

**Tiyofen ile Tiyofen Türevlerinden  
(3-Hekzil) Tiyofen ve (3-Oktil) Tiyofen  
Monomerlerinin Elektrokimyasal  
Polimerizasyonu, TiO<sub>2</sub> Nanopartikülleri  
ile Kompozitlerinin Hazırlanması,  
Karakterizasyonu ve Korozyon Önleme  
Davranışlarının İncelenmesi**

**Ayşegül DOLAPDERE**

**Yüksek Lisans Tezi**

**Kimya Anabilim Dalı**

**Danışman: Doç. Dr. Murat Ateş**

**2014**

**T.C.**

**NAMIK KEMAL ÜNİVERSİTESİ**

**FEN BİLİMLERİ ENSTİTÜSÜ**

**YÜKSEK LİSANS TEZİ**

**TİYOFEN İLE TİYOFEN TÜREVLERİNDEN (3-HEKZİL) TİYOFEN  
VE (3-OKTİL) TİYOFEN MONOMERLERİNİN ELEKTROKİMYASAL  
POLİMERİZASYONU, TiO<sub>2</sub> NANOPARTİKÜLLERİ İLE  
KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE  
KOROZYON ÖNLEME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ**

**Ayşegül DOLAPDERE**

**KİMYA ANABİLİM DALI**

**DANIŞMAN: DOÇ. DR. MURAT ATEŞ**

**TEKİRDAĞ-2014**

**Her hakkı saklıdır**

Doç. Dr. Murat ATEŞ danışmanlığında, Ayşegül DOLAPDERE tarafından hazırlanan “Tiyofen ile Tiyofen Türevlerinden (3-hekzil)tiyofen ve (3-oktil)tiyofen Monomerlerinin Elektrokimyasal Polimerizasyonu, TiO<sub>2</sub> Nanopartikülleri ile Kompozitlerinin Hazırlanması, Karakterizasyonu ve Korozyon Önleme Davranışlarının İncelenmesi” isimli bu çalışma aşağıdaki jüri tarafından Fizikokimya Anabilim Dalı’nda Yüksek Lisans tezi olarak oybirliği ile kabul edilmiştir.

Juri Başkanı : Yrd. Doç. Dr. Beyhan TATAR

*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

TİYOFEN İLE TİYOFEN TÜREVLERİNDEN (3-HEKZİL) TİYOFEN VE (3-OKTİL) TİYOFEN MONOMERLERİNİN ELEKTROKİMYASAL POLİMERİZASYONU, TiO<sub>2</sub> NANOPARTİKÜLLERİ İLE KOMPOZİTLERİNİN HAZIRLANMASI, KARAKTERİZASYONU VE KOROZYON ÖNLEME DAVRANIŞLARININ İNCELENMESİ

Ayşegül DOLAPDERE

Namık Kemal Üniversitesi  
Fen Bilimleri Enstitüsü  
Kimya Anabilim Dalı

Danışman : Doç. Dr. Murat ATEŞ

Politiyofen, poli(3-oktil)tiyofen ve poli(3-hekzil)tiyofen döngülü voltametri (DV) ile camısı karbon elektrot (CKE) üzerine elektrokimyasal yöntemle polimerleştirildi. Farklı konsantrasyonlardaki Th, 3OT, 3HT homopolimerleri ve % 2 oranında TiO<sub>2</sub> nanopartikül içeren Th/ TiO<sub>2</sub>, 3OT/ TiO<sub>2</sub>, 3HT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozit polimerleri Fourier Dönüşümlü Kızılötesi spektroskopisi (FTIR-ATR), taramalı elektron mikroskopu (SEM), enerji dağılımlı X-ışını analizi (EDX) ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES) ile karakterize edildi. Modifiye elektrotların kapasitif davranışları Nyquist, Bode - magnitud, Bode – faz, Admitans grafikleriyle belirlendi. Kapasitif davranışların en iyi gözlemlendiği derişimde Th, 3OT ve 3HT homopolimerleri ile Th/ TiO<sub>2</sub>, 3OT/ TiO<sub>2</sub> ve 3HT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitleri Al1050 elektrot üzerine kronoamperometrik yöntemle kaplanarak % 3,5 NaCl içeren sulu çözeltide belirlenen sürelerde bekletilip, takip edildi. Polimer filmlerinin anti-korozyon davranışları elektrokimyasal empedans spektroskopisi ve Tafel ekstrapolasyonu yöntemleri ile belirlenerek karşılaştırıldı.

**Anahtar kelimeler:** Politiyofen, Elektropolimerizasyon, TiO<sub>2</sub>, Anti-Korozyon, Nanokompozit, Al1050 Elektrot.

2014, 124 sayfa

## ABSTRACT

MSc. Thesis

ELECTROCHEMICAL POLYMERIZATION OF THIOPHENE AND THIOPHENE  
DERIVATIVES (3-HEXYL)THIOPHENE AND (3-OCTYL)THIOPHENE,  
PREPARATION OF COMPOSITES WITH TiO<sub>2</sub> NANOPARTICLES,  
CHARACTERIZATIONS AND CORROSION PROTECTION BEHAVIOURS

Ayşegül DOLAPDERE

Namık Kemal University  
Graduate School of Natural and Applied Sciences  
Department of Chemistry, Physical Chemistry Division

Supervisor : Assoc. Prof. Dr. Murat ATES

Thiophene (Th), (3-octylthiophene) (3OT), and (3-hexylthiophene) (3HT) were polymerized on glassy carbon electrode (GCE) by cyclic voltammetry (CV). Different concentrations of Th, 3OT and 3HT homopolymers and nanoparticles were characterized by Fourier-Transform infrared attenuated total reflection microscopy (FTIR-ATR), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion X-ray analysis (EDX) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The capacitive behaviours of modified electrodes were defined by Nyquist, Bode-magnitude, Bode-phase, and Admittance plots. The optimum conditions of capacitive behaviour (PTh, P3OT, P3HT) homopolymers and nanocomposite films of PTh/TiO<sub>2</sub>, P(3OT)/TiO<sub>2</sub> and P(3HT)/TiO<sub>2</sub> were electrocoated on Al1050 electrode by chronoamperometric technique. The anti-corrosion tests for homopolymers and nanocomposite films were examined in 3.5 % NaCl solution. The EIS and Tafel extrapolation results were comparatively studied.

**Keywords:** Polythiophene, Electropolymerization, TiO<sub>2</sub>, Anti-corrosion, Nanocomposite, Al1050 Electrode.

**2014, 124 pages**

# İÇİNDEKİLER

## Sayfa

|  |      |
|--|------|
| <b>ÖZET</b> .....  | i    |
| <b>ABSTRACT</b> .....  | ii   |
| <b>İÇİNDEKİLER</b> .....   | iii  |
| <b>TABLO DİZİNİ</b> .....  | v    |
| <b>ŞEKİL DİZİNİ</b> .....  | vii  |
| <b>SİMGELER DİZİNİ</b> .....   | xv   |
| <b>ÖNSÖZ</b> .....   | xvii |
| <b>1. GİRİŞ</b> .....  | 1    |
| 1.1 Polimerler Hakkında Genel Bilgiler .....                                       | 1    |
| 1.1.1 Polimerizasyon yöntemleri .....  | 1    |
| <b>2. KURAMSAL TEMELLER</b> .....  | 4    |
| 2.1 İletken Polimerler (İP) .....  | 4    |
| 2.2 İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması .....                              | 6    |
| 2.2.1 Bant teorisi .....   | 7    |
| 2.2.2 Katkılama olayı (dopingleme) .....   | 8    |
| 2.2.3 Sıçrama (hopping) .....  | 9    |
| 2.3 İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri .....                                   | 9    |
| 2.3.1 Kimyasal polimerizasyon .....  | 9    |
| 2.3.2 Elektrokimyasal polimerizasyon .....   | 10   |
| 2.3.2.1 Dönüşümlü voltametri (DV) tekniği ile elektrokimyasal polimerizasyon ..... | 11   |
| 2.3.2.2 Kronoamperometri (KA) tekniği ile elektrokimyasal polimerizasyon .....     | 12   |
| 2.3.2.3 Elektrokimyasal polimerizasyonu etkileyen faktörler .....                  | 13   |
| 2.3.3 İletken polimerlerin kullanım alanları .....                                 | 14   |
| 2.4 Politiyofen (PTh) ve Türevleri .....   | 17   |
| 2.4.1 Poli(3-Oktiltiyofen) (P3OT) .....  | 18   |
| 2.4.2 Poli(3-Hekziltiyofen) (P3HT) .....   | 19   |
| 2.5 Korozyon ve Önemi .....  | 20   |
| 2.5.1 Korozyon çeşitleri .....   | 20   |
| 2.5.1.1 Çıplak gözle görülebilen korozyon çeşitleri .....                          | 20   |
| 2.5.1.2 Özel araçlar ile görülebilen korozyon çeşitleri .....                      | 22   |
| 2.5.1.3 Deniz suyu içindeki korozyon .....   | 23   |
| 2.5.1.4 Atmosferik korozyon .....  | 23   |
| 2.5.2 Elektrokimyasal korozyon teorisi .....                                       | 24   |
| 2.5.3 Korozyona karşı alınabilecek önlemler .....                                  | 24   |
| 2.5.4 İletken polimerlerin korozyon önleme çalışmalarında kullanılması .....       | 27   |
| 2.5.5 Korozyon takibi ve korozyon hızının ölçülmesi yöntemleri .....               | 28   |
| 2.5.5.1 Kimyasal analiz yöntemi .....  | 28   |
| 2.5.5.2 Elektriksel yöntem .....   | 28   |
| 2.5.5.3 Elektrokimyasal yöntemler .....  | 29   |
| 2.5.5.4 Potansiyodinamik yöntem .....  | 29   |
| 2.5.5.5 Potansiyostatik yöntem .....   | 29   |
| 2.5.5.6 Galvanostatik yöntem .....   | 29   |
| 2.5.5.7 Tafel polarizasyonu yöntemi .....  | 29   |
| 2.5.5.8 Lineer polarizasyon yöntemi .....  | 30   |
| 2.5.5.9 Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES yöntemi) .....                | 31   |

|   |     |
|---|-----|
| <b>3. MATERYAL ve YÖNTEM</b> .....  | 32  |
| <b>4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA</b> .....   | 34  |
| 4.1 Politiyofenin Elektrosentez ve Karakterizasyonları .....  | 34  |
| 4.2 Politiyofen / TiO <sub>2</sub> Nanokompozit Malzemelerinin Elektrosentez ve Karakterizasyonları ..  | 46  |
| 4.3 Politiyofen ve Politiyofen/ TiO <sub>2</sub> Nanokompozitin Malzemelerinin Korozyon Önleme Davranışlarının İncelenmesi .....                  | 55  |
| 4.4 Poli(3-oktil)tiyofenin Elektrosentez ve Karakterizasyonları .....   | 61  |
| 4.5 Poli(3-oktil)tiyofen / TiO <sub>2</sub> Nanokompozit Malzemelerinin Elektrosentez ve Karakterizasyonları .....                                | 70  |
| 4.6 Poli(3-oktil)tiyofen ve Poli(3-oktil)tiyofen / TiO <sub>2</sub> Nanokompozit Malzemelerinin Korozyon Önleme Davranışlarının İncelenmesi ..... | 81  |
| 4.7 Poli(3-hekzil)tiyofenin Elektrosentez ve Karakterizasyonları .....  | 87  |
| 4.8 Poli(3-hekzil)tiyofen / TiO <sub>2</sub> Nanokompozit Malzemelerinin Elektrosentez ve Karakterizasyonları .....                               | 97  |
| 4.9 Poli(3-hekzil)tiyofen ve Poli(3-hekzil)tiyofen / TiO <sub>2</sub> Nanokompozitinin Korozyon Önleme Davranışlarının İncelenmesi .....          | 107 |
| <b>5. SONUÇ ve ÖNERİLER</b> .....   | 112 |
| <b>6. KAYNAKLAR</b> .....   | 115 |
| <b>ÖZGEÇMİŞ</b> .....   | 124 |

## TABLO DİZİNİ

### Sayfa

|  |    |
|--|----|
| Tablo 2.1. Doping işlemi için kullanılan bazı kimyasallar .....  | 8  |
| Tablo 3.1. Al1050 çalışma elektrotunun kimyasal bileşimi .....   | 32 |
| Tablo 4.1. Th monomerlerinin elektro-büyüme sırasındaki redoks davranışları .....  | 35 |
| Tablo 4.2. P(Th) filmlerinin monomersiz ortamda elde edilen redoks davranışları .....  | 39 |
| Tablo 4.3. Th monomerlerinin CK elektrot üzerine kaplanması sonrası alınan EES sonuçlarına göre elde edilen kapasitans değerleri .....   | 41 |
| Tablo 4.4. Kaplı olmayan Al1050 elektrot ve 100 mM Th monomerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen EDX analiz sonuçları .....   | 44 |
| Tablo 4.5. Th / TiO <sub>2</sub> nanokompozit monomerlerinin elektro-büyüme sırasındaki redoks davranışları .....  | 47 |
| Tablo 4.6. P(Th) / TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin monomersiz ortamda elde edilen redoks davranışları .....   | 49 |
| Tablo 4.7. Th / TiO <sub>2</sub> nanokompozit monomerlerinin CK elektrot üzerine kaplanması sonrası alınan EES sonuçlarına göre elde edilen kapasitans değerleri .....                                       | 51 |
| Tablo 4.8. Kaplı olmayan Al1050 ve 75 mM Th / TiO <sub>2</sub> nanokompozit monomerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen EDX analiz sonuçları .....   | 53 |
| Tablo 4.9. Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 100 mM Th ve 75 mM Th / TiO <sub>2</sub> monomerlerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen EES analizi sonuçları .....                                    | 56 |
| Tablo 4.10. Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 100 mM Th ve 75 mM Th / TiO <sub>2</sub> monomerlerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen Tafel analizi sonuçları .....                                 | 58 |
| Tablo 4.11. 100 mM Th monomerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen Tafel analizi sonuçları .....  | 59 |
| Tablo 4.12. 75 mM Th / TiO <sub>2</sub> nanokompozit monomerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen Tafel analizi sonuçları .....   | 60 |
| Tablo 4.13. 3OT monomerlerinin elektro-büyüme sırasındaki redoks davranışları .....  | 62 |
| Tablo 4.14. P(3OT) filmlerinin monomersiz ortamda elde edilen redoks davranışları .....  | 65 |
| Tablo 4.15. 3OT monomerlerinin CK elektrot üzerine kaplanması sonrası alınan EES sonuçlarına göre elde edilen kapasitans değerleri .....   | 66 |
| Tablo 4.16. Kaplı olmayan Al1050 elektrot ve 100 mM 3OT monomerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen EDX analiz sonuçları .....   | 68 |
| Tablo 4.17. 3OT / TiO <sub>2</sub> nanokompozit monomerlerinin elektro-büyüme sırasındaki redoks davranışları .....  | 71 |
| Tablo 4.18. P(3OT) / TiO <sub>2</sub> nanokompozit filmlerinin monomersiz ortamda elde edilen redoks davranışları .....  | 75 |
| Tablo 4.19. 3OT / TiO <sub>2</sub> nanokompozit monomerlerinin Al1050 elektrot üzerine, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında kaplanması sonrası alınan EES sonuçlarına göre elde edilen kapasitans değerleri ..... | 76 |
| Tablo 4.20. Kaplı olmayan Al1050 elektrot ve 50 mM 3OT / TiO <sub>2</sub> nanokompozitinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen EDX analizi sonuçları .....   | 79 |
| Tablo 4.21. Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 100 mM 3OT ve 75 mM 3OT / TiO <sub>2</sub> monomerlerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen EES analizi sonuçları .....                                 | 82 |
| Tablo 4.22. Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 100 mM 3OT ve 75 mM 3OT / TiO <sub>2</sub> monomerlerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen Tafel analizi sonuçları .....                               | 84 |
| Tablo 4.23. 100 mM 3OT monomerlerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen Tafel analiz sonuçları .....   | 85 |



|   |     |
|---|-----|
| Tablo 4.24. 50 mM 3OT/ TiO <sub>2</sub> nanokompozit monomerinin Al1050 elektrotta kaplanması ile elde edilen Tafel analiz sonuçları .....                                    | 86  |
| Tablo 4.25. 3HTmonomerlerinin elektro-büyüme sırasındaki redoks davranışı.....  | 87  |
| Tablo 4.26. P(3HT) filmlerinin monomersiz ortamda elde edilen redoks davranışları.....  | 91  |
| Tablo 4.27. 3HT monomerlerinin CK elektrot üzerine kaplanması sonrası alınan EES sonuçlarına göre elde edilen kapasitans değerleri .....                                      | 93  |
| Tablo 4.28. Kaplı olmayan Al1050 elektrot ve 50 mM 3HT monomerinin Al1050 elektrotta kaplanması ile elde edilen EDX analizi sonuçları.....                                    | 95  |
| Tablo 4.29. 3HT / TiO <sub>2</sub> nanokompozit monomerlerinin elektro-büyüme sırasındaki redoks davranışı .....  | 97  |
| Tablo 4.30. P(3HT)/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin monomersiz ortamda elde edilen redoks davranışları .....   | 101 |
| Tablo 4.31. 3HT / TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine kaplanması sonrası alınan EES sonuçlarına göre elde edilen kapasitans değerleri .....              | 102 |
| Tablo 4.32. Kaplı olmayan Al1050 elektrot ve 100 mM 3HT / TiO <sub>2</sub> nanokompozitinin ve Al1050 elektrotta kaplanması ile elde edilen EDX analizi sonuçları.....        | 105 |
| Tablo 4.33. Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 50 mM 3HT ve 75 mM 3HT / TiO <sub>2</sub> monomerlerinin Al1050 elektrotta kaplanması ile elde edilen EES analizi sonuçları .....  | 107 |
| Tablo 4.34. Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 50 mM 3HT ve 75 mM 3HT/ TiO <sub>2</sub> monomerlerinin Al1050 elektrotta kaplanması ile elde edilen Tafel analizi sonuçları ..... | 109 |
| Tablo 4.35. 50 mM 3HT monomerinin Al1050 elektrotta kaplanması ile elde edilen Tafel analizi sonuçları.....   | 110 |
| Tablo 4.36. 75 mM 3HT/ TiO <sub>2</sub> nanokompozit monomerinin Al1050 elektrotta kaplanması sonucu elde edilen Tafel analizi sonuçları.....                                 | 111 |

## ŞEKİL DİZİNİ

### Sayfa

|  |    |
|--|----|
| Şekil 1.1.Basamaklı polimerizasyon ile polimer oluşumu .....   | 2  |
| Şekil 1.2.Basamaklı polimerizasyon ile poliester oluşumu .....   | 3  |
| Şekil 1.3.Elektrokimyasal katılma polimerizasyonu ile politiyofen oluşumu .....  | 3  |
| Şekil 2.1.Poliasetilenin a) cis, b) trans konumdaki yapıları .....   | 4  |
| Şekil 2.2.Bazı iletken polimerlerin molekül yapıları .....   | 5  |
| Şekil 2.3.İletkenlik cetveli .....   | 5  |
| Şekil 2.4.Politiyofenin uygun yükseltgeyici varlığında yükseltgenmesi sonucu polaron ve bipolaron yapılarının oluşumu .....  | 6  |
| Şekil 2.5.a) iletken(metal), b) yarıiletken, c) yalıtkan maddelerin enerji düzeyleri diyagramı ..  | 7  |
| Şekil 2.6. İletken polimerlerde yük taşıyıcılarının zincir içi ve zincirler arası transferi .....  | 9  |
| Şekil 2.7.Elektropolimerizasyon hücresi ve üçlü elektrot sistemi .....   | 10 |
| Şekil 2.8.Politiyofenin elektrokimyasal polimerizasyon mekanizması .....   | 11 |
| Şekil 2.9.Dönüşümlü voltametri tekniğinde a) potansiyel-zaman, b) akım-potansiyel değişim grafikleri. ....   | 12 |
| Şekil 2.10.Politiyofenin molekül yapısı. ....  | 17 |
| Şekil 2.11.Poli(3-oktiltiyofen)'in molekül yapısı .....  | 18 |
| Şekil 2.12.P(3-hekziltiyofen)'in molekül yapısı .....  | 19 |
| Şekil 2.13.Çıplak gözle görülebilen korozyon çeşitleri .....   | 21 |
| Şekil 2.14.Oluşum şekline göre çukur korozyonu .....   | 21 |
| Şekil 2.15. Özel araçlarla görülebilen korozyon türleri .....  | 22 |
| Şekil 2.16.Atmosferik korozyon döngüsü. ....   | 23 |
| Şekil 2.17.Çelik boru üzerinde korozyon mekanizması. ....  | 24 |
| Şekil 2.18. Tafel ekstrapolasyonu grafiği(Amin ve ark. 2010). ....   | 30 |
| Şekil 3. 1. İvium vertex potansiyostat/galvanostat cihazı .....  | 33 |
| Şekil 4. 1. Th monomerinin CK elektrot üzerine a) 0.0 V - 2.0 V potansiyel aralığında [Th] <sub>0</sub> = 50 mM, b) 0.5 - 2.0 V potansiyel aralığında [Th] <sub>0</sub> = 75mM, c) 0.5 - 2.0 V potansiyel aralığında [Th] <sub>0</sub> = 100 mM, d) 0.5 - 2.0 V potansiyel [Th] <sub>0</sub> = 150 mM, 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde 10 döngü alınmış elektro-büyüme grafikleri .....   | 34 |
| Şekil 4. 2. Th monomerinin CK elektrot üzerine a) 0.0 -2.0 V potansiyel aralığında [Th] <sub>0</sub> = 50 mM, b) -0.5- 2.0 V potansiyel aralığında [Th] <sub>0</sub> = 75 mM, c) -0.5 -2.0 V potansiyel aralığında [Th] <sub>0</sub> = 100 mM, d) -0.5 -2.0 V potansiyel aralığında [Th] <sub>0</sub> = 150 mM, 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBAFB <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafikleri. .... | 36 |
| Şekil 4. 3. Th monomerinin CK elektrot üzerine 0.0 -2.0 V potansiyel aralığında, [Th] <sub>0</sub> = 50 mM da 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBAFB <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 1.0-1.5 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri .....  | 37 |
| Şekil 4. 4. Th monomerinin CK elektrot üzerine -0.5 -2.0 V potansiyel aralığında, [Th] <sub>0</sub> = 75 mM da 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBAFB <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden   |    |

|              |   |    |
|--------------|---|----|
|              | 1.3- 1.4 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri.....   | 37 |
| Şekil 4. 5.  | Th monomerinin CK elektrot üzerine -0.5 -2.0 V potansiyel aralığında, [Th] <sub>0</sub> = 100 mM da 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 1.4-1.6 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri.....  | 38 |
| Şekil 4. 6.  | Th monomerinin CK elektrot üzerine -0.5 -2.0 V potansiyel aralığında, [Th] <sub>0</sub> = 150 mM da 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 1.0-1.2 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri.....  | 38 |
| Şekil 4. 7.  | Th monomerinin CK elektrot üzerine 0.1 M TBABF <sub>4</sub> /ACN çözeltisinde sentezlenmesi ile alınmış a) Nyquist grafiği [Th] <sub>0</sub> = 50 mM ve [Th] <sub>0</sub> =100 mM, b) Nyquist grafiği [Th] <sub>0</sub> = 75 mM ve [Th] <sub>0</sub> = 150 mM, c) Bode magnitud grafiği [Th] <sub>0</sub> = 50 mM, [Th] <sub>0</sub> = 75 mM, [Th] <sub>0</sub> = 100 mM, [Th] <sub>0</sub> = 150 mM, d) Bode faz grafiği [Th] <sub>0</sub> = 50 mM, [Th] <sub>0</sub> = 75 mM, [Th] <sub>0</sub> = 100 mM, [Th] <sub>0</sub> = 150 mM e) Admitans grafiği [Th] <sub>0</sub> = 50 mM, [Th] <sub>0</sub> = 75mM, [Th] <sub>0</sub> = 100 mM, [Th] <sub>0</sub> = 150 mM..... | 40 |
| Şekil 4. 8.  | 100 mM Th'in Al1050 elektrot üzerine, 0.5 M okzalik asit içinde, 1.7 V sabit potansiyelde ve 1200 s kronoamperometrik kaplama grafiği.....  | 42 |
| Şekil 4. 9.  | a) Kaplı olmayan Al1050 elektrot SEM görüntüsü, b) Kaplı olmayan Al1050 elektrot EDX analizi, c) 100 mM Th monomerinin Al1050 elektrot üzerine, 1.7 V potansiyelde, 0.5 M okzalik asit / ACN çözeltisi içerisinde 1200 s kronoamperometrik kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü, d) Al1050 elektrot üzerine kaplanmış P(Th) filminin EDX analizi.....  | 43 |
| Şekil 4. 10. | P(Th) in CAN / ACN ortamında kimyasal olarak sentezlenmesi sonucu elde edilmiş FTIR spektrumu.....  | 45 |
| Şekil 4. 11. | Th/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin, CK elektrot üzerine, 0.0-2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında, a) [Th] <sub>0</sub> = 50 mM, b) [Th] <sub>0</sub> = 75mM, c) [Th] <sub>0</sub> = 100 mM, d) [Th] <sub>0</sub> = 150 mM da, 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında 0.1 M TBABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde 10 döngü alınmış elektro-büyüme grafikleri.....   | 46 |
| Şekil 4. 12. | Th / TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine, 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında, a) [Th] <sub>0</sub> = 50 mM , b) [Th] <sub>0</sub> = 75 mM, c) [Th] <sub>0</sub> = 100 mM, d) [Th] <sub>0</sub> = 150 mM da, 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafikleri. ....  | 47 |
| Şekil 4. 13. | Th/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin, CK elektrot üzerine, 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında, [Th] <sub>0</sub> = 50 mM da 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 1.0- 1.5 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri. ....   | 48 |
| Şekil 4. 14. | Th/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin, CK elektrot üzerine, 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında, [Th] <sub>0</sub> = 75 mM da 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında  |    |

|              |  |    |
|--------------|--|----|
|              | alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 1.2- 1.6 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri. ....   | 48 |
| Şekil 4. 15. | Th/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine, 0.0 -2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında, [Th] <sub>0</sub> = 100 mM da 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 1.0- 1.4 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri. ....   | 49 |
| Şekil 4. 16. | Th / TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin, CK elektrot üzerine, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında,0.1 M TBABF <sub>4</sub> /ACN çözeltisinde sentezlenmesiyle alınmış a) Nyquist grafiği [Th] <sub>0</sub> = 50 mM, [Th] <sub>0</sub> = 75 mM ve [Th] <sub>0</sub> = 100 mM, b) Bode magnitud grafiği [Th] <sub>0</sub> = 50 mM ve [Th] <sub>0</sub> = 75 mM, c) Bode magnitud grafiği [Th] <sub>0</sub> = 75mM ve [Th] <sub>0</sub> = 100 mM, d) Bode faz grafiği [Th] <sub>0</sub> = 50 mM ve [Th] <sub>0</sub> = 75 mM, e) Bode faz grafiği [Th] <sub>0</sub> = 75mM ve [Th] <sub>0</sub> = 100 mM, f) Admitans grafiği [Th] <sub>0</sub> = 50 mM ve [Th] <sub>0</sub> / TiO <sub>2</sub> = 75 mM, g) Admitans grafiği [Th] <sub>0</sub> = 75 mM ve [Th] <sub>0</sub> = 100 mM. .... | 50 |
| Şekil 4. 17. | [Th] <sub>0</sub> = 75 mM, P(Th) / TiO <sub>2</sub> nanokompozitinin Al1050 elektrot üzerine, 0.5 M okzalik asit içerisinde, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında 1.7 V sabit potansiyelde ve 1200 s kronoamperometrik kaplama grafiği. ....   | 51 |
| Şekil 4. 18. | a) Kaplı olmayan Al1050 elektrot SEM görüntüsü, b) Kaplı olmayan Al1050 elektrot EDX analizi, c) [Th] <sub>0</sub> = 75 mM, P(Th)/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitinin Al1050 elektrot üzerine, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında,1.7 V sabit potansiyelde, 0.5 M okzalik asit / ACN çözeltisi içerisinde 1200 s kronoamperometrik kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü, d) Al1050 üzerine kaplanmış P(Th)/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitinin EDX analizi. ....  | 52 |
| Şekil 4. 19. | P(Th)/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitinin %2 TiO <sub>2</sub> varlığında, CAN / ACN ortamında kimyasal yolla sentezlenmesi sonucu elde edilen FTIR spektrumu. ....  | 54 |
| Şekil 4. 20. | Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 100 mM Th ve 75 mM P(Th)/ TiO <sub>2</sub> monomerlerinin Al1050 elektroda kaplanması sonucu elde edilen a) Nyquist, b) Bode magnitud, c) Bode faz, d)Admitans grafikleri. ....   | 55 |
| Şekil 4. 21. | a) Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 100 mM P(Th) ve 75 mM P(Th) / TiO <sub>2</sub> filmlerinin Tafel grafiği, b)100 mM P(Th) filminin % 3.5 NaCl çözeltisinde bekletilmesi ile elde edilen günlük Tafel grafiği, c) 75 mM P(Th) / TiO <sub>2</sub> filminin % 3.5 NaCl çözeltisinde bekletilmesi ile elde edilen günlük Tafel grafiği. ....  | 57 |
| Şekil 4. 22. | 3OT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında a) [3OT] <sub>0</sub> = 50 mM, b) [3OT] <sub>0</sub> = 75mM, c) [3OT] <sub>0</sub> = 100 mM, d) [3OT] <sub>0</sub> = 150 mM da, 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında 0.1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde 10 döngü alınmış elektro- büyüme grafikleri ....  | 61 |
| Şekil 4. 23. | 3OT monomerlerininCK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, a) [3OT] <sub>0</sub> = 50 mM, b) [3OT] <sub>0</sub> = 75 mM, c) [3OT] <sub>0</sub> = 100 mM, d) [3OT] <sub>0</sub> = 150 mM da, 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafikleri.....  | 62 |
| Şekil 4. 24. | 3OT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, [3OT] <sub>0</sub> = 50 mM da 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.4-1.9 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri. ....  | 63 |

- Şekil 4. 25. 3OT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında,  $[3OT]_0 = 75$  mM da  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.3 - 1.8 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri. .... 63
- Şekil 4. 26. 3OT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında,  $[3OT]_0 = 100$  mM da  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.6 - 1.5 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri. .... 64
- Şekil 4. 27. 3OT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında,  $[3OT]_0 = 150$  mM da  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.7- 1.7 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri. .... 64
- Şekil 4. 28. 3OT monomerlerinin CK üzerine 0.1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde sentezlenmesi ile alınmış a) Nyquist grafiği  $[3OT]_0 = 50$  mM,  $[3OT]_0 = 75$  mM ve  $[3OT]_0 = 150$  mM, b) Nyquist grafiği  $[3OT]_0 = 100$  mM, c) Bode magnitud grafiği  $[3OT]_0 = 50$  mM ve  $[3OT]_0 = 75$  mM,  $[3OT]_0 = 100$  mM, d) Bode magnitud grafiği  $[3OT]_0 = 100$  mM, e) Bode faz grafiği  $[3OT]_0 = 50$  mM,  $[3OT]_0 = 75$  mM,  $[3OT]_0 = 100$  mM,  $[3OT]_0 = 150$  mM, f) Admitans grafiği  $[3OT]_0 = 50$  mM,  $[3OT]_0 = 75$  mM,  $[3OT]_0 = 100$  mM,  $[3OT]_0 = 150$  mM. .... 66
- Şekil 4. 29. 100 mM 3OT monomerinin Al1050 elektrot üzerine, 0.5 M okzalik asit içerisinde 1.4 V sabit potansiyelde, 600 s kronoamperometrik kaplama grafiği ..... 67
- Şekil 4. 30. a) Kaplı olmayan Al1050 elektrot SEM görüntüsü, b) Kaplı olmayan Al1050 elektrot EDX analizi, c) 100 mM 3OT monomerinin Al1050 elektrot üzerine, 1.4 V sabit potansiyelde, 0.5 M okzalik asit / ACN çözeltisi içerisinde 600 s kronoamperometrik kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü, d) Al1050 elektrot üzerine kaplanmış P(3OT) filminin EDX analizi ..... 67
- Şekil 4. 31. P(3OT) nin CAN / ACN ortamında kimyasal yolla sentezlenmesi sonucu elde edilen FTIR spektrumu. .... 69
- Şekil 4. 32. 3OT/TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, a)  $[3OT]_0 = 50$  mM, b)  $[3OT]_0 = 75$  mM, c)  $[3OT]_0 = 100$  mM d)  $[3OT]_0 = 150$  mM da,  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında 0.1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde 10 döngü alınmış elektro- büyüme grafikleri ..... 70
- Şekil 4. 33. 3OT / TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, a)  $[3OT]_0 = 50$  mM, b)  $[3OT]_0 = 75$  mM, c)  $[3OT]_0 = 100$  mM, d)  $[3OT]_0 = 150$  mM da,  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafikleri. .... 72
- Şekil 4. 34. 3OT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 -2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında,  $[3OT]_0 = 50$  mM da  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.3-1.7 V potansiyel aralığından elde

|   |    |
|---|----|
| edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri. ....   | 73 |
| Şekil 4. 35. 3OT/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında, [3OT] <sub>0</sub> = 75 mM da 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.4- 1.6 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri. ....  | 73 |
| Şekil 4. 36. 3OT/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında [3OT] <sub>0</sub> = 100 mM da 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.6-1.7 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri. ....   | 74 |
| Şekil 4. 37. 3OT/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında, [3OT] <sub>0</sub> = 150 mM da 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.6- 1.8 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri. ....   | 74 |
| Şekil 4. 38. 3OT/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin Al1050 elektrot üzerine, 0.1 M TEABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında sentezlenmesi ile alınmış a) nyquist grafiği [3OT] <sub>0</sub> =50 mM, [3OT] <sub>0</sub> = 75 mM, [3OT] <sub>0</sub> = 100 mM, [3OT] <sub>0</sub> = 150 mM, b) Bode magnitud grafiği [3OT] <sub>0</sub> =50 mM, [3OT] <sub>0</sub> = 75 mM, [3OT] <sub>0</sub> = 100 mM, [3OT] <sub>0</sub> = 150 mM. c) Bode faz grafiği [3OT] <sub>0</sub> =50 mM, [3OT] <sub>0</sub> = 75mM, [3OT] <sub>0</sub> = 100 mM, [3OT] <sub>0</sub> = 150 mM, d) Admitans grafiği [3OT] <sub>0</sub> =50 mM, [3OT] <sub>0</sub> = 75mM, [3OT] <sub>0</sub> = 100 mM, [3OT] <sub>0</sub> = 150 mM. .... | 76 |
| Şekil 4. 39. 50 mM 3OT/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin Al1050 elektrot üzerine, 0.3 M okzalik asit içerisinde 1.4 V sabit potansiyelde 600 s kronoamperometrik kaplama grafiği. ....  | 77 |
| Şekil 4. 40. a) Kaplı olmayan Al1050 elektrot SEM görüntüsü, b) Kaplı olmayan Al1050 elektrot EDX analizi, c) 50 mM 3OT / TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin Al1050 elektrot üzerine % 2 TiO <sub>2</sub> varlığında, 1.4 V sabit potansiyelde, 0.3 M okzalik asit / ACN çözeltisi içerisinde 600 s kronoamperometrik kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü d) Al1050 elektrot üzerine kaplanmış P(3OT) / TiO <sub>2</sub> nanokompozitinin EDX analizi. ....   | 78 |
| Şekil 4. 41. P(3OT) / TiO <sub>2</sub> nanokompozitinin CAN / ACN ortamında kimyasal yolla sentezlenmesi ile elde edilmiş FTIR spektrumu.....   | 80 |
| Şekil 4. 42. Kaplı olmayan Al1050 elektrot, [3OT] <sub>0</sub> = 100 mM P(3OT) filmi ve [3OT] <sub>0</sub> / TiO <sub>2</sub> = 50 mM nanokompozitinin a) Nyquist, b) Bode faz, c) Bode magnitud, d) Admitans grafikleri.....   | 81 |
| Şekil 4. 43. a) Kaplı olmayan Al1050, 100 mM P(3OT) ve 50 mM P(3OT) / TiO <sub>2</sub> filmi Tafel grafiği, b) 100 mM P(3OT) filminin % 3.5 NaCl çözeltisinde bekletilmesi ile elde edilen günlük Tafel grafiği, c) 50 mM P(3OT) / TiO <sub>2</sub> nanokompozitinin % 3.5 NaCl çözeltisinde bekletilmesi ile elde edilen günlük Tafel grafiği.....   | 83 |
| Şekil 4. 44. 3HT monomerinin CK elektrot üzerine 0.0 V - 2.0 V potansiyel aralığında a) [3HT] <sub>0</sub> = 25 mM, b) [3HT] <sub>0</sub> = 50mM, c) [3HT] <sub>0</sub> = 75 mM, d) [3HT] <sub>0</sub> = 100 mM da,   |    |

