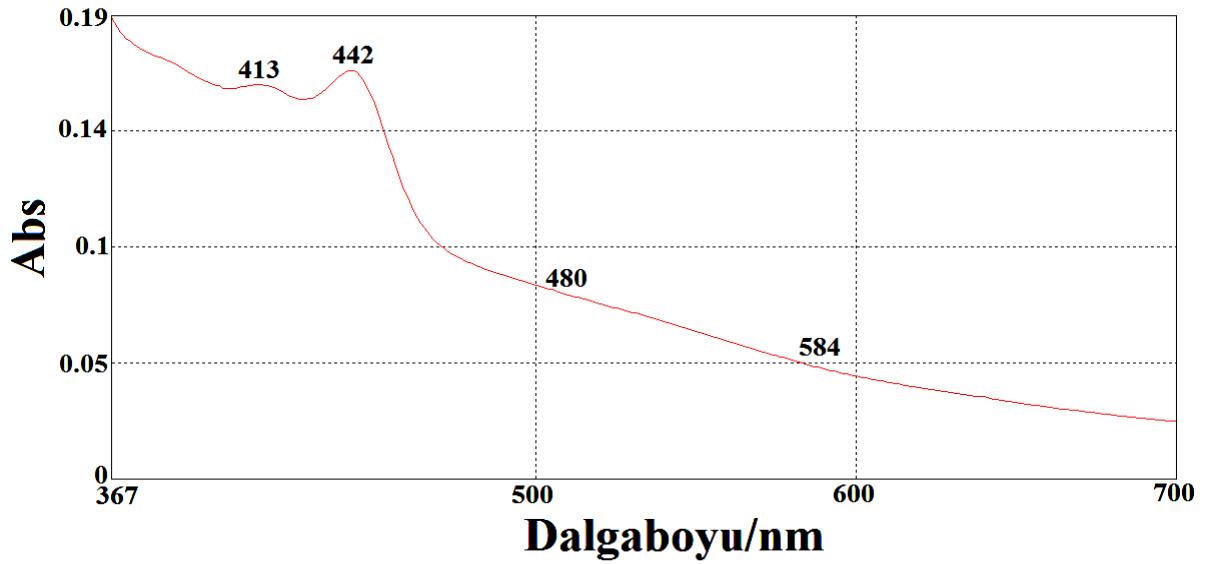


Şekil 4.20. P(MDAN)/TiO₂ için : **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu grafiği **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiği

Camsı karbon elektrot üzerine -0.2-0.8 V potansiyel aralığında, [ANI]₀= 0.1 M başlangıç monomer derişiminde 10 mVs⁻¹ tarama hızında, 0.1 M NaClO₄/ ACN içerisinde, camsı karbon elektrot üzerine kaplaması sonrası monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs⁻¹ tarama hızları arasında değişen kronoamperometrik kaplama grafiğinden elde edilmiş; **Şekil 4.20.a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu grafiği **Şekil 4.20.b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiği

P(MDAN)/TiO₂'nin camsı karbon elektrot üzerine -0.2 V ile 0.8 V potansiyel aralığında [MDAN]₀= 0.1 M başlangıç monomer derişiminde ve %2 TiO₂ ile 10 mVs⁻¹ tarama hızında 0.1 M NaClO₄/ACN çözeltisi içerisinde camsı karbon elektrot üzerine kaplaması sonucu monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs⁻¹ tarama hızları arasında değişen kronoamperometrik kaplama grafiği Şekil 4.17 de verilmiştir. Elde edilen grafiği göre tarama hızı-akım yoğunluğu grafiğinden anodik regrasyon katsayısının karesi R²_{An}=0.98912, tarama hızının karekök-akım yoğunluğu grafiğinden elde edilenden R²_{An}=0.93157 daha büyüktür. Buna karşılık tarama hızının karekök-akım grafiğindeki katodik regrasyon katsayısının karesi R²_{Kat}=0.9555, tarama hızı-akım yoğunluğu grafiğinden elde edilenden R²_{Kat}=0.88562 daha büyüktür. Sonuç olarak polimer filminin hem ince film, hem de difüzyon kontrollü bir şekilde gerçekleştiğini söyleyebiliriz.

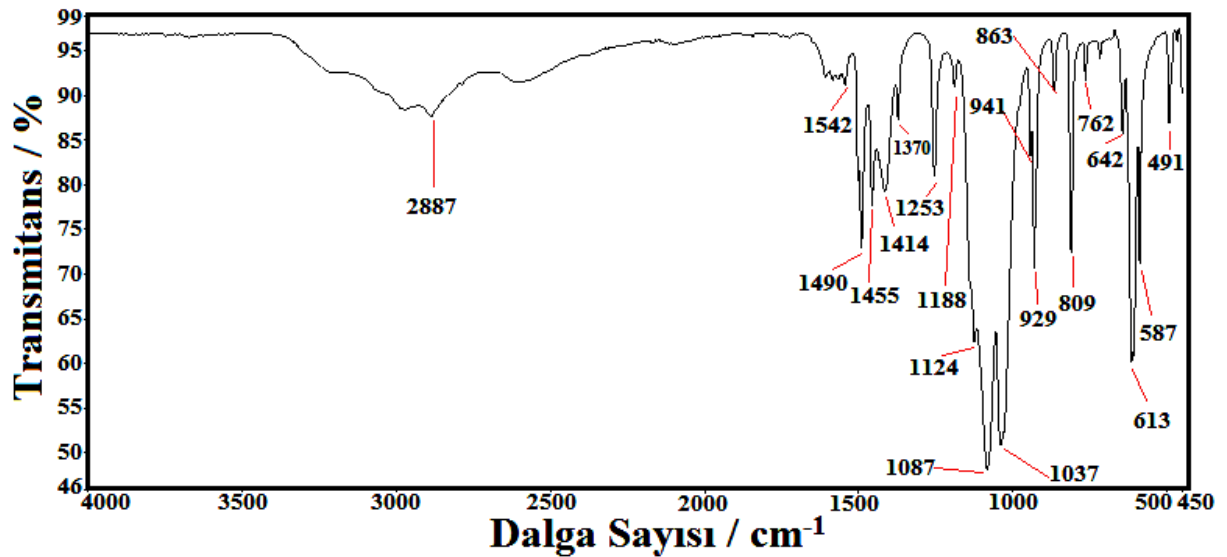
4.4.2. P(MDAN)/TiO₂ Filmin UV-vis Spektroskopisi



Şekil 4.21. P(MDAN)/TiO₂ nanokompozitin 0.01g/L dimetil formamid içerisindeki UV-vis spektrumunun pik analizi

Dalga boyu 413-442 nm band aralığında band konjuge quinoid halkasının emaraldine formu ve orta halkaya karşılık gelmektedir. P(MDAN)' göre ($\lambda=407-440$) P(MDAN)/TiO₂ nanokompozit filmde 0.01 M dimetilformamid içinde çözünerek elde edilen UV-vis spektrumunda absorbans değeri $\lambda=413-442$ nm'ye kaymıştır. Bu kayma TiO₂ nanopartiküllerinden kaynaklanmaktadır ve absorbans değeri artarken aralığında azalma tespit edilmiştir.

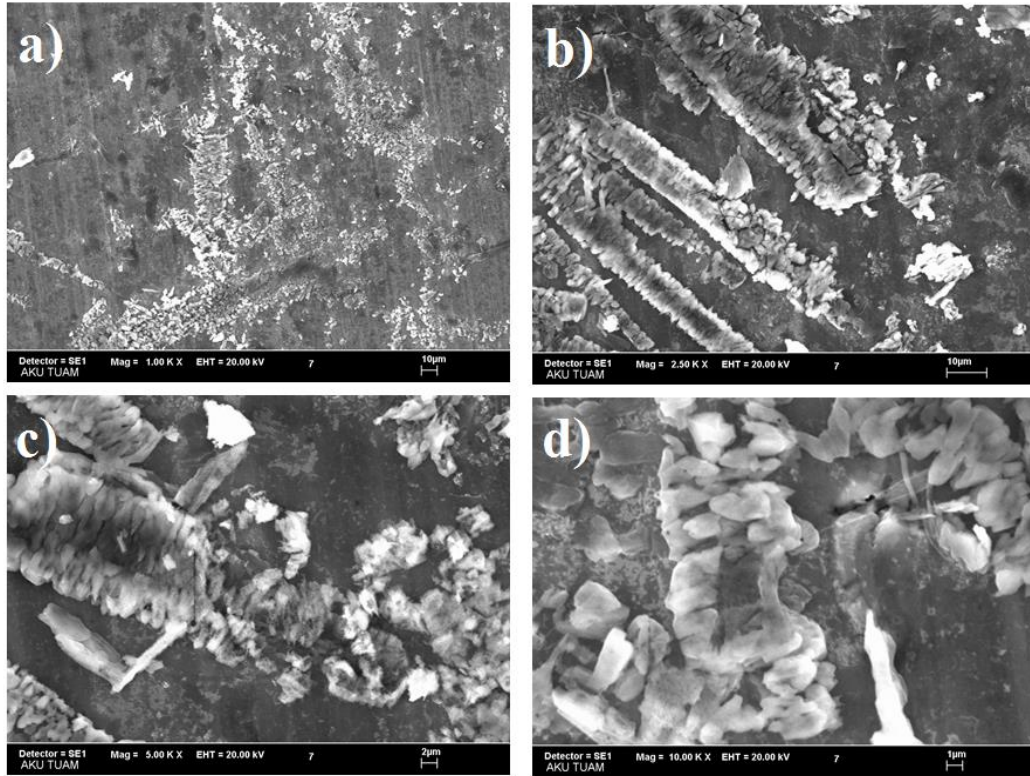
4.4.3. P(MDAN)/TiO₂ Filmin FTIR-ATR Analizi



Şekil 4.22. P(MDAN)/TiO₂ filmin FTIR-ATR spektrumu.

P(MDAN)/TiO₂ uygun sentez koşullarında kimyasal eldesi sonucu oluşturan ince film peletin FTIR spektrum analizi 450-4000 nm arasında **Şekil 4.22**'de verilmiştir. Pik analizleri incelendiğinde 2887 cm⁻¹ de N-H sıkışması, 1542 cm⁻¹ de C=C quinoid halka sıkışması, 1492 cm⁻¹ C=C benzonoid halka sıkışması, 1253 cm⁻¹ de C-N piki, 1124, 863 cm⁻¹ deki pikler C-H sıkışması ve benzen halkasındaki dışa eğilmesi olarak söylenebilir. 1370 cm⁻¹ de C-O piki mevcuttur.

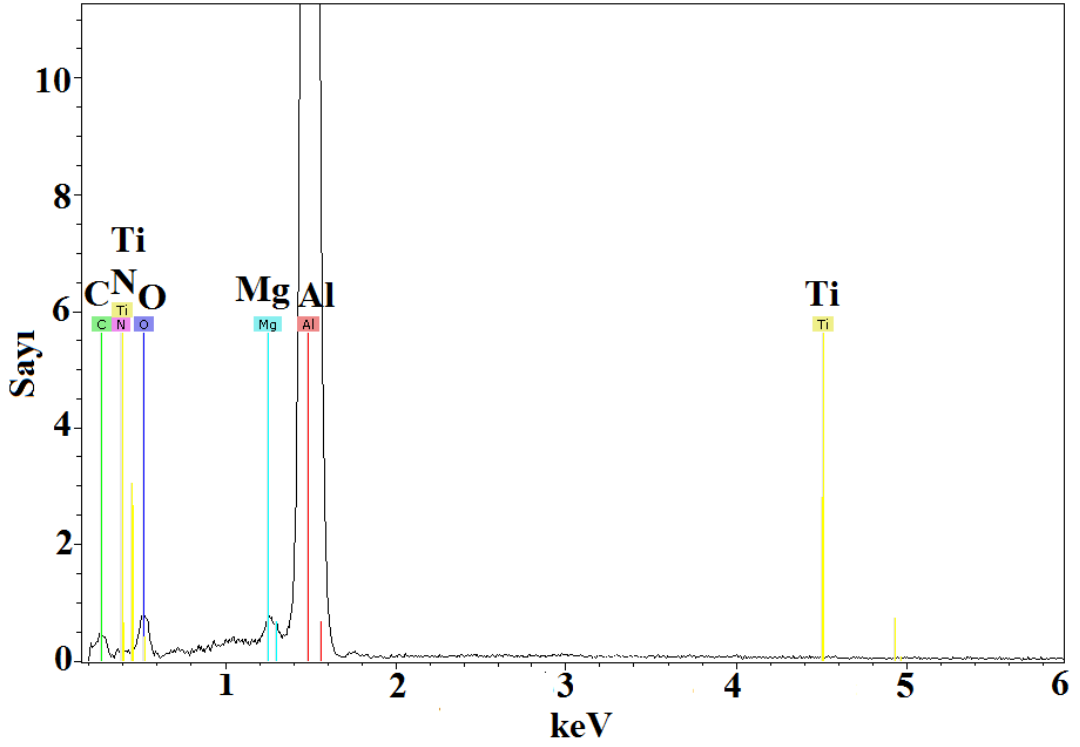
4.4.4. P(MDAN)/TiO₂ Filmin SEM-EDX Analizi



Şekil 4.23. P(MDAN)/TiO₂ Al1050 Elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü **a)** 1000 büyütme (10µm) **b)** 2500 büyütme (10µm), **c)** 5000 büyütme (2µm) **d)** 10000 büyütme (1µm)

P(MDAN)/TiO₂ Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal yolla kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü **Şekil 4.23**'te verilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerine göre P(MDAN)/TiO₂ çubuk şeklinde polimer halinde elde edilmiştir. Elde edilen SEM görüntülerinden polimerleşmenin başarılı bir şekilde gerçekleştirildiği gözlemlenmektedir.

TiO₂ eklenerek oluşturulan P(MDAN) / TiO₂ kaplamaların P(MDAN)'a kaplamaya göre yüzeyde daha homojenize dağıldığı görülmektedir. Şekilden de görüldüğü gibi kaplama içerisine TiO₂ ilave edildikten sonra TiO₂ miktarına bağlı olarak yapısı değişen, oldukça gözenekli ve Al1050 elektrot yüzeyine iyi bir şekilde tutunmuş kaplamalar elde edilmiştir.



Şekil 4.24. P(MDAN)/TiO₂'in Al1050 Elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen EDX görüntüsü.