- 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında 0.1 M TBABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde 10 döngü alınmış elektropolimerizasyon büyüme grafikleri..... 87
- Şekil 4. 45. 3HT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, a) [3HT]<sub>0</sub>= 25 mM, b) [3HT]<sub>0</sub>= 50 mM, c) [3HT]<sub>0</sub>= 75 mM, d) [3HT]<sub>0</sub>= 100 mM da, 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafikleri..... 88
- Şekil 4. 46. 3HT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, [3HT]<sub>0</sub>= 25 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.07 - 1.92 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri. .... 89
- Şekil 4. 47. 3HT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, [3HT]<sub>0</sub>= 75 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.70 - 1.80 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri ..... 90
- Şekil 4. 48. 3HT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, [3HT]<sub>0</sub>= 100 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.37 - 1.86 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri ..... 90
- Şekil 4. 49. 3HT monomerlerinin CK üzerine 0.1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde sentezlenmesi ile alınmış a) Nyquist grafiği [3HT]<sub>0</sub> = 25 mM, b) Nyquist grafiği [3HT]<sub>0</sub>=50 mM, c) Nyquist grafiği [3HT]<sub>0</sub>=75 mM, [3HT]<sub>0</sub>=100 mM d) Bode magnitud grafiği [3HT]<sub>0</sub> = 25 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 75 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 100 mM, e) Bode magnitud grafiği [3HT]<sub>0</sub>=50 mM, f) Bode faz grafiği [3HT]<sub>0</sub>=25 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 50mM, [3HT]<sub>0</sub> = 75 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 100 mM, g) Admitans grafiği [3HT]<sub>0</sub>=25 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 50mM, [3HT]<sub>0</sub> = 75 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 100 mM. .... 92
- Şekil 4. 50. 50 mM 3HT monomerinin Al1050 elektrot üzerine, 0.5 M okzalik asit içerisinde 0.9 V sabit potansiyelde 1200 s kronoamperometrik kaplama grafiği ..... 93
- Şekil 4. 51. a) Kaplı olmayan Al1050 elektrot SEM görüntüsü, b) Kaplı olmayan Al1050 elektrot EDX analizi, c) 50 mM 3HT monomerinin Al1050 elektrot üzerine, 0.9 V sabit potansiyelde, 0.5 M okzalik asit / ACN çözeltisi içerisinde 1200 s kronoamperometrik kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü d) Al1050 elektrot üzerine kaplanan P(3HT) filminin EDX analizi..... 94
- Şekil 4. 52. P(3HT) in CAN / ACN ortamında kimyasal yolla sentezlenmesi sonucu elde edilmiş FTIR spektrumu..... 96
- Şekil 4. 53. 3HT / TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 V - 2.0 V potansiyel aralığında %2 TiO<sub>2</sub> varlığında a) [3HT]<sub>0</sub>= 25 mM, b) [3HT]<sub>0</sub>= 50mM c) [3HT]<sub>0</sub>= 75 mM d) [3HT]<sub>0</sub>= 100 mM da, 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında 0.1 M TBABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde 10 döngü alınmış elektro-büyüme grafikleri..... 97
- Şekil 4. 54. 3HT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, a) [3HT]<sub>0</sub>= 25 mM, b) [3HT]<sub>0</sub>= 50 mM, c) [3HT]<sub>0</sub>= 75 mM, d) [3HT]<sub>0</sub>= 100 mM da, 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
|              | ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış dőngölü voltamogram grafikleri.....   | 98  |
| Şekil 4. 55. | 3HT/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında, [3HT] <sub>0</sub> = 25 mM da 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış dőngölü voltamogram grafiğinden 0.3- 1.8 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri .....  | 99  |
| Şekil 4. 56. | 3HT/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında, [3HT] <sub>0</sub> = 50 mM da 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış dőngölü voltamogram grafiğinden 0.3- 1.9 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri .....  | 99  |
| Şekil 4. 57. | 3HT/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında, [3HT] <sub>0</sub> = 75 mM da 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış dőngölü voltamogram grafiğinden 0.2- 1.7 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri .....  | 100 |
| Şekil 4. 58. | 3HT/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında, [3HT] <sub>0</sub> = 75 mM da 100 mVs <sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs <sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış dőngölü voltamogram grafiğinden 0.08- 1.9 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri .....   | 100 |
| Şekil 4. 59. | 3HT/ TiO <sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.1 M TBABF <sub>4</sub> /ACN içerisinde %2 TiO <sub>2</sub> varlığında sentezlenmesi ile elde edilmiş a) Nyquist grafiği [3HT] <sub>0</sub> = 25 mM , [3HT] <sub>0</sub> = 50 mM [3HT] <sub>0</sub> = 75 mM, [3HT] <sub>0</sub> = 100 mM, b) Bode magnitud grafiği [3HT] <sub>0</sub> = 25 mM, c) Bode magnitud grafiği [3HT] <sub>0</sub> = 50 mM, [3HT] <sub>0</sub> = 75 mM, [3HT] <sub>0</sub> = 100 mM, d) Bode faz grafiği [3HT] <sub>0</sub> = 25 mM , [3HT] <sub>0</sub> = 50 mM, [3HT] <sub>0</sub> = 75 mM , [3HT] <sub>0</sub> = 100 mM, e) Admitans grafiği [3HT] <sub>0</sub> = 25 mM, [3HT] <sub>0</sub> = 50 mM, [3HT] <sub>0</sub> = 75 mM, [3HT] <sub>0</sub> = 100 mM. .... | 102 |
| Şekil 4. 60. | [3HT] <sub>0</sub> / TiO <sub>2</sub> =75 mM koşullarında sentezlenen nanokompozitinin Al1050 elektrot üzerine, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında, 0.5 M okzalik asit içerisinde 0.9 V sabit potansiyelde, 1200 s kronoamperometrik kaplama grafiği. ....   | 103 |
| Şekil 4. 61. | a) Kaplı olmayan Al1050 elektrot SEM görüntüsü, b) Kaplı olmayan Al1050 elektrot EDX analizi, c) [3HT] <sub>0</sub> / TiO <sub>2</sub> = 75 mM nanokompozit malzemelerinin Al1050 elektrot üzerine, %2 TiO <sub>2</sub> varlığında, 0.9 V sabit potansiyelde, 0.5 M okzalik asit / ACN çözeltisi içerisinde 1200 s kronoamperometrik kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü, c) Al1050 elektrot üzerine kaplanmış P(3HT) / TiO <sub>2</sub> nanokompozitinin EDX analizi.....   | 104 |
| Şekil 4. 62. | P(3HT) / TiO <sub>2</sub> nanokompozitinin CAN / ACN ortamında kimyasal yolla sentezlenmesi ile elde edilmiş FTIR spektrumu.....   | 106 |



- Şekil 4. 63. Kaplı olmayan Al1050 elektrot,  $[3HT]_0 = 50$  mM P(3HT) filmi ve  $[3HT]_0 = 75$  mM P(3HT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin a) Nyquist, b) Bode faz, c) Bode magnitud, d) Admitans grafikleri..... 107
- Şekil 4. 64. a) Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 50 mM P(3HT) ve 75 mM P(3HT) / TiO<sub>2</sub> filmlerinin Tafel grafiği, b) 50 mM P(3HT) filminin % 3.5 NaCl çözeltisinde bekletilmesi ile elde edilen günlük Tafel grafiği c) 75 mM P(3HT) / TiO<sub>2</sub> filminin % 3.5 NaCl çözeltisinde bekletilmesi ile elde edilen günlük Tafel grafiği ..... 108

## SİMGELER DİZİNİ

|                                |                                   |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| OH                             | Hidroksil                         |
| COOH                           | Karbonil                          |
| NH <sub>2</sub>                | Amino                             |
| H <sub>2</sub> O               | Su                                |
| HCl                            | Hidroklorikasit                   |
| İP                             | İletken polimer                   |
| PA                             | Poliasetilen                      |
| K                              | Kelvin                            |
| B                              | Beta                              |
| Π                              | Pi sayısı                         |
| V                              | Volt                              |
| DV                             | Dönüşümlü voltmetri               |
| KA                             | Kronoamperometri                  |
| WO <sub>3</sub>                | Tungsten oksit                    |
| IrO <sub>2</sub>               | İridyum oksit                     |
| PEDOT                          | Poli(3,4-etilendioksitiyofen)     |
| İTO                            | İndiyum tin oksit                 |
| LED                            | Işık yayan diyot                  |
| PLED                           | Polimerik ışık yayan diyot        |
| Th                             | Tiyofen                           |
| PTh                            | Politiyofen                       |
| FeCl <sub>3</sub>              | Demir (III) klorür                |
| S/cm                           | Siemens/santimetre                |
| LiClO <sub>4</sub>             | Lityum perklorat                  |
| TiO <sub>2</sub>               | Titanyumdioksit                   |
| SiO <sub>2</sub>               | Silisyumdioksit                   |
| 3OT                            | Oktiltiyofen                      |
| P3OT                           | Poli(3-oktil)tiyofen              |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | Sülfürik asit                     |
| 3HT                            | Hekziltiyofen                     |
| P3HT                           | Poli(3-hekzil)tiyofen             |
| PANI                           | Polianilin                        |
| PPy                            | Polipirol                         |
| CKE                            | Camsı karbon elektrot             |
| KFME                           | Karbon fiber mikro elektrot       |
| TBABF <sub>4</sub>             | Tetrabütülamonyum tetrafloroborat |
| ACN                            | Asetonitril                       |
| E <sub>pa</sub>                | Oksidasyon potansiyeli            |
| E <sub>pk</sub>                | Redüksiyon potansiyeli            |
| i <sub>An</sub>                | Anodik akım                       |
| i <sub>Kat</sub>               | Katodik akım                      |
| ΔE                             | Potansiyel farkı                  |
| mVs <sup>-1</sup>              | milivolt/saniye                   |
| TEABF <sub>4</sub>             | Tetraetilamonyum tetrafloroborat  |
| C <sub>dl</sub>                | Çift katmanlı kapasitans          |
| C <sub>sp</sub>                | Spesifik kapasitans               |
| Hz                             | Frekans                           |

|                      |   |
|----------------------|---|
| $\theta$             | Faz açısı                                   |
| EES                  | Elektrokimyasal empedans spektroskopisi     |
| SEM                  | Taramalı elektron mikroskobu                |
| EDX                  | Enerji dağılım X-ışını analizi              |
| FTIR                 | Fourier Dönüşümlü kızılötesi spektroskopisi |
| CAN                  | Seryumamonyum nitrat                        |
| NaCl                 | Sodyum Klorür                               |
| Al1050               | 1050 serisi Alüminyum çalışma elektrotu     |
| HNO <sub>3</sub>     | Nitrik asit                                 |
| CH <sub>3</sub> COOH | Asetik asit                                 |
| NaOH                 | Sodyum hidroksit                            |
| KOH                  | Potasyum Hidroksit                          |
| $i_{kor}$            | Korozyon akımı                              |
| $E_{kor}$            | Korozyon potansiyeli                        |
| %T                   | Geçirgenlik                                 |
| KE                   | Koruma etkinliği                            |
| $R_p$                | Polarizasyon direnci                        |

## ÖNSÖZ

Tez çalışmasında Th, 3OT ve 3HT monomerleri ile Th/ TiO<sub>2</sub>, 3OT/ TiO<sub>2</sub>, 3HT/ TiO<sub>2</sub> nanomalzemelerinin farklı başlangıç derişimlerinde CK elektrot üzerine elektropolimerizasyonları yapıldı. Polimer filmi ve nanokompozitlerin karakterizasyonları DV, EES, SEM-EDX ve FTIR analizleri ile gerçekleştirildi. Ayrıca polimerler, en iyi tersinir davranış gösterdiği belirlenen koşullarda Al1050 elektrot üzerine kronoamperometrik yöntemle kaplanarak % 3,5 NaCl içeren sulu çözeltide belirlenen sürelerde bekletilip, takip edildi. Polimer ve nanokompozit malzemelerin anti-korozif davranışları detaylıca araştırılmıştır.

Sonuç veriler, uluslararası bir dergide yayınlanmak üzere kabul edilmiştir. Ayrıca bu çalışma, Namık Kemal Üniversitesi Bilimsel Araştırma Destek Birimi tarafından NKU.BAP.0010.YL.13.06, 2013-14 nolu proje olarak desteklenmiştir. Tezin gerçekleştirilmesini sağlayan Namık Kemal Üniversitesi'ne sonsuz teşekkürlerimi sunarım.

Tez aşamasında laboratuvar deneyimlerini ve prosedür işlemleri sırasındaki bilgilerinden benden esirgemeyen saygıdeğer tez danışmanım Doç. Dr. Murat ATEŞ'e sonsuz saygı ve şükranlarımı sunarım.

Çalışmalarım sırasında kimya alanındaki bilgi ve deneyimlerini benden hiçbir zaman esirgemeyen, ihtiyacım olduğu her an yardımına koşan Arş. Gör. Tolga KARAZAEHİR' e teşekkürlerimi sunarım.

Deneylerim ve analizlerim sırasında iki yıl boyunca her zaman bilgi ve yardım paylaşımı içinde olduğum yüksek lisans arkadaşlarım Okan KALENDER, Erhan TOPKAYA, Levent KAMER, İlker EKMEK ve Mehmet Akif SERİN'e çok teşekkür ederim.

Öğrenim hayatım boyunca maddi ve manevi hiçbir desteği benden esirgemeyen saygıdeğer babam Ercan DOLAPDERE'ye, değerli annem Canan DOLAPDERE'ye ve biricik kardeşim Tilbenur DOLAPDERE'ye en içten sevgilerimi sunarım.

Haziran, 2014

Ayşegül DOLAPDERE

# 1. GİRİŞ

## 1.1. Polimerler Hakkında Genel Bilgiler

Polimer terimi, Yunanca “poly” çok ve “meros” parça anlamına gelen kelimelerden türetilmiştir. Diğer genel terimi ise basit bir ifadeyle “büyük molekül” anlamındaki “makromolekül” dür (Hiemenz ve ark. 1936). Polimerler küçük molekül kütleli monomer olarak adlandırılan moleküllerin birbirlerine kovalent bağlarla bağlanmasıyla oluşan yüksek molekül ağırlıklı moleküllerdir (Delibaş 2008).

Polimerler ilk elde edildiği yıllardan sonra uzun süre, plastik malzeme imalinde ve sadece yüzey kapatıcı kaplama (boyama gibi) amaçlı olarak kullanılmışlardır. Polimerleşme aşamasında monomerlerin aktif merkezleri bloke olduğu için elektriği iletmeyen, sadece kimyasal yolla elde edilebilen, yalıtkan özelliği nedeniyle elektriksel iletme karşı yalıtıcı ve korozyondan korunma uygulamalarında metal yüzeyini sadece kapatarak dış ortama karşı yalıtım sağlayan bir kaplama olarak değerlendirilmişlerdir (Erbil ve ark. ). Son 50 yılda spesifik malzemeler geliştirmek amacıyla, polimer kimyası önemli bir araştırma alanı olmuştur (Emiroğlu 1999).

### 1.1.1. Polimerizasyon yöntemleri

Monomerlerin birbirleriyle kimyasal yollarla bağlanarak polimer oluşturduğu kimyasal reaksiyona polimerizasyon adı verilir.1929 yılında W.H. Carothers polimerleri; farklı tepkimelerle oluşturulan kondensasyon polimerleri ve katılma polimerleri olmak üzere iki grup altında topladı. Bu tepkimeler basamaklı (kondenzasyon) polimerizasyon ve katılma (zincir) polimerizasyonudur (Billmayer 1984).

Basamaklı polimerizasyon, fonksiyonel gruplar taşıyan moleküller arasında adım adım ilerler. Önce iki monomer tepkimeye girerek bir dimer oluşturur. Dimer, diğer bir monomerle etkileşerek trimer veya kendisi gibi bir dimerle etkileşerek tetramere dönüşür ve benzer tepkimelerle zincir büyüme sürdürür.

*Monomer + Monomer = Dimer*

*Monomer + Dimer = Trimer*

*Monomer + Trimer = Tetramer .....*

.....

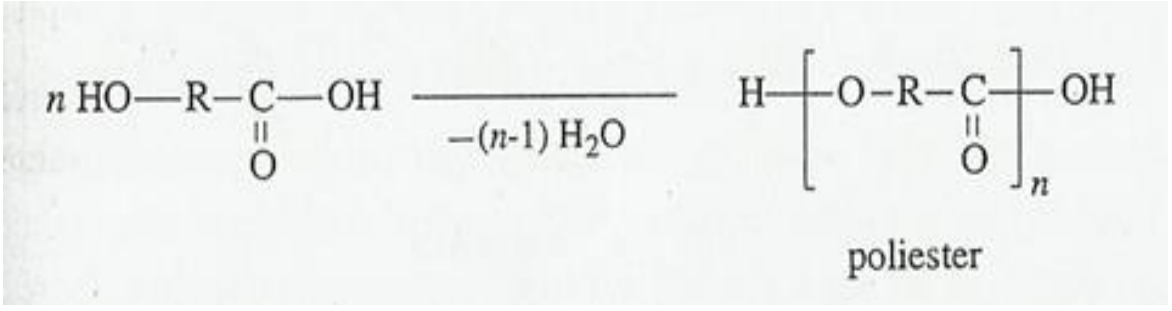
*n tane (Monomer) = Polimer*

### **Şekil 1.1.**Basamaklı polimerizasyon ile polimer oluşumu

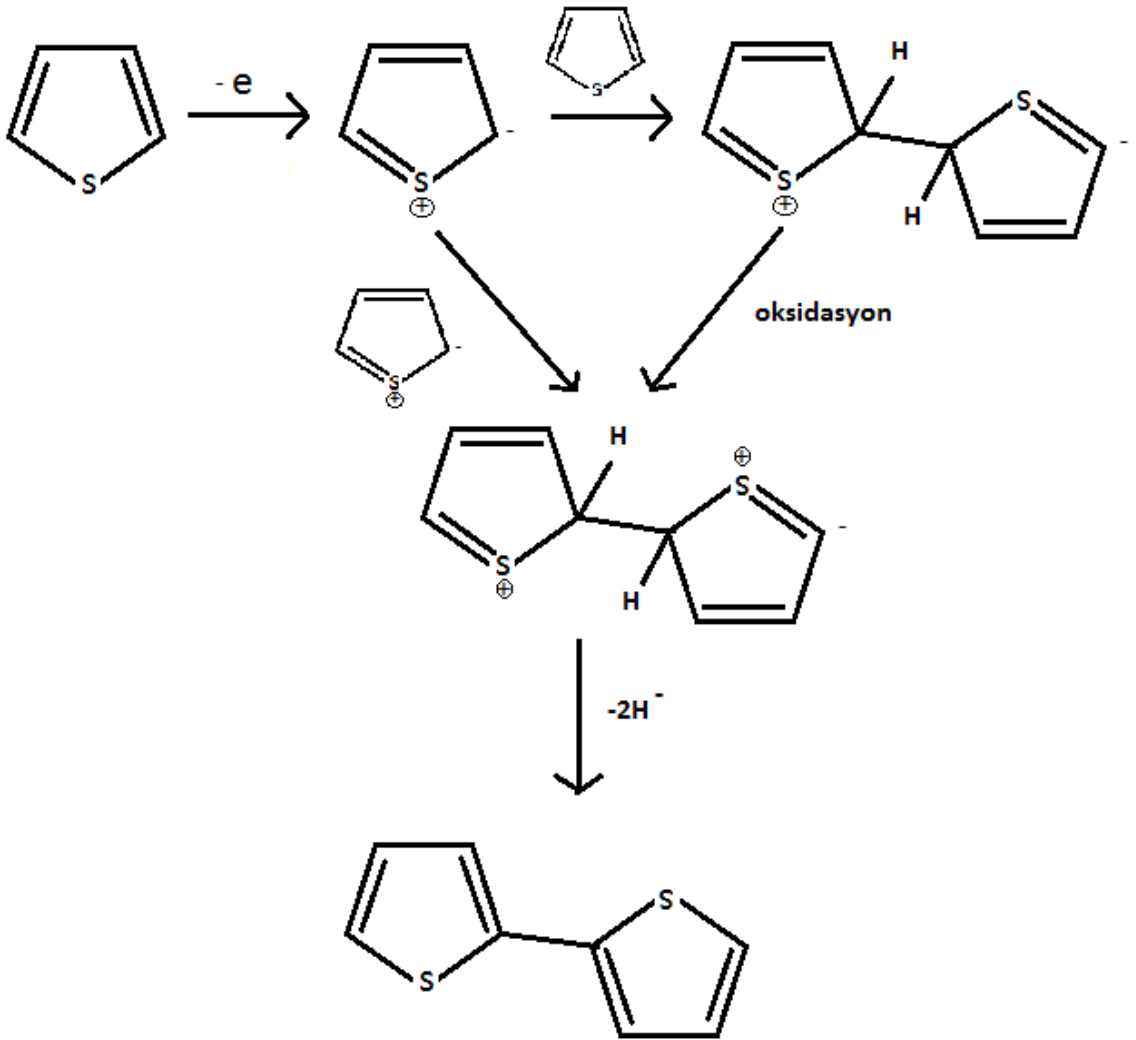
Kondenzasyon polimerizasyonunda, OH, -COOH, -NH<sub>2</sub> gibi bifonksiyonel gruplar bulunduran çıkış maddeleri kullanılır. Uygun fonksiyonel gruplar taşıyan maddelerin kondensasyonu sırasında H<sub>2</sub>O, HCl gibi küçük bir molekül ayrılır. İlk kondenzasyon reaksiyonu 1872 yılında Wurtz tarafından iki asetaldehit molekülünden asit katalizörlüğünde 3- hidroksi bütanal (β- hidroksi aldehit) elde edilmesiyle gerçekleştirilmiştir (Yazıcı 2007).

Katılma polimerizasyonunda monomer molekülleri polimer oluşturmak amacı ile aktif bir merkeze birer birer katılırlar. Bu tür polimerizasyonda zincir büyümesi ve sonlanması birlikte ilerlediği için polimerizasyonun her aşamasında ortamda yalnız yüksek mol kütleli polimer ve tepkimeye girmemiş monomer bulunur. (Sezer 2011). Katılma (zincir) polimerizasyonu aktif merkezlerin özelliklerine göre; serbest radikal katılma polimerizasyonu (Billmeyer 1984) ve iyonik katılma polimerizasyonu (Saçak 2004) olarak iki şekilde gerçekleşir.

Basamaklı polimerizasyonla poliester, poliamit, poliüre, poliüretan gibi polimerlerin, katılma polimerizasyonu ile polietilen, polistiren, politiyofen gibi polimerlerin sentezi gerçekleştirilebilir.



Şekil 1.2.Basamaklı polimerizasyon ile poliester oluşumu

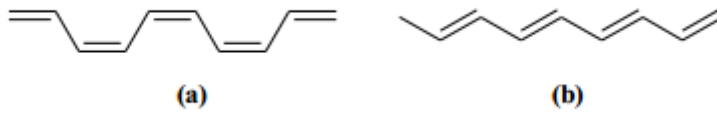


Şekil 1.3.Elektrokimyasal katılma polimerizasyonu ile politiyofen oluşumu

## 2. KURAMSAL TEMELLER

### 2.1. İletken Polimerler (İP)

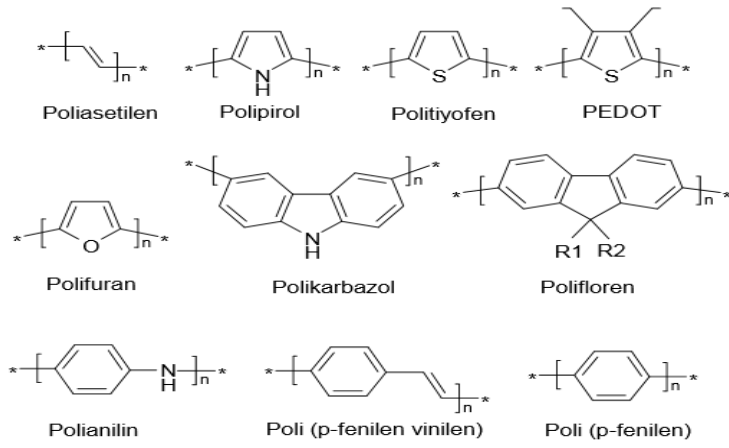
İP, yapılarında C=C konjuge  $\pi$  bağlarını, poliaromatik ve poliheterosiklik molekülleri içeren polimerlerdir. İletken polimerler, metallerin elektriksel iletkenliklerini polimerlerin kimyasal ve mekaniksel özellikleriyle birleştirerek, metallerle yarı iletkenler arasında iletkenliğe sahiptirler (Turaç 2010). Konjugasyon içeren polimerler yalıtkan özellik gösterir. Ancak yükseltgen veya indirgen maddeler ile etkileştirildiğinde metal iletkenlik düzeyine yakın bir iletkenlik gösterdikleri belirlenmiştir (Randriamahazaka ve ark. 2005). Bu sebeple ‘iletken polimerler’ terimi elektriği dağıtabilen veya iletebilen özel polimerler olarak da tanımlanır ve geniş kullanım alanına sahiptirler. En basit konjuge  $\pi$  bağlarını içeren iletken polimer yapısı poliasetilen (PA)’ dir.



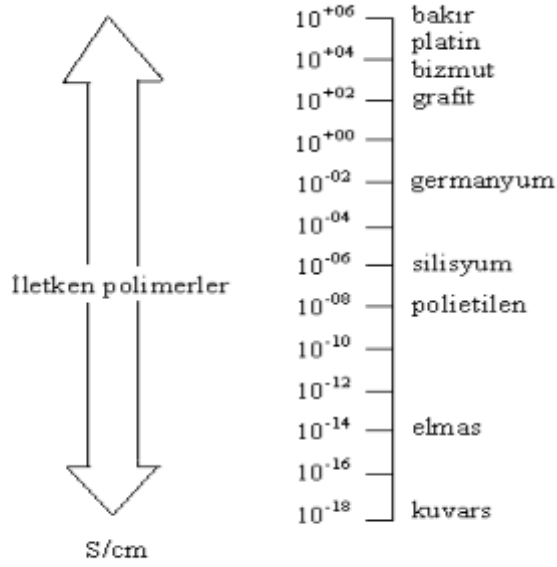
Şekil 2.1. Poliasetilenin a) cis, b) trans konumundaki yapıları

İlk iletken polimer, 1975 yılında sentezlenen, metalik iletkenliğe sahip olan ve 0.29 K’de süper iletken özellik gösteren politiazildir (Arslan 2012). Ancak iletken polimerler, Shrikawa ve arkadaşlarının  $10^3$  S/cm iletken özellik gösteren transpoliasetileni sentezlemeleri ile kullanım alanı bulmaya başlamışlardır (Shirakawa ve ark. 1977). Daha sonraki yıllarda, konjuge  $\pi$  bağı yapısına sahip PANi, PPy, PTh, polifuran, poli(fenilen) ve polikarbazol gibi iletken polimerler birçok uygulamada kullanılmak üzere sentezlenmiştir (Saxena ve Malhotra 2003).





Şekil 2.2. Bazı iletken polimerlerin molekül yapıları

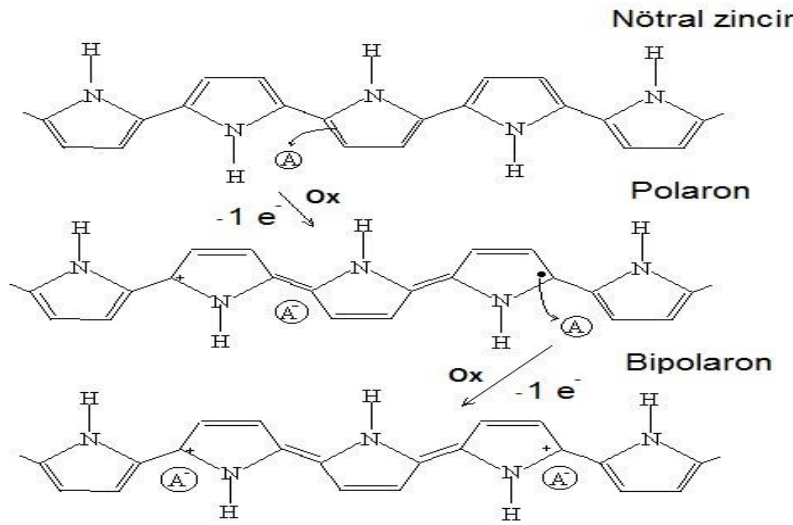


Şekil 2.3. İletkenlik cetveli

## 2.2. İletken Polimerlerde İletkenlik Mekanizması

Konjugasyon içeren polimerlerde iletkenlik, polimer zinciri üzerindeki pozitif (-p tipi) veya negatif (-n tipi) yük taşıyıcılar sayesinde gerçekleşir. Bu iki tip yük taşıyıcı aynı işlevi görmekle birlikte, polimerin yükseltgenip indirgenmesini sağlarlar.

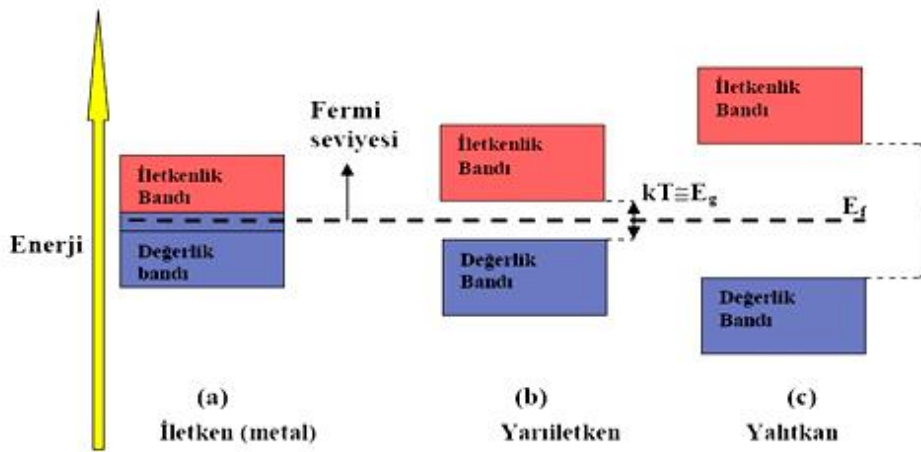
Örneğin; politiyofenin yükseltgenme olayında (-p tipi doping), elektron değerlik bandından uzaklaşır ve polaron adı verilen bir radikal katyonu oluşur. Pozitif yükün dengelenmesi için, polimer içindeki negatif iyonların difüzyonu sayesinde polimer örgüsünde ayrıca bir polaron yapısı daha oluşur ve bipolaron adını alır. Bipolaron yapılarının çoğalması ile enerji düzeyleri üst üste örtüşür. Bu sayede polimerin bant boşluğunun azalması, elektrik iletkenliğinin artması gerçekleşir. Polaron ve bipolaron yapılarının elektrik alanda hareketi sayesinde polimer elektriği iletir (Baudin ve ark. 1989).



Şekil 2.4. Politiyofenin uygun yükseltgeyici varlığında yükseltgenmesi sonucu polaron ve bipolaron yapılarının oluşumu

### 2.2.1. Bant teorisi

İki molekül bir araya gelip bağ oluşturması sırasında iki yeni enerji düzeyi ortaya çıkar. Bunlar, iki eletronun bulunduğu bağ enerji düzeyi (bağ orbitali) ve boş olan antibağ enerji düzeyi (antibağ orbitali) dir. Bağ elektronları, ısı veya ışık etkileştirilerek elektronlara yeterli enerji kazandırılırsa, yüksek enerjili antibağ enerji düzeyine çıkabilirler. Birden fazla eletronu olan moleküller arasında bağ oluşumu da aynı şekilde ilerler. Moleküle her yeni atom katılması, molekülün elektronik yapısına yeni bir bağ ve antibağ enerji düzeyi eklenmesi anlamına gelir. Molekül büyüklüğü arttıkça bağ orbitallerinin sayısı artar ve orbital enerji düzeyleri arasındaki fark azalır. Bu sayede birbirine yaklaşmış konumdaki enerji düzeyleri, sürekli görünümdeki enerji bandını oluşturur. Bu banda, bağ bandı veya valens bandı denir. Bağ bandı içerisinde bulunan elektronlar band içerisinde kolayca hareket edebilirler. Valens bandı oluşumuna benzer şekilde sayıları sonsuza yaklaşan antibağ orbitalleri de başka bir enerji bandı oluşturur. Bu enerji bandına ise iletkenlik bandı denir. Yüksek mol kütleli polimerlerde molekül orbitallerinin sayısı çok fazla atom içermeleri sebebi ile oldukça fazladır. Valens bandı ve iletkenlik bandı arasındaki aralığa band eşiği (band aralığı), bu aralığın geçilmesi için gerekli enerjiye ise band eşik enerjisi adı verilir. Maddelerin yalıtkan, yarı-iletken, iletken şeklinde gruplandırılması da bu eşik enerjisinin büyüklüğü ile doğru orantılıdır (Yıldız 2011).



Şekil 2.5.a) iletken(metal), b) yarıiletken, c) yalıtkan maddelerin enerji düzeyleri diyagramı

### 2.2.2. Katkılama olayı (dopingleme)

Bir polimerden bir yükseltgen yardımıyla elektron koparılması veya polimere bir indirgen yardımıyla elektron ilave edilmesi olayına (redoks yöntemi) dopingleme denir. (MacDiarmid ve Heeger 1979, Kanatzidis 1990). İletken polimerler, uygun bir yükseltgen veya indirgenin polimerle reaksiyonu ile kimyasal olarak ve bir çözelti içinde polimer filminin uygun potansiyele taranması ile elektrokimyasal olarak doplanabilirler (MacDiarmid 2001).

Kimyasal yolla doplama işlemi için kullanılan kimyasallara dopant adı verilir.

**Tablo 2. 1.** Doping işlemi için kullanılan bazı kimyasallar

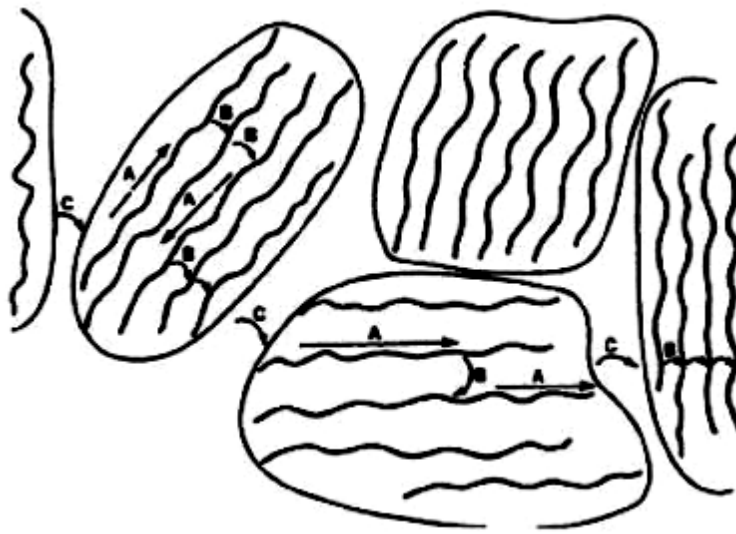
| Polimer                   | Doping Maddeleri   | Renk       |            |
|---------------------------|--|------------|------------|
|                           |  | doymamış   | doymuş     |
| Poliasetilen (trans)      | I <sub>2</sub> , Br <sub>2</sub> , Li, Na, AsF <sub>5</sub>  |            |            |
| Polipirol                 | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , tosilat                                 | sarı-yeşil | Mavi-siyah |
| Politiyofen               | BF <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , tosilat, FeCl <sub>4</sub> <sup>-</sup> | Kırmızı    | Mavi       |
| Poliparafenilen           | AsF <sub>5</sub> , Li, K   |            |            |
| Polianilin                | HCl, asitler   | Mavi       | Yeşil      |
| Poli(parafenilen vinilen) | AsF <sub>5</sub>   |            |            |
| Polisülfid                | AsF <sub>5</sub>   |            |            |

Elektrokimyasal doping işleminde ise, dopant kimyasallarının işlevini elektrotlar görür. Elektrot, polimerden elektron alır veya polimere elektron verir. Elektrolit içerisindeki karşıt iyonların difüzyonu ise yük dengesini sağlamak için gerçekleşir. (MacDiarmid ve Heeger 1979).

### 2.2.3. Sıçrama (hopping)

Dopingleme işlemi sırasında ayrıca potansiyel yük taşıyıcıları oluşur ve bu yük taşıyıcılarının da iletkenliğe katkı sağladığı düşünülür (Duan ve ark. 1997).

Elektriksel yüklerin hareketi zincir boyunca, zincir içi veya zincirler arası olmaktadır. Zincir içi taşınma polimerin konjügasyon etkisine bağlı iken, zincirler arası taşınma ise polimer zincirlerinin birbirine yakın olmasına bağlıdır. İletkenlik, sadece polimer zincir boyunca yük taşınması sayesinde değil, aynı zamanda bu zincirin konjüğe kısımları arasında elektronların sıçraması ile de meydana gelmektedir (Oğuzhan 2012).



Şekil 2.6. İletken polimerlerde yük taşıyıcılarının zincir içi ve zincirler arası transferi

## 2.3. İletken Polimerlerin Sentez Yöntemleri

İletken polimerler kimyasal ve elektrokimyasal olmak üzere iki yolla sentezlenebilir.

### 2.3.1. Kimyasal polimerizasyon

Kimyasal polimerizasyonda konjüge yapıdaki monomerler, asit gibi uygun bir çözücü içindeki fazla miktardaki oksitleyici madde ile tepkimeye girerler. Bu yöntemde polimerizasyon kendiliğinden gerçekleşir ve çözelti ortamında polimer eldesi için sürekli karıştırma gereklidir (Pala 2013).

### 2.3.2. Elektrokimyasal polimerizasyon

Elektrokimyasal polimerizasyonda, monomerlerden polimer eldesi, monomer, uygun bir çözücü ve destek elektrolitin polimerleşme hücrelerinde elektrolizi ile, elektrot yüzeyinde veya çözeltide gerçekleşir. Polimerleşme hücrelerinde genellikle çalışma, karşıt ve referanslı oluşan üç elektrot sistemi bulunur (Kızılelma 2013). İlk elektropolimerizasyon 1979 yılında Diaz tarafından pirol monomeri ile gerçekleştirilmiştir (Diaz ve ark. 1979).



Şekil 2.7. Elektropolimerizasyon hücresi ve üçlü elektrot sistemi

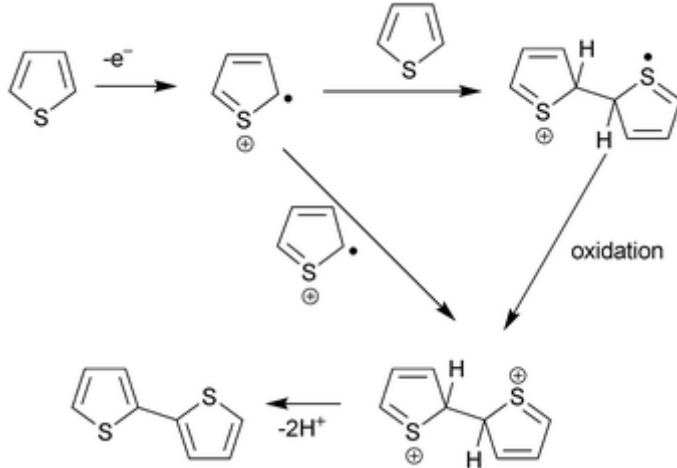
Genellikle elektropolimerizasyon;

- Elektrokimyasal yükseltgenme ile monomerden katyon radikalinin oluşumu ile başlar,
- Polimerizasyon sırasında oluşan bu katyon radikalini, yayılma adımı izler.

Bu adım birkaç yolla olabilir:

- a) Radikal-radikal birleşmesi
- b) Radikal-radikal ara türlerden iki proton uzaklaşması, dimer oluşumu
- c) Dimerin elektrokimyasal yükseltgenmesi, yani oligomer radikal oluşumu
- d) a ve b adımlarının tekrarı ile oligomerlerin birleşmesi veya monomer radikali ile oligomerin birleşmesi

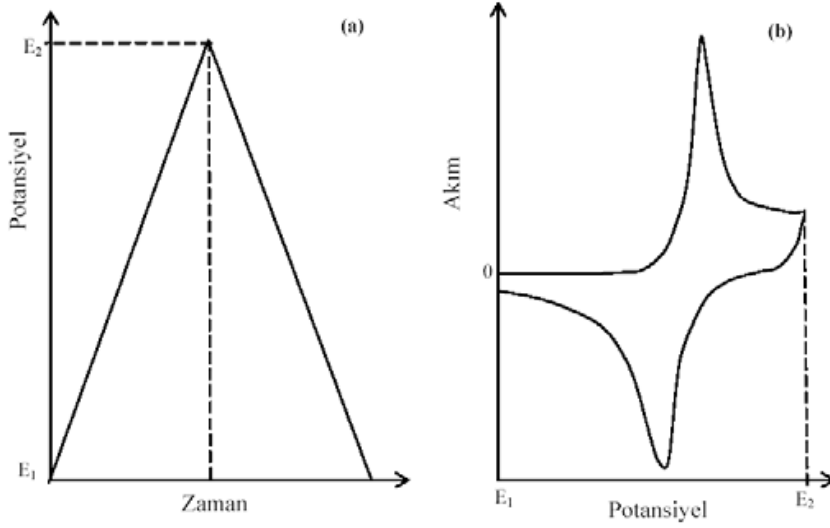
Elektrot çevresindeki reaktif radikal türlerin bitmesi yoluyla sonlanma gerçekleşir. (Heeger ve ark. 2002, Chandrasekhar 1999, Wang 2006).



Şekil 2.8. Politiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu mekanizması

### 2.3.2.1. Dönüşümlü voltametri (DV) tekniği ile elektrokimyasal polimerizasyon

Elektropolimerizasyon yöntemlerinden biri olan dönüşümlü voltametri (DV) tekniği, karıştırılmayan bir çözeltideki, durgun bir elektrotun akım cevabının, potansiyel ile uyarılarak ölçülmesi esasına dayanmaktadır. Potansiyelin zamanla değişme hızına tarama hızı adı verilmektedir. Tekniğin dönüşümlü ismini almasındaki sebep, cihaza girilen son potansiyel değerinden sonra aynı tarama hızıyla, ilk tarama yönüne göre ters yönde tarama yapılmasıdır. İlk taramada yükseltgenme olmuşsa, geri taramada indirgenme gerçekleşir. DV grafiklerinde akım değerlerine karşı potansiyel grafiğe geçilir.



**Şekil 2.9.**Dönüşümlü voltametri tekniğinde a) potansiyel-zaman, b) akım-potansiyel değişim grafikleri

DV yöntemi ile tarama hızı-pik akımı değişiminden faydalanılarak adsorpsiyon, difüzyon ve heterojen elektrot reaksiyonunu takip eden kimyasal reaksiyonların özellikleri incelenebilir. Ayrıca bu teknikte, tarama yönünün değiştirilmesi ile reaksiyon mekanizması ve kinetik veriler hakkında da fikir edinilebilir.

### 2.3.2.2. Kronoamperometri (KA) tekniği ile elektrokimyasal polimerizasyon

Çalışma elektrotunun potansiyelinin herhangi düşük bir potansiyelden ( $E_1$ ), elektron aktarım hızının çok yüksek olduğu bir potansiyele ( $E_2$ ) ani olarak değiştirilmesi ile akım-zaman ilişkisinin nasıl değiştiğinin incelendiği tekniğe “kronoamperometri” (KA) tekniği adı verilir (Telli 2011).

Kronoamperometri 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 (Telli 2011).



### 2.3.2.3. Elektrokimyasal polimerizasyonu etkileyen faktörler

#### ➤ Çözücü seçimi

Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan çözücü, elektrolit ortamında iyonik iletkenlik sağlamalı, yüksek dielektrik sabitine sahip olmalı ve uygulanan potansiyel boyunca ayrışmaya karşı yüksek dayanıklılık göstermelidir. Asetonitril, benzonitril, propilen karbonat, nitrobenzen aprotik çözücülerdir, yüksek dielektrik sabitine ve düşük nükleofiliteye sahip çözücülerdir.

#### ➤ Elektrot seçimi

Sentez boyunca kullanılan elektrot, hem polimerizasyon sürecini hem de sonuç polimerin özelliklerini etkiler. Bu yüzden elektrot seçimi oldukça önemlidir. Platin, altın, indiyum tin oksit kaplı cam, titanyum ve paslanmaz çelik gibi asil metaller üzerinde iletken polimerler genellikle kolayca büyüme gösterirler (Turaç 2010).

#### ➤ Destek elektrot

Elektrokimyasal polimerizasyonda kullanılan destek elektrolit çözeltide elektriksel iletkenlik sağlamak ve ayrıca monomer birimleriyle çiftleşen iyonların birisinin yardımıyla polimeri katkılanmaktadır. İletken polimerler,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{BF}_4^-$  gibi güçlü asitlerden türeyen küçük anyonlar ve lityum veya tetraalkilamonyum katyonları ile ilişkili  $\text{AsF}_6^-$  varlığında sentezlenir,  $\text{HSO}_4^-$  ve  $\text{SO}_4^{2-}$  kötü iletken materyallere yol açar (Hotta ve ark. 1983). Karşılık elektrolit konsantrasyonu da oldukça önemlidir. İletkenlik değeri yüksek olan polimerlerin yüksek konsantrasyonlarda elektrolit kullanıldığı zaman sentezlendiği bazı çalışmalarda açıklanmıştır (Li ve Yang 1987).

#### ➤ Sıcaklık

Elektropolimerizasyonun sıcaklığı, filmlerin mekanik karakterleri ve redoks özellikleri, polimerizasyonun kinetiğinde önemli bir etkiye sahiptir. Redoks özelliklerinde olmaması gereken bir azalma sıcaklık artışı gibi gözlenir. Genelde en yüksek iletkenlik en düşük sıcaklıkta elde edilir (Ogasawara ve ark. 1987).

### 2.3.3. İletken polimerlerin kullanım alanları

İP'lerin üstün optiksel, elektriksel ve mekaniksel özelliklerinden dolayı düşük maliyet, düşük ağırlık ve esneklik gibi avantajlara sahip olması nedeniyle pek çok alanda uygulaması vardır (Fonseca ve ark. 2006, Ma ve ark. 2005). Genel olarak bakıldığında iletken polimerlerin kullanım alanları iki ana gruba ayrılır. Bunlardan ilkinde kullanılan temel özellik iletkenlikleridir. İletken polimerlerdeki konjuge  $\pi$  sistemleri, kimyasal ya da elektrokimyasal indirgenme ya da yükseltgenmeye karşı oldukça duyarlıdır. Diğer grupta ise elektroaktiviteleri kullanılır. İletken polimerler; elektrokromik cihazlar (Tarkuç ve ark. 2008, Çamurlu ve ark. 2008, Ak ve ark. 2007, Zhang ve ark. 2010, Chen ve ark. 2010, Ma ve ark. 2008), güneş pilleri (Lanzi ve Paganin 2010, Kim ve ark. 2010), nanoyapılar (Xia ve ark. 2010), biyosensörler (Tuncagil ve ark. 2009, Malhotra ve ark. 2006), ilaç salınım sistemleri (Svirskis ve ark. 2010, Geetha ve ark. 2006), DNA sentezi (Ner ve ark. 2010), enzim tutuklama (Şahmetlioğlu ve ark. 2006, Yıldız ve ark. 2007), elektrobiriktirme (Dong ve ark. 2009), fotovoltajik cihazlar (Kim ve ark. 2009), bilgisayar yazıcıları (Yoshioka ve Jabbour 2006), ışık yayan diyotlar (Harkema ve ark. 2010, Kumar ve ark. 2009, Liu ve ark. 2010), korozyon (Hür ve Bereket 2009, Hür ve ark. 2007, Özçiçek Pekmez ve ark. 2009) ve şarj edilebilir piller (Weng ve ark. 2009, Zhan ve ark. 2008, Chang ve ark. 2005) gibi birçok uygulama alanında kullanılmaktadırlar.

- Elektrokromik hücreler ve cihazlar

Elektrokromik hücreler elektromanyetik spektrumun seçili bölgelerinde, opak bölgeden geçirgen bölgeye geçmek için kullanılmaktadır. Şarj ve deşarjın elektrokimyasal işlemi esnasında tersinir renk değiştiren maddelerdir. Yüksek performanslı ve düşük maliyetli malzemelere olan ihtiyaç gibi nedenlerden ötürü iletken polimerlerin en çok kullanıldığı alanların en başında elektrokromik cihazların tasarlanması ve elektrokromik özelliklerinin incelenmesi gelmektedir. Bu amaçlara yönelik ilk keşif ve çalışmalar 30 küsur yıl önceye dayanır (Doutremont-Smith 1982). Tungsten oksit ( $WO_3$ ) ve iridyum oksit ( $IrO_2$ ) gibi inorganik maddelerin elektrokromik özellikleri üzerinde uygulamalar yapılmıştır (Granqvist 2000, Granqvist ve ark. 2003). Çamurlu ve arkadaşlarının 2008 yılında yapmış oldukları çalışmada; 1-benzil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol ve 3,4-etilendioksitiyofenin elektrokimyasal polimerizasyonu gerçekleştirilmiş ve polimerin kısa renk değiştirme zamanına, yüksek optiksel kontrasta sahip olduğunu ve bordo şarabı kırmızısı, sarı, yeşil ve mavi renkler arasında renk değişiklikleri gösterdiğini vurgulamışlardır. Çalışma sonucunda elde edilen

verilerden yararlanarak indiyum tin oksit (İTO)/kopolimer/jel elektrolit/ PEDOT/ İTO konfigürasyonlu elektrokromik cihazlarda kullanmışlardır (Çamurlu ve ark. 2008). Tarkuç ve arkadaşları tarafından 2008 yılında yapılan çalışmada 1-benzil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol' ün çözünür iletken polimerinin elektrokromik özelliklerini incelemişler ve yeni bir politiyofen türevini hem kimyasal hem de elektrokimyasal olarak sentezlemişlerdir. Poli (1-benzil-2,5-di(tiyofen-2-il)-1H-pirol)/PEDOT' u kullanarak sandviç konfigürasyonunda dual tip tamamlayıcı renkli elektrokromik cihaz tasarlamışlardır (Tarkuç ve ark. 2008). İletken polimerlerin elektrokromik cihazlarda aktif katman olarak kullanılması, hızlı değişim zamanları (Sapp ve ark. 1998; Kumar ve ark. 1998), yüksek optik kontrast (Groenendaal ve ark. 2003), işlenebilirlik (Sönmez ve ark.2005) ve band aralığının kolaylıkla ayarlanabilmesi (Schwendeman ve ark. 2002) gibi avantajları sayesinde yaygınlaşmıştır.

- Işık yayan diyotlar (LED)

LED lerde, yüksek ışık yayma kapasiteleri ve kolay işlenebilirlik özellikleri nedeniyle iletken polimerler kullanılmaktadır. Polimerik ışık yayan diyot (PLED) kavramı ilk olarak Burroughes ve arkadaşları (1990) tarafından yapılan ince poli(p-fenilenvinilen) tabakalı elektrolüminesansın keşfi sayesinde ortaya çıkmıştır. Basitçe PLEDler elektrik akımını ışığa dönüştürür (Burroughes ve ark. 1990). İletken polimerlerin ışık yayma olayı, polimer filminin bir tarafında bulunan yükseltgenmiş polimer ve diğer tarafındaki indirgenmiş polimer arasındaki yükseltgenme ve indirgenme potansiyelleri arasındaki fark nedeniyle farklı dalga boylarında ışık yayılması prensibine dayanır (Harun ve ark. 2007, Sitaram and Stoffer 1997, Leon ve ark. 2007).

- Piller

Polimer zinciri üzerine dağılmış üçlü ya da dördü yük birimleri, metallere göre daha yüksek yük kapasitesi göstermektedir. Sıradan kurşun pillere alternatif olarak düşük yoğunluğa sahip olan iletken polimerler güç yoğunluğunu daha yüksek seviyelere çıkarabileceği düşüncesi ile tercih sebebi olarak görülmektedir. İpler pil çeşitlerinden güneş pillerinde yaygın olarak kullanılır. Güneş pilleri, PLEDler gibi yarı iletken malzemelerden yapılmalarına rağmen çalışma prensipleri PLEDlerin çalışma prensibinin tam tersidir. PLEDler elektrik akımını ışığa dönüştürürken, güneş pilleri üzerine düşen ışığı elektrik akımına çevirir. Bu alanda 2010 yılında politiyofen türevleri ile üretilen organik fotovoltaiik cihazlar tek duvarlı karbon nanotüplerine monte etmişler ve test edilmiştir. Elde edilen veriler sonucunda cihazın yüksek elektriksel iletkenlik ve gelecek vaadeden fotovoltaiik performans

gösterdiği belirtilmiştir (Lanzi ve Paganin 2010). Yine 2010 yılında yapılan diğer bir çalışmada Kim ve arkadaşları yüksek şeffaflık ve düşük yüzey direncine sahip şeffaf bir poli(3,4-etilendioksitiyofen):silikat bileşiğiyle donanımlı anot kullanarak İTO-serbest fotovoltaiik cihazı hazırlamışlardır (Kim ve ark. 2010).

- Sensörler

İletken polimerlerin kullanıldığı çeşitli sensörler hem kimyasal hem de biyolojik kullanım için üretilmektedir. Çözeltideki gaz ya da iyonun tespiti için uygun türlerin tutuklanması ile iletken polimerler sensör olarak kullanılmaktadır (Hwang ve ark. 1993). Gazların yüksek indirgeme ve yükseltgeme özelliklerinden dolayı polimer filminin iletkenliğini çok kolayca etkilmesinden faydalanılarak çeşitli gaz sensörleri yapılmıştır (Virji ve ark. 2004). Ayrıca bazı iletken polimerlerin asidik ve bazik ortamlardaki akım, direnç vb. özellikleri incelenerek bu maddelerin pH sensörü olarak kullanılabilirleri belirtilmiştir (Kaempgen and Roth 2006). İletken polimerlerin elektronik iletkenliğindeki değişiklik, istenilen molekül tayini için polimer matriksi içine enzim tutuklanması ile biyolojik moleküller için sensör amaçlı kullanımda yararlanılan bir özelliktir. (Şahmetlioğlu ve ark. 2006, Yıldız ve ark. 2007). Örneğin bu alanda yapılan bir çalışmada poli(1-(4-nitrofenil)-2,5-di(2-tiyenil)-1H-pirol) iletken polimeriyle modifiye edilmiş grafit elektrotlarında *Pseudomonas fluorescens* hücrelerin ve *Gluconobacter oksidansın* tutuklanmaları yardımıyla iki tip bakteriyal biyosensör tasarlamıştır (Toppare ve ark. 2009).

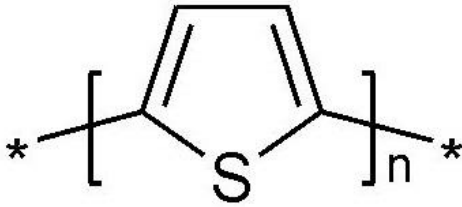
- Korozyon

Korozyon, metallerin veya metal alaşımlarının çevresiyle verdikleri kimyasal ve elektrokimyasal bir reaksiyonun sonucunda aşınarak metalik özelliklerinin kaybedilmesidir (Marek 1987). İlk olarak Mac Diarmid 1985 yılında iletken polimerlerin korozyondan koruma amaçlı kullanılabilirliği fikrini ortaya atmıştır ve aynı yıl bu konuda çalışmalar yapılmaya başlanmıştır. Kolaylıkla özelliklerinin değiştirilmesi ve kolay bir şekilde kaplama yapılabilmesi iletken polimerlerin korozyon çalışmalarında kullanılmasının ana sebeplerindendir. Yapılan diğer kaplamaların çevre ve insan sağlığı açısından yarattığı tehlikeler, son yıllarda iletken polimer kaplamaların önemi arttırmıştır (Pala 2013). İletken polimerler yumuşak çelik, paslanmaz çelik, alüminyum, bakır, titanyum gibi maddelerin yüzeylerine kaplanarak korozif ortama karşı bir bariyer oluşturur ve metal yüzeylerini aşınmalara karşı korur. Özçiçek ve arkadaşları tarafından 2009 yılında yapılan çalışmada, potansiyodinamik sentez tekniği yardımıyla sodyum dodesil sülfat, monomer içeren sulu

okzalik asit çözeltilerinde ve paslanmaz çelik yüzeyinde polibitiyofen ve onun polianilin kaplamalarla ikili tabakasının elektrosentezini ilk kez gerçekleştirmişlerdir. Elde edilen malzemeler 0.5M NaCl ve 0.5M HCl çözeltilerinde korozyon testlerine tabi tutulmuş ve sonuçta yüzeyi polimer kaplı malzemelerin kaplamasız çelik yüzeyine göre korozyondan %99a kadar daha az etkindiği rapor edilmiştir (Özçiçek ve ark. 2009). Armelin ve arkadaşlarının 2009 yılında yaptıkları çalışmada çeşitli iletken polimer kaplı malzemelerin uygun epoksi boyalarının yapısında pas önleyici katkı maddesi olarak kullanılacağını belirtmişlerdir (Armelin ve ark. 2009).

#### 2.4. Politiyofen (PTh) ve Türevleri

Politiyofen polimerinin monomeri olan tiyofen beş üyeli heterohalkalı, neme ve oksijene karşı duyarlı bir moleküldür. Politiyofen dopinglendiğinde yüksek iletkenlik gösterir ve yapısında aromatik halkanın ard arda dizilmesi sonucu oluşan delokalize  $\pi$  bağları bulundurması sayesinde zayıf dopantlarla bile polimerleşebilir (Gutierrez ve Ford 1984).



Şekil 2.10. Politiyofenin molekül yapısı

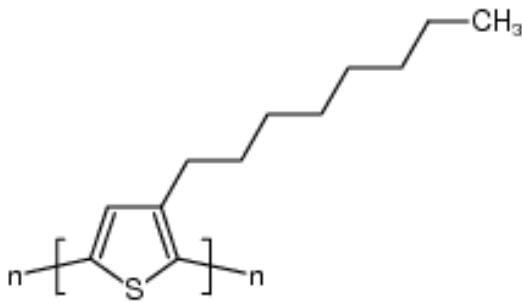
PTh kimyasal ve elektrokimyasal yolla sentezlenebilir. Kimyasal polimerizasyonda monomerin yükseltgenme potansiyeli önemli olduğundan, tiyofenin 1.6 V (Aeiych ve ark. 1997) yükseltgenme potansiyelinde kimyasal yolla sentezinden daha iyi sonuçlar alınmaktadır (Karagöllü 2008). Politiyofenin kimyasal sentezi ilk olarak 1980 yılında 2,5-dibromotiyofenin metal katalizli polikondenzasyonu ile gerçekleşmiştir (McCullough 1998). İletken PTh kimyasal yolla sentezlenirken tiyofen monomeri uygun bir çözücüde çözülür, dopant ve aynı zamanda başlatıcı madde olarak ise asit, baz veya tuz kullanılır. Yapılan bir çalışmada PTh

çözücüsüz ortamda dopant olarak  $\text{FeCl}_3$  kullanılarak kimyasal olarak sentezlenmiş ve bu sentezden % 96 verimle PTh elde edilmiştir (Tang ve ark. 2008). Politiyofenin elektrokimyasal sentezinde ise, tiyofen yine uygun bir çözültide çözülür, üç elektrot (çalışma, karşıt ve referans elektrotlar) sisteminde, uygun elektrolit ortamında belli potansiyelde gerçekleştirilir. Örneğin Kabasakaloğlu ve arkadaşlarının yaptıkları çalışmada  $\text{LiClO}_4$  elektroliti ve asetonitril çözücüsü ile oluşturdukları ortama 1.6 V potansiyel uygulayarak  $1.19 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$  iletkenliğe sahip PTh sentezi gerçekleştirilmiştir (Kabasakaloğlu ve ark. 1999).

PTh'nin esnek bir yapıya sahip olması, kolay doplanabilmesi gibi üstün özelliklerinin yanında, suda ve organik çözücülerdeki zayıf çözünürlüğü ve yüksek yükseltgenme potansiyeli gibi dezavantajlı özellikleri de vardır (Nicolas ve ark. 2006). Bu dezavantajların en az indirilebilmesi için tiyofen halkasına farklı sübsititüe gruplar bağlanarak yükseltgenme potansiyelinin düşürülmesi ve çözünürlüğünün arttırılmaya çalışılması (Uygun 2009) veya  $\text{TiO}_2$  ile nanokompozitleri hazırlanarak elektronik özellikleri iyileştirilmesi (Uygun ve ark. 2009a),  $\text{SiO}_2$  nanopartikülleri ile yüzey aktif maddeler varlığında glikoz biyosensör özelliklerini geliştirilmesi (Uygun ve ark. 2009b) gibi çalışmalar yapılmıştır.

#### 2.4.1. Poli(3-Oktiltiyofen) (P3OT)

P(3-oktiltiyofen) tiyofen monomerinin 3 numaralı konumdaki karbonuna bir oktil sübsititüe grubunun bağlanmasıyla elde edilen bir tiyofen türevidir.

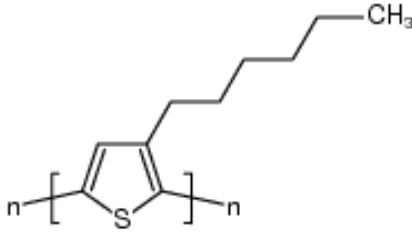


Şekil 2.11.Poli(3-oktiltiyofen)'in molekül yapısı

Yaklaşık 20 yıl önce ilk kez Elsenbaumer ve ark.tarafından 1986 yılında sentezlenmiştir. Daha sonraki yıllarda inert elektronik çözeltilerde elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi için çeşitli çalışmalar yapılmıştır (Bobacka ve ark. 1997 ve Grzeszczuk ve ark. 1993). López-Elvira ve arkadaşları 2011 yılında yaptıkları çalışmada poli(3-oktiltiyofen) ince filmlerinde nanoboyuttaki fotobozunma-dalga boyu ilişkisini incelemiştir (López-Elvira ve ark. 2011). Başka bir çalışmada P(3OT)/kadmiyum sülfür nanokompozitleri hazırlanarak güneş pillerine uygulanmıştır (Zhiyue ve ark. 2011). P(3OT) aynı zamanda korozyon çalışmalarında da detaylıca kullanılmış bir polimerdir. Gonzalez-Rodriqueza ve arkadaşları homojen P(3OT) filmelerini 1018 karbon çelik üzerinde sentezleyerek 0.5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> çözeltisinde korozyon önleme performanslarını incelemiştir (Gonzalez-Rodriqueza ve ark. 2008). Başka bir çalışmada FeCl<sub>3</sub> dopant varlığında P(3OT) SS304 çelik üzerine sentezlenmiş ve polimer filmlerinin korozyon önleme performanslarının sıcaklıkla nasıl değiştiği incelenmiştir ( Leon-silva ve ark. 2013).

#### 2.4.2. Poli(3-Hekziltiyofen) (P3HT)

P(3-hekziltiyofen) tiyofen monomerinin 3 numaralı konumdaki karbonuna bir hekzil sübsititü grubunun bağlanmasıyla elde edilen bir tiyofen türevidir.



Şekil 2.12.P(3-hekziltiyofen)'in molekül yapısı

P(3HT) yüksek polimerizasyon derecesiyle yüksek iletkenlik değerine ( $1 \times 10^4 \text{ S cm}^{-1}$ ) sahip olan bir politiyofen türevidir (Barsch ve ark. 1993). P3HT' in üstün optoelektronik özellikleri ve işlenebilirliği sayesinde elektronik ve optoelektronik cihaz uygulamaları için yoğun bir şekilde çalışılmıştır (McCullough 1998, Perepichka ve ark. 2005, Chi-Ching ve ark. 2009). Güneş ve çalışma grubu, TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri ve P(3HT)'in modifiye yüzeylerini kullanarak hibrit güneş pillerinin fotovoltajik performansı üzerine çalışmıştır (Gunes ve ark. 2008).

## 2.5. Korozyon ve Önemi

Genel anlamıyla korozyon; metal ve alaşımlarının, çevresel etkilerden dolayı, kimyasal ve elektrokimyasal olarak değişmesi ya da fiziksel çözünmeye uğrayarak aşınmasıdır (Üneri 1998). Başka bir tanımda korozyon; metal ile çevre ilişkilerinde karmaşık, heterojen tepkimelerle yüzeysel görünümün değişmesi (bozulması) şeklinde tarif edilmiştir (Yaşar 1995). Kimyasal korozyon nemli veya ıslak ortamın bulunmayacağı yüksek sıcaklıklarda, yani kuru ortamda hava ve diğer gaz ortamlarda olan bir korozyon türüdür. Elektrokimyasal korozyon ise anodun katodun bulunduğu, elektrolit içinde elektrik akımını iletecek şekilde bir iletkenin bulunduğu ortamda gerçekleşen korozyondur.

Korozyon deyimi, yapı malzemesi niteliği olan tüm malzemelerin çevrenin etkisiyle bozunmalarını kapsar biçimde kullanılmaktadır. Platin, altın gibi soy metaller korozyona uğramazlar. Ancak, bunların dışında kalan diğer birçok metal için korozyonun önemi büyüktür. (Kaftan 2006 ). Yeni bulgulara göre metal olmayan malzemelerin de korozyondan metallerle benzer şekilde etkilendiğini göstermiştir. Örneğin; metal ve alaşımlarının gerilimli korozyonla bozunmalarını tarif etmek için kullanılan yöntemler, cam, seramik malzemeler, polimerler ve bileşik yapıli malzemelere başarıyla uygulanabilmektedir (Doruk 1982).

Endüstriyel alanda korozyon her alanda ortaya çıkan bir olaydır. Korozyon kayıpları malzemenin kullanılamaz hale gelmesinden başka yan kayıplar da meydana getirir. Bunlar tesisin servis dışı kalması, ürün kirlenmesi, boya kaplaması ve korozyon için alınan aşırı önlemlerdir. Korozyon sonucu oluşan kayıplar, kullanılamaz hale gelen maddelerin maliyetinden çok daha pahalıdır. Bu nedenle korozyonun kontrol edilmesi ülke ekonomisini de ilgilendiren önemli bir konudur (Badioğlu 2008).

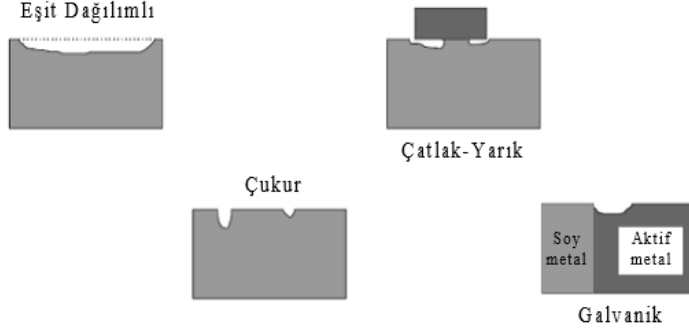
### 2.5.1. Korozyon çeşitleri

Korozyon, korozyona uğrayan parçaların dış görünüşleri ve korozyon olayının meydana geldiği ortam türleri açısından sınıflandırılabilir (Roberge 2000).

#### 2.5.1.1. Çıplak gözle görülebilen korozyon çeşitleri

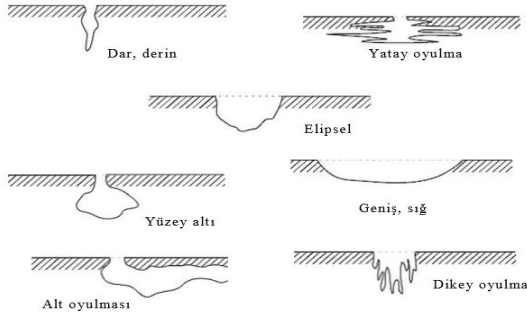
Çıplak gözle görülen korozyon türleri korozyonu eşit dağılımlı korozyon, çukur korozyonu, yarık-çatlak korozyonu ve galvanik korozyon şeklinde sınıflandırılabilir.





**Şekil 2.13.**Çıplak gözle görülebilen korozyon çeşitleri

Eşit dağılımlı korozyon; en sık rastlanan korozyon türlerinden biridir. Eşit dağılımın başlıca kaynağı anodik ve katodik çevrelerin daimi yer değişiminden kaynaklanır ve ortalama korozyon hızı her yerde aynıdır. Bu tür korozyonun yol açtığı metal kaybının yüksek olması gibi dezavantajlarının yanında korozyon hızının saptanabilmesi avantajı bulunur (Özbaş 1997). Çukur korozyonu; metalin yüzeyinde ilave oyuk veya delik oluşması ile kendini gösterir. Oluşan bu oyukların biçimine göre farklı isimler alabilir.



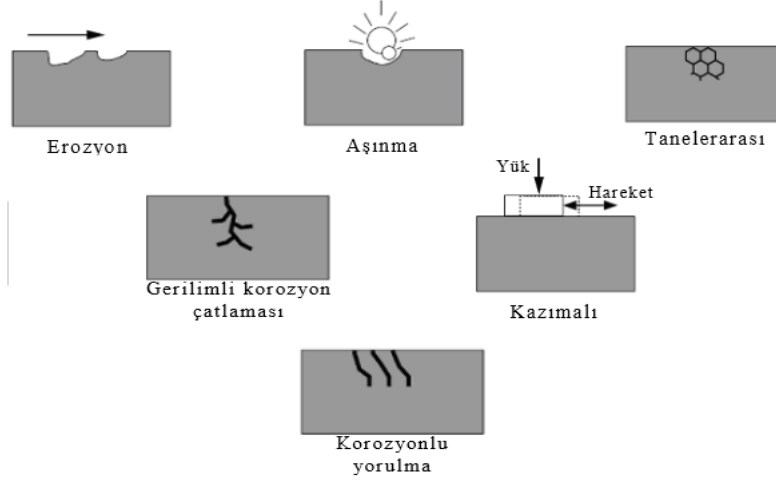
**Şekil 2.14.**Oluşum şekline göre çukur korozyonu

Çatlak-yarık korozyonu; bir çatlak içinde havanın girmesine engel olunması durumunda elektrolitte farklı oksijen konsantrasyonları meydana gelmesi durumunda oluşur (Çakmen 2003).

Galvanik korozyon; içinde iki farklı metal bulunan bir elektrolit içinde anodik metalin diğerini korozyona uğratması ile meydana gelen korozyon tipidir. İki metal arasındaki potansiyel farkından kaynaklanmaktadır. Aktifliği yüksek olan metal anot, diğeri katot görevi görür (Özbaş 1997).

### 2.5.1.2. Özel araçlar ile görülebilen korozyon çeşitleri

Optik ve elektron mikroskobu gibi araçlar kullanılarak görülebilen korozyon çeşitleri; erozyon korozyonu, aşınma korozyonu, kazımalı korozyon, tanelerarası korozyon şeklinde gruplandırılır.



Şekil 2.15. Özel araçlarla görülebilen korozyon türleri

Erozyon ve aşınma korozyonu; korozif ortamda korozyona uğrayan metalin hızla hareket ettirilmesinden dolayı mekanik etki ve kimyasal etkinin birleşmesi sonucu ortaya çıkar. Bozunan yüzeylerde akım yönüne doğru engebeler meydana gelir (Şekil 2.15.). Malzemenin yüzeyini korozyona karşı koruyan etkilerin ortadan kalkması durumunda metal aktif duruma geçerek bu tip korozyon oluşur (Yaşar 1995).

Kazımalı korozyon; birbirine değen ve bir yük altında bulunan iki metal yüzeyi arasında titreşim ve sürtünme hareketleriyle oluşan korozyondur. Bu tip korozyona uğramış metal yüzeylerinde oyuk ve oluklar oluşur (Doruk 1982).