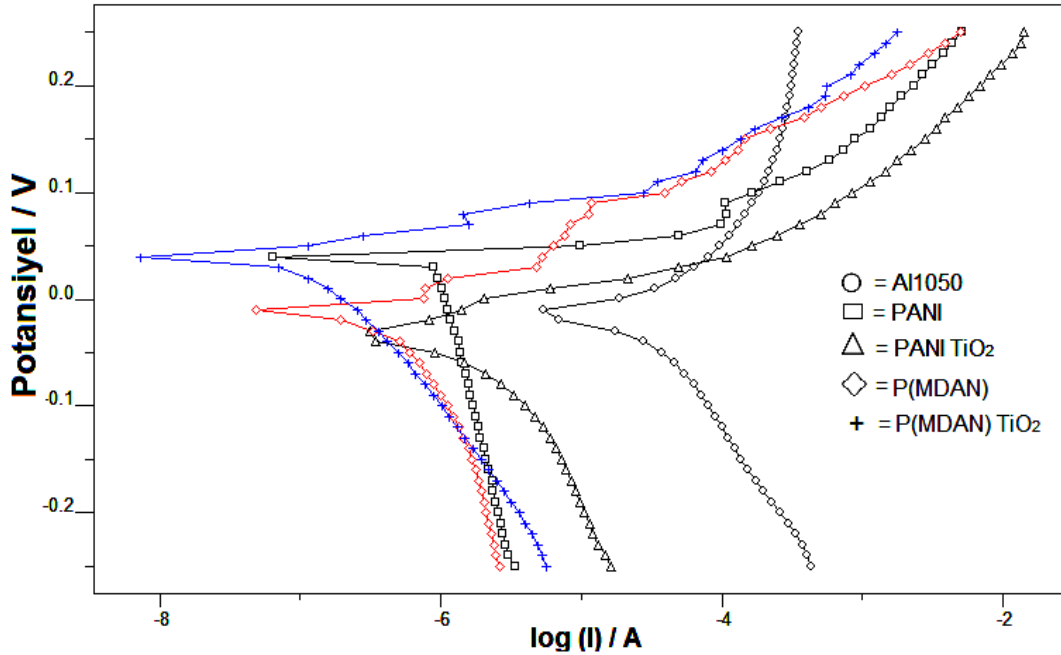
Çizelge 4.4. P(MDAN)/TiO₂ nanokompozit filminin EDX analiz sonuçlarına göre elde edilmiş ağırlıkça yüzde elementler

Elementler	% Ağırlık	
	Al1050 [wt.-%]	P(MDAN)/TiO ₂ [wt.-%]
Karbon		14.71
Azot		8.94
Oksijen		21.17
Alüminyum	100	54.58
Magnezyum		0.58
Titanyum		0.01

P(MDAN)/TiO₂ nanokompozit filminin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal yolla kaplaması sonucu elde edilen polimer filmin EDX analizi **Şekil 4.24**'de, ağırlıkça yüzde element analizi ise **Çizelge 4.4**'de verilmiştir. **Çizelge 4.4** element analiz sonuçlarına göre kaplanmamış Al1050 elektrotta ağırlıkça %100 Al elementi varken ve diğer elementlerden mevcut değilken, P(MDAN)/TiO₂ Al1050 filminde Al elementi ağırlıkça % si 54.58'e düşerken, karbon % 14.71, azot %8.94, oksijen %21.17, magnezyum %0.83 ve titanyum %0.01 titanyum olarak elde edilmiştir.

4.5. Korozyon Çalışmaları

4.5.1. PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN), P(MDAN)/TiO₂ Kaplamaların Tafel Ekstrapolasyon Yöntemiyle Karşılaştırılması



Şekil 4.25. Kaplı olmayan Al1050 elektrot , PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN) ve P(MDAN) / TiO₂ Nanokompozit filmlerin 1.gün tafel ekstrapolasyon grafiği

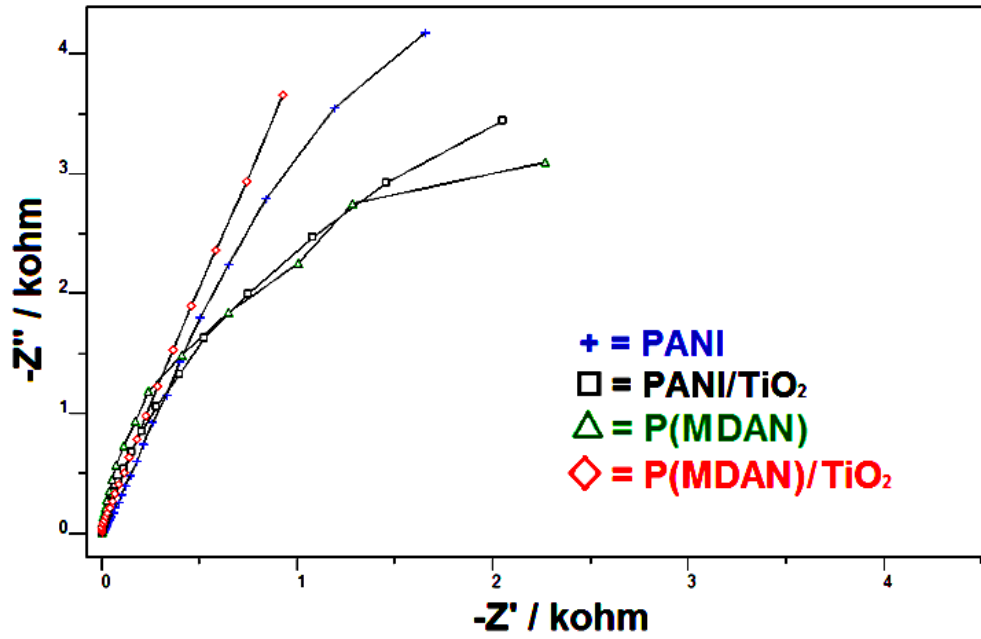
Çizelge 4.5. Kaplı olmayan Al1050, PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ nanokompozitlerin filmlerin tafel ekstrapolasyon grafiğinden elde edilen korozyon önleme parametreleri

Materyel	E_{kor}/V	$\dot{I}_{kor}/\mu Acm^{-2}$	$\beta_a/mVdec^{-1}$	$\beta_c/mVdec^{-1}$	R_p/Ω	KH/mmy^{-1}	KE/%
Kaplı olmayan Al1050	-0.065	26.4	0.31	0.19	1002	0.7775	----
PANI	-0.011	0.91	0.10	0.54	20230	0.0099	96.4
PANI/TiO ₂	-0.005	0.77	0.05	0.09	97600	0.026	97.2
P(MDAN)	-0.036	2.00	0.04	0.16	71550	0.05905	92.4
P(MDAN)/TiO ₂	-0.029	1.59	0.07	0.17	54870	0.04695	94.3

Korozyon çalışmaları kapsamında % 3,5 NaCl çözeltisine karşı kaplanmamış Al1050 elektrot, PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ polimer ve nanokompozit filmlerin tafel ekstrapolasyon eğrileri alınarak aynı grafik içerisinde Şekil 4.25’de verilmiştir. Elde edilen grafiklerin korozyon önleme parametreleri ise Çizelge 4.5’de verilmiştir. Tabloya göre kaplı olmayan Al1050 elektroda göre korozyon potansiyeli daha sola kaymıştır ve potansiyel

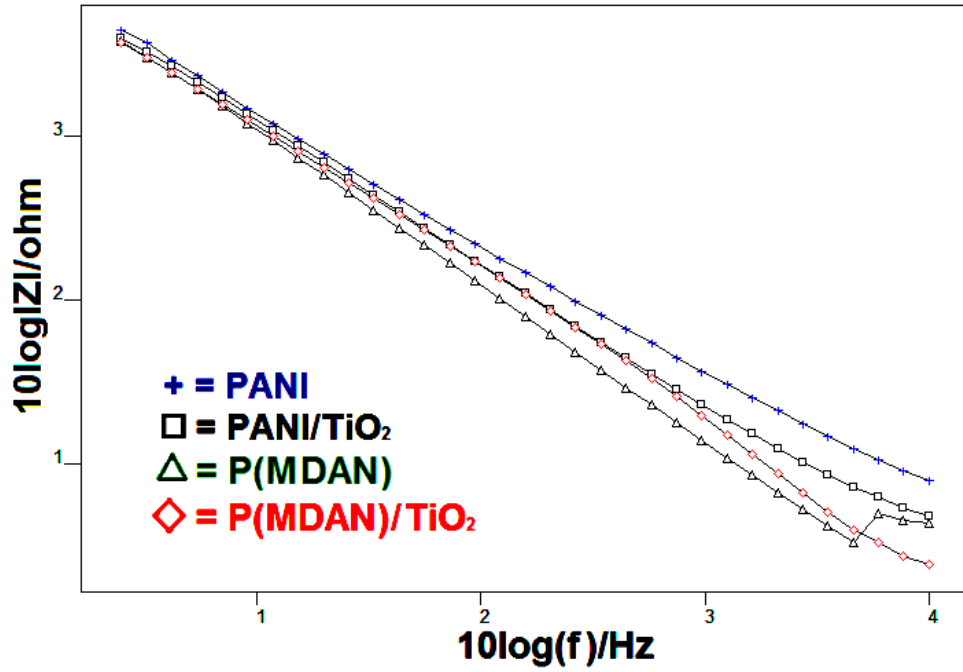
değerleri azalmıştır. Korozyon akımı ise kaplı olmayan Al1050 elektrotta $26.4 \mu\text{Acm}^{-2}$ iken PANI filminde $0.91 \mu\text{Acm}^{-2}$, PANI/TiO₂ nanokompozitinde $0.77 \mu\text{Acm}^{-2}$, P(MDAN) filminde $2.00 \mu\text{Acm}^{-2}$, P(MDAN)/TiO₂ nanokompozit filminde $1.59 \mu\text{Acm}^{-2}$ elde edilmiştir. Korozyon akımının ciddi bir şekilde azalması, aynı zamanda kaplı olmayan Al1050 elektroda göre korozyon hızının azalması ; polarizasyon direncinin ise artması polimer ve nanokompozit filmlerin kaplı olmayan Al1050 elektroda göre iyi bir korozyon önleme performansı gösterdiği belirtmektedir. Bu dört malzeme arasında en fazla korozyon etkinliği yüzdesi ise KE = %97,2 ile PANI/TiO₂ nanokompozit filminde elde edilmiştir.

4.5.2. PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN), P(MDAN)/TiO₂ Kaplamaların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Tekniği ile Korozyon Etkinliklerinin İncelenmesi



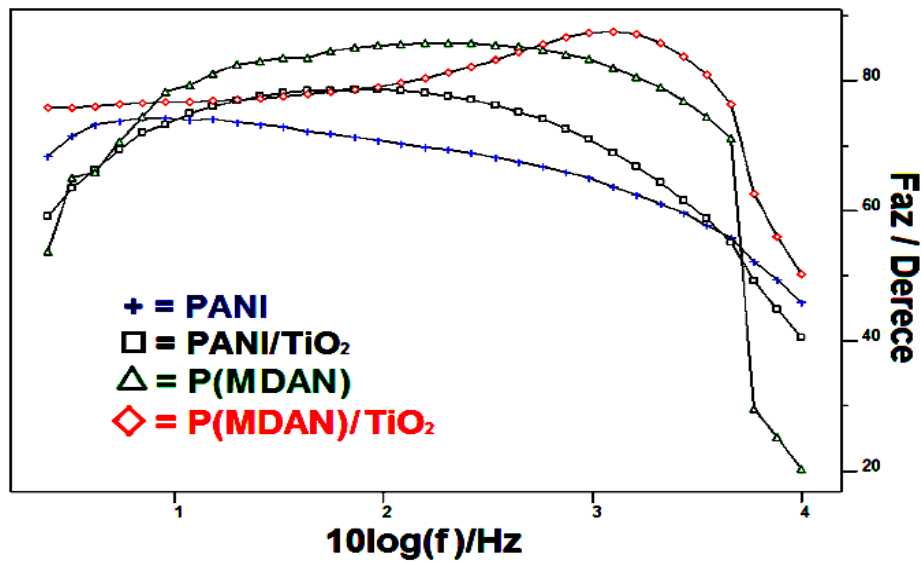
Şekil 4.26. 0.5 M okzalik asit çözeltisinde kaplanan numunelerin (PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN), P(MDAN)/TiO₂ için 1.gün Nyquist grafiği

Nyquist grafiğinden en düşük frekanslı (10mHz) elde edilen spesifik kapasitans değerleri $C_{sp} = \frac{1}{2\pi \times f \times Z''}$ formülünden elde edilmektedir. $\pi = 3.14$, f: frekans, (2.5 Hz), Z'' ise imaginier empedanstır. Bu formüle göre PANI için $C_{sp} = 7.5 \mu\text{F/m}^{-2}$, PANI/TiO₂ için $C_{sp} = 9.15 \mu\text{F/m}^{-2}$, P(MDAN) için $C_{sp} = 10.29 \mu\text{F/cm}^{-2}$ ve P(MDAN)/TiO₂ için $C_{sp} = 11.6 \mu\text{F/m}^{-2}$ 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 P(MDAN)/TiO₂ nanokompozit filmi için ($C_{sp} = 11.6 \mu\text{Fcm}^{-2}$) olarak elde edilmiştir.



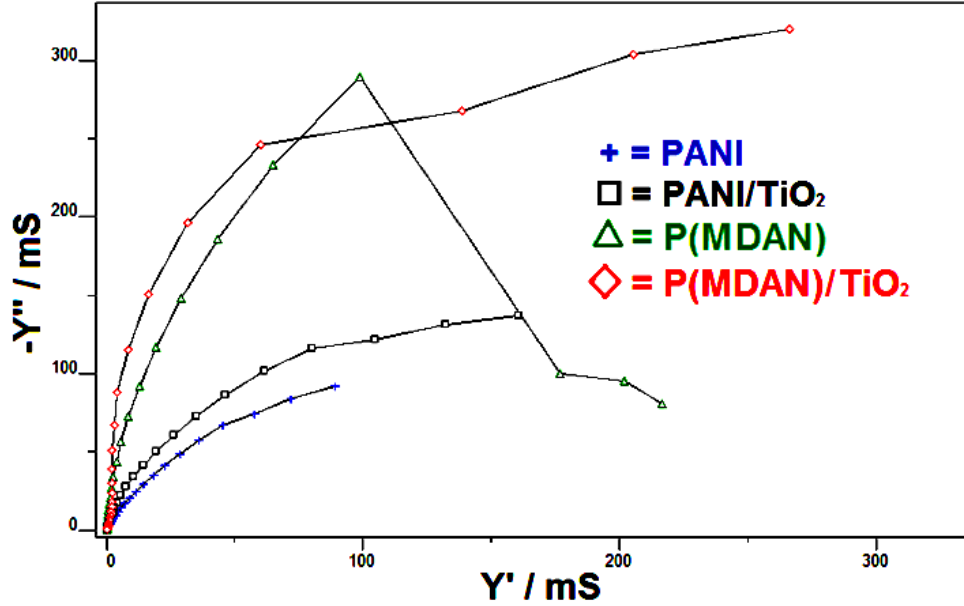
Şekil 4.27. 0.5 M okzalik asit çözeltisinde kaplanan numunelerin (PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN), P(MDAN)/TiO₂ için 1.gün Bode-magnitude grafiği

Bode-magnitude grafiğinden elde edilen çift katmanlı kapasitans değerleri $C_{dl}=1/|Z|$ formülünden elde edilir. Buna göre PANI için $C_{dl} = 222.71 \mu\text{Fcm}^{-2}$, PANI/TiO₂ için $C_{dl} = 217.20 \mu\text{Fcm}^{-2}$, P(MDAN) için $C_{dl} = 260.48 \mu\text{Fcm}^{-2}$ ve P(MDAN)/TiO₂ için $C_{dl} = 265.18 \mu\text{Fcm}^{-2}$ elde edilmiştir. Helmholtz plane içinde çözeltiden kaynaklanan C_{dl} değerlerinin farklı olması nanokompozit filmlerinin farklı frekanslarda AC uygulaması ile farklı empedans değerler verdiğini göstermiştir.



Şekil 4.28. 0.5 M okzalik asit çözeltisinde kaplanan numunelerin (PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN), P(MDAN)/TiO₂ için 1.gün Bode-faz grafiği

Bode-faz grafiğinden elde edilen PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN), P(MDAN)/TiO₂ nanokompozit filmlerinin EES sonuçlarına göre en yüksek faz açısı değeri $\theta = 87.4$ P(MDAN)/TiO₂ nanokompozit film olarak 3.2 Hz frekansta elde edilmiştir. Diğer en yüksek faz açısı sonuçları ise 85.4'dür ve P(MDAN) filmine aittir. Düşük frekanslarda faz açısı değeri düşmektedir.

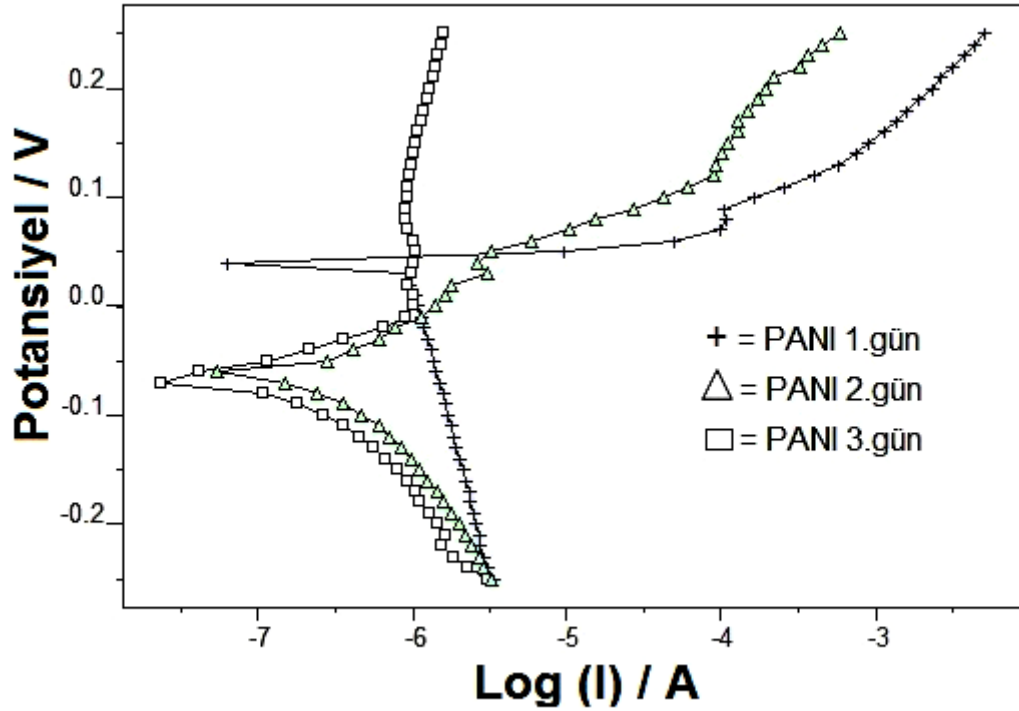


Şekil 4.29. 0.5 M okzalik asit çözeltisinde kaplanan numunelerin (PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN), P(MDAN)/TiO₂ için 1.gün Admitans grafiği

PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN), P(MDAN)/TiO₂ nanokompozit filmlerinin 0.5 M okzalik çözeltisinde EES sonuçlarına göre elde edilen Admitans grafiği **Şekil 4.29**'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, en yüksek iletkenlik P(MDAN)/TiO₂ nanokompozitinde elde edilirken, iletkenlik sırasıyla P(MDAN) > PANI/TiO₂ > PANI şeklindedir.

Elde edilen EES grafiklerinden Nyquist, Bode-magnitude, bode-faz ve admitans grafikleri kullanılarak PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ polimer ve nanokompozit malzemelerinin düşük frekanslı kapasitans, çift katmanlı kapasitans, faz açısı ve admitans grafiğinden iletkenlik gibi bilgileri elde edilebilir.

4.5.3. PANI Kaplamaların Tafel Ekstrapolasyon Yöntemiyle Günlere Göre Korozyon Etkinlerinin İncelenmesi



Şekil 4.30. PANI filmlerin, 1.gün, 2.gün ve 3.gün, tafel ekstrapolasyon grafiği

Çizelge 4.6. PANI filmlerin tafel ekstrapolasyon grafiğinden elde edilen farklı zamanlardaki korozyon önleme parametreleri

Zaman/gün	E_{kor}/V	$\dot{I}_{kor}/\mu Acm^{-2}$	$\beta_a/mVdec^{-1}$	$\beta_c/mVdec^{-1}$	R_p/Ω	KH/mmy^{-1}	KE/%
Al1050	-0.065	26.4	0.31	0.19	1002	0.7775	----
1.gün	-0.011	0.91	0.10	0.54	20230	0.0099	96.4
2.gün	-0.152	0.40	0.40	0.18	91250	0.0045	98.4
3.gün	-0.047	0.15	0.07	0.18	76270	0.0044	99.4
7.gün	-0.310	2.26	0.20	0.41	26450	0.0652	90.0
14.gün	0.071	6.07	0.05	0.51	6951	0.0658	77.0

PANI filminin Tafel ekstrapolasyon yöntemiyle elde edilmiş zaman bağılı korozyon önleme etkinlerinden ilk 3 gün için sonuçlar Şekil 4.30'da verilmiştir. Ayrıca 7. Ve 14.gün sonuçlarıyla birlikte korozyon parametreleri Çizelge 4.6'da verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, boş Al1050 elektrot için I_{kor} değeri $26.4 \mu Acm^{-2}$ elde edilirken, bu değer PANI/Al1050 kompozit filminde 1. günde 0.91 ve 14. Günde $6.07 \mu Acm^{-2}$ elde edilmiştir. Boş Al1050 elektroda göre

korozyon akımının düşmesi filmin elektrot yüzeyinde korozyon önleme etkinliğini gösterdiğini ispatlamaktadır. Zamanla I_{kor} değerinde değişimler 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 elektrotun sırasıyla korozyon akım yoğunluğudur. % KE 3. günde %99.4 ile en yüksek değerde elde edilirken, 14. Günde % KE % 77.00 elde edilmiştir. Korozyon hızı ($K_{hızı} / mmyıl^{-1}$) aşağıdaki formülle hesaplanır.

$$K.hızı = 0.0026 \times I_{kor} \times M/n \times d$$

Bu formülle, I_{kor} =Korozyon akım yoğunluğu, M: molar kütle (g/mol), n: yük sayısı, d: test edilen metal yoğunluğu (g/cm^3).Korozyon öneme için kaplama metal yüzüeyi ile iyi adhesyon kuvvetleri olmalıdır (Mosseini ve ark. 2007).Tafel grafiğinden polarizasyon direnci Stern-Geary denkleminde göre hesaplanır (Poegasemi 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, β_a : Anodik tafel eğimi , β_c : Katodik Tafel eğimidir.

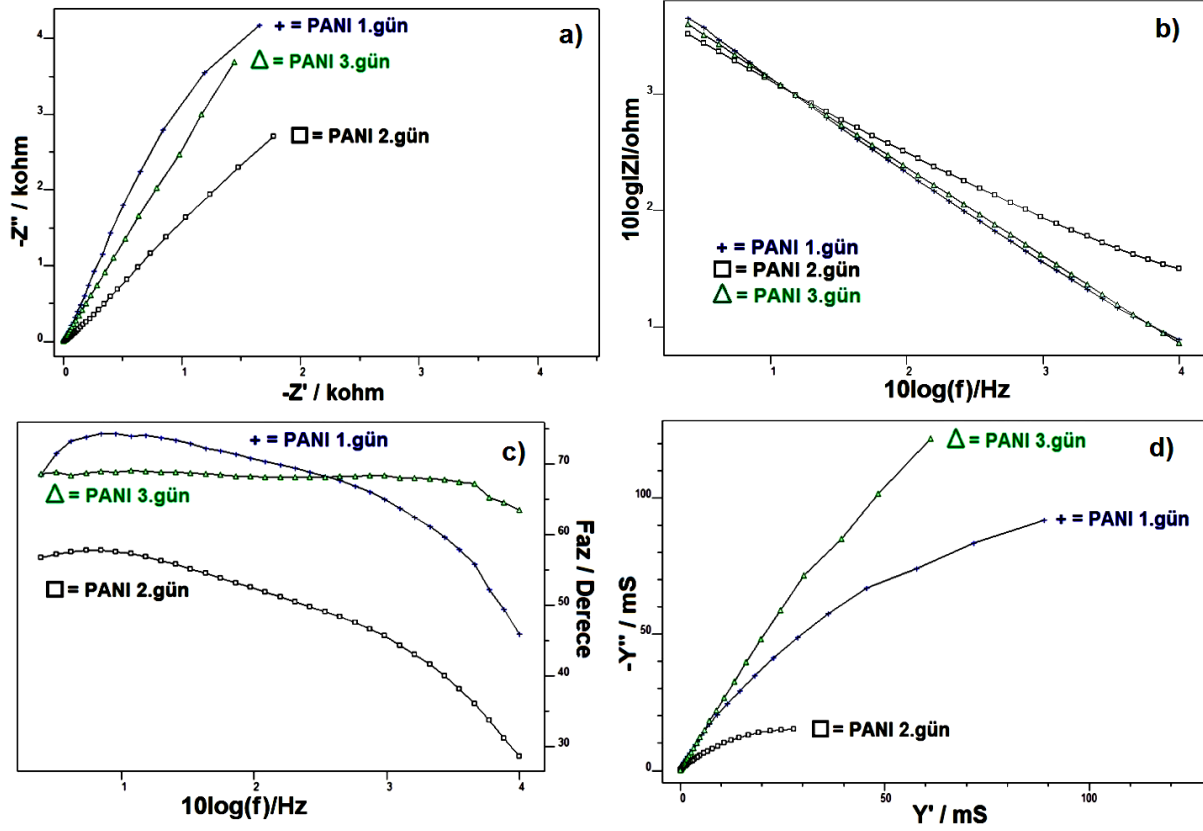
PANI/Al1050 elektrodunda I_{kor} değerinin boş Al1050 nin koruma etkinliğini arttırdığını göstermektedir. Bunun yanısıra korozyon hızı ($K_{hızı} / mmy^{-1}$) aşağıdaki denklemlerle hesaplanır (Yeh ve ark. 2004).

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

EW: Eşdeğer ağırlık (g/eq), A:Alan(cm^2), D:yoğunluk (g/cm^3).

Korozyon hızı Al1050 elektrotta $0.7775 mmy^{-1}$ iken 3. günde PANI/Al1050 kompozitinde $K.hızı=0.0044 mmy^{-1}$ elde edilmiştir. PANI filmi boş Al1050 elektrottan 176.70 kat daha fazla korozyon hızı 3. günde % 3.5 NaCl çözeltisine maruz kaldığında olmuştur. **Çizelge 4.6.** incelendiğinde PANI kaplı alüminyumda % 3,5 NaCl çözeltisi içinde bekleme süresi (1, 2, 3 gün) arttıkça i_{kor} değerlerinin azaldığı görülmektedir. 14 günlük bekleme süresinde ise i_{kor} değerinin artması yüzeyde oluşan pasif film tabakasının kırıldığı veya bozunduğunu göstermektedir. Bu nedenle korozyon akımı 7. ve 14. günde artmıştır. i_{kor} değerlerini artması PANI filmin iletkenliğinden dolayıdır. Buda PANI' nin yüzeye tutunduğunun fakat gözenekli bir yapıda olduğundan ve zamanla yapısına su alıp şişerek alüminyum yüzeyinden ayrıldığını göstermektedir.

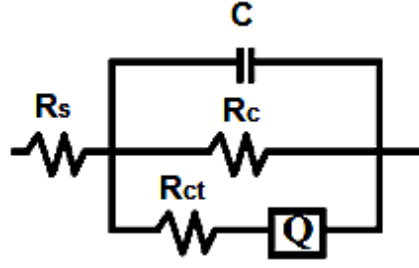
4.5.4. PANI Kaplamaların Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Tekniği ile Korozyon Etkinliklerinin İncelenmesi



Şekil 4.31. 0.5 M okzalik asit + 0.1 Anilin çözeltisinde kaplanan numunenin (Al1050) a) Nyquist, b) Bode-magnitude, c) Bode-faz, d) Admitans grafikleri

PANI filmlerin ilk 3 gün elde edilmiş EES sonuçlarına göre Nyquist, Bode-magnitude, Bode-faz ve Admitans grafikleri Şekil 4.31. verilmiştir. PANI filminin EES sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiğindeki en düşük frekanslı kapasitans değerine (C_{sp}) göre en yüksek $C_{sp}=11.86 \mu\text{Fcm}^{-2}$ ile 7.günde tespit edilmiştir. Bode magnitude grafiğinden elde edilen çift katmanlı kapasitans değeri C_{dl} ise en yüksek $C_{dl}=308.73 \mu\text{Fcm}^{-2}$ ile 2. günde elde edilmiştir. Bode faz grafiğinden elde edilen en yüksek faz açısı ise $\theta=85.5^0$ ile 3. günde tespit edilmiştir.