Taneler arası korozyon; mikro yapıdaki kristaller arasındaki karmaşık oluşumlardan ileri gelir. Korozyon dayanıklılığı az olan malzemelerde görülür (Yaşar 1995).

Gerilimle korozyon; korozif ve mekanik etmenlerin neden olduğu, parça yüzeyinde gerilim yoğunlaşmasına olanak sağlayan geometrik düzensizlikte başlayan korozyon türüdür. Çukur korozyonla oluşmuş ufak çaplı oyuklar, gerilmelerin etkisi altında belirli hızlarla malzeme içine doğru ilerler. Belli bir zaman sonra malzemede ani kopmalar meydana gelir (Doruk 1982).

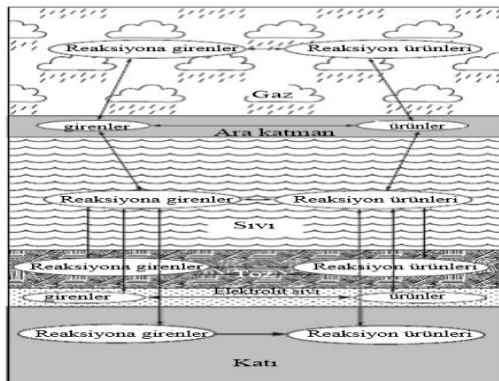
Korozyonlu yorulma; gerilmeli korozyonun bir çeşidi olup farkları oluşan çatlakların biçimidir. Bu tip korozyonda gözlenen çatlaklar gerilmeli korozyonda olduğu gibi dallanma şeklinde değil, açılı bir şekilde ilerler.

### 2.5.1.3. Deniz suyu içindeki korozyon

Deniz suyunun iletkenliğinin yüksek olmasından dolayı, temas ettiği metalik yapılar için yüksek bir korozif ortam oluşturur. Özellikle demir ve yumuşak çelik tuzlu su ortamında çok şiddetli bir korozyona uğrar. Deniz suyu içindeki klorür iyonu ve diğer halojenler çeliğin çukur tipi korozyona uğramasına neden olur. Anodik reaksiyon sonucu metal iyonları çözeltilmeye geçer. Bunlar anot bölgesinde birikmeyip suda kolay çözünebilen klorür tuzları halinde uzaklaşır. Deniz suyunun pH derecesi 8 civarında olduğundan, katot reaksiyonu yalnızca oksijen redüksiyonu şeklinde yürüyebilir. Bu durum deniz içindeki korozyon olayının esas itibarıyla metal yüzeylerine oksijen difüzyonuna bağlı kalmasına neden olur (Yalçın ve Koç 1991).

### 2.5.1.4. Atmosferik korozyon

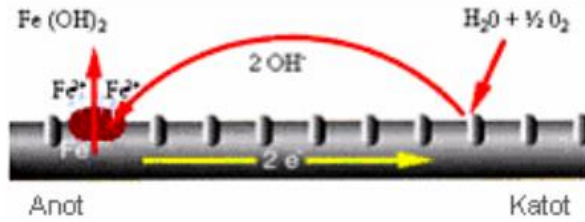
Maddelerin hava ile temas eden bölgelerinde oluşan en doğal korozyon türüdür. Hemen hemen her metal atmosferik korozyondan bir miktar zarar görür. Atmosferik korozyonun miktarı coğrafi bölgeler ve yerel koşullarına, korozyon hızı ise meteorolojik koşullar ve endüstriyel kirlenme derecesine bağlılık gösterir. Örneğin endüstri bölgelerinde korozyon hızı çöl ve kutup bölgelerine oranla 100 kat daha büyük olabilir. Deniz kenarından 24 m. uzakta bulunan çelik levhanın, 240 m. uzakta bulunan bir levhadan 12 kat daha hızlı korozyona uğradığı saptanmıştır. Çeliğin deniz kenarındaki korozyon hızı çöl bölgelerine oranla 400-500 kat daha büyüktür (Üneri 1998).



Şekil 2.16. Atmosferik korozyon döngüsü

### 2.5.2. Elektrokimyasal korozyon teorisi

Korozyon her zaman birbirini tamamlayan iki elektrokimyasal reaksiyonla meydana gelir. Bunlar oksidasyon ve redüksiyon reaksiyonlarıdır. Oksidasyon atom halindeki metalin elektron kaybederek iyonla dönüşmesi, redüksiyon ise atomdan ayrılan elektronların başka bir ortamda harcanmasıdır. Oksidasyona anot reaksiyonu, redüksiyona katot reaksiyonu adları verilir. Bunlardan birinin önlenmesi korozyon sürecini durdurur (Akman 2000).



Şekil 2.17.Çelik boru üzerinde korozyon mekanizması

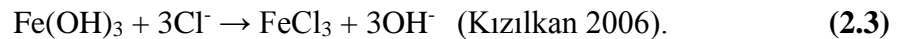
Anot ve katotta oluşan  $Fe^{+2}$  ve  $OH^-$  iyonları birleşerek yüzeyde oksitlenme meydana gelir.



Demir(II)hidroksit, oksijen ve suyun devamlı etkisi sonucunda daha ileri oksitlenerek (+3) değerli oksit bileşimini oluşturur;



Korozyon oluşumu için bu reaksiyonlarla meydana gelmesi yeterli olsa da sulu ortamda doğal olarak bulunan klorür iyonlarının oksitle yer değiştirmesi sonucunda oluşan demir klorür tuzları sürekli çözünür ve bu olayı engelleyici bir sebeple karşılaşana kadar korozyonun devamlılığını sağlar.



### 2.5.3. Korozyona karşı alınabilecek önlemler

Korozyonun neden olduğu kayıpların önüne geçmek veya zorunlu hallerde önlenmesi için alınacak önlemler çok çeşitlidir. Ancak bunları 5 ana grupta inceleyebiliriz.

### ✓ **Tasarım**

Bir yapının uzun ömürlü olabilmesi için henüz planlama aşamasındayken korozyondan korunabileceği en uygun tasarım göz önünde bulundurulmalıdır. Her tasarımcının korozyon konusunda yeterli bilgisi olması gereklidir. Tasarım konusunda şu hususlar göz önünde bulundurularak korozyon hızı etkili şekilde azaltılabilir:

1. Durgun haldeki sulardan göllerden uzak durulmalıdır.
2. Akış yüzeylerinde girinti, çıkıntı, oyuk vs bulundurulmamaya özen gösterilmedir.
3. Yüzeylerde kolay temizlenecek veya boyanacak tasarımlar seçilmelidir.
4. Kirli atmosferlerde korozyon için ekstra önlemler alınmalıdır.
5. Yalıtım malzemeleri su absorbe etme özelliğinde olup korozyona neden olan etkileri azaltmalıdır.
6. Tasarım, malzeme üzerindeki gerilmeyi azaltıcı şekilde uygulanmalıdır.

### ✓ **Malzeme seçimi**

Malzeme seçimi ortamın saldırganlık derecesine göre çeşitlilik gösterir. Korozyon hızının çok az veya çok fazla olduğu ortamlarda malzeme seçimi oldukça kolaydır. Saldırganlık derecesi fazla olan ortamlarda korozyon dayanımı yüksek olan malzemelerin kullanımı ekonomik bir seçim olacaktır. Buna karşın orta derece korozif ortamlarda malzeme seçimi daha detaylı bir analiz gerektirir. Örneğin deniz suyu gibi orta derece korozif ortamda, dayanımı yeterli malzeme yerine ucuz malzemelere öncelik vermek ve katodik koruma sağlamak en ekonomik çözümdür.

### ✓ **Ortam etkisi**

Korozyon olayında en önemli etmenin ortam özellikleri olduğu düşünülürse ortama ait etmenleri kontrol etmek, korozyonun önüne geçmede yapılacak ilk işlemdir. Ortamın sıcaklığı, akma hızı, konsantrasyonu, ihtiva ettiği oksijen miktarı ve diğer oksitleyiciler, ortamda korozyonun sebeplerindendir. Korozyonun önüne geçebilmek için ortamda korozif etkileri azaltıcı “inhibitör” denen önlem yöntemleri kullanılır. İnhibitörler kendi içlerinde; anodik çevrelerin yüzeyine tutunarak yüzey alanını daraltan “anodik inhibitör” ve katodik çevrelerin yüzeyine tutunarak yüzey alanını daraltan “katodik inhibitör” olarak sınıflandırılır.

İnhibitörlerin korozyon hızını azaltıcı etkileri çeşitli şekillerde olabilir. Bazı inhibitörler metal ve çevresindeki bağlantıyı kesmek amacıyla ince bir film oluşturur. Bazı inhibitörlerin ise etkileri kimyasal yoldan gerçekleşir.

Alüminyum alaşımları, sulu ortamlarda oksijenden fazla etkilenmemekle beraber, bol miktarda çözülmüş oksijen özellikle asitli çözeltilerde metalin çözünmesine sebep olur. Alüminyumun çözünmesinin pH'ya bağımlılığını veren genel bir bağıntı mevcut değildir. Ortamda bulunan özel iyonlar duruma etkir. Genel olarak alüminyum alaşımları, kuvvetli HNO<sub>3</sub> ve CH<sub>3</sub>COOH'e karşı dayanıklıdır. Fakat sulandırılmış HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve HNO<sub>3</sub> 'de çözünürler. Nötr suyun fazla etkin olmaması yanında, bazı sular alüminyumun oyuk korozyonuna sebep olurlar. Sulu asitler alüminyum alaşımları için koroziftir. Alkali çözeltilerde; NaOH ve KOH, % 0.01'den daha küçük konsantrasyonlar haricinde, metalin süratle çözünmesine sebep olurlar. Tuz çözeltilerinde; ise nötr veya nõtüre yakın tuz çözeltileri (pH=5-8.5) alüminyum alaşımlarına oda sıcaklığında fazla etki etmezler (Doğru 2007).

#### ✓ **Yüzey koruma**

Korunmak istenen malzeme; metalik, organik veya inorganik malzemelerle kaplanabilir. Metalik kaplamalar, metal ile korozif ortam arasında iyi bir engel oluşmasına bağlıdır. Kaplamaların sağladığı koruma genelde katodik korumadır. Böylece malzeme yerine aktif kaplamalar korozyona uğrar. Metalik kaplamalar, elektrolitik, sıcak daldırma, sıcak püskürtme, giydirme gibi yöntemlerle kaplanır.

Organik kaplamaların en önemli temsilcisi boyalardır. Burada geçerli olan temel düşünce ortam ile metalin bağlantısını kesecek bir bariyer oluşturmaktır. Bu amaçla çok sayıda boya cinsleri geliştirilmiştir. Boyalarda istenen temel özellik, bulunulan korozif ortam için yeterli korozyon direncine sahip olmasıdır. Ekonomik yönden uygun olması nedeniyle oldukça fazla tercih edilen bir yöntemdir.

Kimyasal reaksiyonlar sonucu metal üst yüzeylerinde oluşturulan koruyucu tuz ve oksit tabakaları ile emaye ve beton kaplamalar ise inorganik kaplama türünün örnekleridir. (Altun 2004).

### ✓ **Katodik koruma**

Katodik koruma metalleri korozyondan korumada kullanılan en etkili yöntemlerden biridir. Katodik koruma, korunacak metali oluşturulacak bir elektrokimyasal hücrenin katodu haline getirerek metal yüzeyindeki anodik akımların giderilmesi işlemidir. Temel ilkeleri elektrokimyasal korozyon teorisine dayanır. Buna göre bir elektrokimyasal hücreden net bir akım geçtiğinde anotta oksidasyon reaksiyonu, katotta buna eşdeğer olacak şekilde redüksiyon reaksiyonu yürür. Böyle bir sistem içinde katot bölgesinde hiçbir korozyon reaksiyonu meydana gelmez. Bu teoriye dayanarak metalin yüzeyindeki anodik bölgeler katot haline dönüştürülerek korozyon olayı kesin bir şekilde önlenebilir. Boru hatları, gemiler, limanlar vb. toprak ve su gibi elektrolit ortamlarına gömülmüş ya da daldırılmış yapılara uygulanabilirler.

### ✓ **Anodik koruma**

Anodik korumada aynı katodik koruma da olduğu gibi metale dıştan bir akım uygulanarak koruma sağlanır. Anodik koruma esas olarak bir pasifleştirme işlemi olarak kabul edilir. Bu nedenle ancak pasifleşme özelliği olan metallere uygulanabilir. Anodik olarak metali korumak için potansiyostat kullanılması gereklidir. Anodik korumanın başlıca üstünlüğü az akıma gereksinim duyar ve çok korozif ortamlara uygulanabilir. Koruyucu kaplama yapmak amacıyla kullanılan organik boya vb. boyalar ise korozyonu önlemek amacıyla kullanılan en basit ve en ucuz yöntemdir (Kırkoğlu 2013).

#### **2.5.4. İletken polimerlerin korozyon önleme çalışmalarında kullanılması**

İletken polimerler, metallere mekanik özellikleri ile yarı iletkenlere elektronik ve optik özellikleri ve işleme özellikleri ile de polimerlere benzer. Bu nedenle teknolojik açıdan çok fazla alanda kullanılmaktadırlar. İletken polimer ile kaplanan metallerin elektriksel iletkenlikleri yüksektir. Kaplanan polimer filmlerinin kalınlıkları elektrokimyasal yolla kontrol edilebildiğinden ötürü indirgenerek daha az iletken hale gelebilir. Ayrıca redoks reaksiyonlarının kontrol edilebilmesi ve metal üzerine kaplanması ile korunacak metal ve korozif ortama karşı bariyer oluşturması nedeni ile de korozyon inhibitörü olarak kullanımı vardır. Sulu ortamda termodinamikçe kararlı olmayan alüminyum, bakır, demir, çinko gibi metallerin korozyondan korunması endüstride önemli bir konudur.

İletken polimerlerin korozyondan koruma mekanizması iki yolla gerçekleşebilir. İlk olarak polimer filmi kaplanan metal korozif ortamdan engellenir ve etkileşimi en aza inmiş

olur. İkincisi ise pasifleştirici etkileri ile anodik ve katodik koruma sağlamasıdır. İletken polimerlerin anodik koruması, polimer filmi metal gerilimini stabilize ederek metal geriliminin pasiflik bölgesinde kalmasına yardım etmesiyle açıklanmaktadır. Bu nedenle metal gerilimi pasif bölgede, metal de minimum çözünme hızında kalır.

Metallerin polimer kaplamasında en büyük zorluk monomerin yükseltgenme geriliminin büyük olmasıdır. Sulu çözeltilerde su molekülleri çok nükleofilik olduğundan bazı ortamlarda polimerizasyon gerçekleşmez. Bunun yanında kaplamanın özellikleri, akım yoğunluğu, monomer tipi, monomer derişimi, elektrot tipi, elektrot derişimi, ortam pH'ı ve reaksiyon süresi değiştirilerek kontrol altında tutulabilmesi gibi avantajları da bulunur (Özdemir 2008).

### **2.5.5. Korozyon takibi ve korozyon hızının ölçülmesi yöntemleri**

Korozyonun önüne geçilebilmesi için, takip edilerek korozyon miktarının ölçülmesi gereklidir. Malzemeler için söz konusu olan korozyonda; metalin birim zamandaki çözünme miktarı, bölgesel korozyonda ise korozyonun ilerleme biçimi korozyon hızını tanımlar. Kimyasal olaylarda korozyon hızı kütle azalması yöntemiyle, elektrokimyasal olaylarda ise Tafel ekstrapolasyon yöntemi, lineer polarizasyon yöntemi, elektrokimyasal empedans, harmonik analiz ve dinamik elektrokimyasal empedans yöntemi gibi yöntemler kullanılmaktadır (Gerengi 2008).

#### **2.5.5.1. Kimyasal analiz yöntemi**

Korozif ortamda korozyona uğrayan metaller yüzeyinde bazı korozyon ürünlerini biriktirir. Bu birikimin elektrokimyasal ve kimyasal yöntemle yüzeyden uzaklaştırılması ile metalde ağırlık azalması, yüksek sıcaklık oksidasyonlarında ise korozyon ürünlerinin metal yüzeyin yapışması durumlarında da metalde ağırlık artışı hesaplanarak korozyon hızı hesaplanabilir. Korozyon hızı, reaksiyonlar sırasında harcanan oksijen ya da açığa çıkan hidrojen gazının ölçülmesi gibi yöntemlerle de belirlenebilir (Jones 2004).

#### **2.5.5.2. Elektriksel yöntem**

Tel şeklindeki bir metalin korozyon hızı, telin direncinin ölçülmesi ile hesaplanabilir. Telin direnci kesit alanı ile ters orantılı olduğundan, korozyona uğrayan telin kesit alanının azalması ile direnci artacaktır. Sıvı veya gaz korozif ortamlarda metal veya alaşımlarının korozyonunun incelenmesi için oldukça uygun bir yöntemdir. Kapasitans ölçümleri ile



yüzeyde oluşan oksit filmi veya yüzeyde oluşan korozyon ürünlerinin kalınlığı hakkında bilgi edinilebilir (Wranglen 1985).

### **2.5.5.3. Elektrokimyasal yöntemler**

Sulu ortamda gerçekleşen korozyon elektrokimyasal karakterde gerçekleşir. Bu nedenle elektrokimyasal yöntemlerin korozyon ölçümlerinde önemi büyüktür. Korozyon reaksiyonlarındaki mekanizmanın belirtilmesi için elektrokimyasal ölçümlerle polarizasyon eğrilerinin belirlenmesi gereklidir (Üneri 1998).

### **2.5.5.4. Potansiyodinamik yöntem**

Potansiyodinamik yöntemde üçgen dalga veya merdiven dalga jeneratörü yardımıyla değişen potansiyel hızlarına bağlı olarak akım-potansiyel eğrileri elde edilir. Bu eğrilerin tepe noktası potansiyel ve akım değerleri arasındaki ilişkiler korozyon hızı hakkında bilgiler verilir. Aynı zamanda bu ilişkilerden korozyon mekanizmaları aydınlatılmasında da yararlanılır (Gileadi 1974, Wranglen 1985).

### **2.5.5.5. Potansiyostatik yöntem**

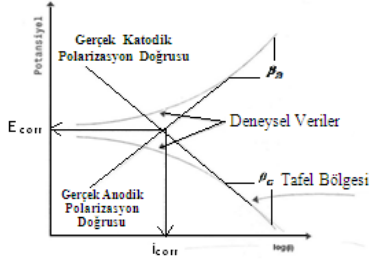
Bu yöntemde kararlı potansiyodinamik yöntem de denir. İncelenecek metalin potansiyeli ayarlandıktan sonra akımın yönü ve miktarı ölçülerek polarizasyon eğrileri elde edilir. Bu polarizasyon eğrilerinden de korozyon hızını veren korozyon akımı hesaplanabilir.

### **2.5.5.6. Galvanostatik yöntem**

Galvanostatik yöntemde sabit akım uygulanarak potansiyel değişimi izlenir. Korozyon davranışı izlenecek metal elektrot devreye bağlanır ve R direnci değiştirilerek elektrota belirli bir akım uygulanır. Bu akımları karşılayan potansiyel değerleri bir voltmetre ile ölçülür.

### **2.5.5.7. Tafel polarizasyonu yöntemi**

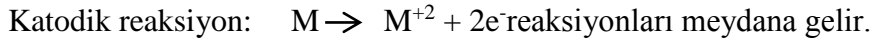
Tafel Polarizasyonu yöntemi korozyon çalışmalarında kullanımı diğer yöntemlere göre daha kolay olan ve sanayide en yaygın kullanılan yöntemdir. Korozyon potansiyelinden başlayarak potansiyostatik ve galvanostatik yöntemle anodik ve katodik yönde çizilen yarı logaritmik akım yoğunluğu-potansiyel eğrilerinin çizgisel bölgelerinin korozyon potansiyeline ekstrapole edilmesiyle korozyon hızı, yani korozyon akımı ( $i_{kor}$ ) belirlenir. Korozyon potansiyeli ( $E_{kor}$ ) ise katodik akım uygulanmadan önce çalışma elektrotunun karşılaştırma elektrotuna karşı voltmetrede ölçülen potansiyelidir (Altınöz 1995).



Şekil 2.18. Tafel ekstrapolasyonu grafiği(Amin ve ark. 2010)

$$E = a + b \log i \quad (2.4)$$

E; numunenin potansiyeli, i; akım yoğunluğunu, a ve b; sabitleri belirtir. “b” sabiti, Tafel eğimi yardımıyla bulunan ve birimi V/dec olan sabittir.



Şekil 2.18. den yararlanılarak Stern- Geary denklemi çıkartılır.

$$I_{corr} = \alpha\beta / 2.3(\alpha + \beta) \cdot 1/R_p \quad (2.5)$$

Tafel Polarizasyon yönteminin diğer geleneksel yöntemlerden üstün özellikleri vardır. Örneğin, ideal koşullarda, Tafel polarizasyonu yöntemiyle elde edilen değerlerin doğruluğu, diğer ağırlık kayıp metotlarıyla elde edilen değerlerin doğruluğuna eşit veya daha doğrudur. Çok düşük korozyon hızlarının tespiti başarılı bir şekilde kullanılmaktadır. Tafel eğrileri ile korozyon akımı kolayca ve kısa sürede bulunabilir (Popova 2008).

#### 2.5.5.8. Lineer polarizasyon yöntemi

Stern and Geary aktivasyon polarizasyonu ile denetlenen bir sistemde, korozyon potansiyeli dolayında uygulanan  $\Delta i$  akımı etkisiyle oluşan  $\Delta E$  potansiyel farkı arasında çizgisel bir bağıntı olduğunu bulmuşlardır. Akım potansiyel eğrisinin korozyon potansiyeli dolayında oluşan doğrusal kısım eğimi  $R_p$  değerini (polarizasyon direnci) değerini verir.

$$R_p = B. \Delta i / \Delta E \quad (2.6)$$

“B Tafel sabitlerinden elde edilen Stern- Geary sabitidir (Baboian 1986). Polarizasyon direncinin tersi korozyon hızı ile orantılıdır ve orantı sabiti çizgisel E - log i polarizasyon eğimlerinin bir fonksiyonudur. Genellikle potansiyel değiştirilip akım değerleri okunarak

veya akım değiştirilip potansiyel değerleri okunarak  $\Delta E/\Delta i$  ölçülebilir. Elde edilen doğrunun eğiminden  $\Delta E/\Delta i$  belirlenerek korozyon akımı bulunabilir (Üneri 1998).

Lineer polarizasyon yönteminde uygulanan potansiyel diğer yöntemlere göre sisteme daha az zarar verir. Bu özellik sayesinde daha hızlı ve fazla miktarda ölçüm yapılabilir. Düşük korozyon hızına sahip (0.1 mpy değerinden daha küçük) malzemelerin korozyon hızını daha doğru ölçmede kullanılabilir (Mansfeld 1986). Çok küçük parçaların bile korozyon değerleri başarılı bir şekilde hesaplanabilir.

#### **2.5.5.9. Elektrokimyasal empedans spektroskopisi (EES yöntemi)**

EES, sistemin elektrokimyasal yapısı hakkında geniş bilgi veren bir yöntem olmasından dolayı 30 yıldan beri korozyon hızı ölçümlerinde hemen her sektörde kullanılır. Doğru akım kaynakları kullanılarak yapılan ölçümlere göre elektrot üzerinde daha az etki bulunması nedeni ile daha güvenilir bilgiler elde edilir (Cogger and Evans 1999).

Çeşitli frekansların küçük genişlikte değişen potansiyel sinyallerine karşı korozyona uğrayan elektrotların verdiği cevap elektrokimyasal empedans spektroskopisiyle (EES) analiz edilir. EES, prensipte elektrokimyasal kinetiklere ilişkin birçok parametreleri saptayabilir. EES, geleneksel doğru akım metodlarının tüm avantajlarına sahiptir. Hassas bir yöntemdir. Yerinde incelenebilir ve test için sık sık sıcaklık ve konsantrasyonu artırma gibi yapay hızlandırma faktörleri gerekmez. Ancak test için kullanılan donanım pahalı, çalışması ve bakımı zordur. Korozyon reaksiyonları yavaştır, çok daha ucuz donanımla çok basit elde edilen doğru akım ölçümlerine yakın düşük frekans ölçümleri gerektirir. Bununla birlikte ilave frekans, doğru akım ölçümlerinden elde edilemeyen önemli mekanik bilgi sağlayabilir (Jones 1996).

Alternatif akım empedans yöntemi ile metal yüzeyine uygulanan küçük genlikli alternatif akım yüzey yapısını fazla değiştirmeyeceğinden daha doğru sonuç vermesi beklenmektedir. Ayrıca yüksek dirençli ortamlarda da ölçme yapılabilmesi, diğer yöntemlere göre bir üstünlük sağlamaktadır. Yöntemin özü, metal/çözelti ara yüzeyinde oluşan çift tabakanın uygulanan alternatif akım empedansının ölçülmesine dayanmaktadır. Yöntemin uygulanmasında, çift tabaka kapasitesi ve metal yüzeyi ile çözeltinin iç kısmı arasındaki dirençlerden oluşan bir “elektronik eşdeğer devre” tasarlanarak polarizasyon direnci belirlenmeye çalışılır. Alternatif akım empedans yöntemi ile Nyquist eğrileri elde edilir (Yüce 2005).

### 3. MATERYAL ve YÖNTEM

Tiyofen (Th), 3-oktiltiyofen ((3OT)  $\geq 97\%$ ), 3-hekziltiyofen (3HT) monomerleri, titanyum (IV) oksit ((TiO<sub>2</sub>)  $\geq 97\%$ ) nanopartikül ve tetraetil amonyum tetrafloroborat ((TEABF<sub>4</sub>) 99%), tetrabütül amonyum tetrafloroborat (TBABF<sub>4</sub>), asetonitril (CH<sub>3</sub>CN)  $\geq 99.9\%$ ) ve okzalik asit (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) çözücüleri Sigma Aldrich firmasından temin edildi. Çözelti hazırlamada ve yıkama işlemlerinde kullanılan saf su Purelab Option firmasının saf su cihazından elde edilerek kullanılmıştır. Korozyon testleri için, deniz suyu tuzluluğu derişiminde % 3.5 tuzlu su çözeltisi hazırlamak için kullanılan NaCl yine Sigma Aldrich firmasının ürünüdür. Ayrıca çalışma elektrotunun hazırlığı aşamasında alüminyum metali, Balkowski International firmasından elde edilen alümina (0.05 CB micron Gamma Tipi, CR85S) varlığında 1200, 1600, 2000 zımparalarla zımparalanarak kullanılmıştır.

- **Çalışma Elektrotu**

Polimer kaplama işlemlerinde 0.07 cm<sup>2</sup> alanında CK elektrot ve korozyon önleme performansı ölçüm testlerinde ASM Elexol Alüminyum (İstanbul, Türkiye) şirketinden temin edilen, 1050 serisi, dövme alaşımı alüminyum elektrot çalışma elektrotu olarak kullanılmıştır. Çalışılan elektrot yüzeyi 2.0 cm<sup>2</sup> olacak şekilde ayarlanmış ve çalışma hücrelerine daldırılmıştır. Tablo 3.1 de çalışılan Al1050 elektrotun kimyasal bileşimi verilmiştir. Çalışma elektrotu polimer kaplama yapılmadan önce pasifliğinin sağlanması amacıyla 1200, 1600 ve 2000 zımparalarla alümina varlığında sırayla zımparalanmış ve saf su ile temizlenerek çalışmaya hazır hale getirilmiştir.

**Tablo 3. 1.** Al1050 çalışma elektrotunun kimyasal bileşimi

| Al    | Fe   | Si   | Mn   | Cu   |
|-------|------|------|------|------|
| 99.58 | 0.30 | 0.09 | 0.02 | 0.01 |

- **Karşı elektrot**

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

- **Referans elektrot**

Referans elektrot olarak gümüş elektrot tel kullanılmıştır. Ferrosene karşı kontrol edilmiştir.

- **Potansiyostat**

Polimer kaplama işlemi ve korozyon testleri için yararlanılan döngülü voltametri ve kronoamperometrik teknikler Şekil 3.1.de gösterilen IVIUMSTAT-VERTEX model Potansiyostat/galvanostat cihazında yapılmıştır. Cihaz, ölçümlerin elde edildiği bilgisayara bağlı olup, deneysel çalışmaların kontrolü bu bilgisayarda gerçekleştirilmiştir.



Şekil 3. 1.İvium vertex potansiyostat/galvanostat cihazı

- **Taramalı elektron mikroskobu - enerji dağılımlı X-ışınları analizi cihazı (SEM-EDX)**

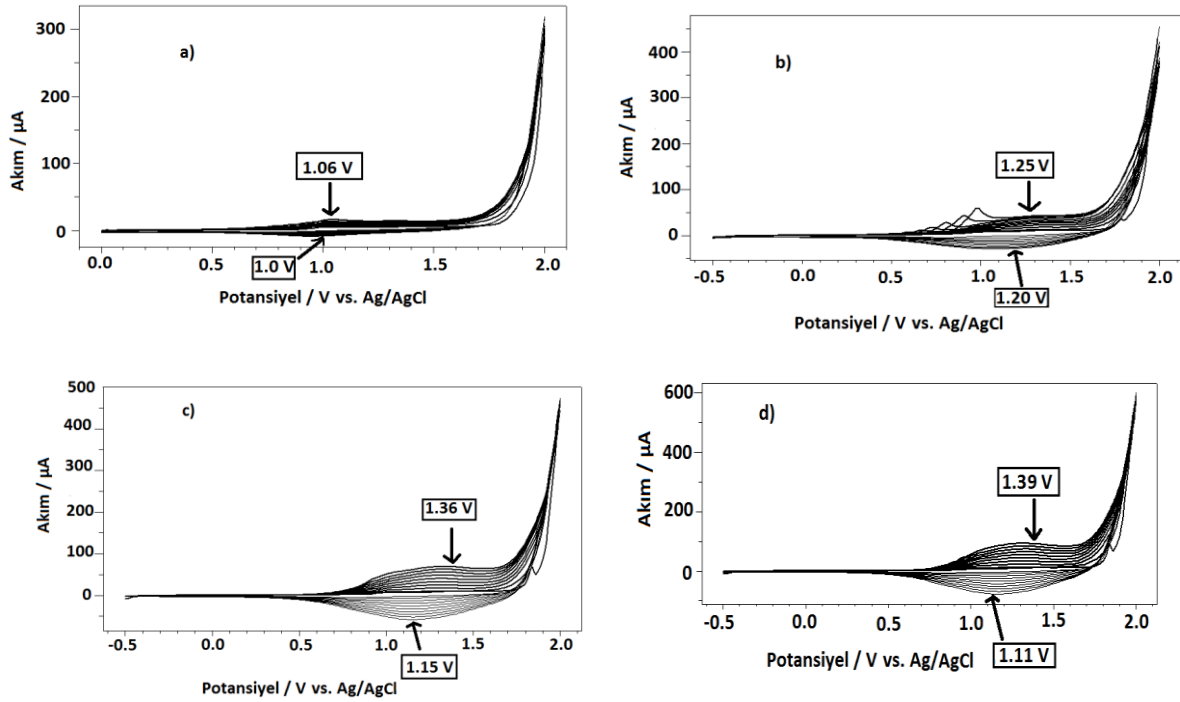
Numunelerin yüzey incelemelerinde ve ara yüzey incelemelerinde JEOL JSM-6360 LV marka taramalı elektron mikroskobu (SEM) kullanılmıştır.

- **FTIR ölçümleri**

Kimyasal yolla toz halde sentezlenen polimerlerin karakterizasyonu için FTIR-ATR ölçümleri Perkin Elmer elmasa bağlı ATR 65 model spektrum cihazı kullanılmıştır.

## 4. ARAŞTIRMA BULGULARI ve TARTIŞMA

### 4.1. Politiyofenin Elektrosentez ve Karakterizasyonları



**Şekil 4. 1.** Th monomerinin CK elektrot üzerine **a)** 0.0 V - 2.0 V potansiyel aralığında  $[Th]_0= 50$  mM, **b)** 0.5 - 2.0 V potansiyel aralığında  $[Th]_0= 75$  mM, **c)** 0.5 - 2.0 V potansiyel aralığında  $[Th]_0= 100$  mM, **d)** 0.5 - 2.0 V potansiyel  $[Th]_0= 150$  mM,  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, 0.1 M TBABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde 10 döngü alınmış elektro-büyüme grafikleri

Tiyofenin elektro-büyüme sırasında farklı başlangıç monomer deşimlerine bağlı olarak  $[Th]_0= 50$  mM,  $[Th]_0= 75$  mM,  $[Th]_0= 100$  mM ve  $[Th]_0= 150$  mM koşullarında elde edilen döngülü voltamogram grafikleri incelendiğinde, polimer oksidasyon pikleri sırasıyla  $E_{pa} = 1.06$  V, 1.25 V, 1.36 V ve 1.39 V, redüksiyon pikleri ise sırasıyla  $E_{pk} = 1.0$  V, 1.20 V, 1.15 V ve 1.11 V olarak elde edilmiştir (Şekil 4.1). Başlangıç monomer konsantrasyon artışına bağlı olarak Th'in oksidasyon pik potansiyel değerlerinde genellikle artış ve redüksiyon pik potansiyel değerlerinde ise genellikle bir azalış gözlenmiştir.

Literatürde Th'in farklı elektrolit ve çözücüleri ile elektrokimyasal metot farklılığına bağlı olarak yüksetgenme ve indirgenme pik potansiyelleri değişmektedir. Örneğin, Th'nin DV ile 0.5 M başlangıç monomer konsantrasyonunda 0.1 M NaClO<sub>4</sub> / ACN çözelti ortamında karbon fiber mikroelektrot üzerine  $50 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında elde edilmiş DV grafiğinde,  $E_{pa}= 1.2$  V,  $E_{pk}= -0.49$  (10 döngü) elde edilmiştir (Ates 2009).

Th'in elektro-büyüme grafiklerinde döngü sayısındaki artışa bağlı olarak akım değerleri de anodik ve katodik bölgede artmaktadır. Bu durum polimer filminin camsı karbon elektrot yüzeyi kaplandığını ve polimer zincirinin uzadığını göstermektedir.

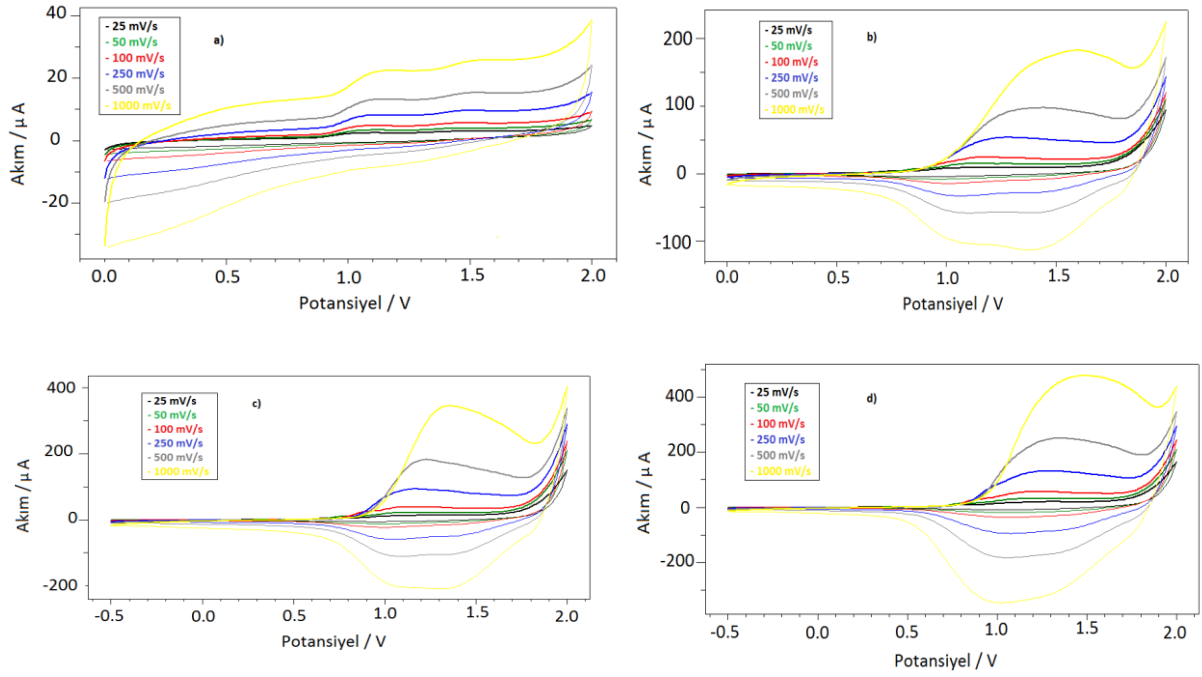
**Tablo 4. 1.**Th monomerlerinin elektro-büyüme sırasındaki redoks davranışları

| [Th] <sub>0</sub> /<br>mM | E <sub>an</sub> / V | E <sub>kat</sub> / V | ΔE / V      | I <sub>an</sub> /<br>mAcm <sup>-2</sup> | I <sub>kat</sub> /<br>mAcm <sup>-2</sup> | I <sub>an</sub> / I <sub>kat</sub> |
|---------------------------|---------------------|----------------------|-------------|---|--|------------------------------------|
| 50                        | 1.06                | 1.00                 | 0.06        | 0.22                                    | -0.12                                    | 1.86                               |
| 75                        | 1.25                | 1.20                 | 0.05        | 0.59                                    | -0.40                                    | 1.47                               |
| 100                       | <b>1.36</b>         | <b>1.15</b>          | <b>0.21</b> | <b>0.98</b>                             | <b>-0.82</b>                             | <b>1.19</b>                        |
| 150                       | 1.39                | 1.11                 | 0.28        | 1.31                                    | -1.07                                    | 1.09                               |

Tiyofenin döngülü voltametri grafiğinden elde edilen sonuçlara göre, [Th]<sub>0</sub>= 50 mM, [Th]<sub>0</sub>= 75mM, [Th]<sub>0</sub>= 100 mM, [Th]<sub>0</sub>= 150 mM için; i<sub>an</sub> akım değerleri sırasıyla 0.22, 0.59, 0.98, 1.31 mAcm<sup>-2</sup>, i<sub>kat</sub> akım değerleri ise sırasıyla -0.12, -0.40, -0.82, -1.07 mAcm<sup>-2</sup> olarak elde edildi (Tablo 4.1).