4.5.5.PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN), P(MDAN)/TiO₂ Kaplamaların İçin Önerilen Eşdeğer Devre



Şekil 4.32. PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ için önerilen 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.

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.

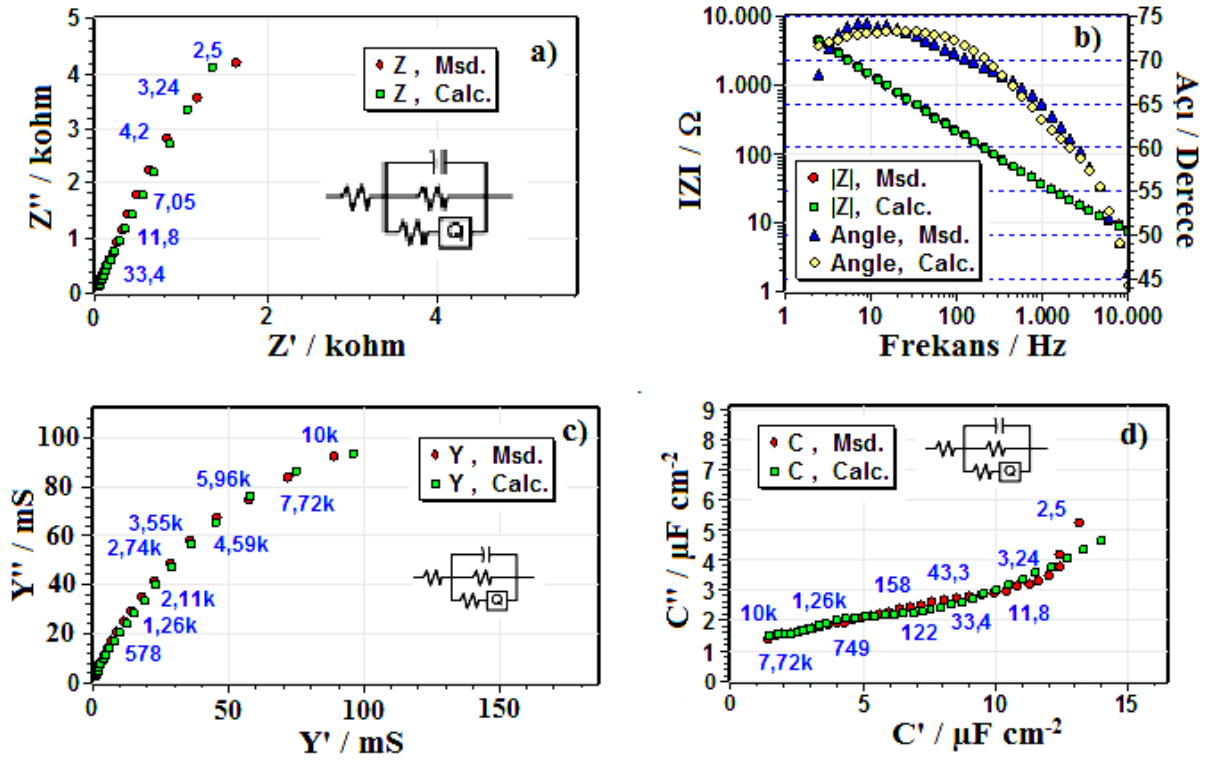
Polarizasyon direnci (R_p) : Kaplama ile metal yüzeyinin korozyon hızı polarizasyon direnci olarak adlandırılır. Polarizasyon direnci korozyon hızı ile ters orantılıdır.

Çift katmanlı kapasitans (C_{dl}) : Metal elektrot ve elektrolit yüzeyi arasında yükler mevcuttur. Elektrokimyasal teoriye göre bu ara yüzey çift katmanlı kapasitans olarak adlandırılır. (Mohammed ve ark. 2011)

(R_{ct}) : Yük transfer direnci

(Q) : Sabit faz elemanı

4.5.6. PANI Filmlerin Devre Analizi



Şekil 4.33. PANI için R(CR(QR)) eşdeğer devre analizleri a) Nyquist b) Bode-magnitude-faz c) Admitans d) Kapasitans grafikleri

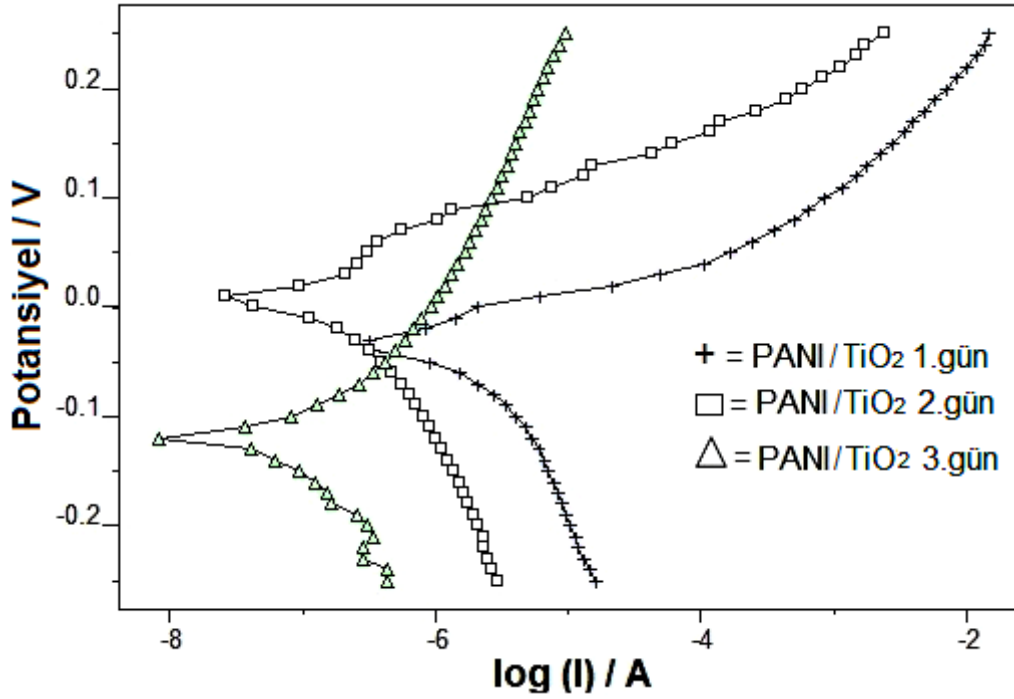
R(CR(QR)) eşdeğer elektriksel devre modeli 2.5 Hz – 10.000 Hz frekans aralığında elektrolit/PANI sistemi için verildi. ZSimpWin 3.12 devre modeli programıyla teorik ve deneysel devreler karşılaştırılarak değerlendirildi.

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 Şekil 4.33’de gözlenmektedir.

Çizelge 4.7. R(CR(QR)) eşdeğer devre modeli, ZSimpWin program ile PANI için 1.gün elektrokimyasal olarak analiz sonucu

Bileşenler	Değer
R_s / Ω	4.638
$C / \mu F$	2.894
R_c / Ω	2.008
$Q_p, Y_o / \mu S.s^n$	2.25×10^{-5}
n	0.7682
R_{ct} / Ω	34.52

4.5.7. PANI/TiO₂ Nanokompozit Filmlerin Tafel Ekstrapolasyon Yöntemiyle Günlere Göre Korozyon Etkinlerinin İncelenmesi



Şekil 4.34. PANI/TiO₂ nanokompozit filmlerin, zamana göre, tafel ekstrapolasyon grafiği

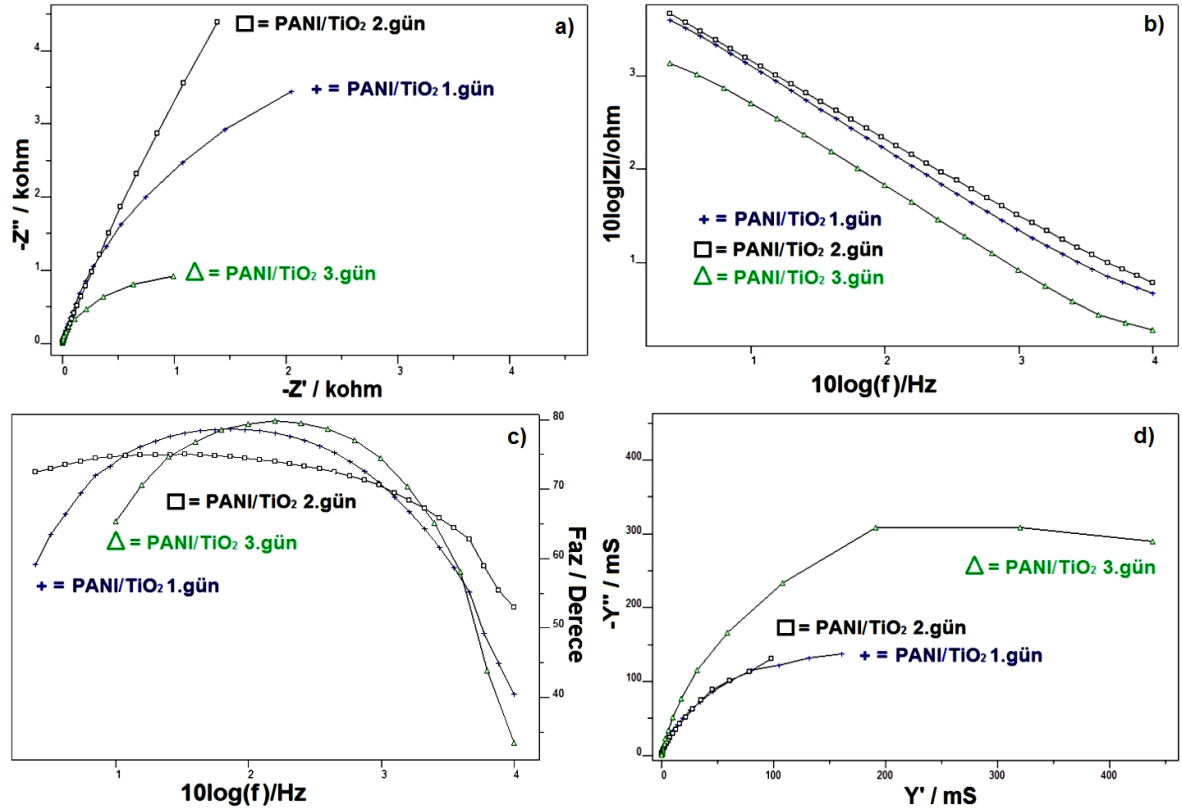
Çizelge 4.7. PANI/TiO₂ nanokompozitlerin filmlerin tafel ekstrapolasyon grafiğinden elde edilen korozyon önleme parametreleri

Zaman/gün	E _{kor} /V	i _{kor} / μAcm ⁻²	β _a /mVdec ⁻¹	β _c / mVdec ⁻¹	R _p / Ω	KH/mmy ⁻¹	KE/%
Al1050	-0.065	26.4	0.31	0.19	1002	0.7775	----
1.gün	-0.005	0.77	0.05	0.09	97600	0.026	97.2
2.gün	-0.045	0.09	0.04	0.23	80650	0.001	99.2
3.gün	-0.179	0.09	0.24	0.17	80530	0.002	99.3
7.gün	-0.024	2.44	0.09	0.34	25750	0.026	90.7
14.gün	-0.070	7.58	0.05	0.51	6951	0.082	71.2

Elde edilen Tafel sonuçlarının korozyon önleme parametreleri Çizelge 4.7’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, korozyon akımı I_{kor} kaplı olmayan Al1050 elektrot için 26.4 μAcm⁻² den 3. günde PANI/TiO₂ nanokompozit filmi için I_{kor} = 0.09 μAcm⁻² e düşerken 14. günde I_{kor} = 7.85 μAcm⁻² elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek yüzde koruma etkinliği (% KE= 99.3) olarak 3. günde elde edilmiştir. 14. Günde ise KE = % 71.2 e düşmüştür. Korozyon hızı kaplı olmayan Al1050 elektrot için K.hızı = 0.7775 mmy⁻¹ elde edilirken, en düşük 3.

günde $K_{hızı} = 0.002 \text{ mmy}^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Korozyon hızındaki düşüş ~ 388.75 kat olmuştur. Bu düşüş korumanın PANI/TiO₂ nanokompozit filminde başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Anodik Tafel eğimi (β_a/V_{dec}^{-1}) ve katodik Tafel eğimi (β_c/V_{dec}^{-1}) farklı sürelerde % 3.5 NaCl çözeltisine karşı alınan Tafel ekstrapolasyonundan elde edilmiştir.

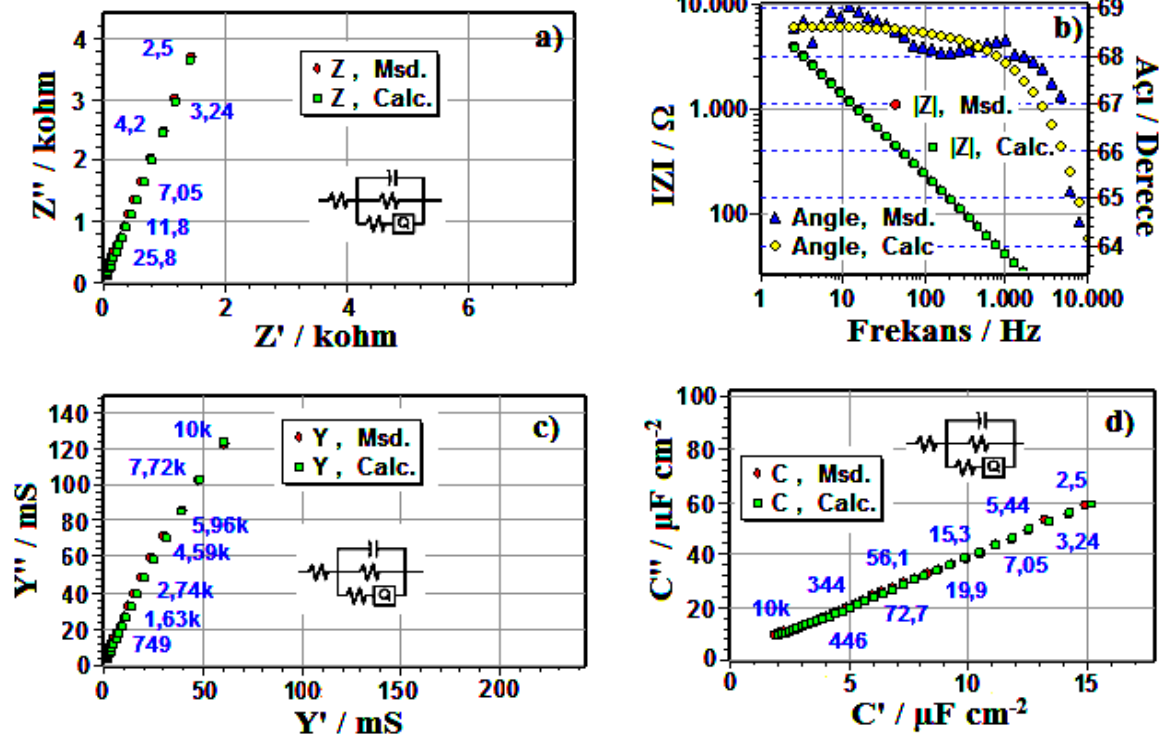
4.5.8. PANI/TiO₂ Nanokompozit Filmlerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Tekniği İle Korozyon Etkinliklerinin İncelenmesi



Şekil 4.35. PANI/TiO₂ zamana göre a) Nyquist, b) Bode-magnitude, c) Bode-faz, d) Admitans grafiği

PANI/TiO₂ filmlerin ilk 3 gün elde edilmiş EES sonuçlarına göre Nyquist, Bode-magnitude, Bode-faz ve Admitans grafikleri Şekil 4.35'de verilmiştir. PANI/TiO₂ filminin EES sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiğindeki en düşük frekanslı kapasitans değerine (C_{sp}) göre en yüksek $C_{sp} = 9.15 \mu\text{Fcm}^{-2}$ ile 1.günde tespit edilmiştir. Bode-magnitude grafiğinden elde edilen çift katmanlı kapasitans değeri C_{dl} ise en yüksek $C_{dl} = 795.54 \mu\text{Fcm}^{-2}$ ile 3. günde elde edilmiştir. Bode-faz grafiğinden elde edilen en yüksek faz açısı ise $\theta = 87.4^\circ$ ile 3. günde tespit edilmiştir.

4.5.9. PANI/TiO₂ Nanokompozit Filmlerin Devre Analizi



Şekil 4.36. PANI/TiO₂ için R(CR(QR)) eşdeğer devre analizi a) Nyquist b) Bode-magnitude-faz c) Admitans d) Kapasitans grafikleri

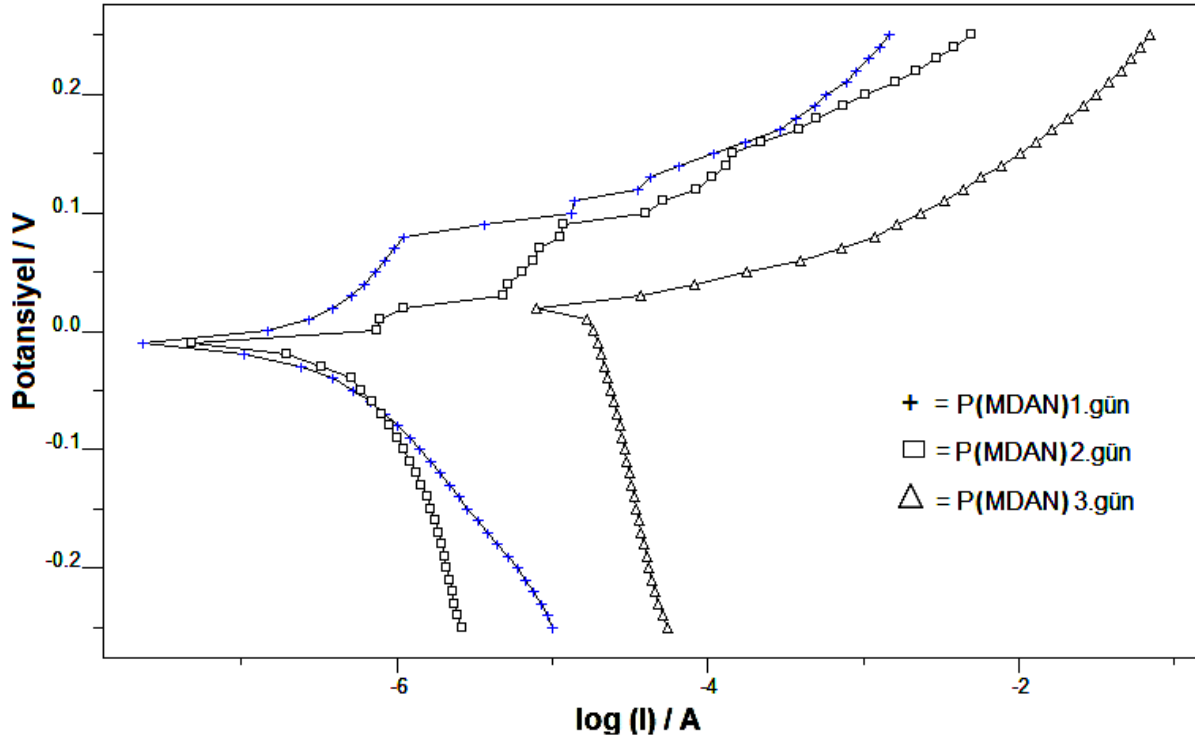
R(CR(QR)) eşdeğer elektriksel devre modeli 2.5 Hz – 10.000 Hz frekans aralığında elektrolit/PANI/TiO₂ sistemi için verildi. ZSimpWin 3.12 devre modeli programıyla teorik ve deneysel devreler karşılaştırılarak değerlendirildi.

PANI/TiO₂ 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.

Çizelge 4.8. R(CR(QR)) eşdeğer devre modeli, ZSimpWin program ile PANI/TiO₂ için 1.gün elektrokimyasal olarak analiz sonucu

Bileşenler	Değer
R_s / Ω	9.936
$C / \mu F$	5.795
R_c / Ω	5.325
$Q_p, Y_o / \mu S.s^n$	3.132×10^{-5}
n	0.7623
R_{ct} / Ω	60.053

4.5.10. P(MDAN) Kaplamaların Tafel Ekstrapolasyon Yöntemiyle Günlere Göre Korozyon Etkinlerinin İncelenmesi



Şekil 4.37. P(MDAN) Nanokompozit filmlerin, zamana göre tafel ekstrapolasyon grafiği

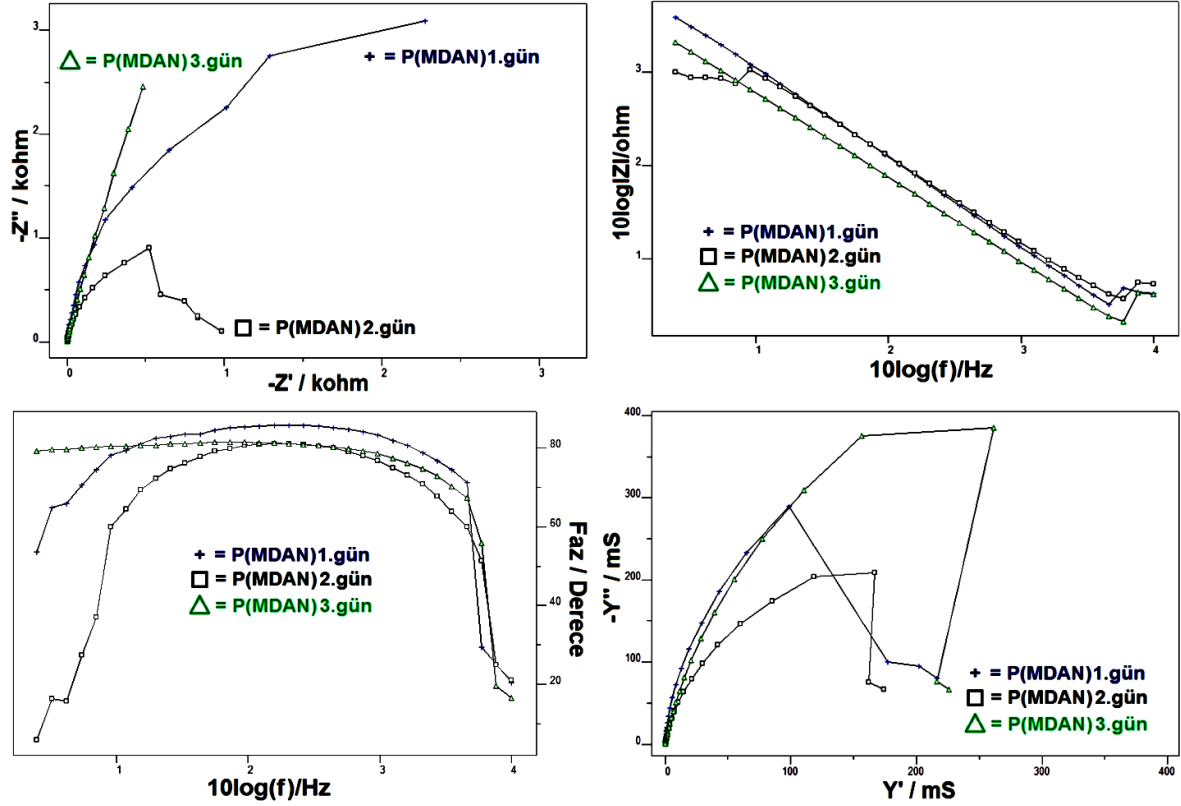
Çizelge 4.9. P(MDAN) nanokompozitlerin filmlerin tafel ekstrapolasyon grafiğinden elde edilen korozyon önleme parametreleri

Zaman/gün	E_{kor} V	$I_{kor}/\mu Acm^{-2}$	$\beta_a/mVdec^{-1}$	$\beta_c/mVdec^{-1}$	R_p/Ω	KH/mmy^{-1}	KE/%
Al1050	-0.065	26.4	0.31	0.19	1002	0.7775	----
1.gün	-0.036	2.00	0.042	0.161	71550	0.05905	92.4
2.gün	-0.004	4.02	0.062	0.344	38060	0.04364	84.8
3.gün	0.013	6.00	0.031	0.110	8802	0.02019	77.2
7.gün	0.098	6.74	0.047	0.783	5741	0.07323	74.6
14.gün	-0.052	10.0	0.294	0.370	1415	0.01091	62.1

Elde edilen Tafel sonuçlarının korozyon önleme parametreleri Çizelge 4.9’de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre, korozyon akımı I_{kor} kaplı olmayan Al1050 elektrot için $26.4 \mu Acm^{-2}$ den 3. günde P(MDAN) nanokompozit filmi için $I_{kor} = 6.0 \mu Acm^{-2}$ e düşerken 14. günde $I_{kor} = 10.0 \mu Acm^{-2}$ elde edilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre en yüksek yüzde koruma etkinliği (% KE= 92.4) olarak 1. günde elde edilmiştir. 14. Günde ise KE = % 62.1’ e düşmüştür. Korozyon hızı kaplı olmayan Al1050 elektrot için K.hızı = $0.7775 mmy^{-1}$ elde edilirken, en düşük 14. günde K.hızı= $0.01091 mmy^{-1}$ olarak elde edilmiştir. Korozyon hızındaki düşüş ~ 71.45 kat olmuştur.

Bu düşüş korumanın P(MDAN) nanokompozit filminde başarılı bir şekilde gerçekleştiğini göstermektedir. Anodik Tafel eğimi (β_a/V_{dec}^{-1}) ve katodik Tafel eğimi (β_c/V_{dec}^{-1}) farklı sürelerde % 3.5 NaCl çözeltisine karşı alınan Tafel ekstrapolasyonundan elde edilmiştir.

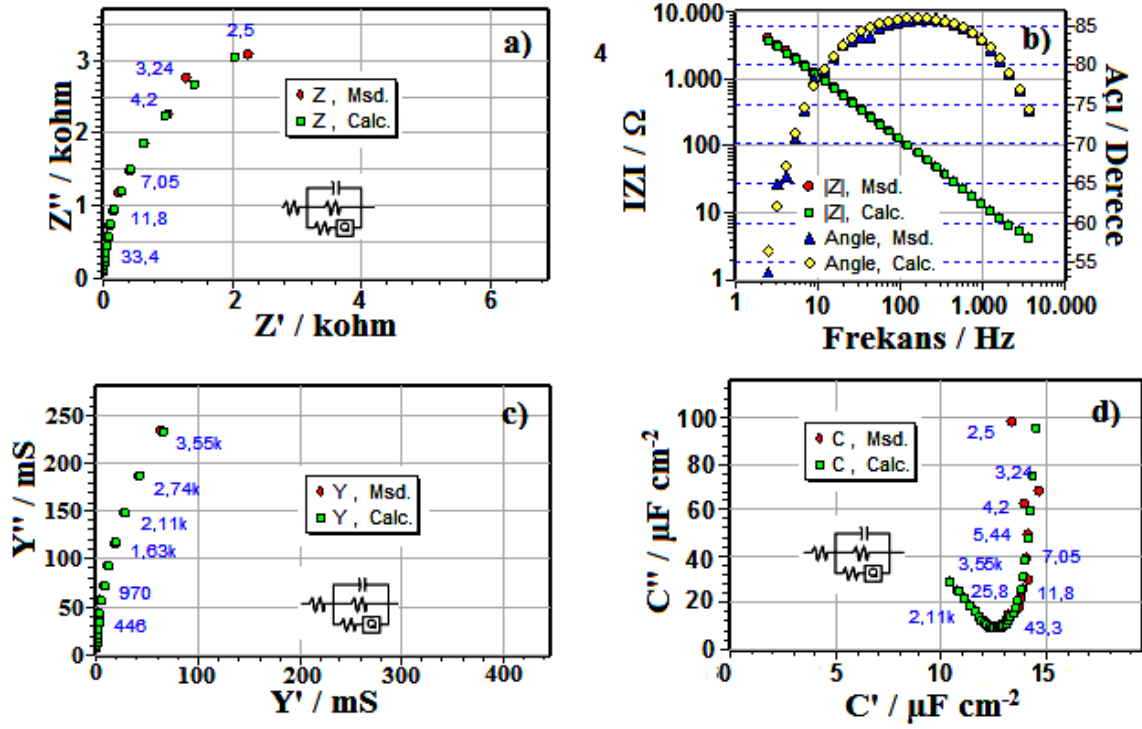
4.5.11. P(MDAN) Nanokompozit Filmlerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EIS) Tekniği ile Korozyon Etkinliklerinin İncelenmesi



Şekil 4.38. P(MDAN) filmin zaman göre a) Nyquist, b) Bode-magnitude, c) Bode-faz, d) Admitans grafikleri

P(MDAN) filmlerin ilk 3 gün elde edilmiş EES sonuçlarına göre Nyquist, Bode-magnitude, Bode-faz ve Admitans grafikleri Şekil 4.38' de verilmiştir. P(MDAN) filminin EES sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiğindeki en düşük frekanslı kapasitans değerine (C_{sp}) göre en yüksek $C_{sp} = 198.20 \mu Fcm^{-2}$ ile 7.günde tespit edilmiştir. Bode magnitude grafiğinden elde edilen çift katmanlı kapasitans değeri C_{dl} ise en yüksek $C_{dl} = 480.30 \mu Fcm^{-2}$ ile 3. günde elde edilmiştir. Bode faz grafiğinden elde edilen en yüksek faz açısı ise $\theta = 85.7^\circ$ ile 1. günde tespit edilmiştir.