ΔE/V değeri elektrotta iyon göçünün direncini ifade eder. ΔE'nin değeri genellikle elektroda kaplı polimer filminin kalınlığı artması ile yükselir (Saraç ve ark. 2007). Anodik ve katodik pik potansiyelleri arasındaki fark olan ΔE/V değeri, iyon transfer direnci ile birlikte redoks davranışları içinden elde edilir (Kakiuchi 1998).

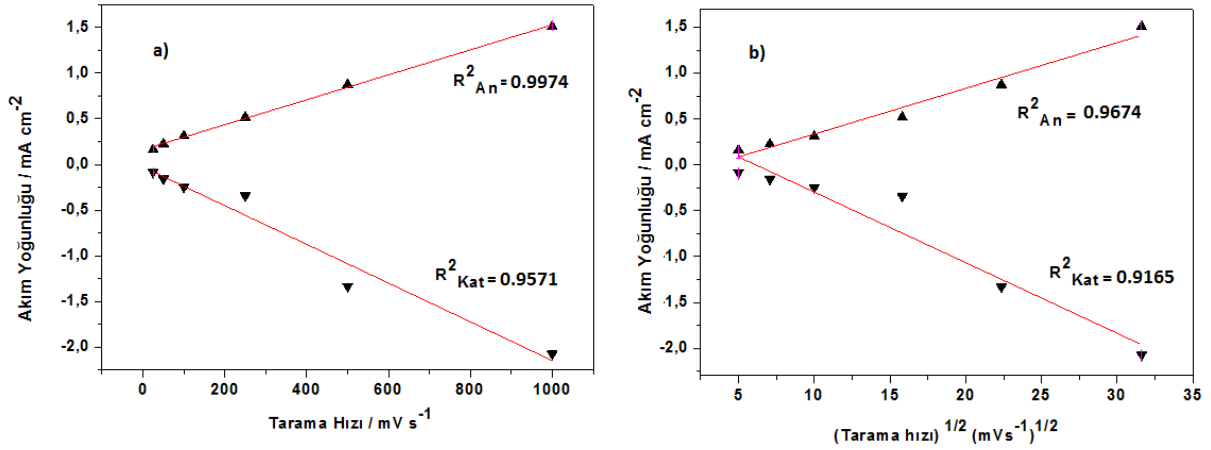
Tablo 4.1. den elde edilen verilere göre, en yüksek ΔE / V değeri [Th]<sub>0</sub> = 150 mM başlangıç derişiminde ΔE = 0.28 V olarak elde edilmiştir. En düşük ΔE / V değeri ise [Th]<sub>0</sub> = 75 mM için ΔE = 0.05 V olarak elde edilmiştir. Monomer başlangıç derişimi artmasıyla elde edilen polimer filmlerinin ΔE değerinin de doğru orantılı olarak arttığı gözlenmektedir. Elde edilen DV grafiklerinden iyi tersinir redoks davranışı başlangıç monomer konsantrasyonu [Th]<sub>0</sub> = 100 mM da sentezlenen Th filminde gözlenmiştir (ΔE= 0.21 V, | I<sub>an</sub> / I<sub>kat</sub> | = 1.19).



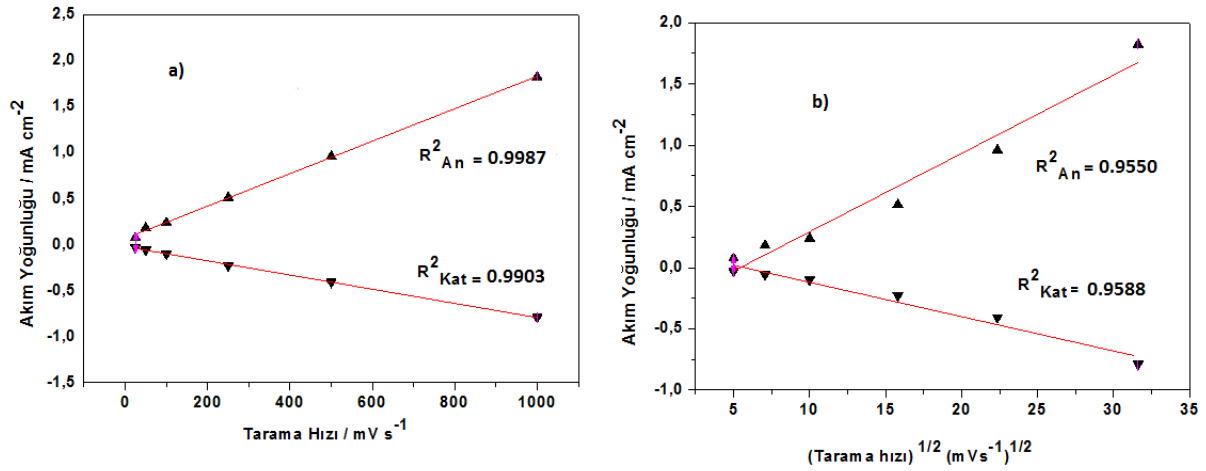
**Şekil 4. 2.** Th monomerinin CK elektrot üzerine **a)** 0.0 -2.0 V potansiyel aralığında  $[Th]_0= 50$  mM, **b)** -0.5- 2.0 V potansiyel aralığında  $[Th]_0= 75$  mM, **c)** -0.5 -2.0 V potansiyel aralığında  $[Th]_0= 100$  mM, **d)** -0.5 -2.0 V potansiyel aralığında  $[Th]_0= 150$  mM,  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, 0.1 M TBAFB<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafikleri

3'lü elektrot sisteminde, CK elektrot üzerine kaplanmış PTh filminin başlangıç monomer konsantrasyon değerleri  $[Th]_0= 50$  mM,  $[Th]_0= 75$  mM,  $[Th]_0= 100$  mM,  $[Th]_0= 150$  mM için alınan monomersiz ortamdaki redoks davranışları DV ile incelenmiş ve oksidasyon pik potansiyelleri sırasıyla  $\sim 1.5$  V,  $\sim 1.4$  V,  $\sim 1.6$  V ve  $\sim 1.2$  V, redüksiyon pikleri ise  $\sim 1.0$  V,  $\sim 1.3$  V,  $\sim 1.4$  V ve  $\sim 1.0$  V olarak elde edilmiştir.

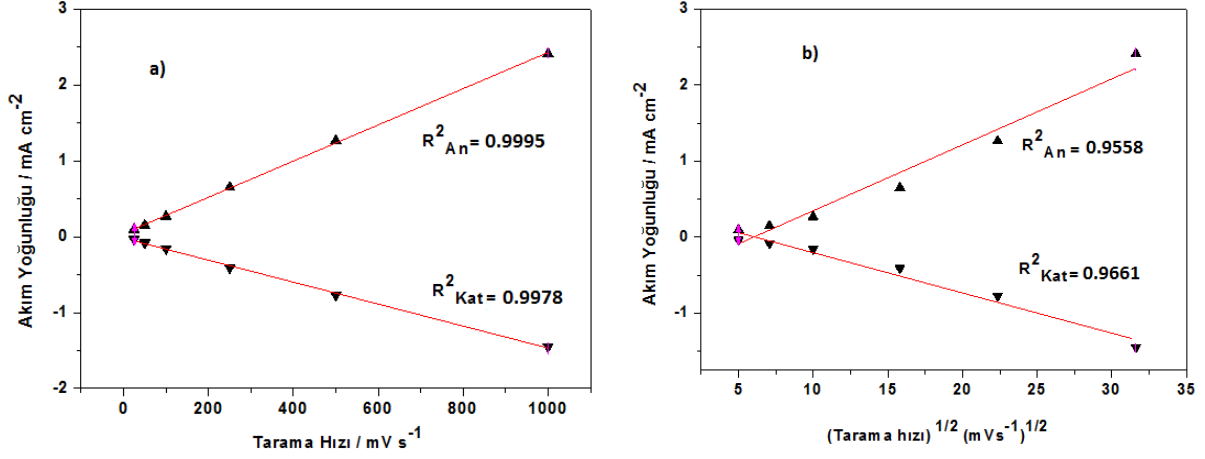




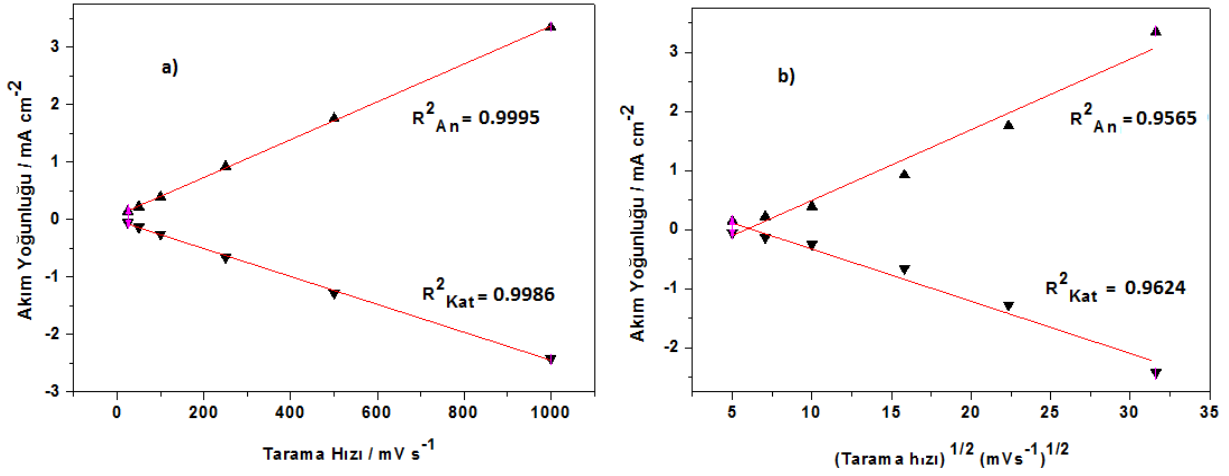
**Şekil 4. 3.** Th monomerinin CK elektrot üzerine 0.0 -2.0 V potansiyel aralığında, [Th]<sub>0</sub>= 50 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBAFB<sub>4</sub>/ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 1.0-1.5 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri



**Şekil 4. 4.** Th monomerinin CK elektrot üzerine -0.5 -2.0 V potansiyel aralığında, [Th]<sub>0</sub>= 75 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBAFB<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 1.3- 1.4 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri



**Şekil 4. 5.** Th monomerinin CK elektrot üzerine -0.5 -2.0 V potansiyel aralığında, [Th]<sub>0</sub>= 100 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBAFB<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 1.4-1.6 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri



**Şekil 4. 6.** Th monomerinin CK elektrot üzerine -0.5 -2.0 V potansiyel aralığında, [Th]<sub>0</sub>= 150 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBAFB<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 1.0-1.2 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri

**Tablo 4. 2.** P(Th) filmlerinin monomersiz ortamda elde edilen redoks davranışları

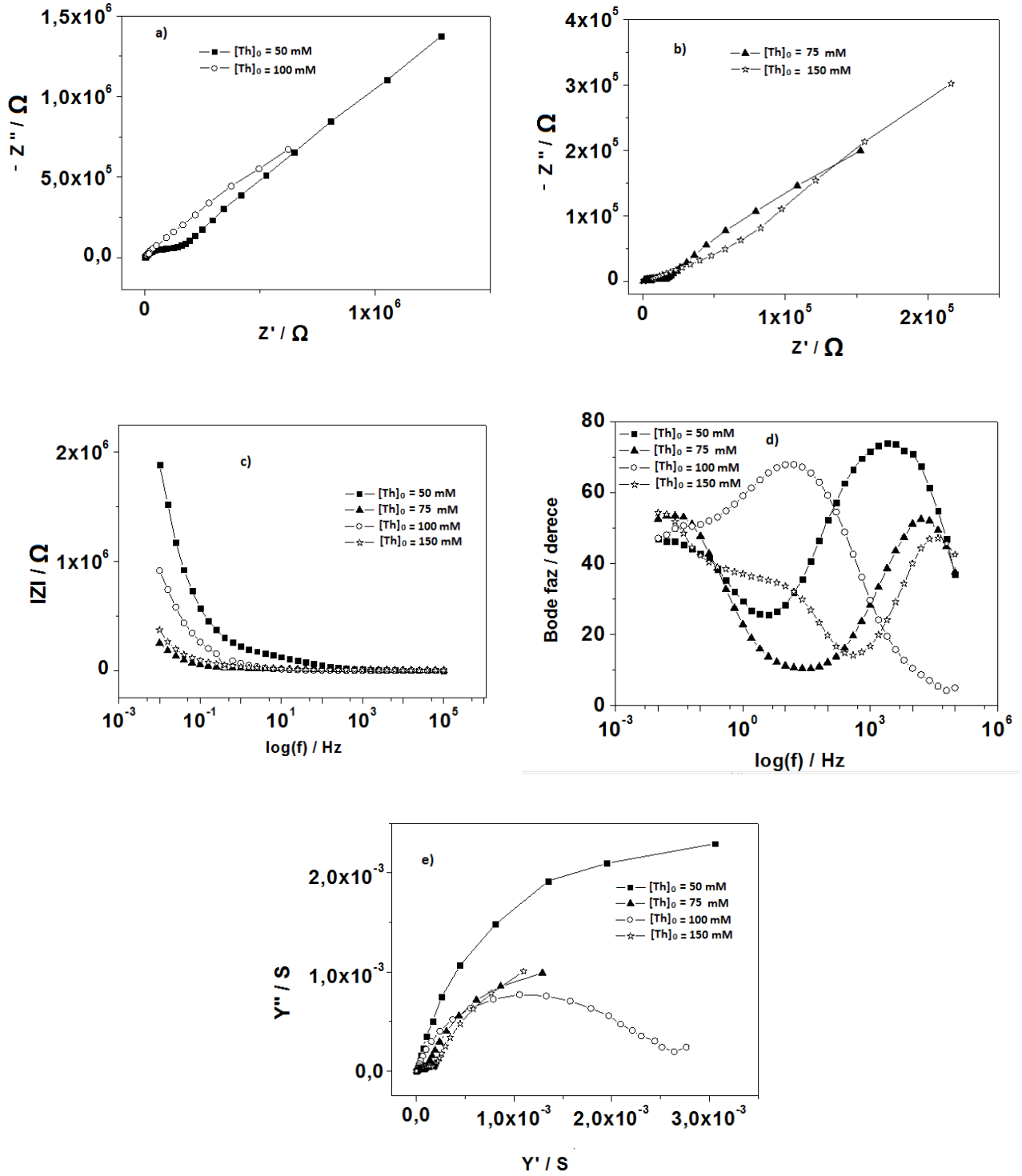
| [Th] <sub>0</sub> / mM | Tarama Hızı/ Akım Yoğunluğu  |                               | Tarama Hızının Karekökü / Akım Yoğunluğu |                               | Durum     |
|------------------------|------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|-----------|
|                        | R <sup>2</sup> <sub>An</sub> | R <sup>2</sup> <sub>Kat</sub> | R <sup>2</sup> <sub>An</sub>             | R <sup>2</sup> <sub>Kat</sub> |           |
| <b>50</b>              | 0.9974                       | 0.9571                        | 0.9674                                   | 0.9165                        | İnce film |
| <b>75</b>              | 0.9987                       | 0.9903                        | 0.9550                                   | 0.9588                        | İnce film |
| <b>100</b>             | 0.9995                       | 0.9978                        | 0.9558                                   | 0.9661                        | İnce film |
| <b>150</b>             | 0.9995                       | 0.9986                        | 0.9565                                   | 0.9624                        | İnce film |

Elektro-aktif film pik akım yoğunluğunun tarama hızına bağlılığı DV’da incelendi. Anodik ve katodik pik akım yoğunluklarının, 25 mVs<sup>-1</sup> den 1000 mVs<sup>-1</sup> tarama hızına bağlılığı lineer bir doğru gösterir. Bu doğruların regrasyon katsayıları hesaplanmış ve bu değerler doğrultusunda polimer filmlerinin ve olayın redoks davranışlarının karakteristik özellikleri belirlenmiştir.

Sonuç olarak [Th]<sub>0</sub>= 50 mM, [Th]<sub>0</sub>= 75mM, [Th]<sub>0</sub>= 100 mM, [Th]<sub>0</sub>= 150 mM başlangıç derişimlerinde sentezlenmiş polimer filmlerinin dördünün birden tarama hızı-akım yoğunluğu anodik ve katodik regrasyon katsayıları > tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu anodik ve katodik regrasyon katsayıları olmasından dolayı sonuçlar Randles – Sevcik eşitliğine göre incelendiğinde polimer filmlerinin ince film özelliği gösterdiği saptanmıştır (Ates ve ark. 2012).

$$i_p = (2.69 \times 10^5) \times A \times D^{1/2} \times C_0 \times v^{1/2} \quad (4.1)$$

Burada (*v*) tarama hızını, (*A*) elektrot alanını, (*D*) ise çözeltideki elektro-aktif türlerin difüzyon katsayısını ifade eder.



**Şekil 4. 7.** Th monomerinin CK elektrot üzerine 0.1 M TBABF<sub>4</sub> /ACN çözeltisinde sentezlenmesi ile alınmış **a)** Nyquist grafiği [Th]<sub>0</sub> = 50 mM ve [Th]<sub>0</sub>=100 mM, **b)** Nyquist grafiği [Th]<sub>0</sub>= 75 mM ve [Th]<sub>0</sub>= 150 mM, **c)** Bode magnitud grafiği [Th]<sub>0</sub>= 50 mM, [Th]<sub>0</sub>= 75 mM, [Th]<sub>0</sub>= 100 mM, [Th]<sub>0</sub>= 150 mM, **d)** Bode faz grafiği [Th]<sub>0</sub>= 50 mM, [Th]<sub>0</sub>= 75 mM, [Th]<sub>0</sub>= 100 mM, [Th]<sub>0</sub>= 150 mM **e)** Admitans grafiği [Th]<sub>0</sub>= 50 mM, [Th]<sub>0</sub>= 75mM, [Th]<sub>0</sub>= 100 mM, [Th]<sub>0</sub>= 150 mM

**Tablo 4. 3.** Th monomerlerinin CK elektrot üzerine kaplanması sonrası alınan EES sonuçlarına göre elde edilen kapasitans değerleri

| [Th] <sub>0</sub> / mM | C <sub>sp</sub> / mFcm <sup>-2</sup> | C <sub>dl</sub> / mFcm <sup>-2</sup> | θ <sub>max</sub>            |
|------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|
| 50                     | 0.011                                | 0.0042                               | 74 <sup>0</sup> (2778.99Hz) |
| 75                     | 0.079                                | 0.047                                | 52 <sup>0</sup> (166222 Hz) |
| 100                    | 2.375                                | 0.015                                | 67 <sup>0</sup> (15.44Hz)   |
| 150                    | 0.0131                               | 0.028                                | 47 <sup>0</sup> (36522Hz)   |

Nyquist grafikleri sıklıkla empedansın reel kısmına karşı imajiner kısmının çizilmesi ile elde edilir. P(Th) için çizilen Nyquist grafiklerinden elde edilen farklı başlangıç monomer derişimlerinde, [Th]<sub>0</sub>= 50 mM, [Th]<sub>0</sub>= 75mM, [Th]<sub>0</sub>= 100 mM, [Th]<sub>0</sub>= 150 mM spesifik kapasitans (C<sub>sp</sub>) değerleri sırasıyla (C<sub>sp</sub>= 0.011, 0.079, 2.375 ve 0.0131 mFcm<sup>-2</sup>olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.7. a, Şekil 4.7. b). Elde edilen spesifik kapasitans değerleri;

$$C_{sp} = - \frac{1}{2 \times \pi \times f \times Z''} \quad (4.2)$$

formülünden Nyquist grafiğinden elde edilmektedir (π= 3.14, f= en düşük değerli frekans, Z''= imajiner empedans). Nyquist grafiklerinden elde edilen sonuçlar göstermiştir ki başlangıç monomer konsantrasyonu [Th]<sub>0</sub>= 100 mM olan P(Th) filmde C<sub>sp</sub>=2.375mFcm<sup>-2</sup>olarak en yüksek değerde elde edilmiştir. Bu durumda polimer film kaplama sırasında elde edilen en iyi redoks davranış ile uyumluluk göstermektedir. P(Th) için Bode magnitud grafiklerinden elde edilen farklı başlangıç monomer derişimlerinde [Th]<sub>0</sub>= 50 mM, [Th]<sub>0</sub>= 75mM, [Th]<sub>0</sub>= 100 mM, [Th]<sub>0</sub>= 150 mM değerleri ise sırasıyla C<sub>dl</sub> = 0.0042, 0.047, 0.015 ve 0.028 mFcm<sup>-2</sup> olarak hesaplanmıştır (Şekil 4.7. c). Bode magnitud grafiğinden çift katmanlı kapasitans değerleri;

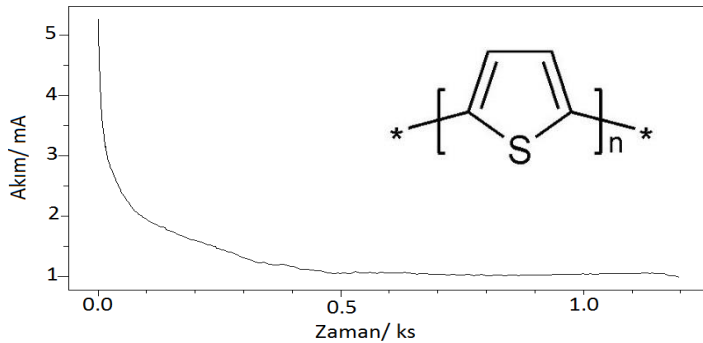
$$C_{dl} = \frac{1}{|Z|} \quad (4.3)$$

formülünden bulunmuştur.

Farklı derişimlerdeki P(Th) filmleri için Şekil 4.7. d grafiğinden maxiumum faz açısı değerleri;  $[Th]_0 = 50$  mM için 2778.99 Hz frekansta  $74.0^\circ$ ,  $[Th]_0 = 75$  mM için 166222 Hz frekansta  $52^\circ$ ,  $[Th]_0 = 100$  mM için 15.44 Hz frekansta  $67^\circ$  ve  $[Th]_0 = 150$  mM için 36522 Hz frekansta  $47^\circ$  olarak belirlenmiştir. Bu sonuçlara göre en yüksek faz açısı  $[Th] = 50$  mM P(Th) polimer filminde  $\theta_{max} = 74.33^\circ$  elde edilmiştir. Faz açısının  $\theta = 90^\circ$  olması durumunda en yüksek kapasitif değer elde edilir.

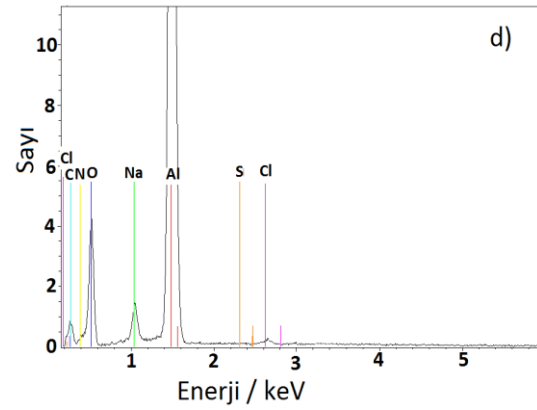
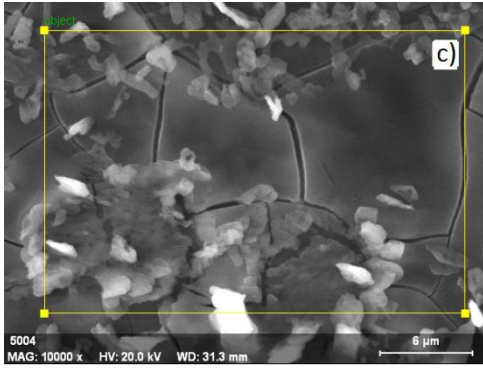
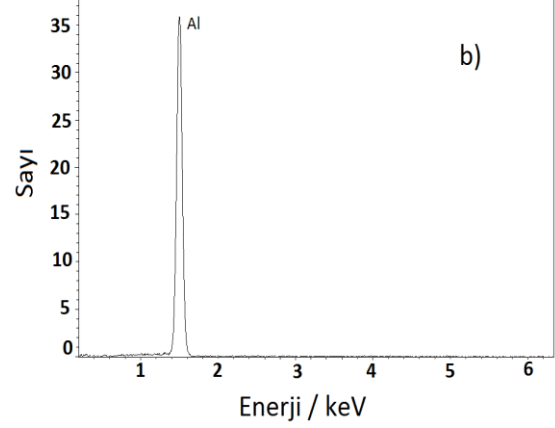
Dört farklı başlangıç derişiminde sentezlenen polimer filmlerinin iletkenlikleri admitans grafikleri yardımıyla belirlenmiştir ve sonuçta polimer filmlerinin iletkenlikleri, 0.001 S değerinde  $[Th]_0 = 50$  mM >  $[Th]_0 = 150$  mM >  $[Th]_0 = 75$  mM >  $[Th]_0 = 100$  mM olarak belirlenmiştir ( Şekil 4.7 e).

EES grafikleri incelendiğinde toplam kapasitans ( $C_{dl}$  ve  $C_{sp}$ ) değerleri açısından en yüksek sonuç başlangıç monomer konsantrasyon değeri  $[Th]_0 = 100$  mM da elde edilmiştir. Admitans grafik sonuçları da bu değeri doğrulamaktadır. İletkenlik sonucu kapasitans ile ters orantılıdır.



**Şekil 4. 8.** 100 mM Th'in Al1050 elektrot üzerine, 0.5 M okzalik asit içinde, 1.7 V sabit potansiyelde ve 1200 s kronoamperometrik kaplama grafiği

Camsı karbon elektrot üzerine sentezlenen polimer filmlerinin tersinir davranışları incelendiğinde redoks en iyi davranışı  $[Th]_0 = 100$  mM derişimdeki polimer filmi için elde edilmiştir. Bunun sonucunda Al1050 elektrot üzerine  $[Th]_0 = 100$  mM alınarak kronoamperometrik yöntemle asidik ortamda polimer sentezleme işlemi yapılmıştır. Şekil 4.8. de görüldüğü üzere akım değeri zamanla azalmaktadır ve bir süre sonra dengeye gelir. Bunun sonucunda polimer filminin elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde sentezlendiği anlaşılır.



**Şekil 4. 9. a)** Kaplı olmayan Al1050 elektrot SEM görüntüsü, **b)** Kaplı olmayan Al1050 elektrot EDX analizi, **c)** 100 mM Th monomerinin Al1050 elektrot üzerine, 1.7 V potansiyelde, 0.5 M okzalik asit / ACN çözeltisi içerisinde 1200 s kronoamperometrik kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü **d)** Al1050 elektrot üzerine kaplanmış P(Th) filminin EDX analizi.

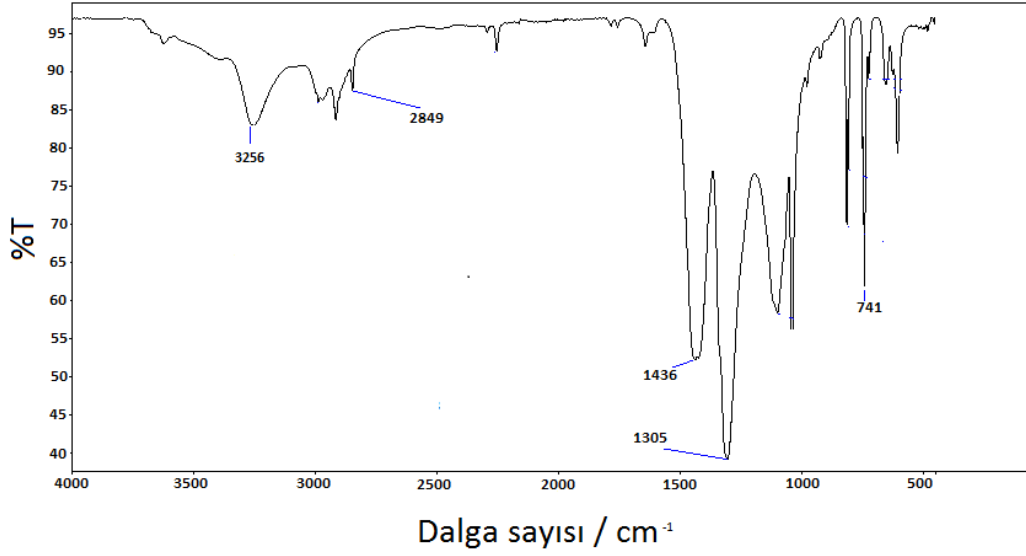
Kaplı olmayan Al1050 elektrot SEM görüntüsü Şekil 4.9.a da verilmiştir. Şekil 4.9.a incelendiğinde elektrot yüzeyinde herhangi bir madde olmadığı ve boş bir elektrot olduğu görülür. Th'nin Al1050 elektrot üzerine elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü ise Şekil 4.9.c de verilmiştir. İki şekil karşılaştırıldığında Th'nin Al1050 elektrot üzerine başarılı bir şekilde kaplandığı anlaşılır. Şekil 4.9.c de Th'nin elektrot yüzeyinde baloncuk şeklinde kırılğan halde polimerleşerek büyüdüğü görülmektedir.

**Tablo 4. 4.** Kaplı olmayan Al1050 elektrot ve 100 mM Th monomerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen EDX analiz sonuçları

| <b>Kaplı olmayan Al1050</b> |                  | <b>P(Th) kaplanmış Al1050</b> |                 |
|-----------------------------|------------------|-------------------------------|-----------------|
| <b>ELEMENT</b>              | <b>% AĞIRLIK</b> | <b>ELEMENT</b>                | <b>%AĞIRLIK</b> |
| Karbon                      | -                | Karbon                        | 12.01           |
| Nitrojen                    |                  | Nitrojen                      | 6.08            |
| Oksijen                     | -                | Oksijen                       | 17.58           |
| Sodyum                      | -                | Sodyum                        | 0.50            |
| Alüminyum                   | 100              | Alüminyum                     | 53.40           |
| Klor                        | -                | Klor                          | 0.25            |
| Sülfür                      | -                | Sülfür                        | 10.18           |

EDX analiz sonuçları incelendiğinde herhangi bir polimer filmi kaplanmamış Al1050 elektrot için sadece alüminyum elementi %100 oranında bulunmuştur. Üzerinde Th monomerinin polimerleştirildiği Al1050 elektrotun EDX analizinde ise %12.01 karbon, % 6.08 nitrojen, % 17.58 oksijen, % 0.50 sodyum, % 53.40 alüminyum, % 0.25 klor, % 10.18 sülfür bulunmuştur. Kaplamanın gerçekleştiği Al1050 elektrot EDX analizi sonucuna bakıldığında alüminyum elementi yüzdesi yarı yarıya azalarak % 53.40 oranında elde edilmiştir. Alüminyum yüzdesinin azalması sonucu bize yapılan polimerizasyon sonucuna elektrot yüzeyinde etkin bir kaplama gerçekleştirildiğini kanıtlar. Ayrıca yapıda bulunan % 10.18 değerindeki sülfür elementi ise polimerin politiyofen olabileceğine bir kanıt niteliğindedir.

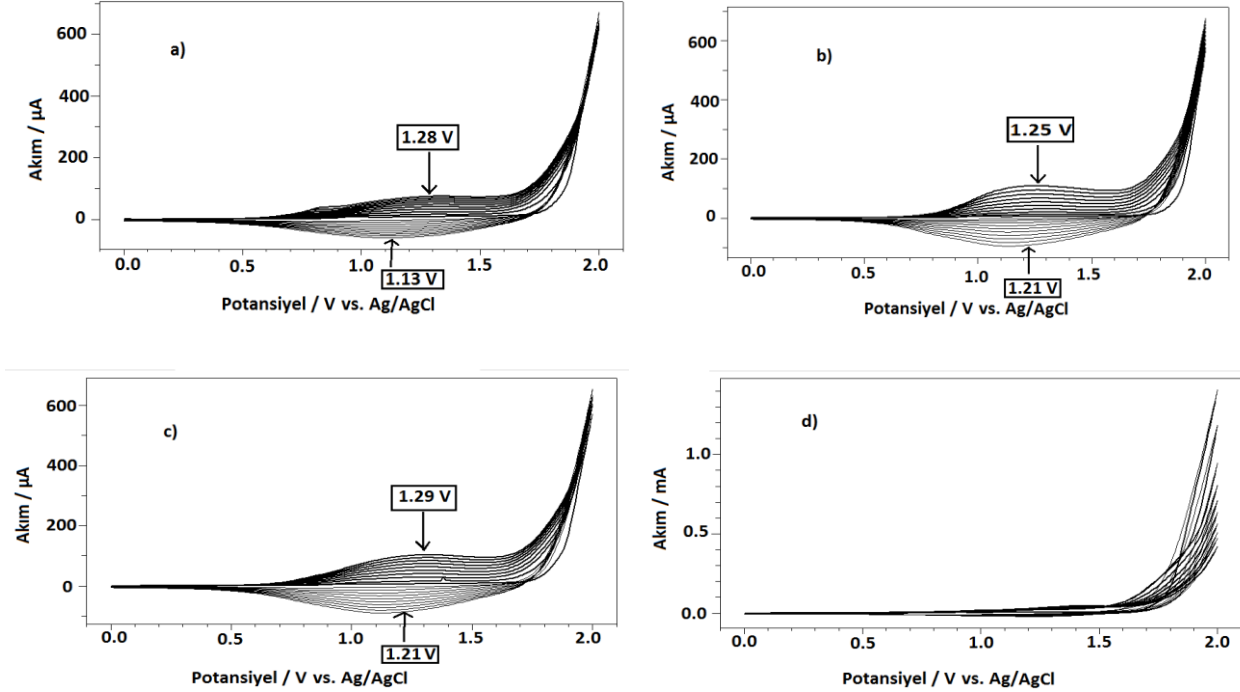




**Şekil 4. 10.** P(Th) in CAN / ACN ortamında kimyasal olarak sentezlenmesi sonucu elde edilmiş FTIR spektrumu

P(Th) in CAN / ACN ortamında kimyasal olarak sentezlenmesi sonucu elde edilmiş FTIR spektrumu Şekil 4.10. da verilmiştir. Elde edilen polimer filminin FTIR spektrumundan 3256 – 2849 cm<sup>-1</sup> pikleri aromatik C-H gerilmesi, 1436 cm<sup>-1</sup> piki C=C gerilmesi, 1305 cm<sup>-1</sup> C-H eğilmesi ve 741 cm<sup>-1</sup> C-S pikleri gözlemlenmiştir (Ates 2009, Yang ve ark. 2009).