4.5.12. P(MDAN) Nanokompozit Filmlerin Devre Analizi



Şekil 4.39. P(MDAN) için R(CR(QR)) eşdeğer devre analizi a) Nyquist b) Bode-magnitude-faz c) Admitans d) Kapasitans grafikleri

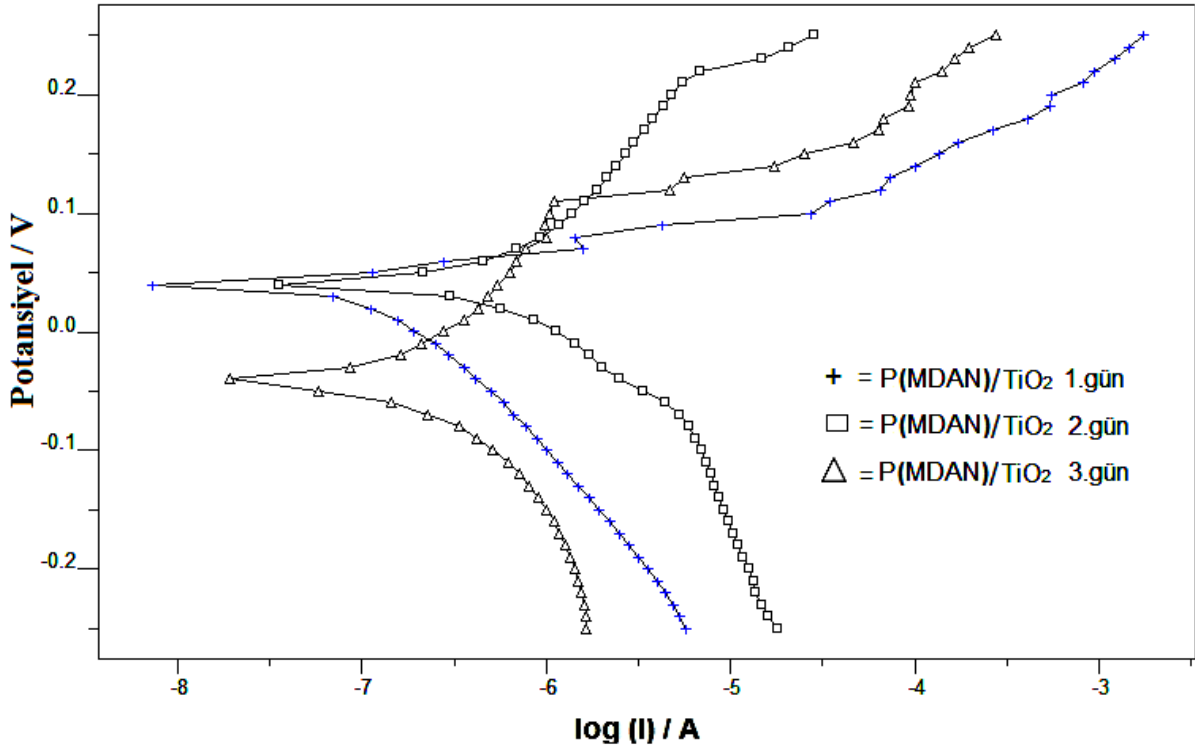
R(CR(QR)) eşdeğer elektriksel devre modeli 2.5 Hz – 10.000 Hz frekans aralığında elektrolit/P(MDAN) sistemi için verildi. ZSimpWin 3.12 devre modeli programıyla teorik ve deneysel devreler karşılaştırılarak değerlendirildi.

P(MDAN) 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.

Çizelge 4.10. R(CR(QR)) eşdeğer devre modeli, ZSimpWin program ile P(MDAN) için 1.gün elektrokimyasal olarak analiz sonucu

Bileşenler	Değer
R_s / Ω	6.31
$C / \mu F$	5.811
R_c / Ω	1.41
$Q_p, Y_o / \mu S.s^n$	1.72×10^{-5}
n	0.885
R_{ct} / Ω	17.52

4.5.13. P(MDAN)/TiO₂ Nanokompozit Filmlerin Tafel Ekstrapolasyon Yöntemiyle Günlere Göre Korozyon Etkinlerinin İncelenmesi



Şekil 4.40. P(MDAN)/TiO₂ Nanokompozit filmlerin, zamana göre tafel ekstrapolasyon grafiği

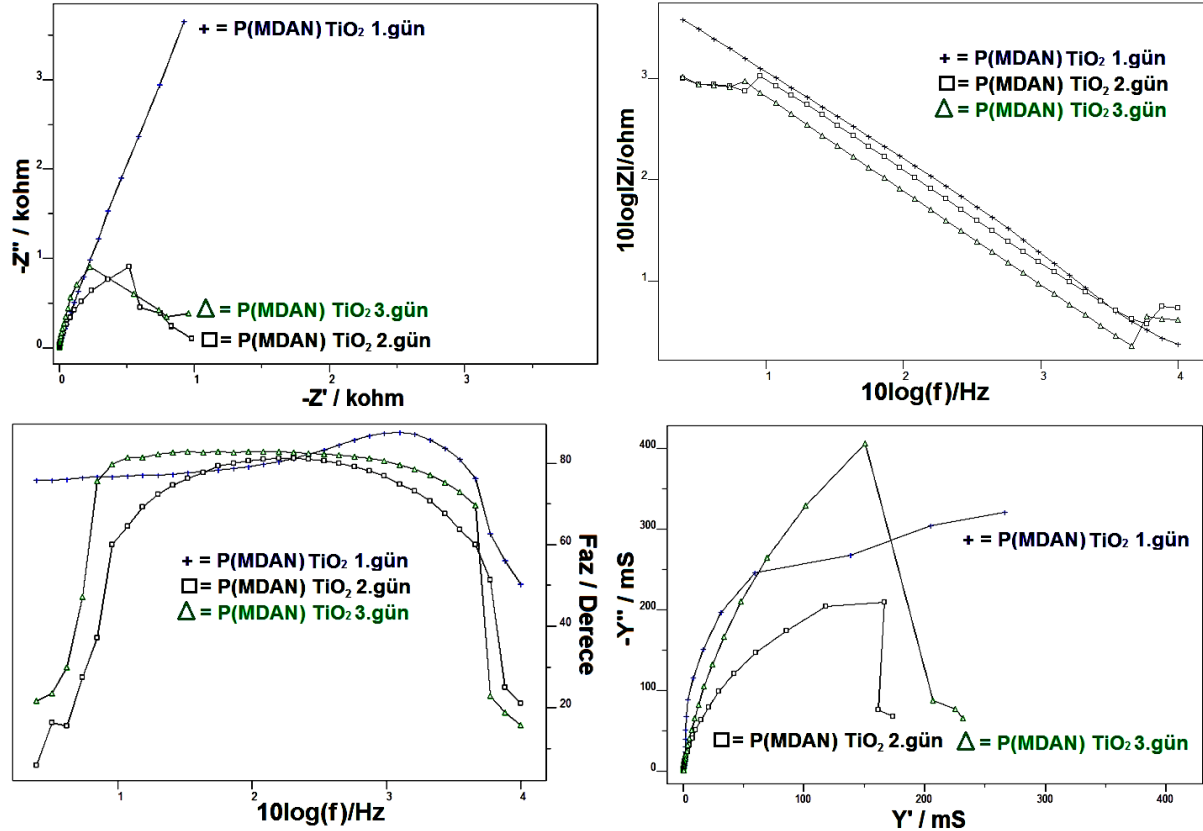
Çizelge 4.11. P(MDAN)/TiO₂ nanokompozitlerin filmlerin tafel ekstrapolasyon grafiğinden elde edilen korozyon önleme parametreleri

Metaryel	E_{kor}/V	$\dot{I}_{kor}/\mu Acm^{-2}$	$\beta_a/mVdec^{-1}$	$\beta_c/mVdec^{-1}$	R_p/Ω	KH/mmy^{-1}	KE/%
Al1050	-0.065	26.4	0.311	0.191	1002	0.7775	----
1.gün	-0.029	1.59	0.071	0.176	54870	0.04695	94.3
2.gün	0.107	1.61	0.194	0.341	33210	0.04754	93.8
3.gün	0.042	2.62	0.055	0.288	9583	0.01034	90.0
7.gün	0.043	4.00	0.350	0.393	4014	0.11780	84.8
14.gün	-0.035	4.74	0.050	0.310	7925	0.05148	82.1

Tafel ekstrapolasyon grafiğinden elde edilen korozyon parametreleri Çizelge 4.11'de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre korozyon akımı I_{kor} kaplı olmayan Al1050 elektrot için 26.4 μAcm^{-2} elde edilirken, en düşük P(MDAN)/TiO₂ nanokompozit filminde 1. günde elde edilen sonuç 1.59 μA^{-2} iken 14. günde $I_{kor} = 4.74 \mu Acm^{-2}$ olarak elde edilmiştir. % KE ise en yüksek 1. günde % 94.3 olarak P(MDAN)/TiO₂ nanokompozit filmi için elde edilmiştir. En düşük korozyon koruması ise % 82.1 ile 14. günde elde edilmiştir. Korozyon hızı Al1050

elektrot için K.hızı= 0.7775 mmy⁻¹ iken en düşük 14. günde K.hızı = 0.05148 mmy⁻¹ olarak elde edilmiştir. Korozyon hızı Al1050 elektrottan PANI/TiO₂ nanokompozit filminde ~15.10 kat azalmıştır. Anodik Tafel eğimi ($\beta_a/mVdec^{-1}$) ve katodik Tafel eğimi ($\beta_c/mVdec^{-1}$) farklı sürelerde % 3.5 NaCl çözeltisine karşı alınan Tafel ekstrapolasyonundan elde edilmiştir.

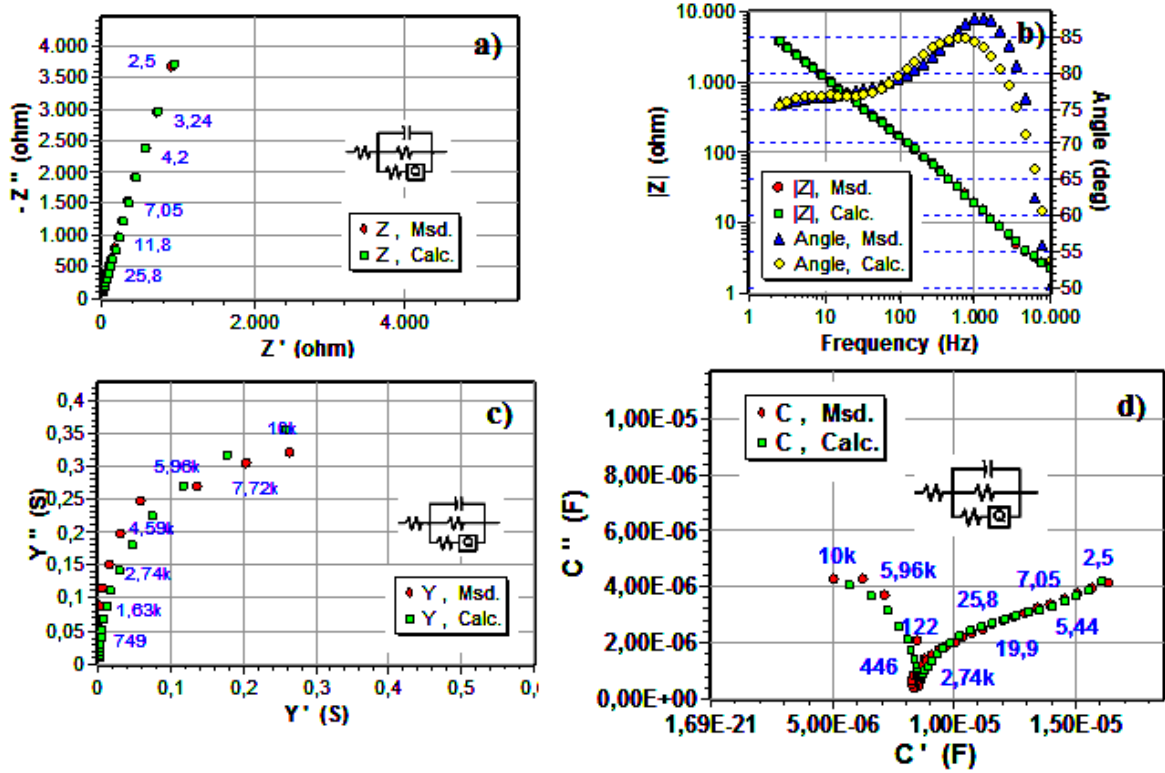
4.5.14.P(MDAN)/TiO₂ Nanokompozit Filmlerin Elektrokimyasal Empedans Spektroskopisi (EES) Tekniği ile korozyon etkinliklerinin incelenmesi



Şekil 4.41. P(MDAN) / TiO₂ 1.2. ve 3. gün çözeltisinde a) Nyquist, b) Bode-magnitude, c) Bode-faz, d) Admitans grafikleri

P(MDAN)/TiO₂ filmlerin ilk 3 gün elde edilmiş EES sonuçlarına göre Nyquist, Bode-magnitude, Bode-faz ve Admitans grafikleri **Şekil 4.41.** verilmiştir. P(MDAN)/TiO₂ filminin EES sonuçlarından elde edilen Nyquist grafiğindeki en düşük frekanslı kapasitans değerine (C_{sp}) göre en yüksek $C_{sp} = 300.72 \mu Fcm^{-2}$ ile 7.günde tespit edilmiştir. Bode magnitude grafiğinden elde edilen çift katmanlı kapasitans değeri C_{dl} ise en yüksek $C_{dl} = 482.62 \mu Fcm^{-2}$ ile 3. günde elde edilmiştir. Bode faz grafiğinden elde edilen en yüksek faz açısı ise $\theta = 87.4^{\circ}$ ile 1. günde tespit edilmiştir.