## 4.2. Politiyofen / TiO<sub>2</sub> Nanokompozit Malzemelerinin Elektrosentez ve Karakterizasyonları



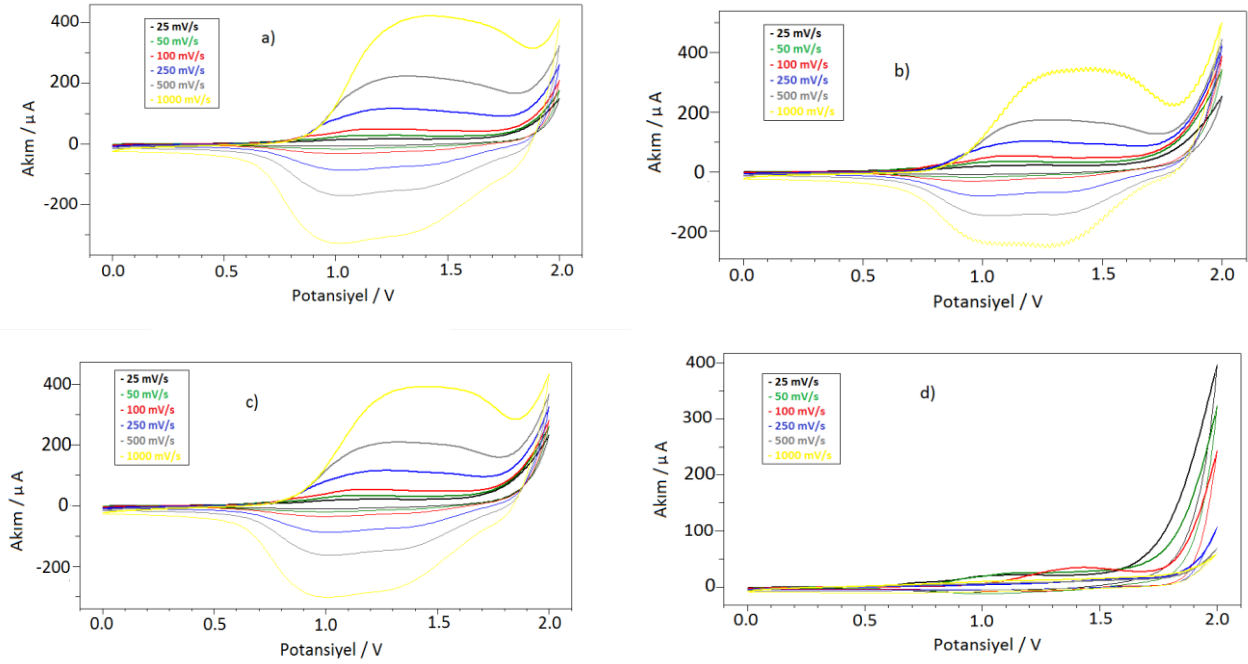
**Şekil 4. 11.** Th/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin, CK elektrot üzerine, 0.0-2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, **a)** [Th]<sub>0</sub>= 50 mM, **b)** [Th]<sub>0</sub>= 75mM, **c)** [Th]<sub>0</sub>= 100 mM, **d)** [Th]<sub>0</sub>= 150 mM da, 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında 0.1 M TBABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde 10 döngü alınmış elektro-büyüme grafikleri

Th / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmlerinin elektro-büyüme sırasında farklı başlangıç monomer deşimlerine bağlı olarak %2 TiO<sub>2</sub> varlığında [Th]<sub>0</sub>= 50 mM, [Th]<sub>0</sub>= 75mM, [Th]<sub>0</sub>= 100 mM ve [Th]<sub>0</sub>= 150 mM için elde edilen döngülü voltamogram grafikleri incelendiğinde, nanokompozit filmlerinin oksidasyon pikleri sırasıyla E<sub>pa</sub> = 1.28, 1.25, 1.29 ve redüksiyon pikleri ise sırasıyla E<sub>pk</sub> = 1.13 V, 1.21 V ve 1.21 V olarak elde edilmiştir (Şekil 4.11). Nanokompozit filmlerinin elektro-büyüme grafikleri incelendiğinde, [Th]<sub>0</sub>= 150 mM olduğu koşullarda polimerleşmenin iyi bir şekilde gerçekleşmediği DV grafiğinden akımda artış veya azalış olmaması sebebiyle anlaşılmıştır. Dolayısıyla [Th]<sub>0</sub>= 100 mM dan daha yüksek derişimlerde kaplama imkanı sağlamamaktadır.

**Tablo 4. 5.** Th / TiO<sub>2</sub> nanokompozit monomerlerinin elektro-büyüme sırasındaki redoks davranışları

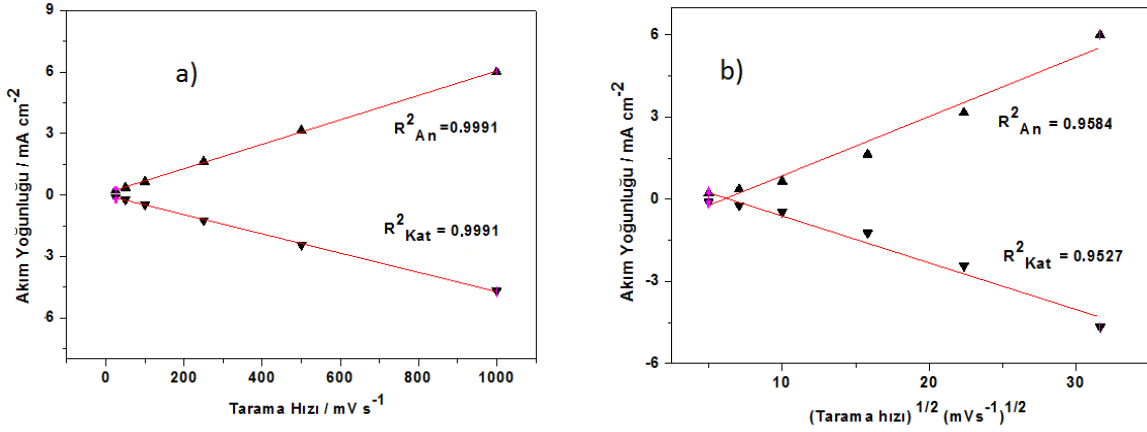
| [Th] <sub>0</sub> /TiO <sub>2</sub><br>mM | E <sub>an</sub> / V | E <sub>kat</sub> / V | ΔE / V | i <sub>an</sub> /<br>μAcm <sup>-2</sup> | i <sub>kat</sub> /<br>μAcm <sup>-2</sup> | i <sub>an</sub> / i <sub>kat</sub> |
|---|---------------------|----------------------|--------|---|--|------------------------------------|
| 50  | 1.28                | 1.13                 | 0.15   | 1.05                                    | -0.85                                    | 1.23                               |
| 75  | 1.25                | 1.21                 | 0.04   | 1.55                                    | -1.31                                    | 1.18                               |
| 100                                       | 1.29                | 1.21                 | 0.08   | 1.46                                    | -1.24                                    | 1.18                               |

Tablo 4.5. te görüldüğü şekilde P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filminin elektro-büyüme sırasında elde edilen redoks davranışlarından [Th]<sub>0</sub>= 75mM da en iyi tersinirlik gösterdiği ve kaplama elde edildiği görülmektedir (ΔE= 0.04 V, | i<sub>an</sub>/i<sub>kat</sub> | = 1.18 ).

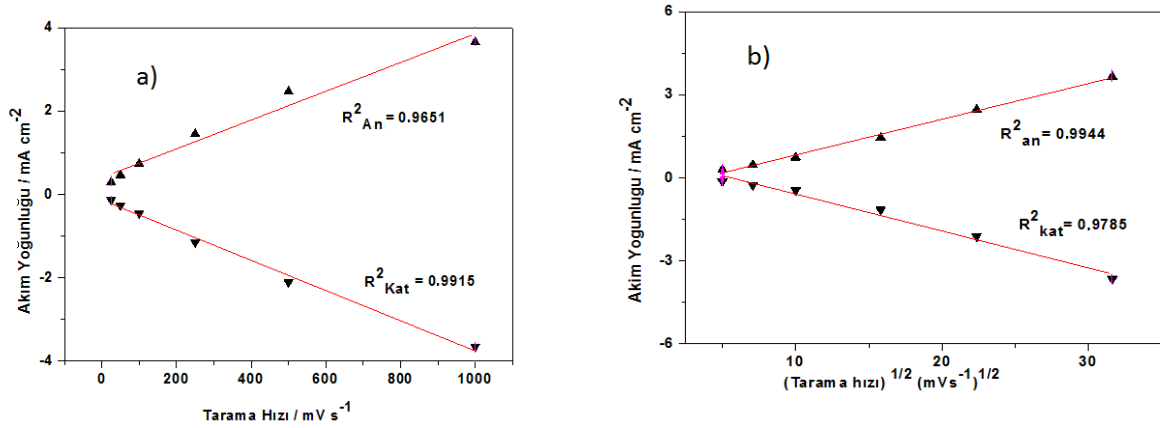


**Şekil 4. 12.** Th / TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine, 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, a) [Th]<sub>0</sub>= 50 mM, b) [Th]<sub>0</sub>= 75 mM, c) [Th]<sub>0</sub>= 100 mM, d) [Th]<sub>0</sub>= 150 mM da, 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafikleri

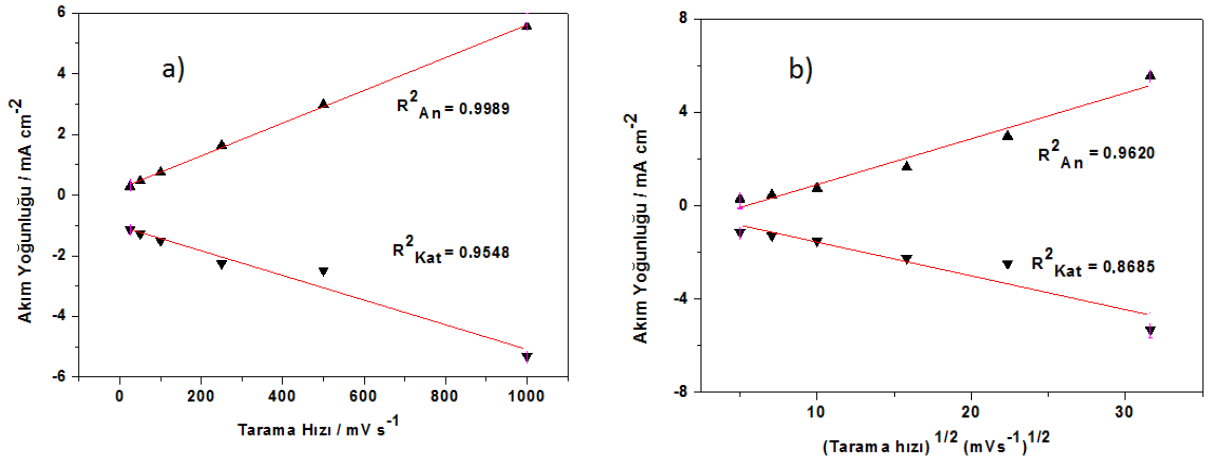
Nanokompozit kaplı filmlerinin farklı başlangıç monomer konsantrasyonlarında ve monomersiz ortamda DV alındığında film kaplama testleri Şekil 4.12. de verilmiştir. Bu grafiklerden anodik pik potansiyelleri sırasıyla ~1.5 V, ~1.6 ve ~1.4 V, katodik pik potansiyelleri ise ~1.0 V, ~1.2 V ve ~1.0 V olarak bulunmuştur.



Şekil 4. 13. Th/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin, CK elektrot üzerine, 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, [Th]<sub>0</sub>= 50 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 1.0- 1.5 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri



Şekil 4. 14. Th/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin, CK elektrot üzerine, 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, [Th]<sub>0</sub>= 75 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBAFB<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 1.2- 1.6 V potansiyel aralığından elde edilmiş a) Tarama hızı-akım yoğunluğu, b) Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri

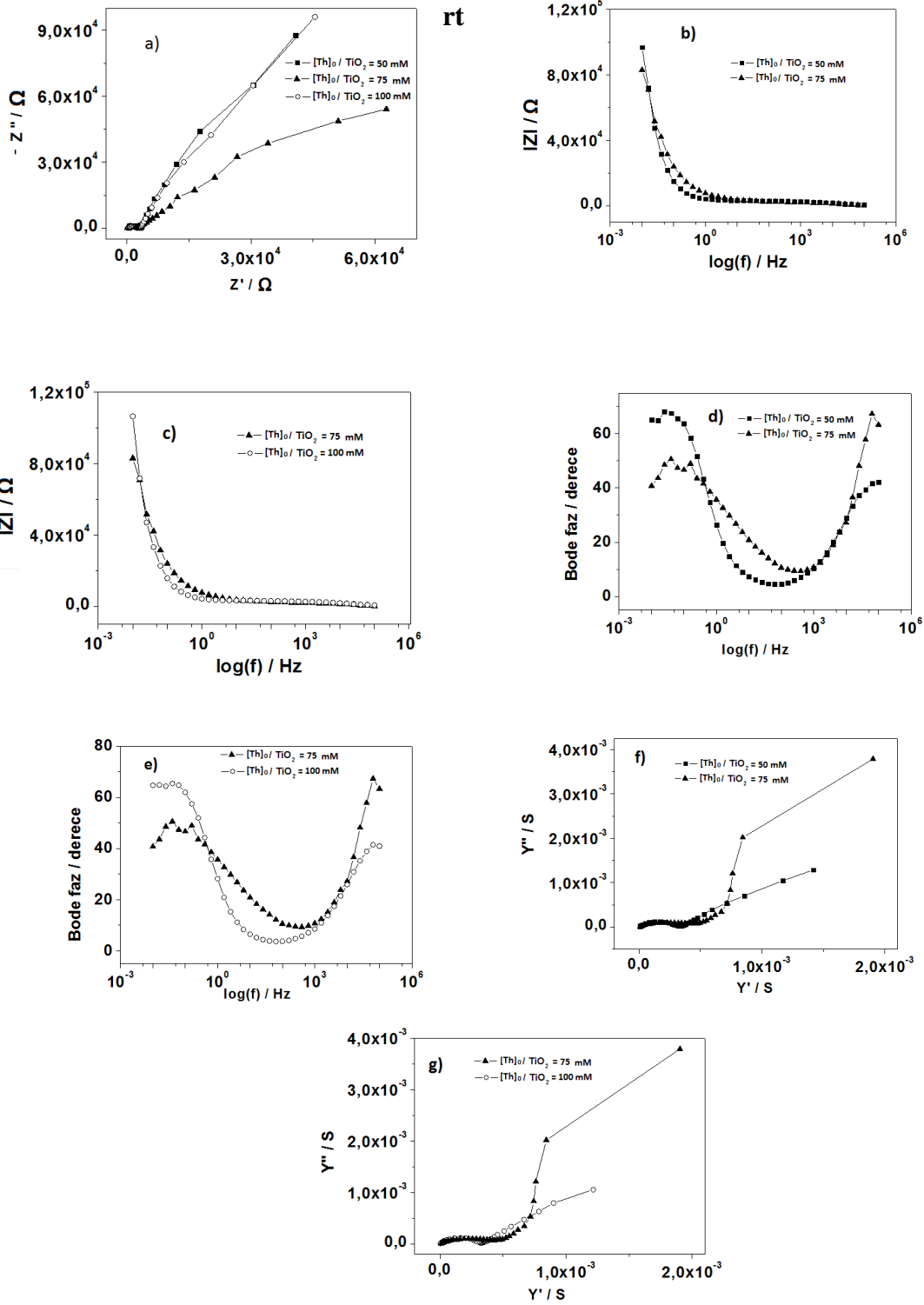


**Şekil 4. 15.** Th/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine, 0.0 -2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, [Th]<sub>0</sub> = 100 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemiyle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 1.0- 1.4 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri

**Tablo 4. 6.** P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin monomersiz ortamda elde edilen redoks davranışları

| [Th] <sub>0</sub> /<br>mM | Tarama Hızı/ Akım<br>Yoğunluğu |                               | Tarama Hızının<br>Karekökü / Akım |                               | Durum                              |
|---------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
|                           | R <sup>2</sup> <sub>An</sub>   | R <sup>2</sup> <sub>Kat</sub> | R <sup>2</sup> <sub>An</sub>      | R <sup>2</sup> <sub>Kat</sub> |                                    |
| <b>50</b>                 | 0.9919                         | 0.9991                        | 0.9584                            | 0.9527                        | İnce film                          |
| <b>75</b>                 | 0.9651                         | 0.9915                        | 0.9944                            | 0.9785                        | İnce film ve difüzyon<br>kontrollü |
| <b>100</b>                | 0.9989                         | 0.9548                        | 0.9620                            | 0.8685                        | İnce film                          |

P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmlerinin akım yoğunluğu-tarama hızı ve akım yoğunluğu-tarama hızının karekökü grafikleri (Şekil 4.13, Şekil 4.14 ve Şekil 4.15.) Randles-Sevcik denklemine göre çizilerek regrasyon katsayıları belirlenmiştir. Tablo 4.6. da verilen sonuçlara göre [Th]<sub>0</sub> = 75 mM da polimer film hem ince film hem de olay difüzyon kontrollüdür. Diğer taraftan [Th]<sub>0</sub> = 50 mM ve [Th]<sub>0</sub> = 100 mM da nanokompozit film sadece ince film davranışı göstermektedir.

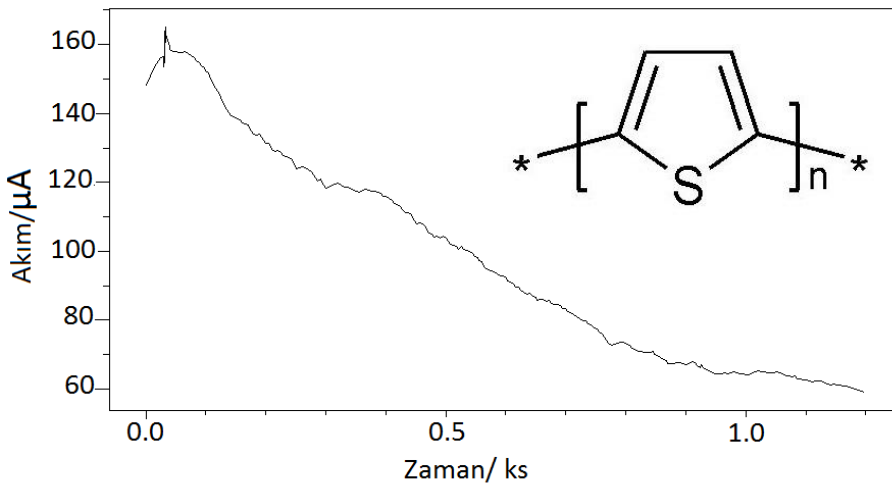


**Şekil 4. 16.** Th / TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin, CK elektrot üzerine, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> / ACN çözeltisinde sentezlenmesiyle alınmış **a)** Nyquist grafiği [Th]<sub>0</sub> = 50 mM, [Th]<sub>0</sub> = 75 mM ve [Th]<sub>0</sub> = 100 mM, **b)** Bode magnitud grafiği [Th]<sub>0</sub> = 50 mM ve [Th]<sub>0</sub> = 75 mM, **c)** Bode magnitud grafiği [Th]<sub>0</sub> = 75 mM ve [Th]<sub>0</sub> = 100 mM, **d)** Bode faz grafiği [Th]<sub>0</sub> = 50 mM ve [Th]<sub>0</sub> = 75 mM, **e)** Bode faz grafiği [Th]<sub>0</sub> = 75 mM ve [Th]<sub>0</sub> = 100 mM, **f)** Admitans grafiği [Th]<sub>0</sub> = 50 mM ve [Th]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> = 75 mM, **g)** Admitans grafiği [Th]<sub>0</sub> = 75 mM ve [Th]<sub>0</sub> = 100 mM

**Tablo 4. 7.** Th / TiO<sub>2</sub> nanokompozit monomerlerinin CK elektrot üzerine kaplanması sonrası alınan EES sonuçlarına göre elde edilen kapasitans değerleri

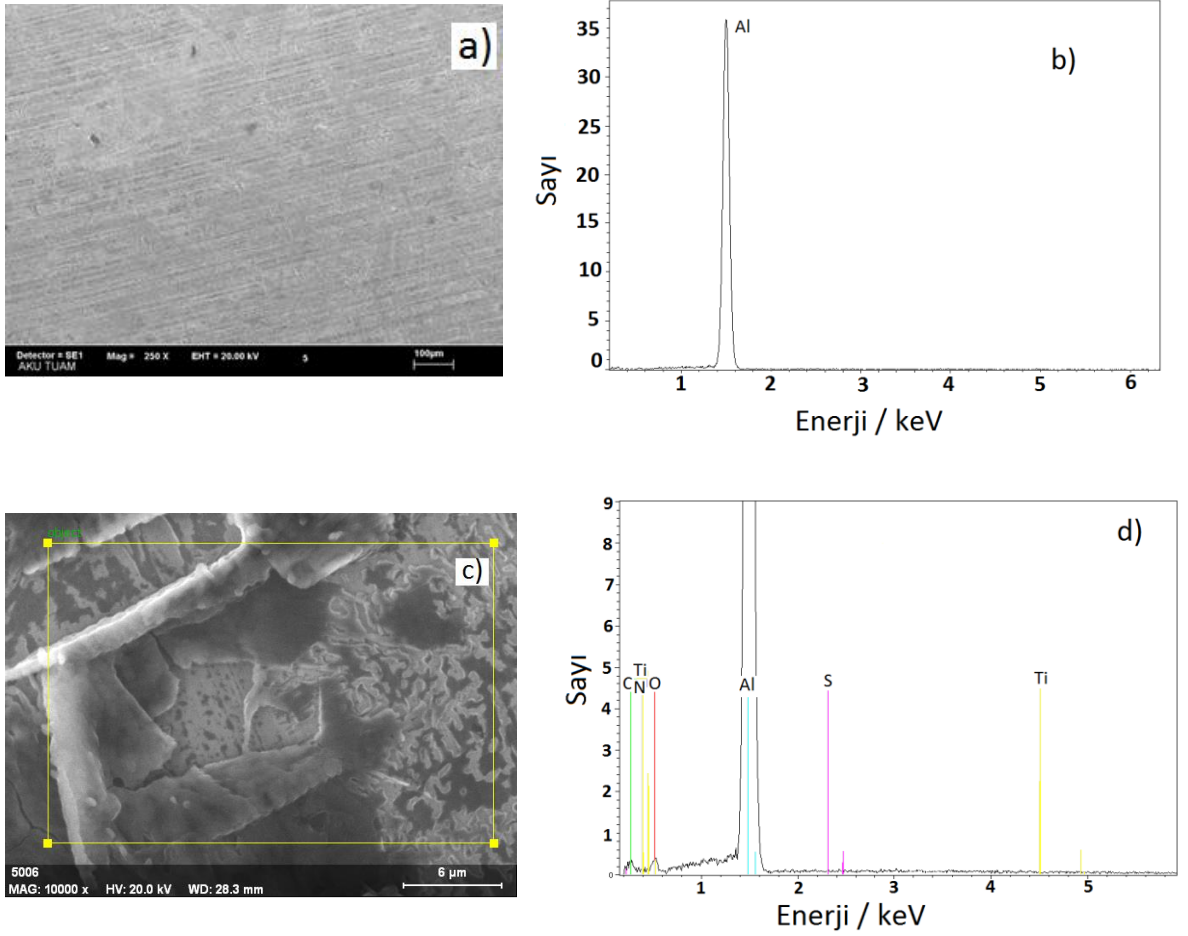
| [Th] <sub>0</sub> / TiO <sub>2</sub> mM | C <sub>sp</sub> / mFcm <sup>-2</sup> | C <sub>dl</sub> /mFcm <sup>-2</sup> | θ <sub>max</sub> |
|---|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------|
| 50                                      | 0.181                                | 0.240                               | 68.1°(0.026 Hz)  |
| 75                                      | 0.294                                | 0.131                               | 67.5°(67911 Hz)  |
| 100                                     | 0.165                                | 0.233                               | 65.3°(0.040Hz)   |

EES sonuçlarından Nyquist grafiklerine göre (Şekil 4.16. a) en yüksek C<sub>sp</sub>= 0.294 mFcm<sup>-2</sup> ile [Th]<sub>0</sub> = 75 mM da elde edilirken, diğer spesifik kapasitans sonuçları sırasıyla, [Th]<sub>0</sub> = 50 mM için C<sub>sp</sub> = 0.181 mFcm<sup>-2</sup>, [Th]<sub>0</sub> = 100 mM da 0.181 C<sub>sp</sub> = 0.165 mFcm<sup>-2</sup> elde edilmiştir. Bode magnitud grafiklerinden (Şekil 4.16. b ve Şekil 4.16.c ) en yüksek çift katmanlı kapasitans C<sub>dl</sub> = 0.240 mFcm<sup>-2</sup> ile [Th]<sub>0</sub> = 50 mM da elde edilmiştir. Ayrıca bode-faz grafikleri ve admitans grafikleri kapasitans sonuçlarını desteklemektedir. Örneğin en yüksek faz açısı [Th]<sub>0</sub> = 50 mM da, θ = 68.1° 0.026 Hz frekansta elde edilmiştir (Şekil 4.26. d). Toplam kapasitans değerinin en yüksek olduğu [Th]<sub>0</sub> = 75 mM nanokompozit film için admitans grafiğinden (Şekil 4.16. f ve Şekil 5.16. g) elde edilen iletkenlik düşüktür.



**Şekil 4. 17.** [Th]<sub>0</sub>= 75 mM, P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin Al1050 elektrot üzerine, 0.5 M okzalik asit içerisinde, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında 1.7 V sabit potansiyelde ve 1200 s kronoamperometrik kaplama grafiği

Camsı karbon elektrot üzerine sentezlenen P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmlerinin tersinir davranışları incelendiğinde en iyi redoks davranışı [Th]<sub>0</sub>= 75 mM derişimdeki polimer filmi için elde edilmiştir. Bunun sonucunda Al1050 elektrot üzerine [Th]<sub>0</sub>= 75 mM alınarak % 2 oranında TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri varlığında, kronoamperometrik yöntemle, asidik ortamda polimer sentezi işlemi yapılmıştır. Şekil 4.17. de görüldüğü üzere akım değeri zamanla azalmaktadır ve bir süre sonra dengeye gelir. Bunun sonucunda polimer filminin elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde sentezlendiği anlaşılır.



**Şekil 4. 18. a)** Kaplı olmayan Al1050 elektrot SEM görüntüsü, **b)** Kaplı olmayan Al1050 elektrot EDX analizi, **c)** [Th]<sub>0</sub>= 75 mM, P(Th)/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin Al1050 elektrot üzerine, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, 1.7 V sabit potansiyelde, 0.5 M okzalik asit / ACN çözeltisi içerisinde 1200 s kronoamperometrik kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü, **d)** Al1050 üzerine kaplanmış P(Th)/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin EDX analizi



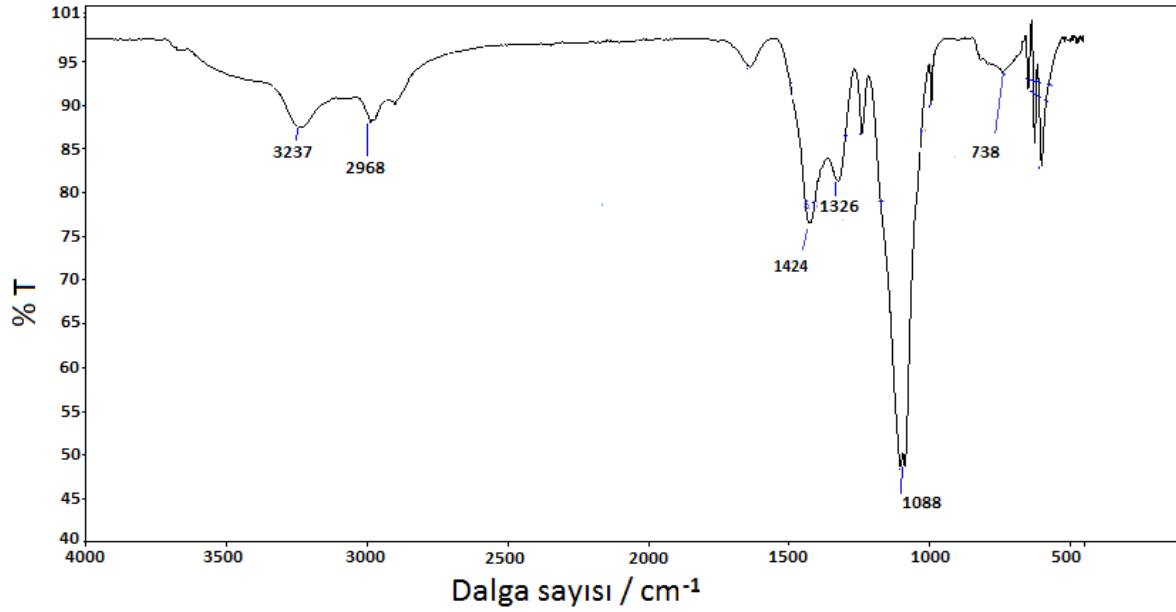
Kaplı olmayan Al1050 elektrot SEM görüntüsü Şekil 4.18.a da verilmiştir. Şekil 4.18.a incelendiğinde elektrot yüzeyinde kaplanan herhangi bir madde olmadığı ve boş halde saf bir alüminyum yüzeyi görülür. 75 mM başlangıç derişiminde Th'nin Al1050 elektrot üzerine % 2 oranında TiO<sub>2</sub> nanopartikülerivarlığında elektrokimyasal metotla kaplanması sonucu elde edilen nanokompozit filmin SEM görüntüsü ise Şekil 4.18.c de verilmiştir. İki şeklin karşılaştırılması yapılırsa, P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin yüzeye kaplanmasıyla boş alüminyum elektrot yüzeyi, rendelenerek kabuk haline getirilmiş çikolata görüntüsü şeklinde yapılar içeren bir yüzey halini almıştır. P(Th) in SEM görüntüsü (Şekil 4.9.c) ile P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin SEM görüntüsüne bakıldığında yüzeylerde gözlenen farklılık TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin yapıya katıldığına kanıt oluşturur. Ayrıca TiO<sub>2</sub> nanopartiküllerinin polimer yapısına girmesiyle Şekil 4.9.c de görülen kırılğan yüzeylerin görüntüsü ortadan kalkmıştır. Buradan TiO<sub>2</sub> nanopartiküller polimer yüzey matrisinde çatlakları doldurucu etki yaptığı SEM görüntülerinde anlaşılır.

**Tablo 4. 8.** Kaplı olmayan Al1050 ve 75 mM Th / TiO<sub>2</sub> nanokompozit monomerininAl1050 elektrota kaplanması ile elde edilen EDX analiz sonuçları

| <b>Kaplı olmayan Al1050</b> |                  | <b>P(Th)/ TiO<sub>2</sub> nanokompoziti kaplanmış Al1050</b> |                  |
|-----------------------------|------------------|--|------------------|
| <b>ELEMENTLER</b>           | <b>% AĞIRLIK</b> | <b>ELEMENTLER</b>  | <b>% AĞIRLIK</b> |
| Karbon                      | -                | Karbon   | 8.57             |
| Nitrojen                    | -                | Nitrojen   | 4.69             |
| Oksijen                     | -                | Oksijen  | 11.59            |
| Alüminyum                   | 100              | Alüminyum  | 68.53            |
| Sülfür                      | -                | Sülfür   | 6.47             |
| Titanyum                    | -                | Titanyum   | 0.15             |

EDX analiz sonuçları incelendiğinde kaplamasız haldeki Al1050 elektrot için sadece %100 oranında alüminyum elementi bulunmuştur. P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit kaplanmış Al1050 elektrotun EDX analizinde ise % 8.57 karbon, % 4.69 nitrojen, % 11.59 oksijen, % 68.53 alüminyum, % 6.47 sülfür ve % 0.15 oranında titanyum elementi bulunmuştur. Kaplamanın gerçekleştiği Al1050 elektrot EDX analizi sonucuna bakıldığında alüminyum elementi yüzdesi büyük ölçüde azalarak % 68.53 oranında elde edilmiştir. Alüminyum

yüzdesinin azalması sonucu bize yapılan polimerizasyon sonucuna elektrot yüzeyinde etkin bir kaplama gerçekleştirildiğini kanıtlar. Ayrıca yapıda bulunan % 6.47 değerindeki sülfür elementi ve % 0.15 TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri ise P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filminin oluştuğuna bir kanıt oluşturur.

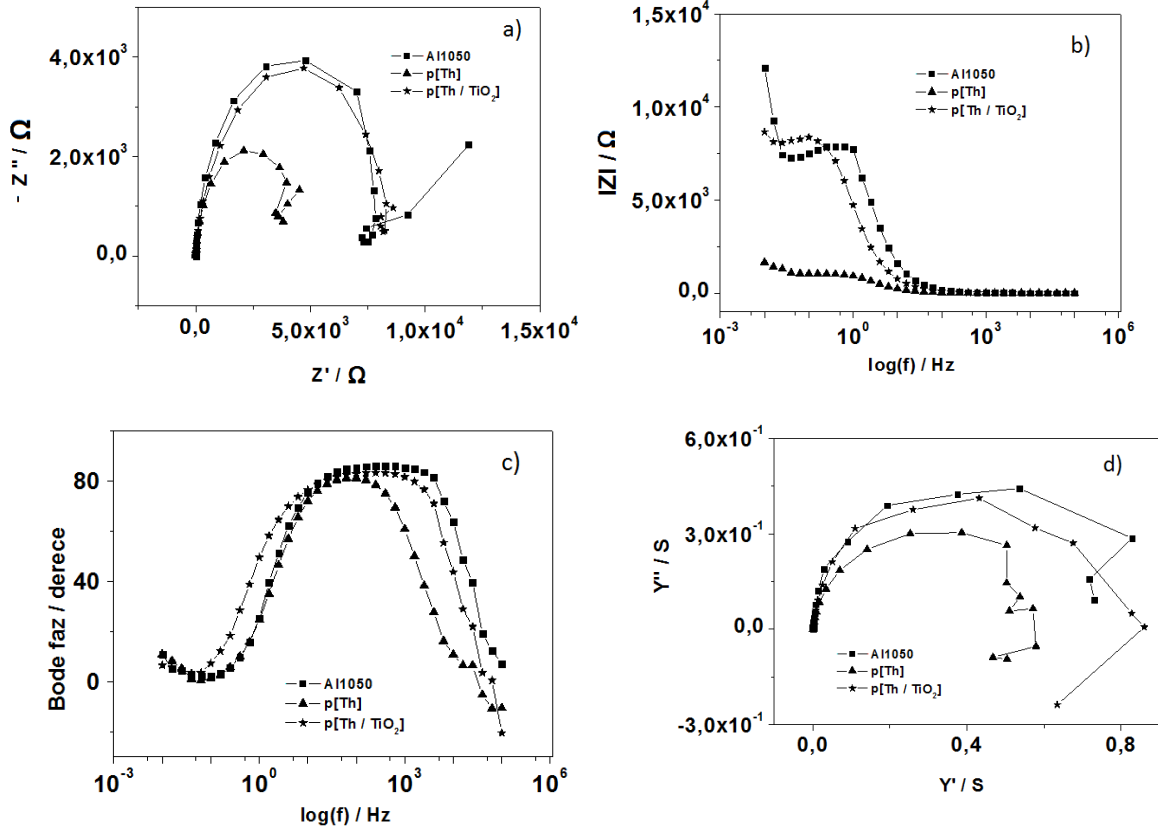


**Şekil 4. 19.** P(Th)/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, CAN / ACN ortamında kimyasal yolla sentezlenmesi sonucu elde edilen FTIR spektrumu

Elde edilen P(Th)/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin CAN / ACN ortamında kimyasal yolla sentezlenmesi sonucu elde edilen FTIR spektrumu Şekil 4.19 da verilmiştir. FTIR spektrumundan 3237- 2968 cm<sup>-1</sup> dalga sayısında P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmine ait aromatik C-H gerilmesi pikleri elde edilmiştir. Aynı pikler P(Th) filminde 3256- 2849 cm<sup>-1</sup> dalga sayısız aralığında elde edilirken yapıya dahil olan TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri nedeni ile piklerin elde edildiği dalga sayılarında kaymalar gözlenmiştir. P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti için 1424 cm<sup>-1</sup> C=C piki elde edilirken aynı pik P(Th) filminde 1436 cm<sup>-1</sup> de elde edilmiştir. 1326 cm<sup>-1</sup> de görülen C-H eğilmesi piki, 738 cm<sup>-1</sup> de ise C-S piki gözlemlenmiştir. 1088 cm<sup>-1</sup>deki pik Ti-O-C yapısından kaynaklanmaktadır (Arjomondi ve Tadayyonfor 2014).

### 4.3. Politiyofen ve Politiyofen/ TiO<sub>2</sub> Nanokompozitin Malzemelerinin Korozyon Önleme Davranışlarının İncelenmesi

- Empedans analizleri



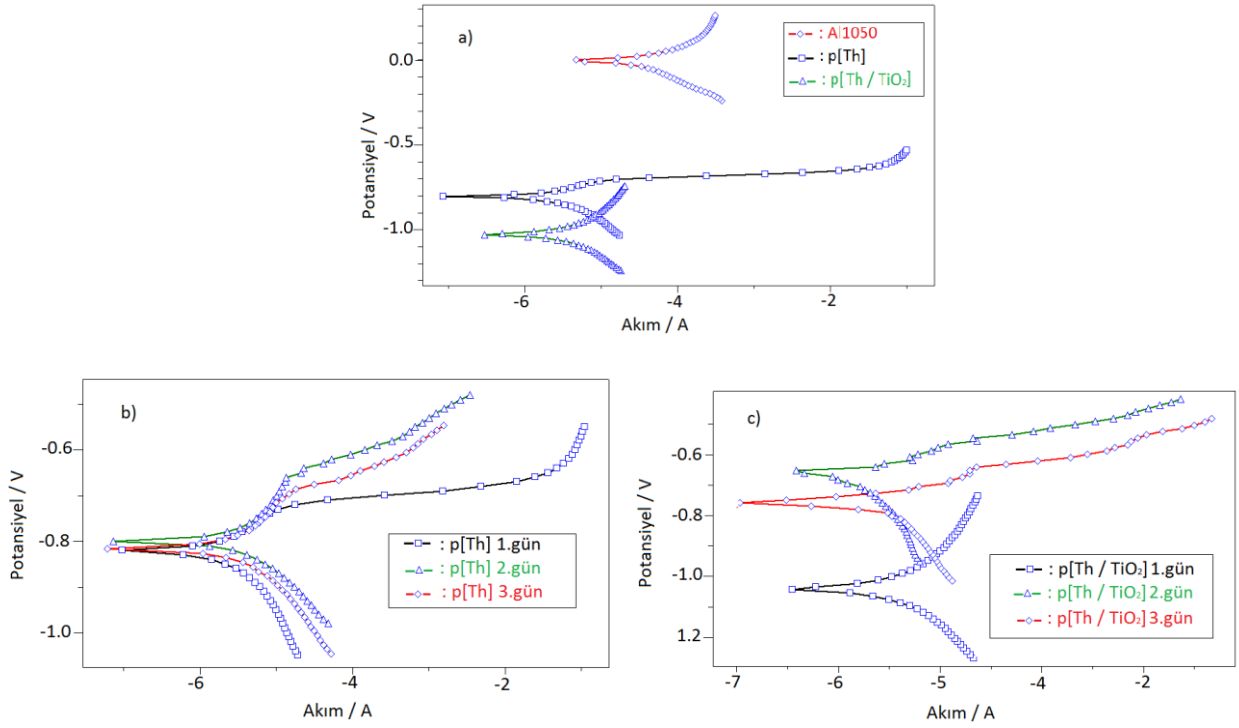
Şekil 4. 20. Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 100 mM Th ve 75 mM P(Th)/ TiO<sub>2</sub> monomerlerinin Al1050 elektroda kaplanması sonucu elde edilen **a)** Nyquist, **b)** Bode magnitud, **c)** Bode faz, **d)** Admitans grafikleri

**Tablo 4. 9.** Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 100 mM Th ve 75 mM Th / TiO<sub>2</sub> monomerlerinin Al1050 elektroda kaplanması ile elde edilen EES analizi sonuçları

| Materyal                      | $C_{sp}/ \text{mFcm}^{-2}$ | $C_{dl}/\text{mFcm}^{-2}$ | $\theta_{\max}$   |
|-------------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------|
| <b>Al1050</b>                 | 0.101                      | 0.026                     | 86.63 (410.94 Hz) |
| <b>P(Th)</b>                  | 0.171                      | 0.015                     | 82.51 (704.83 Hz) |
| <b>P(Th)/ TiO<sub>2</sub></b> | 0.234                      | 0.043                     | 80.98 (106.66 Hz) |

Kaplı olmayan Al1050, P(Th) ve P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmlerin testleri çerçevesinde EES analizleri % 3.5 NaCl çözeltilerinde 0.01 Hz ile 100 KHz frekans arasında Nyquist, Bode magnitud, Bode faz ve Admitans grafikleri alınarak Şekil 4.20. de verilmiştir. Nyquist grafiğinden (Şekil 4.20. a) en yüksek spesifik kapasitans  $C_{sp}= 0.234 \text{ mFcm}^{-2}$  olarak P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmde elde edilirken P(Th) için  $C_{sp}= 0.171 \text{ mFcm}^{-2}$  ve kaplı olmayan Al1050 elektrot için  $C_{sp}=0.101 \text{ mFcm}^{-2}$  olarak tespit edilmiştir. Kaplı olmayan elektroda göre tiyofen ve nanomalzeme kaplı elektrodun spesifik kapasitansının artması korozyon koruma etkinliği ile ilişkilendirilebilir. Aynı şekilde Bode magnitud grafiğinden (Şekil 4.20. b) elde edilen  $C_{dl}$  değerlerinden en yüksek çift katmanlı kapasitans değeri  $C_{dl} = 0.043 \text{ mFcm}^{-2}$  ile P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmde elde edilmiştir. P(Th) için  $C_{dl} = 0.015 \text{ mFcm}^{-2}$  ve kaplı olmayan Al1050 elektrot için  $C_{dl} = 0.026 \text{ mFcm}^{-2}$ dir. Bode faz grafiğinden (Şekil 4.20. c) elde edilen maksimum faz açısı değerleri ise kaplı olmayan Al1050, P(Th) filmi ve P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti için sırasıyla  $86.63^{\circ}$  (410.94 Hz),  $82.51^{\circ}$  ( 704.83 Hz) ve  $80.98^{\circ}$ (106.66 Hz) de elde edilmiştir. Faz açısının  $90^{\circ}$  ye yakın olması daha fazla kapasitans özelliğe sahip olduğu ve elektrik yükü biriktirdiği anlamına gelir. Kaplı olmayan Al1050 elektrot, P(Th) filmi, P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin iletkenlik incelemeleri Admitans grafiğinden (Şekil 4.20. d) yararlanılarak yapılmıştır. Elde edilen sonuçlara göre iletkenlik değerleri 0.4 S frekans değerinde Kaplı olmayan Al1050 elektrot, > P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti > P(Th) filmi şeklinde elde edilmiştir.

- Tafel analizleri



**Şekil 4. 21.** a) Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 100 mM P(Th) ve 75 mM P(Th) / TiO<sub>2</sub> filmlerinin Tafel grafiği, b) 100 mM P(Th) filminin % 3.5 NaCl çözeltisinde bekletilmesi ile elde edilen günlük Tafel grafiği, c) 75 mM P(Th) / TiO<sub>2</sub> filminin % 3.5 NaCl çözeltisinde bekletilmesi ile elde edilen günlük Tafel grafiği

Korozyon ölçümleri için kaplı olmayan Al1050 elektrot, P(Th) ve P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmlerinin % 3.5 NaCl çözeltisine karşı alınmış akım-potansiyel bağımlılığı özelliklerinin izlendiği Tafel grafikleri Şekil 4.21. de verilmiştir.

**Tablo 4. 10.** Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 100 mM Th ve 75 mM Th/ TiO<sub>2</sub> monomerlerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen Tafel analizi sonuçları

| Materyal                      | E <sub>kor</sub><br>(V) | İ <sub>kor</sub><br>(A/cm <sup>2</sup> ) | β <sub>a</sub><br>(V/dec) | B <sub>c</sub><br>(V/dec) | K.Hızı<br>(mm/y) | R <sub>p</sub><br>(ohm) | KE<br>% |
|-------------------------------|-------------------------|--|---------------------------|---------------------------|------------------|-------------------------|---------|
| <b>Al1050</b>                 | -0.017                  | 1.628E <sup>-5</sup>                     | 0.147                     | 0.213                     | 0.1773           | 1160                    | ----    |
| <b>P(Th)</b>                  | -0.815                  | 6.557E <sup>-7</sup>                     | 0.094                     | 0.114                     | 0.0071           | 1.709E <sup>4</sup>     | 95      |
| <b>P(Th)/ TiO<sub>2</sub></b> | -1.041                  | 1.117E <sup>-6</sup>                     | 0.169                     | 0.156                     | 0.0121           | 1.578E <sup>4</sup>     | 93      |

Kaplı olmayan Al1050, P(Th) ve P(Th)/ TiO<sub>2</sub> filmlerinin % 3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel ekstrapolasyonu grafikleri sonucu Tablo 4. 10. da verilmiştir. Yaptığımız çalışmanın amacı korozif ortama karşı direnci az ve akım değeri oldukça yüksek olan Al1050 elektrodu polimer filmi kaplanmasıyla korozyona karşı dirençli hale getirmeye çalışılmaktadır. Elektrot üzerine polimer filmi ve nanokompozit madde kaplanmasıyla korozyona karşı dirençli hale gelen elektrotun kaplamalardan sonra İ<sub>kor</sub> değerleri ve korozyon hızının azalması, polarizasyon direncinin ise (R<sub>p</sub>) artması beklenir (Olad ve Rasouli 2010).Tablo 4.10. dan elde edilen sonuçlara göre Al1050 elektrot üzerine kaplanan P(Th) filminden sonra Al1050 elektrot İ<sub>kor</sub> değerinde büyük ölçüde azalma meydana gelmiş ve değer 1.628E<sup>-5</sup>A/cm<sup>2</sup> den 6.557E<sup>-7</sup>A/cm<sup>2</sup> değerine kadar düşmüştür. Bu durumda Al1050 elektrot üzerine kaplanan polimer filmi elektrotu % 95 oranında korumuştur denir. Polimer filminin Al1050 elektrotu koruma etkinliği;

$$KE = \frac{İ_{kor}(\text{kaplı olmayan Al1050}) - İ_{kor}(\text{polimer kaplı Al1050})}{İ_{kor}(\text{kaplı olmayan Al1050})} \times 100 \quad (4.4)$$

formülünden hesaplanmaktadır.

Ayrıca korozyon hızının 0.1773 mm/y dan 0.0071 mm/y ye düşmesi ve R<sub>p</sub> değerinin ise 1160 ohm dan 1.709E<sup>4</sup> ohm a kadar yükselmesi etkin elektrot yüzeyine P(Th) filminin kaplanmasıyla etkin bir koruma yapıldığının kanıtıdır.

Diğer yandan Al1050 üzerine kaplanan P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti için  $I_{kor}$  değerinin  $1.628E^{-5}$  A/cm<sup>2</sup> den  $1.117E^{-6}$ A/cm<sup>2</sup> ye düşmesi nanokompozit film kaplaması ile % 93 oranında koruma sağlandığını gösterir. Ayrıca korozyon hızının 0.1773 mm/y den 0.0121 mm/y değerine azalması ve  $R_p$  nin 1160 ohm değerinden  $1.578E^4$  değerine artması elektrot üzerinde korozyona karşı iyi bir koruma gerçekleştirildiğini kanıtlar.

TiO<sub>2</sub> gibi nanopartikül içeren malzemeler, örneğin; zn, karbon nanotüp, nanoboyutlu karbon pasta, silika, SiC, seramik tozları, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gibi, korozyon direncini arttırmada oldukça önemlidir (Muller ve ark. 2003, Bercot ve ark. 1998). Ancak çalışmadan elde edilen sonuçlara göre P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti ve P(Th) filmi Al1050 elektrotu iyi derecede korozyona karşı koruma özelliği gösterdiği söylenebilir.

**Tablo 4. 11.** 100 mM Th monomerinin Al1050 elektrotta kaplanması ile elde edilen Tafel analizi sonuçları

| Zaman / Gün   | $E_{kor}$ (V) | $I_{kor}$ (A/cm <sup>2</sup> ) | $\beta_a$ (V/dec) | $B_c$ (V/dec) | K. Hızı (mm/y) | $R_p$ (ohm) | KE (%) |
|---------------|---------------|--------------------------------|-------------------|---------------|----------------|-------------|--------|
| <b>Al1050</b> | -0.017        | $1.628E^{-5}$                  | 0.147             | 0.213         | 0.1773         | 1160        | --     |
| <b>1</b>      | -0.815        | $6.557E^{-7}$                  | 0.094             | 0.114         | 0.0071         | $1.709E^4$  | 95     |
| <b>2</b>      | -0.799        | $7.782E^{-7}$                  | 0.097             | 0.062         | 0.0084         | $1.056E^4$  | 95     |
| <b>3</b>      | -0.816        | $1.212E^{-6}$                  | 0.157             | 0.111         | 0.0132         | $1.162E^4$  | 92     |
| <b>7</b>      | -0.848        | $1.224E^{-6}$                  | 0.126             | 0.098         | 0.0134         | 9773        | 92     |
| <b>15</b>     | -0.794        | $6.605E^{-7}$                  | 0.034             | 0.155         | 0.00702        | 9228        | 95     |

P(Th) in Al1050 elektrot üzerine kaplanmasıyla elde edilen elektrotun % 3.5 NaCl çözeltisinde farklı sürelerde bekletilmesiyle alınan Tafel analiz sonuçları Tablo 4.11. de verilmiştir. Kaplı olmayan Al1050 elektrot ve P(Th) kaplanarak tuzlu su ortamında bekletilmiş elektrotların  $I_{kor}$  değerleri karşılaştırılırsa zaman içerisinde koruma etkinliğine bağlı olarak bir düşüş gözlenir. Korozif ortama karşı direnci düşük olan kaplı olmayan Al1050 elektrotun polimer kaplamasıyla korozyon direnci arttığından dolayı akım değerinde düşme gözlenmiştir. Th monomeri kaplanan polimer filmler Al1050 elektrotu 1. ve 2. günler % 95, 3. Ve 7. günler % 92 ve 15. gün % 95 oranında korumuştur.

Polimer kaplamasıyla korozyon direncinin zamana bağlı artışı Tablo 4.11. de verilmiştir. Ayrıca kaplı olmayan Al1050 elektrotun polimer kaplamasıyla korozyon hızının büyük ölçüde düşmesi de elektrot yüzeyine polimer kaplamasıyla elektrotun korozif ortama karşı korunduğunu kanıtlar.

**Tablo 4. 12.** 75 mM Th / TiO<sub>2</sub> nanokompozit monomerinin Al1050 elektrotta kaplanması ile elde edilen Tafel analizi sonuçları

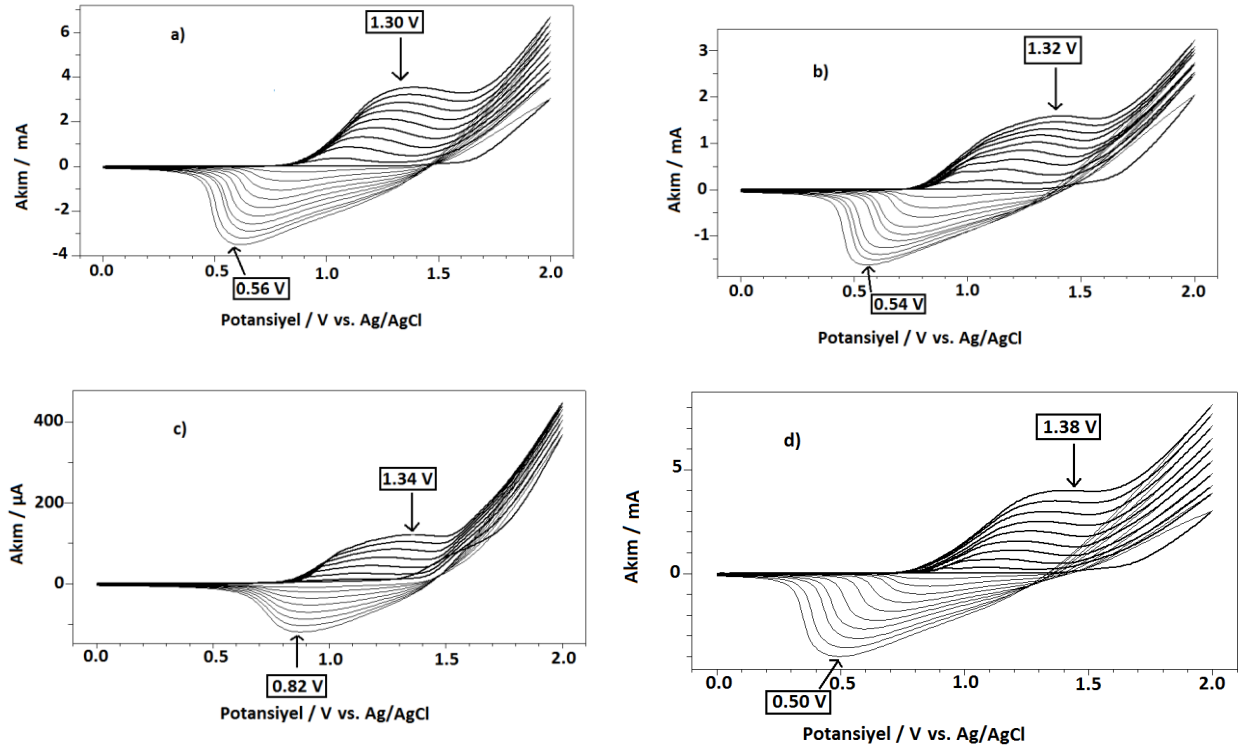
| Zaman / Gün   | E <sub>kor</sub> (V) | İ <sub>kor</sub> (A/cm <sup>2</sup> ) | β <sub>a</sub> (V/dec) | B <sub>c</sub> (V/dec) | K. Hızı (mm/y) | R <sub>p</sub> (ohm) | KE (%) |
|---------------|----------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------|----------------|----------------------|--------|
| <b>Al1050</b> | -0.017               | 1.628E <sup>-5</sup>                  | 0.147                  | 0.213                  | 0.1773         | 1160                 | --     |
| <b>1</b>      | -1.041               | 1.117E <sup>-6</sup>                  | 0.169                  | 0.156                  | 0.0121         | 1.578E <sup>4</sup>  | 93     |
| <b>2</b>      | -0.6801              | 5.350E <sup>-7</sup>                  | 0.077                  | 0.237                  | 0.005          | 2.357E <sup>4</sup>  | 96     |
| <b>3</b>      | -0.7641              | 1.239E <sup>-6</sup>                  | 0.087                  | 0.292                  | 0.013          | 1.173E <sup>4</sup>  | 92     |
| <b>7</b>      | -0.7420              | 1.505E <sup>-6</sup>                  | 0.024                  | 0.096                  | 0.016          | 2911                 | 92     |
| <b>15</b>     | -0.9928              | 1.381E <sup>-6</sup>                  | 0.081                  | 0.552                  | 0.015          | 1.115E <sup>4</sup>  | 92     |

[Th]<sub>0</sub> = 75 mM koşullarında ve % 2 TiO<sub>2</sub> varlığında Al1050 elektrot üzerine sentezlenen nanokompozit filminin korozyon önleme davranışları zaman bağımlılığının izlenmesi ile elde edilen sonuçları Tablo 4.12. da verilmiştir. Bu sonuçlara göre korumanın gerçekleştiğinin söylenebilmesi için gerekli olan İ<sub>kor</sub> değerinin ve korozyon hızının zamanla azalması ile R<sub>p</sub> değerlerinin zamanla artması parametreleri göz önünde bulundurulduğunda, P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin Al1050 elektrotuna zamana bağlı koruma sağladığı belirlenmiş, 15. günden sonra ise takip yapılmamıştır.

Kaplı olmayan Al1050 elektrot ve P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin İ<sub>kor</sub> değerlerinden hesaplanan koruma yüzdelere bakıldığında nanokompozit filmi Al1050 elektrotu 15 gün boyunca yüksek derecede koruma sağlamıştır. En yüksek koruma etkinliği değeri ise % 96 ile 2. gün elde edilmiştir.



#### 4.4. Poli(3-oktil)tiyofenin Elektrosentez ve Karakterizasyonları



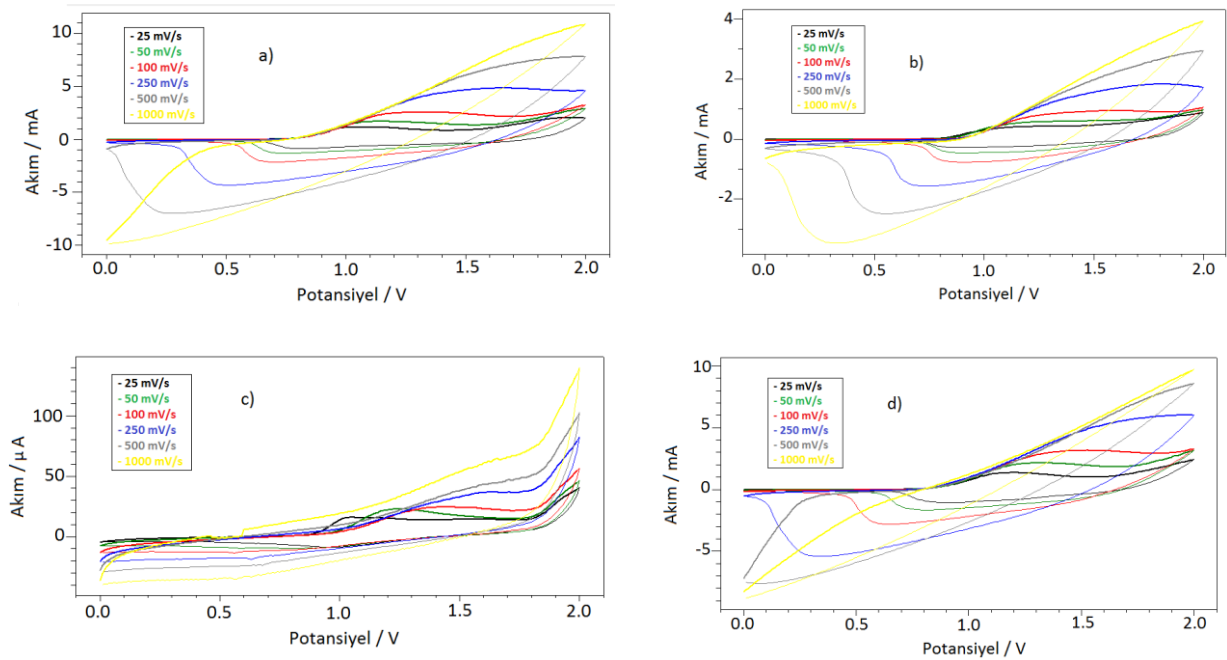
**Şekil 4. 22.** 3OT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında **a)**  $[3OT]_0 = 50$  mM, **b)**  $[3OT]_0 = 75$  mM, **c)**  $[3OT]_0 = 100$  mM, **d)**  $[3OT]_0 = 150$  mM da,  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında 0.1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde 10 döngü alınmış elektro-büyüme grafikleri

3OT'nin elektro-büyüme sırasında farklı başlangıç monomer deşimlerine bağılı olarak  $[3OT]_0 = 50$  mM,  $[3OT]_0 = 75$  mM,  $[3OT]_0 = 100$  mM,  $[3OT]_0 = 150$  mM koşullarında elde edilen döngülü voltamogram grafikleri incelendiğinde, polimer oksidasyon pikleri sırasıyla  $E_{pa} = 1.30$  V,  $1.32$  V,  $1.34$  V ve  $1.38$  V, redüksiyon pikleri ise sırasıyla  $E_{pk} = 0.56$  V,  $0.54$  V,  $0.82$  V ve  $0.50$  V olarak elde edilmiştir (Şekil 4.22). Polimer filmlerinin elektrot yüzeyine kaplanmasıyla yüksetgenme pikleri pozitif yönde artarken, indirgenme piklerinde genellikle azalma yönünde dalgalı bir değışme gözlenir.

**Tablo 4. 13.** 3OT monomerlerinin elektro-büyüme sırasındaki redoks davranışları

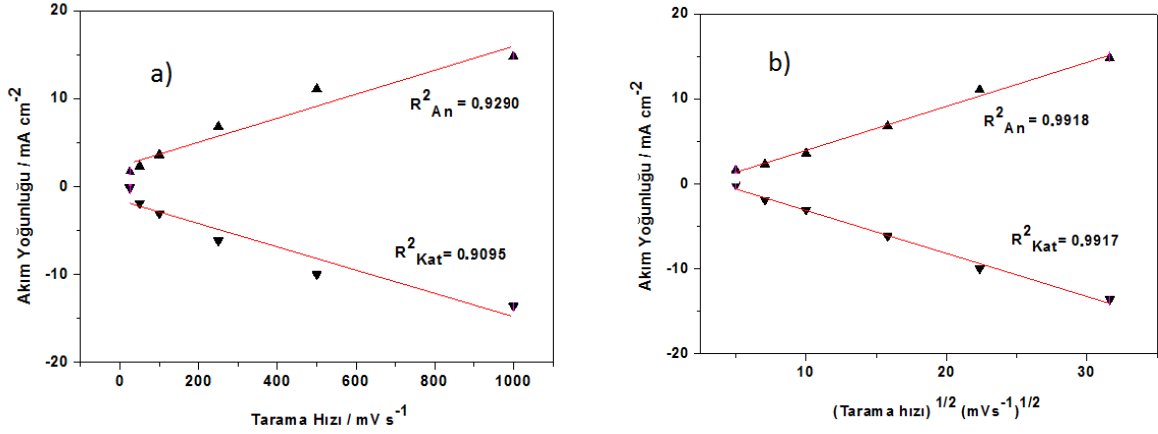
| [3OT] <sub>0</sub><br>/mM | E <sub>an</sub> / V | E <sub>kat</sub> / V | ΔE / V      | I <sub>an</sub><br>/mAcm <sup>-2</sup> | I <sub>kat</sub> /<br>mAcm <sup>-2</sup> | I <sub>an</sub> / I <sub>kat</sub> |
|---------------------------|---------------------|----------------------|-------------|--|--|------------------------------------|
| 50                        | 1.30                | 0.56                 | 0.74        | 49.00                                  | -48.01                                   | 1.02                               |
| 75                        | 1.32                | 0.54                 | 0.78        | 22.07                                  | -23.18                                   | 0.95                               |
| <b>100</b>                | <b>1.34</b>         | <b>0.82</b>          | <b>0.52</b> | <b>1.727</b>                           | <b>-1.647</b>                            | <b>1.04</b>                        |
| 150                       | 1.38                | 0.50                 | 0.88        | 56.91                                  | -57.08                                   | 0.99                               |

3OT'nin [3OT]<sub>0</sub>= 50 mM, [3OT]<sub>0</sub>= 75mM, [3OT]<sub>0</sub>= 100 mM, [3OT]<sub>0</sub>= 150 mM derişimlerinde elde edilen döngülü voltamogramlardan okunan en yüksek yükseltgenme ve indirgenme pik değeri Tablo 4.13. de verilmiştir. Buna göre ΔE / V değeri ΔE ≤ 0.059 V, | I<sub>an</sub> / I<sub>kat</sub> | değeri ise | I<sub>an</sub> / I<sub>kat</sub> | = ~1.00 koşullarına en uygun değere sahip olup, en iyi tersinir özellik gösteren polimer filmi [3OT]<sub>0</sub>= 100 mM koşullarında elde edilmiştir.

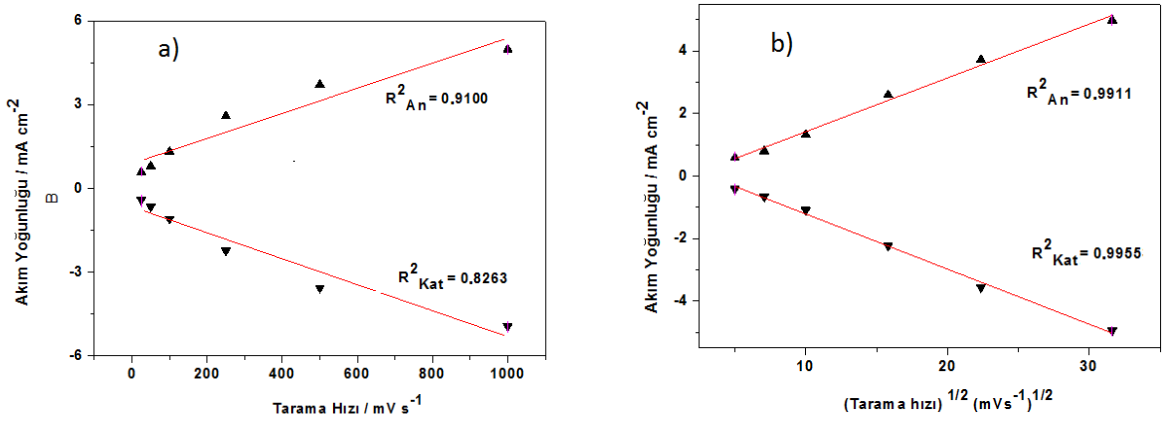


**Şekil 4. 23.** 3OT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, **a)** [3OT]<sub>0</sub>= 50 mM, **b)** [3OT]<sub>0</sub>= 75 mM, **c)** [3OT]<sub>0</sub>= 100 mM, **d)** [3OT]<sub>0</sub>= 150 mM da, 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafikleri

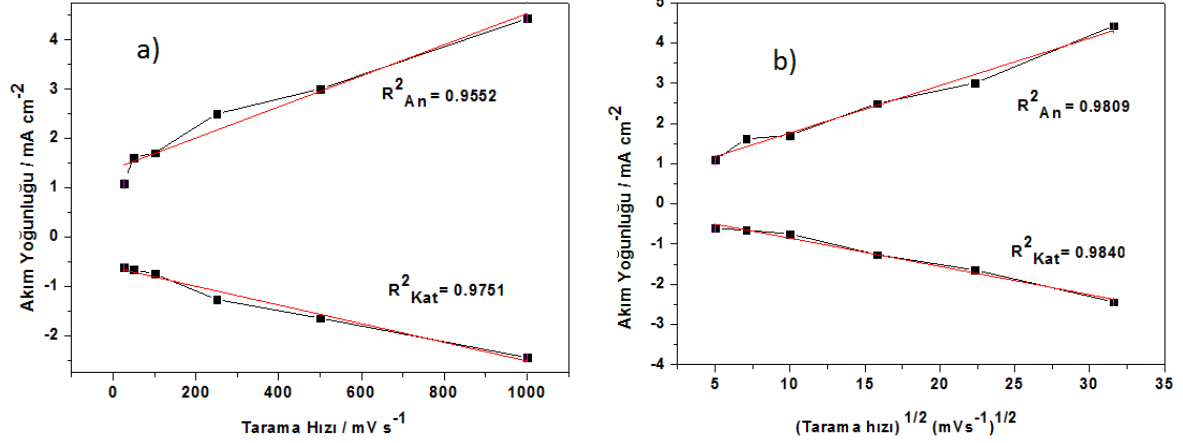
Polimer kaplı filmlerin farklı başlangıç monomer konsantrasyonlarında ve monomersiz ortamda DV alındığında film kaplama testleri Şekil 4.23. de verilmiştir. Bu grafiklerden anodik pik potansiyelleri sırasıyla  $\sim 1.9$  V,  $\sim 1.8$  ve  $\sim 1.5$  V ve  $\sim 1.7$  V, katodik pik potansiyelleri ise  $\sim 0.4$  V,  $\sim 0.3$  V,  $\sim 0.6$  V ve  $\sim 0.7$  V olarak bulunmuştur.