4.5.15. P(MDAN)/TiO₂ Nanokompozit Filmlerin Devre Analizi



Şekil 4.42. P(MDAN)/TiO₂ için R(CR(QR)) eşdeğer devre analizi a) Nyquist b) Bode-magnitude-faz c) Admitans d) Kapasitans grafikleri

R(CR(QR)) eşdeğer elektriksel devre modeli 2.5 Hz – 10.000 Hz frekans aralığında elektrolit/P(MDAN)/TiO₂ sistemi için verildi. ZSimpWin 3.12 devre modeli programıyla teorik ve deneysel devreler karşılaştırılarak değerlendirildi.

P(MDAN)/TiO₂ 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.

Çizelge 4.12. R(CR(QR)) eşdeğer devre modeli, ZSimpWin program ile P(MDAN)/TiO₂ için 1. gün elektrokimyasal olarak analiz sonucu

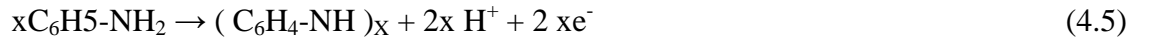
Bileşenler	Değer
R_s / Ω	13.33
$C / \mu F$	8.61
R_c / Ω	8.36
$Q_p, Y_o / \mu S.s^n$	1.59×10^{-5}
n	0.77
R_{ct} / Ω	574.8

Çizelge 4.13. PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ polimer ve nanokompozitlerin zamana göre devre parametre sonuçları

Materyal	Devre Sonuçları	1.Gün	2.Gün	3.Gün	7.Gün	14.Gün
PANI	R_s / Ω	4.638	1.021	0.268	3.729	0.932
	$C/\mu F$	2.894	1.290	1.403	1.966	0.0037
	R_c / Ω	2.008	2827	6.782	791.4	2431
	$Q_p, Y_o / \mu S.s^n$	2.25×10^{-5}	6.94×10^{-5}	31.32	3.31×10^{-5}	8.77×10^{-5}
	n	0.7682	0.7680	0.7623	0.7626	0.928
	R_{ct} / Ω	34.52	1.736	0.3367	3.631	1.113
PANI/TiO ₂	R_s / Ω	9.936	5.57	1.273	0.0111	2.774
	$C/\mu F$	5.795	7.60	1.026	4.16	6.16
	R_c / Ω	5.325	1.801	2089	75.3	1.42
	$Q_p, Y_o / \mu S.s^n$	3.13×10^{-5}	2.16×10^{-5}	3.44×10^{-5}	3.56×10^{-5}	1.57×10^{-5}
	n	0.7623	0.819	0.852	0.7618	0.8554
	R_{ct} / Ω	60.053	4.46	0.9878	4.123	38.09
P(MDAN)	R_s / Ω	6.31	3.65	0.7745	0.8228	0.03
	$C/\mu F$	5.811	1.05	1.49	8.19	4.91
	R_c / Ω	1.41	1.233	1.66	3.538	1.11
	$Q_p, Y_o / \mu S.s^n$	1.72×10^{-5}	1.52×10^{-5}	3.09×10^{-5}	2.01×10^{-5}	1.814×10^{-5}
	n	0.885	1.0	0.769	0.0159	0.9276
	R_{ct} / Ω	17.52	239.5	23.07	0.01	0.5609
P(MDAN)/TiO ₂	R_s / Ω	13.33	3.424	3.7717	3.059	2.631
	$C/\mu F$	8.61	1.67	1.68	5.25	5.09
	R_c / Ω	8.36	1.61	1.486	4.76	2.76
	$Q_p, Y_o / \mu S.s^n$	1.59×10^{-5}	1.10×10^{-5}	5.10×10^{-5}	2.36×10^{-5}	1.15×10^{-5}
	n	0.77	0.748	1	0.588	0.758
	R_{ct} / Ω	574.8	6.295	109.6	54.14	150

Çizelge 4.13 incelendiğinde PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ kaplı Al1050 elektrotta çözelti direncinin (R_{sol}) zamanla azaldığı görülmektedir. Bu da yüzeyde oluşan kaplamaların yüzeyi koruduğunu fakat gözenekli yapıda olduğunu ve zamanla korozif iyonların özellikle klorürün geçisini kolaylaştırarak yüzeyde korozyonun arttığını göstermiştir. Yük değişim dirençleri (R_{ct}), PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ yüzeylerde zamanla düşük değerler almıştır. Bu da zamanla yük değişim direncinin negatif yöne gittiğini göstermektedir. R_{ct}, PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ kaplamaların gözenekleri ile ortaya çıkan anodik çözünmeden sorumludur.

Polimer büyüme hızı ve polimer yüzeylerinin morfolojisi elektrolitlere ve kullanılan büyüme yöntemlerine bağlıdır. Anilinin anodik polarizasyonu çekirdeklenme prosesi esnasında dimer moleküllerinin aracılığı ile ilerler. Polimer büyümesinin erken basamaklarını oligomerizasyon takip eder. Bir defa kısa zincirli oligomerler oluştuğunda, oligomerler bilinen otokatalitik mekanizma aracılığı ile büyür. Anilinin elektrokimyasal polimerizasyonu stokiometrik olarak aşağıdaki gibi gösterilebilir.



bütün reaksiyon otokatalitik reaksiyon ile ilerlemektedir. PANI/TiO₂ ve P(MDAN)/TiO₂ kaplamanın çözelti direnci (R_{sol}), PANI ve P(MDAN) kaplama yüzeye göre daha düşüktür. Bunun nedeni nanokompozit kaplamalar hem bariyer etkisi hemde oksitlenme etkisi göstermesidir (Reng ve ark. 2009).

PANI ile alüminyum yüzey arasındaki oksit katmanının başlıca Al₂O₃ içermektedir. PANI kaplıda kapasite değerlerinin (C_{dl}) artması kaplamanın koruyuculuğunun zamanla azaldığını göstermektedir. Nanokompizit kaplamalarda (PANI/TiO₂, ve P(MDAN)/TiO₂) R_{ct}'nin azalması alüminyum çözünmesinin düşük olması nedeniyledir. Ama pasif film artışı R_{ct} değerinin sabit kalması ile sonuçlanmaktadır (Saravanan ve ark. 2007). PANI kaplı alüminyum R_{sol} ve R_{ct} degerinin zamanla azalması PANI kaplamanın yüzeyi zamanla korozyona uğradının bir ispatıdır göstermektedir. Bu da literatür bilgisi ile uyumludur.

Çizelge 4.14. PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ polimer ve nanokompozitlerinin zamana göre EES sonuçları

Materyal	EES Sonuçları	Zaman/Gün				
		1.Gün	2.Gün	3.Gün	7.Gün	14.Gün
PANI	$C_{sp}/ \mu Fcm^{-2}$	7.5	7.21	8.66	11.86	11.8
	$C_{dl}/ \mu Fcm^{-2}$	222.71	308.73	252.52	80.70	98.22
	θ	74.2	57.7	85.5	35.2	24.6
PANI/TiO ₂	$C_{sp}/ \mu Fcm^{-2}$	9.15	7.25	8.66	2.93	8.64
	$C_{dl}/ \mu Fcm^{-2}$	217.20	217.01	795.54	56.35	60.42
	θ	78.6	74.6	87.4	45.4	29.3
P(MDAN)	$C_{sp}/ \mu Fcm^{-2}$	10.29	31.10	31.28	198.20	92.43
	$C_{dl}/ \mu Fcm^{-2}$	260.48	101.28	480.30	94.2	71.78
	θ	85.7	81.7	81.4	76.0	71.0
P(MDAN)/TiO ₂	$C_{sp}/ \mu Fcm^{-2}$	11.6	7.74	16.6	300.72	111.51
	$C_{dl}/ \mu Fcm^{-2}$	265.18	114.27	482.62	193.68	170.29
	θ	87.4	77.8	82.7	72.8	76.4

PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ kaplamaların spesifik kapasitans C_{sp} değerleri incelendiğinde P(MDAN)/TiO₂ kaplamasının kapasitans değeri daha yüksek değerlerde olduğu ve zamanla arttığı görülmektedir. Bilindiği gibi θ faz açısı değeri ne kadar yüksekse polimer kaplamasının bariyer etkisi o kadar yüksektir. Bu değer doğal kapasitörde 90 derecedir. Kaplamalara ait Çizelge 4.11' de verilen değerleri incelendiğinde PANI kaplama için ilk gün sonunda bu değer 74.2, PANI/TiO₂ kaplama için 78.6, P(MDAN) kaplama için 85.7, P(MDAN)/TiO₂ için 87.4 olduğu görülmektedir. 14 gün sonunda bu değerler sırayla 24.6, 29.3 ve 76.4 değerlerine düşmektedir. P(MDAN)/TiO₂ kaplamaya ait değerlerin diğer kaplamalara ait değerler gibi zamanla azalmasına rağmen, daha yüksek değerlerde kaldığı

görülmektedir. Bu sonuçlar, P(MDAN)/ TiO₂ kaplamanın diğer kaplamalara göre Al1050 elektrot için klorürlü ortamda daha dirençli ve daha koruyucu olduğunu göstermektedir. Ancak diğer kaplamalarda da (PANI, PANI/ TiO₂ P(MDAN)) film direncinin sürekli artış göstermesi bu orandaki kaplamalarında metale anodik koruma sağladığını göstermektedir.

5. SONUÇ VE ÖNERİLER

İletken polimer bir malzeme olan polianilin, elektrokimyasal yöntem kullanılarak alüminyum 1050 elektrot (Al1050) yüzeyinde başarılı bir şekilde kaplanmıştır. Polianilin kaplama, anilin monomeri içeren okzalik asit çözeltisinden anodik yükseltgenme ile elde edilmiştir. Poli(3,4-Metilendioksi anilin) aynı şekilde okzalik asit çözeltisi içerisinde kaplama yapılmıştır.

PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ polimer ve nanokompozit kaplama işlemi, 0,3 M okzalik asit çözeltisinde ve kronoamperometri tekniği kullanılarak elde edilebilmiştir. Okzalik asit çözeltisindeki anilin ve 3,4-metilendioksi anilin monomer konsantrasyonları 0,1M olduğunda yüzeyi tamamen kapatan fakat gözenekli bir kaplama oluşmuştur.

Anilin içermeyen okzalik asit çözeltisinde yapılan potansiyel taramasında ise akım yoğunluğunun giderek arttığı ve tarama halkalarının çok daha düzensiz olduğu görülmüştür. Burada çözelti anilin içermediği için yüzey pasifleşmemekte, anodik ve katodik reaksiyonlar ile akım yoğunluğunda ani iniş çıkışlar olmaktadır.

PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ kaplama yapılan alüminyumların 0,1 M NaCl çözeltisinde yapılan korozyon testlerinde, açık devre potansiyeli ölçüm sonuçlarına göre en pozitif ve en kararlı değerlerin 0,5 M okzalik asit + 0,1 M anilin çözeltisinde PANI/TiO₂ kaplanan numunede elde edilmiştir.

Korozyon testlerinde elde edilen Tafel eğrilerine göre, kaplama yapılmayan alüminyumun tafel eğrileri hep en sağda olmuştur. PANI, PANI/TiO₂, P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ kaplanan alüminyumun ise hem korozyon potansiyelleri daha pozitif değerlerde, hem de korozyon akımları daha düşük seviyelerdedir. Korozyon potansiyelinin daha pozitif olması ve korozyon akımının daha düşük olması, polianilin kaplamanın, alüminyumun korozyon direncini geliştirdiğini göstermektedir. Nanokompozit kaplamalar (PANI/TiO₂, P(MDAN)/TiO₂), polimer kaplamalara (PANI ve P(MDAN)) göre daha iyi sonuçlar vermiştir. Tafel eğrilerine göre de en iyi sonuçları 0,5 M okzalik asit + 0,1 M anilin + %2 TiO₂ çözeltisinde PANI/TiO₂ kaplanan Al1050 elektrot vermiştir.

Günlere göre Tafel eğrilerindeki değişim incelendiğinde, polianilin kaplanmış alüminyumda ilk üç gün koruma sağlanmış ve 7. ve 14. günde koruma etkinlikleri düşmüştür. PANI/TiO₂ kaplama da aynı durumu oluşturmuştur. Bunun nedeni olarak, PANI ve PANI/TiO₂ kaplamada bazı bölgelerde küçük boyutlu açılmaların olduğu, fakat bu malzemelerin üstün bir

özelliği olan kendini tamir etme özelliği ile tekrar pasifleşmesinden dolayı açılan yerlerin kapandığı düşünölmektedir. P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ kaplama da ise 14. güne kadar azalmaktadır. Bunun nedeni olarak, polianilin kaplamada bazı bölgelerde küçük boyutlu açılmaların olduğu, ve bu noktaların su dolarak şişmesi sonucunda korozyon etkililiğinin düşmesidir.

Empedans ölçüm sonuçlarına göre PANI ve PANI/TiO₂ kaplama yapılmış alüminyumlar P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ kaplama yapılmışa göre empedans halkalarının daha geniş olduğu, yani korozyona karşı direncin daha iyi olduğu görölmüşür.

Taramalı Elektron Mikroskobunda (SEM), P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ kaplama yapılmış alüminyumda önce yüzeyde bir oksit filmi oluştuğu, fakat daha sonra bu filmde açılmalar ve bazı bölgelerde çukurlar oluştuğu belirlenmiştir. PANI, PANI/TiO₂ kaplanmış alüminyumda ise yüzeyin tamamen polianilin tabakası ile kaplandığı, kaplamanın bazı yerlerinde küçük oranlarda ve küçük boyutlarda açılmalar olduğu ve sonra bu açılan yerlerin de tekrar kapandığı görölmüşür.

PANI ve PANI/TiO₂, kaplanmış alüminyumun Taramalı elektron mikroskobu (SEM) incelemelerinde, P(MDAN) ve P(MDAN)/TiO₂ kaplamaya göre daha ince ve daha düzgün olduğu, korozyon testleri sonrasında yüzeyde ve arayüzeyde açılmalar olmadığı görölmüşür.

6. KAYNAKÇA

- Asan A (2002). Yumuşak çelikler üzerinde polipirol kaplama koşullarının araştırılması ve korozyondan koruma etkinliğinin belirlenmesi. Doktora Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara.
- Bockris JOM ve Reddy AKN (1970). Modern Electrochemistry, Plenum Press, New York
- Bocris JOM ve Khan SUM (1993). Surface Electrochemistry A Molecular Level Approach. Plenum Press. NewYork and London. 750.
- Breitenbach M, Heckner KH (1971). Untersuchungen zur Kinetik der anodischen Oxydation von Anilin in Azetonitril an der rotierenden Platinelektrode. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 29: 309-323.
- Büyüksağış A (2003). Bakır alaşımlarının korozyonuna ikili ve üçlü bağ içeren alkollerin etkisi Doktora Tezi, Ankara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Dehri İ, Erbil M (2000). The effect of relative humidity on the atmospheric corrosion of defective organic coating materials: an EIS study with a new approach. Corrosion science, 42: 969-978.
- Diaz AF, Logan JA (1980). Electroactive Polyaniline Films. J. Electroanal. Chem., 111: 111-114.
- 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.
- Erbil M (1984). Inhibition of Iron Corrosion in Aerated Aqueous Sulphate Solutions, Chimica Acta Turcica, 14: 353-358
- Erbil M (1987). Alternatif Akım (A.C.) İmpedansı Yöntemiyle Korozyon Hızı Belirlenmesi. Doğa. 3: 100-111.
- Erdem E, Saçak M, Karakısla M (1996). Synthesis and properties of oxalic aciddoped polyaniline. Polymer International, 153-159
- Genies EM, Boyle A, Lapkowski M, Tsintavis C (1990). Polyaniline: A historical survey. Synthetic Metals, 36: 139.
- Genies EM, Tsintavis C (1985). Redox Mechanism and Electrochemical Behavior of Polyaniline Deposist J. Eletroanal. Chem., 195: 109-128.

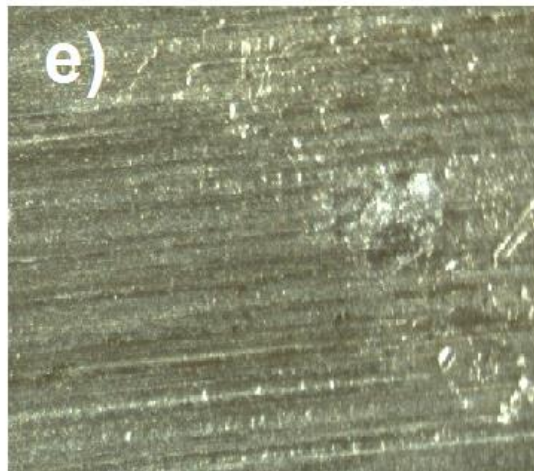
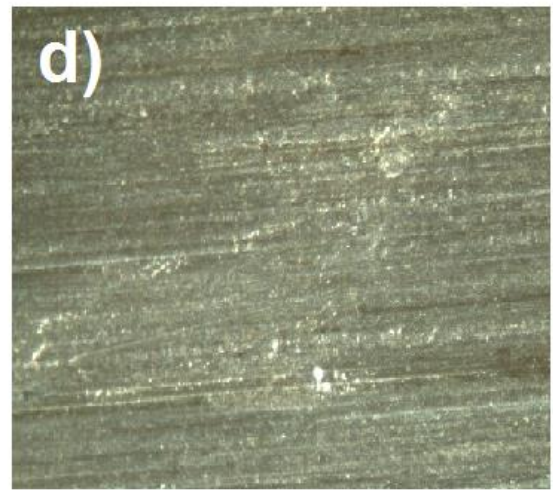
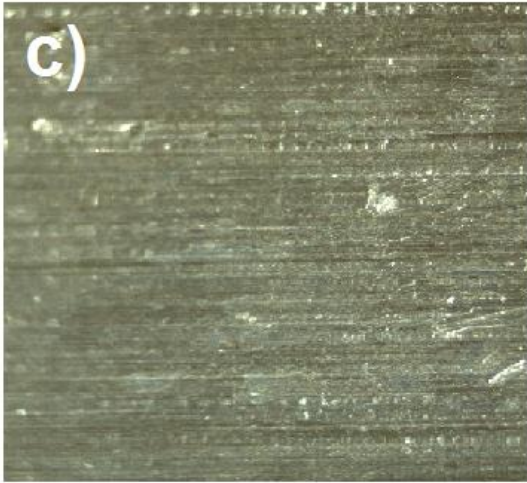
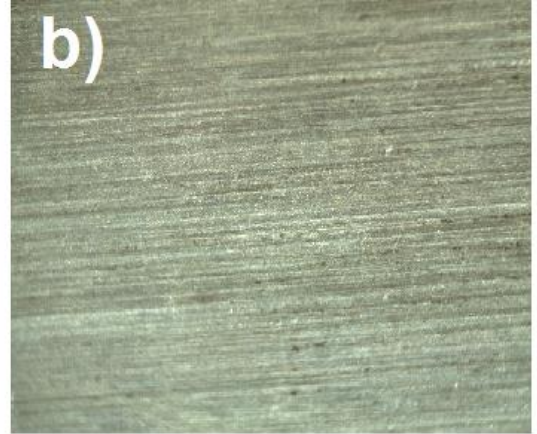
- Gren AG, Woodhead AZ (1912). Oxidative polymerization of aniline. *J. Chem. Soc. Trans.*, 101: 1117.
- Guenbour A, Kacemi A, Benbachir A (2000). Corrosion protection of copper by polyaminophenol films, *Progress in Organic Coatings*, 39 (2–4) : 151–155
- Hyodo K, Macdiarmid AG (1985). Effect of sulphate ion on the electrochemical polymerization of pyrrole and N-methylpyrrole. *Synthetic Metals*, 11(3): 167-176.
- Inzelt G, Pineri M, Schultze JW, Vorotyntsev MA (2000). Electron and proton conducting polymers: recent developments and prospects. *Electrochimica Acta*, 45: 2403–2421.
- Irimia-Vladu M, Marjanovic N, Vlad A, Ramil AM, Hernandez-Sosa G, Schwödiauer R, Bauer S, Sariciftci NS (2008). Vacuum-Processed Polyaniline – C₆₀ Organic Field Effect. *Transistors Adv. Mater.* 20: 3887–3892
- Joseph S, McClurea JC, Chianellia R, Picha P, Sebastian PJ (2005). Conducting polymer-coated stainless steel bipolar plates for proton exchange membrane fuel cells (PEMFC). *International Journal of Hydrogen Energy*, 30: 1339-1344
- Kar P, Pradhan NC, Adhikari B (2009). Doping of processable conducting poly(m-aminofenol) with silver nanoparticles. *Wiley Inter Science*, 10.1002/pat.1622, India.
- Lawrence FR, Marshall WJ (1985), Aniline, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Gerhartz, W., VCH, Weinheim, Germany, A2, 303-312.
- Macdiarmid AG, Epstein AJ (1989). Polyanilines: A Novel Class of Conducting Polymers. *Faraday Discuss*, 88: 317-332.
- Macdiarmid AG, Hyodo K (1985). Effect of sulphate ion on the electrochemical polymerization of pyrrole and N-methylpyrrole. *Synthetic Metals*, 11: 167-176.
- Mohammed AA, Jaafer 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.
- Mohilner OM, Adams RN, Argersinger WJ (1962). Investigation of the kinetics and mechanism of the anodic oxidation of aniline in aqueous sulfuric acid solution at a platinum electrode. *J. Am. Chem. Soc.*, 84: 3618-3622

- Mosseini MG, Sabouri M, Shahrabi T (2007). Corrosion protection of mild steel by polypyrrole plusphate composite coating. *Prog. Org. Coat.*, 60(3): 178-185.
- 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/TiO₂ nanocomposite, *Synth. Met.*, 160: 2520-2525.
- Noufi R, Roger JP, Fournier D, Boccara AC, Chen D (1985). Optical characterization of polycrystalline CuInSe₂ films on scattering substrates by fourier transform photothermal deflection spectroscopy. *Thin Solid Films*, 128: 11-20.
- Özdemir C (1998). Poli(o-anisidin)'in Kimyasal Sentezi, Çözünürlüğü ve Fizikokimyasal Özelliklerinin Belirlenmesi. Mustafa Kemal Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Yüksek Lisans Tezi, 27-39 s, Hatay.
- Özyılmaz AT, Erbil M, Yazıcı B (2004). Investigation of corrosion behaviour of stainless steel coated with polyaniline via electro chemical impedance spectroscopy. *Progress in organic coatings*, 51: 47-54.
- Özyılmaz AT, Kardas G, Erbil M, Yazıcı B (2005). The corrosion performance of polyaniline on nickel plated mild steel. *Applied Surface Science*, 242: 97-106.
- Pekmez N (1992). İletken polianilin filminin susuz ortamda elektrokimyasal olarak eldesi, elektrokimyasal ve spektroskopik olarak incelenmesi. Doktora Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara
- Poeqasemi E, Abootalebi O, Peikari M, Haqdart (2009). Investigating accuracy of the Tafel extrapolation method in HCl solutions. *Corros. Sci.*, 51: 1043-1054.
- Pourbaix M (1974). Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. NACE International, Houston, USA.
- Reng W, Zhang F, Zhao P, Su W, Xu X (2009). Properties of thin silver films with different thickness. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 41: 387-390.
- Rozenfeld, IL. Corrosion Inhibitors, McGraw-Hill Inc. (1981) 97-138.
- Saravanan K, Sathiyarayanan S, Muralidharan S, Syed Azim S, Venkatachari G (2007). Performance evaluation of polyaniline pigmented epoxy coating for corrosion protection of steel in concrete environment. *Progress in Organic Coatings*, 59: 160-167.

- Snauweart P, Lazzaroni R, Riga J, Verbist JJ (1987). Electronic Structure of Polyaniline and Substituted Derivatives. *Synth. Met.*, 18 (1-3) : 335-340.
- 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
- Syed AA, Diensan MK (1991). Polyaniline-A Novel Polymeric Material Review. *Talanta*, 38 (8) : 815-817
- Tüken T, Yazıcı B, Erbil M (2000). Proceedings of 9th European Symposium on Corrosion Inhibitors (9SEIC) *Ann. Univ. Ferrara, N.S., Sez.. V, Suppl. 11*: 115.
- Tüken T, Yazıcı B, Erbil M (2004). A new multilayer coating for mild steel protection. *Progress in Organic Coatings*, 50: 115-122.
- Üneri S, (1998). *Korozyon ve Önlenmesi. Korozyon Dernegi Yayınları*, 413 s., Ankara.
- Wan M, Yang J (1995). Mechanism of Proton Doping Mechanism. *J. Appl. Pol. Sci.*, 55: 399-405.
- 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
- Yeh JM, 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 L, Liu P, Su Z (2006). Preparation of PANI-TiO₂ nanocomposites and their solid-phase photocatalytic degradation. *Polym. Degrad. Stabil.*, 91: 2213.

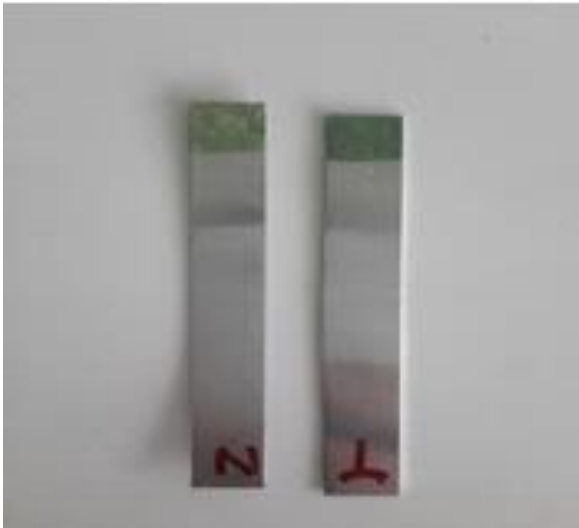
EKLER

EK.1



a) Kaplanmamış Al1050 elektrot b) PANI film kaplanmış elektrot c) PANI/TiO₂ film kaplanmış elektrot d) P(MDAN) film kaplanmış elektrot e) P(MDAN)/TiO₂ film kaplanmış elektrot

EK.2



Polianilin kimyasal sentezi ve alüminyum yüzeyine kaplanması sonucu elde edilen dijital kameralarla çekilmiş görüntüler

TEŐEKKÖRLER

Çalışma sırasında bilimsel katkıları ile bana yardımcı olan, eğitimim süresince yardımlarını esirgemeyen, tez danışmanım ve hocam Namık Kemal Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim üyesi sayın Doç. Dr. Murat ATEŞ'e en içten teşekkür ve saygılarımı sunarım.

Araştırma süresince büyük yardımlarını gördüğüm, bilgi ve deneyimlerinden yararlandığım Namık Kemal Üniversitesi Kimya Anabilim Dalı Öğretim üyesi Sayın Arş. Gör. Tolga KARAZEHİR'e teşekkürü bir borç bilirim.

Bana maddi ve manevi her türlü desteği veren aileme, en içten teşekkürlerimi ve şükranlarımı sunarım.

ÖZGEÇMİŞ

1989 yılında İstanbul da doğdu. İlköğrenimi İstanbul Namık Kemal İlköğretim Okulunda, lise öğrenimi de Mecidiyeköy Anadolu lisesinde tamamladı. 2011 yılında İstanbul İl Kontrol Laboratuvarında ve Efe Cam Sanayi İthalat ve İhracat Şirketin’de lisans stajını yaptı. 2008 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya bölümünde başladığı lisans eğitimini, 2012 yılında bitirdi. 2012 yılında Namık Kemal Üniversitesi Fizikokimya Anabilim dalında başladığı yüksek lisans eğitimi devam etmektedir.

Okan Kalendar