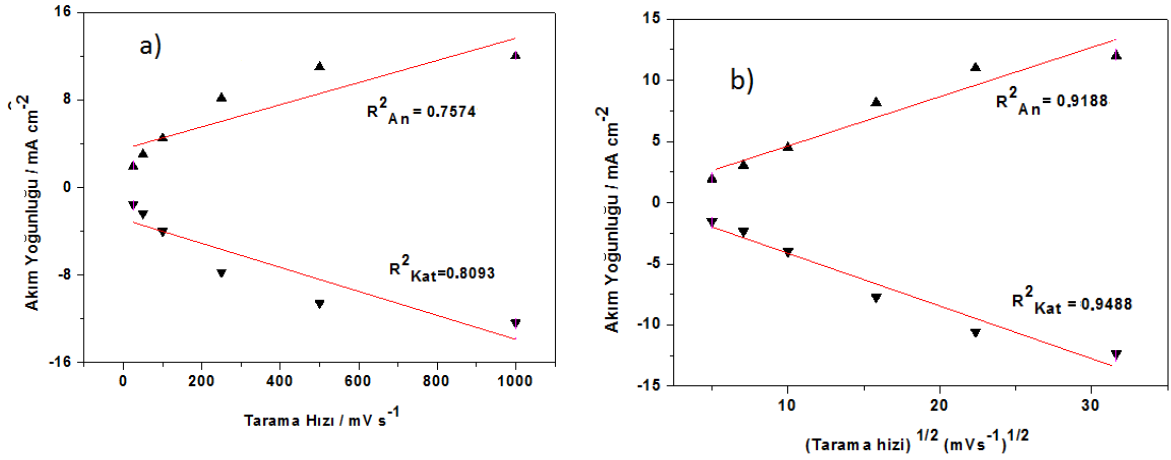
**Şekil 4. 24.** 3OT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında,  $[3OT]_0 = 50$  mM da  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000  $\text{mVs}^{-1}$  arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.4-1.9 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri



**Şekil 4. 25.** 3OT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında,  $[3OT]_0 = 75$  mM da  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000  $\text{mVs}^{-1}$  arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.3 - 1.8 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri



**Şekil 4. 26.** 3OT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında,  $[3OT]_0 = 100$  mM da  $100$  mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.6 - 1.5 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri

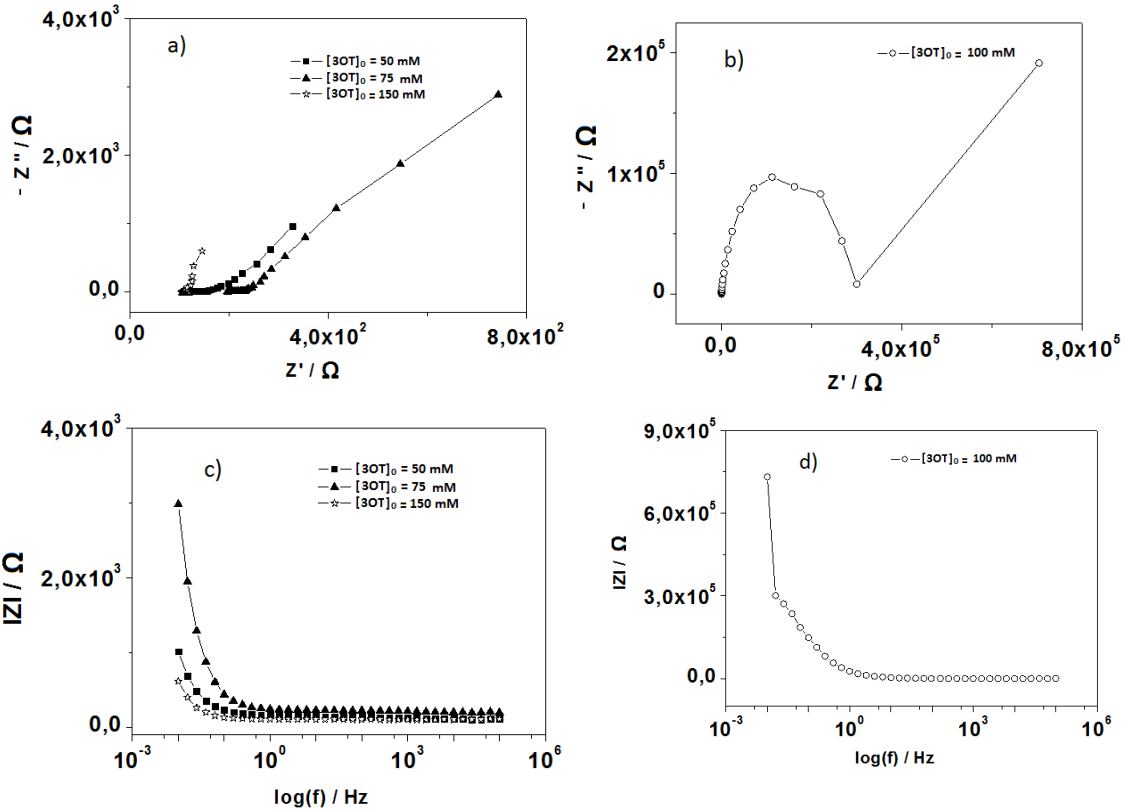


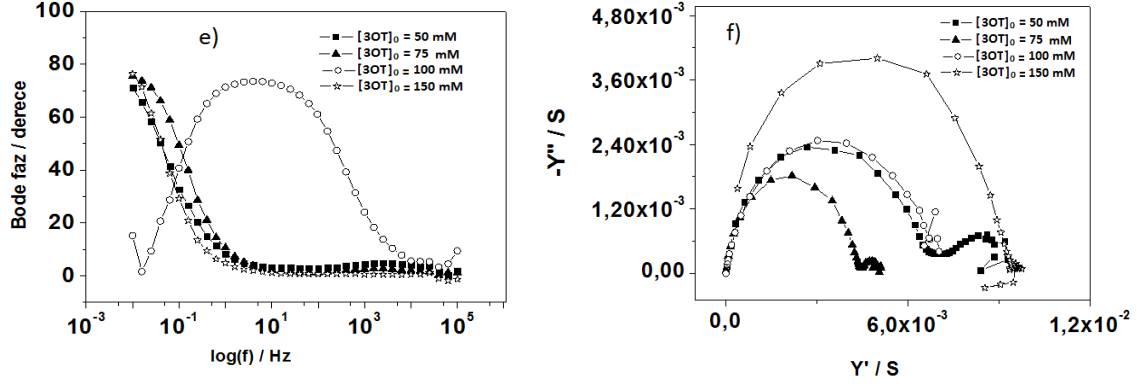
**Şekil 4. 27.** 3OT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında,  $[3OT]_0 = 150$  mM da  $100$  mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.7- 1.7 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri

**Tablo 4. 14.** P(3OT) filmlerinin monomersiz ortamda elde edilen redoks davranışları

| [3OT] <sub>0</sub> /<br>mM | Tarama Hızı/ Akım<br>Yoğunluğu |                               | Tarama Hızının Karekökü<br>/ Akım Yoğunluğu |                               | Durum                 |
|----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|-------------------------------|-----------------------|
|                            | R <sup>2</sup> <sub>An</sub>   | R <sup>2</sup> <sub>Kat</sub> | R <sup>2</sup> <sub>An</sub>                | R <sup>2</sup> <sub>Kat</sub> |                       |
| 50                         | 0.9292                         | 0.9095                        | 0.9918                                      | 0.9917                        | Difüzyon<br>kontrollü |
| 75                         | 0.9100                         | 0.8263                        | 0.9911                                      | 0.9955                        | Difüzyon<br>kontrollü |
| 100                        | 0.9552                         | 0.9751                        | 0.9809                                      | 0.9840                        | Difüzyon<br>kontrollü |
| 150                        | 0.7574                         | 0.8093                        | 0.9188                                      | 0.9488                        | Difüzyon<br>kontrollü |

[3OT]<sub>0</sub> = 50 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 75 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 100 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 150 mM koşullarında sentezlenmiş polimer filmlerinin akım yoğunluğu-tarama hızı ve akım yoğunluğu-tarama hızının karekökü grafikleri Randless- Sevcik denkleminde göre çizilerek regrasyon katsayıları belirlenmiştir. Tablo 4.14. de verilen sonuçlara göre bu dört ortamda olay difüzyon kontrollü olarak belirlenmiştir.



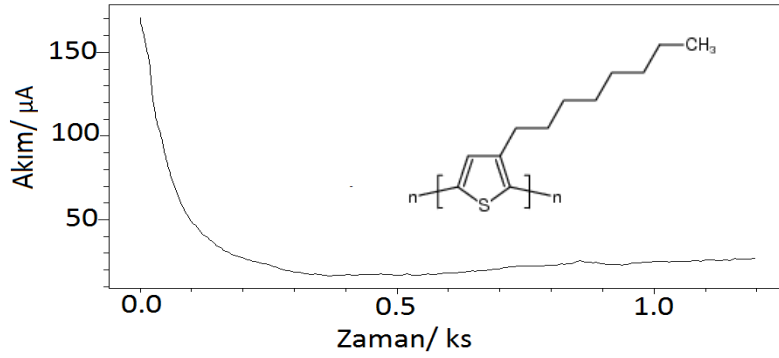


**Şekil 4. 28.** 3OT monomerlerinin CK üzerine 0.1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde sentezlenmesi ile alınmış **a)** Nyquist grafiği [3OT]<sub>0</sub> = 50 mM, [3OT]<sub>0</sub>= 75 mM ve [3OT]<sub>0</sub>= 150 mM, **b)** Nyquist grafiği [3OT]<sub>0</sub> = 100 mM, **c)** Bode magnitud grafiği [3OT]<sub>0</sub>= 50 mM ve [3OT]<sub>0</sub>= 75 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 100 mM, **d)** Bode magnitud grafiği [3OT]<sub>0</sub> = 100 mM, **e)** Bode faz grafiği [3OT]<sub>0</sub>=50 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 75 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 100 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 150 mM, **f)** Admitans grafiği [3OT]<sub>0</sub> =50 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 75mM, [3OT]<sub>0</sub> = 100 mM,[3OT]<sub>0</sub> = 150 mM

**Tablo 4. 15.** 3OT monomerlerinin CK elektrot üzerine kaplanması sonrası alınan EES sonuçlarına göre elde edilen kapasitans değerleri

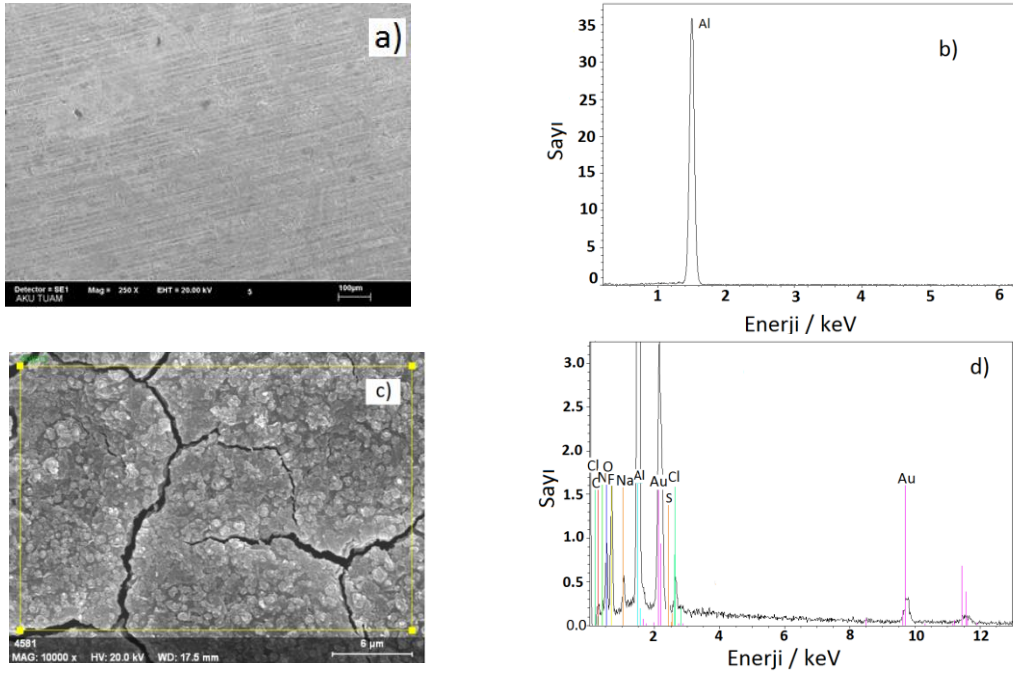
| [3OT] <sub>0</sub> / mM | $C_{sp}$ / mFcm <sup>-2</sup> | $C_{dl}$ / mFcm <sup>-2</sup> | $\theta_{max}$                |
|-------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 50                      | 16.58                         | 4.205                         | 71.45 <sup>0</sup> (0.011 Hz) |
| 75                      | 5.525                         | 4.106                         | 75.93 <sup>0</sup> (0.009 Hz) |
| 100                     | 2.425                         | 0.480                         | 74.33 <sup>0</sup> (6.012 Hz) |
| 150                     | 26.63                         | 9.099                         | 76.85 <sup>0</sup> (0.011 Hz) |

P(3OT) filmlerinin EES sonuçları incelendiğinde Nyquist grafiklerinden (Şekil 4.28. a ve Şekil 4.28. b) en yüksek kapasitans değeri  $C_{sp} = 26.63$  mFcm<sup>-2</sup>, Bode-magnitud grafiğinden en yüksek çift katmanlı kapasitans  $C_{dl} = 9.099$  mFcm<sup>-2</sup> ve Bode faz grafiğinden ise en yüksek faz açısı  $\theta_{max} = 76.85^0$  olarak 0.011 Hz de elde edilmiştir. (Tablo 4.15.) En yüksek kapasitans değerleri [3OT]<sub>0</sub> = 150 mM için elde edilmiştir.



**Şekil 4. 29.** 100 mM 3OT monomerinin Al1050 elektrot üzerine, 0.5 M okzalik asit içerisinde 1.4 V sabit potansiyelde, 600 s kronoamperometrik kaplama grafiği

Al1050 elektrot üzerine tersinir davranışın en iyi gözlemlendiği [3OT]<sub>0</sub> = 100 mM koşullarında kronoamperometrik yöntemle polimer filmi kaplaması yapılmıştır. Şekil 4.29. da kronoamperometrik yöntemde akım değerlerindeki değişimin zamana bağlılığı gösterilmiştir. Polimer filminin elektrot yüzeyine kaplanması ile kalınlığının artmasından dolayı akım değerinin belli bir süre azalış yaşaması beklenir. Elde edilen grafiğe göre (Şekil 4.29.) polimerin elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde kaplanmasından dolayı akım değeri bir süre azalmış ve sonra dengeye gelmiştir.



**Şekil 4. 30.** a) Kaplı olmayan Al1050 elektrot SEM görüntüsü, b) Kaplı olmayan Al1050 elektrot EDX analizi, c) 100 mM 3OT monomerinin Al1050 elektrot üzerine, 1.4 V sabit potansiyelde, 0.5 M okzalik asit / ACN çözeltisi içerisinde 600 s kronoamperometrik kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü, d) Al1050 elektrot üzerine kaplanmış P(3OT) filminin EDX analizi

Şekil 4.30. a da görülen polimer kaplı olmayan Al1050 elektrot yüzeyi görüntüsü, Al1050 üzerine P(3OT) kaplanmasıyla tamamen değişmiştir (Şekil 4.30. c). Polimer filminin kaplanması ile elektrot yüzeyinde oldukça homojen ve kırılğan bir yapı oluştuğu görülür. P(3OT)'nin Al1050 üzerine kaplanmasıyla elde edilmiş SEM görüntüsü çatlaklı toprak görüntüsüne benzemektedir.

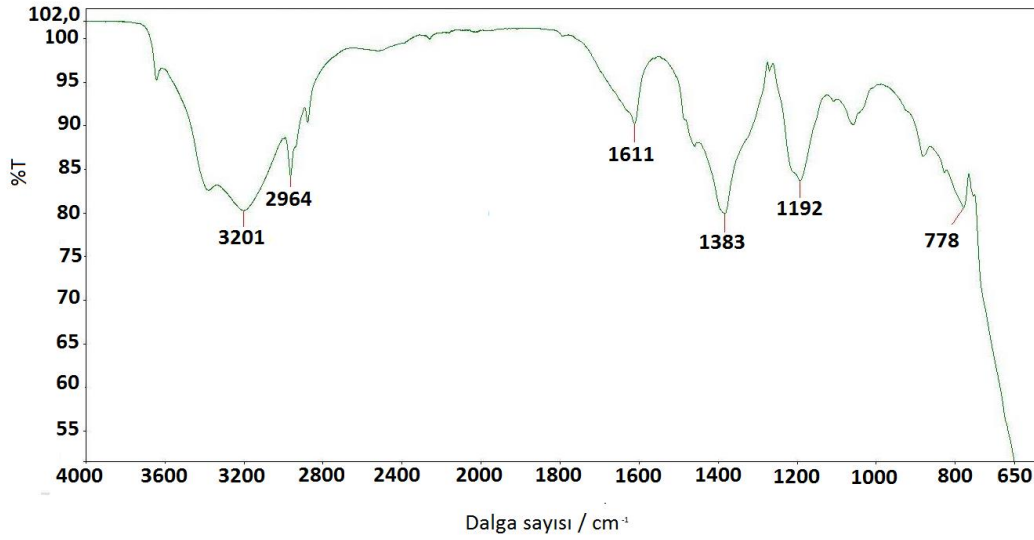
**Tablo 4. 16.** Kaplı olmayan Al1050 elektrot ve 100 mM 3OT monomerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen EDX analiz sonuçları

| Kaplı olmayan Al1050 |           | P(3OT) filmi kaplanmış Al1050 |           |
|----------------------|-----------|-------------------------------|-----------|
| ELEMENTLER           | % AĞIRLIK | ELEMENTLER                    | % AĞIRLIK |
| Karbon               | -         | Karbon                        | 12.01     |
| Nitrojen             | -         | Nitrojen                      | 7.42      |
| Oksijen              | -         | Oksijen                       | 14.92     |
| Alüminyum            | 100       | Alüminyum                     | 33.85     |
| Flor                 | -         | Flor                          | 3.02      |
| Sodyum               | -         | Sodyum                        | 1.78      |
| Klor                 | -         | Klor                          | 1.11      |
| Sülfür               | -         | Sülfür                        | 8.01      |
| Altın                | -         | Altın                         | 16.88     |

**Not:** Altın elementi ölçüm sırasında numuneyi iletken hale getirmek için kaplamadan kaynaklanmaktadır.

EDX analiz sonuçları incelendiğinde kaplamasız haldeki Al1050 elektrot için sadece %100 oranında alüminyum elementi bulunmuştur.  $[3OT]_0 = 100$  mM P(3OT) kaplanmış Al1050 elektrotun EDX analizinde ise % 12.01 karbon, % 7.42 nitrojen, % 14.92 oksijen, % 33.85 alüminyum, % 3.02 flor, % 1.78 sodyum, % 1.11 klor, % 8.01 sülfür ve % 16.88 oranında altın bulunmuştur. Kaplamanın gerçekleştiği Al1050 elektrot EDX analizi sonucuna bakıldığında alüminyum elementi yüzdesi büyük ölçüde azalarak % 33.85 oranında elde edilmiştir. Alüminyum yüzdesindeki azalma, bize yapılan polimerizasyon sonucunda elektrot yüzeyinde etkin bir kaplama gerçekleştirildiğini kanıtlar. Ayrıca yapıda bulunan % 8.01 oranındaki sülfür elementi polimerin bir tiyofen türevi olabileceğine dair bir kanıt oluşturur.

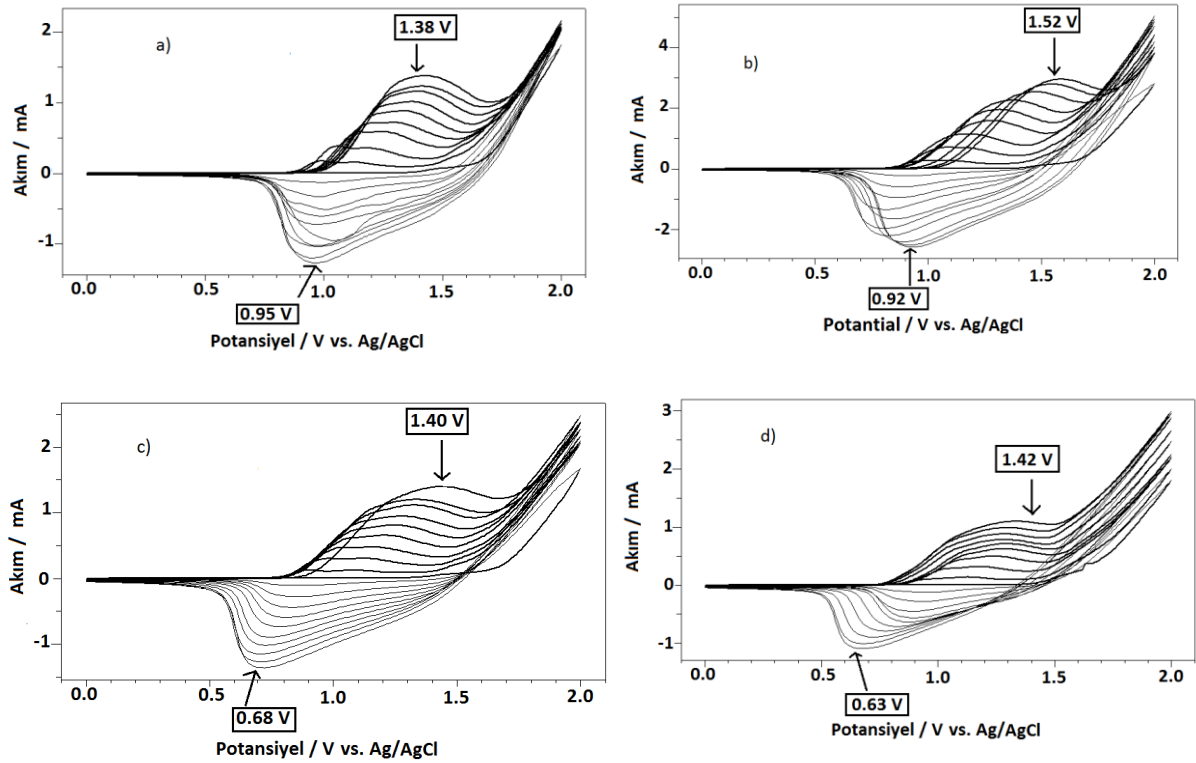




**Şekil 4. 31.** P(3OT) nin CAN / ACN ortamında kimyasal yolla sentezlenmesi sonucu elde edilen FTIR spektrumu

Şekil 4.31. incelendiğinde P(3OT) yapısı için verilen incelendiğinde kızılötesi grupları temsil eden pikler 3201, 2964, 1611, 1383, 1192, ve 778  $\text{cm}^{-1}$  dalga sayısı değerlerinde sırasıyla C-H (aromatik), C-H (alkan), C = C (alken), C-H (eğilme) sırasıyla, C-C (alkan) ve C-S pikleri olarak belirlenmiştir. Spekturuma göre 778  $\text{cm}^{-1}$  de karakteristik C-S bağına ait pikin elde edilmesi, sentezlenen polimer filminin P(3OT) olduğuna bir kanıt temsil eder (Ateş ve Dolapdere 2014).

#### 4.5. Poli(3-oktil)tiyofen / TiO<sub>2</sub> Nanokompozit Malzemelemerinin Elektrosentez ve Karakterizasyonları



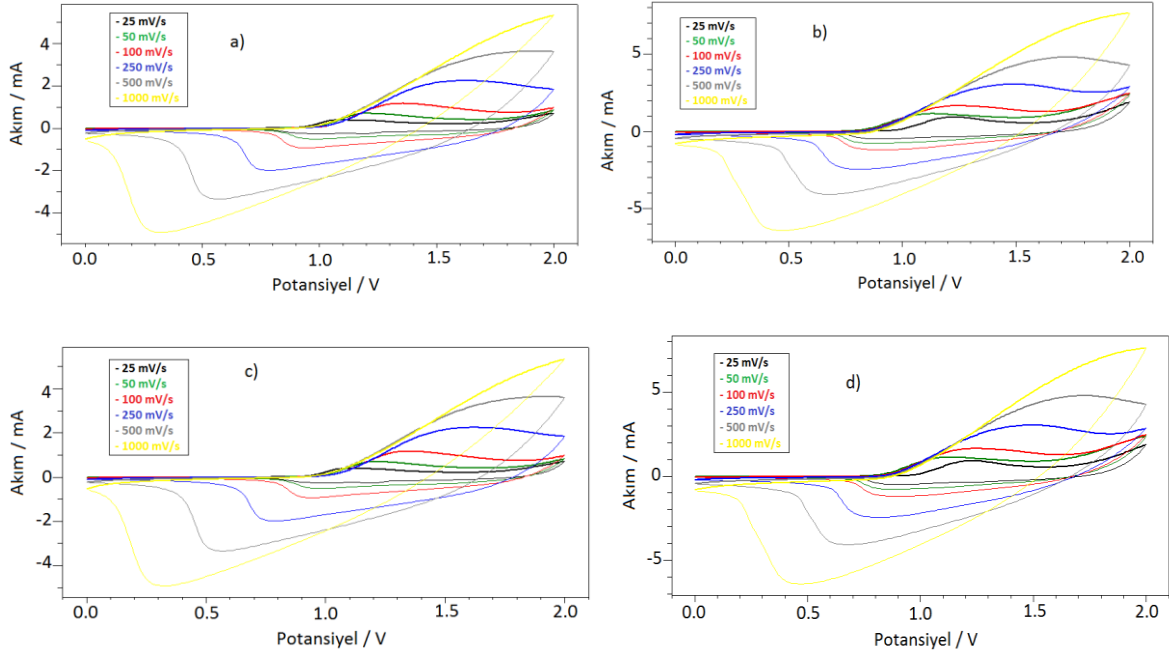
**Şekil 4. 32.** 3OT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, **a)** [3OT]<sub>0</sub> = 50 mM, **b)** [3OT]<sub>0</sub> = 75mM, **c)**[3OT]<sub>0</sub>= 100 mM **d)** [3OT]<sub>0</sub>= 150 mM da, 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında 0.1 M TEABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde 10 döngü alınmış elektro- büyüme grafikleri

P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmlerinin elektro-büyüme sırasında farklı başlangıç monomer deşimlerine bağılı olarak %2 TiO<sub>2</sub> varlığında **a)** [3OT]<sub>0</sub> = 50 mM, **b)** [3OT]<sub>0</sub> = 75mM, **c)** [3OT]<sub>0</sub> = 100 mM, **d)** [3OT]<sub>0</sub> = 150 mM için elde edilen döngülü voltamogram grafikleri incelendiğinde, nanokompozit filmlerinin oksidasyon pikleri sırasıyla E<sub>pa</sub> = 1.38 V, 1.52 V, 1.40 V ve 1.42 V, redüksiyon pikleri ise sırasıyla E<sub>pk</sub> = 0.95 V, 0.92 V, 0.68 V, ve 0.63 V olarak elde edilmiştir (Şekil 4.32).

**Tablo 4. 17.** 3OT / TiO<sub>2</sub> nanokompozit monomerlerinin elektro-büyüme sırasındaki redoks davranışları

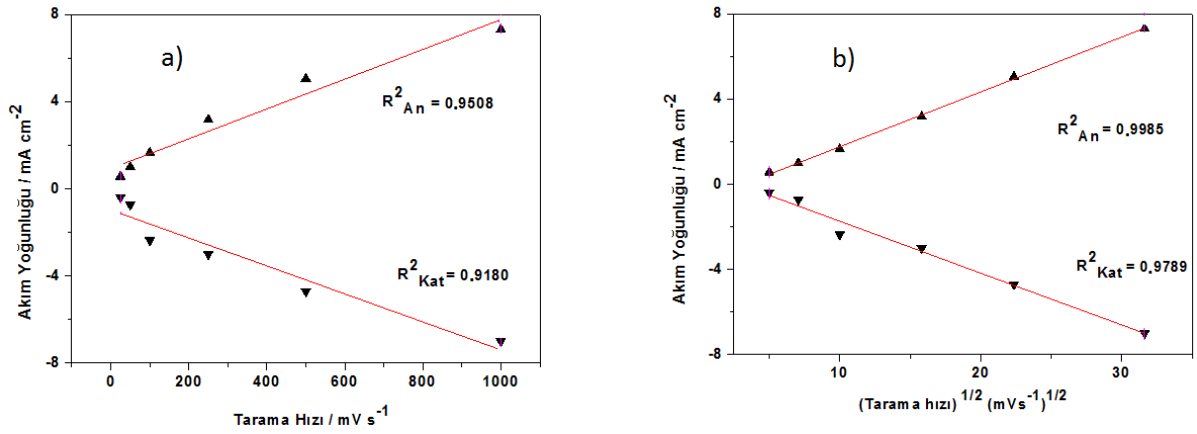
| [3OT] <sub>0</sub> /<br>TiO <sub>2</sub> mM | E <sub>an</sub> / V | E <sub>kat</sub> / V | ΔE / V      | I <sub>an</sub><br>/mAcm <sup>-2</sup> | I <sub>kat</sub> /<br>mAcm <sup>-2</sup> | I <sub>an</sub> / I <sub>kat</sub> |
|---|---------------------|----------------------|-------------|--|--|------------------------------------|
| <b>50</b>                                   | <b>1.38</b>         | <b>0.95</b>          | <b>0.43</b> | <b>19.54</b>                           | <b>-18.02</b>                            | <b>1.08</b>                        |
| <b>75</b>                                   | 1.52                | 0.92                 | 0.60        | 41.02                                  | 36.81                                    | 1.11                               |
| <b>100</b>                                  | 1.40                | 0.68                 | 0.72        | 19.94                                  | -19.38                                   | 1.02                               |
| <b>150</b>                                  | 1.42                | 0.63                 | 0.79        | 15.25                                  | -15.14                                   | 1.00                               |

3OT / TiO<sub>2</sub> nanokompozit monomerlerinin elektro-büyüme sırasındaki redoks davranışları ile ilgili sonuçlar Tablo 4.17. de verilmiştir. Buna göre [3OT]<sub>0</sub> = 50 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 75 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 100 mM, ve [3OT]<sub>0</sub> = 150 mM koşullarında sentezlenen polimerlerden, [3OT]<sub>0</sub> = 50 mM'da  $\Delta E / V \leq 0.059$  ve  $| I_{an} / I_{kat} | = \sim 1$  olmasından dolayı diğerlerine göre daha tersinir davranış gözlenmiştir.

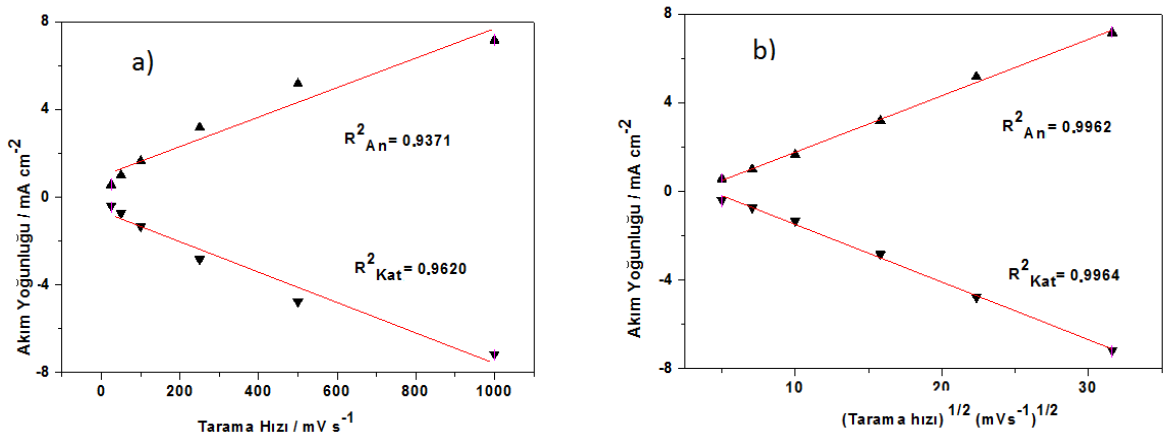


**Şekil 4. 33.** 3OT / TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, **a)** [3OT]<sub>0</sub>= 50 mM, **b)** [3OT]<sub>0</sub>= 75 mM, **c)** [3OT]<sub>0</sub>= 100 mM, **d)** [3OT]<sub>0</sub>= 150 mM da, 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemiyle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafikleri

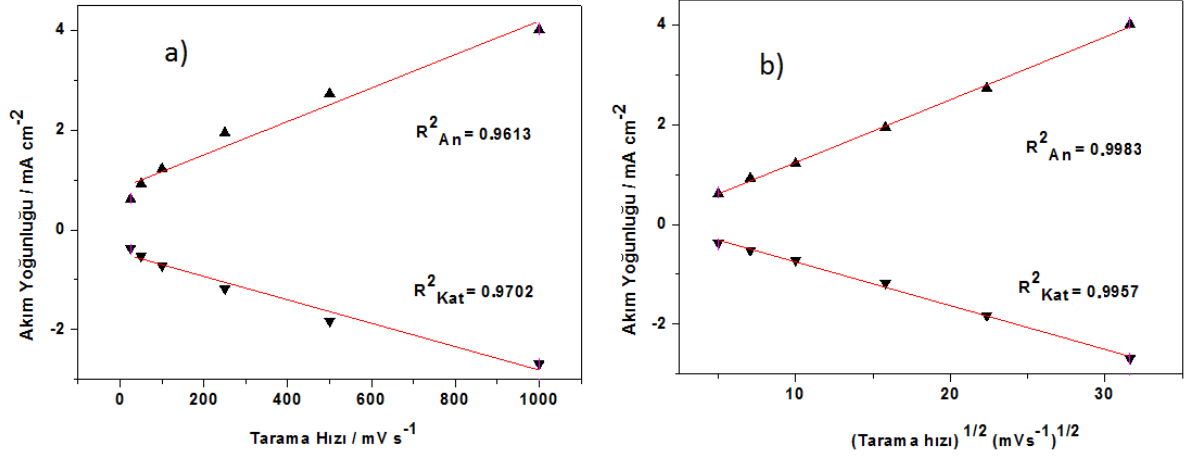
3'lü elektrot sisteminde, CK elektrot üzerine kaplanmış P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit fillerinin başlangıç monomer konsantrasyon değerleri [3OT]<sub>0</sub> = 50 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 75mM, [3OT]<sub>0</sub> = 100 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 150 mM için alınan monomersiz ortamdaki redoks davranışları DV ile incelenmiş ve oksidasyon pik potansiyelleri sırasıyla ~1.7 V , ~1.6 V, ~1.7 V ve ~1.8 V, redüksiyon pikleri ise ~0.3 V, ~0.4 V, ~0.6 V ve ~0.6 V olarak elde edilmiştir



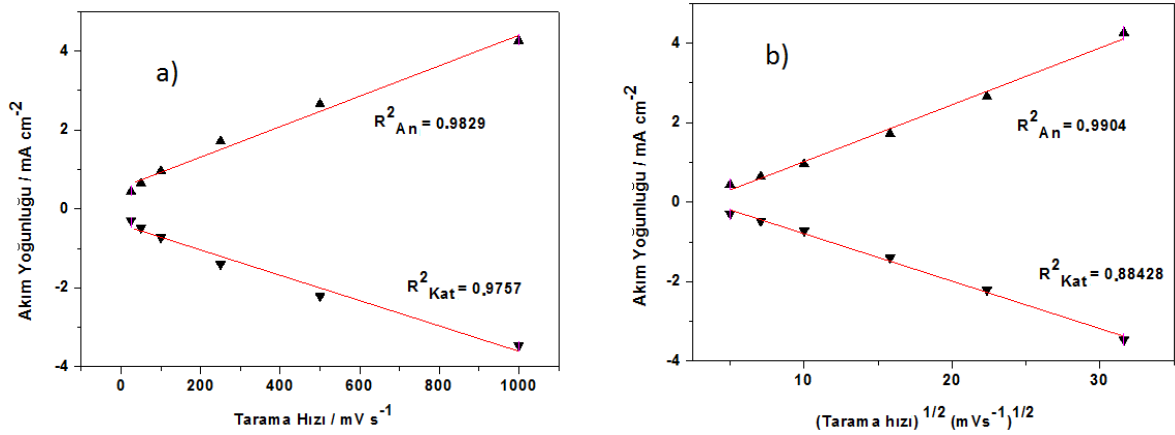
**Şekil 4. 34.** 3OT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 -2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, [3OT]<sub>0</sub>= 50 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.3-1.7 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri



**Şekil 4. 35.** 3OT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, [3OT]<sub>0</sub>= 75 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.4- 1.6 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri



**Şekil 4. 36.** 3OT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub>varlığında [3OT]<sub>0</sub>= 100 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.6-1.7 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri

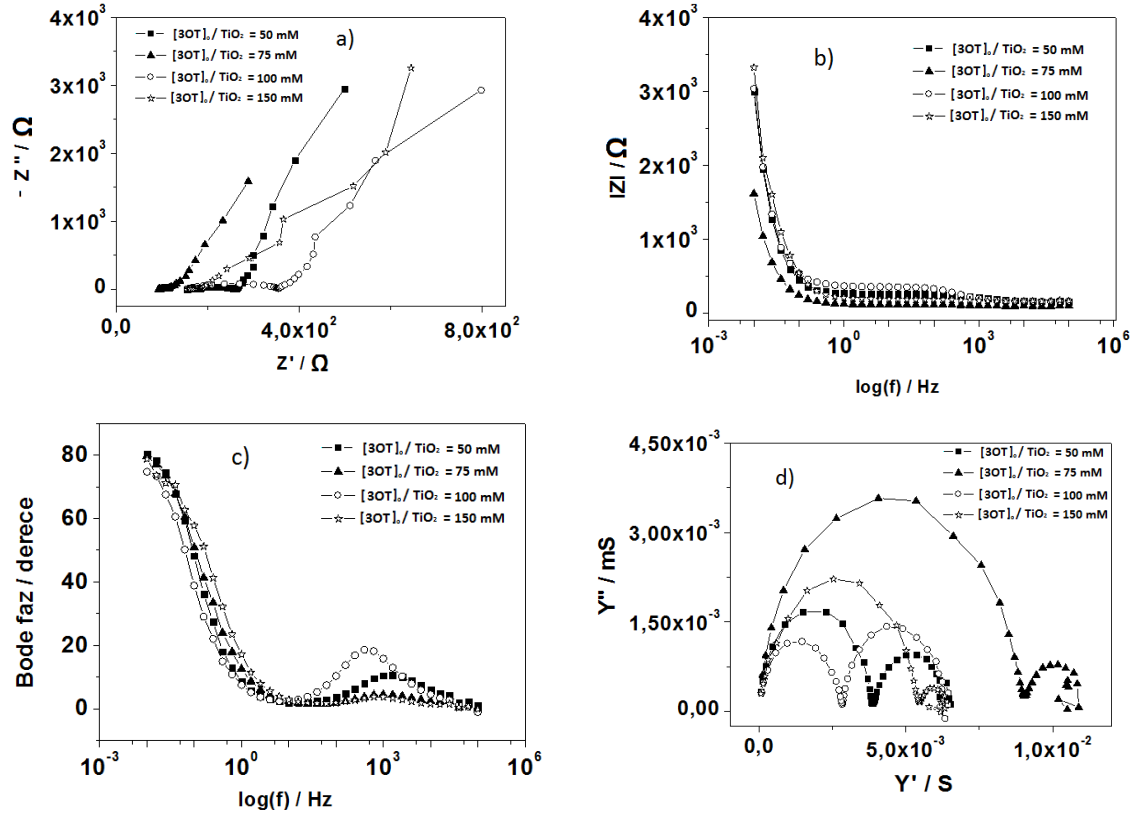


**Şekil 4. 37.** 3OT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub>varlığında, [3OT]<sub>0</sub>= 150 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.6- 1.8 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri

**Tablo 4. 18.** P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmlerinin monomersiz ortamda elde edilen redoks davranışları

| [3OT] <sub>0</sub> / TiO <sub>2</sub><br>mM | Tarama Hızı/ Akım<br>Yoğunluğu |                               | Tarama Hızının<br>Karekökü / Akım<br>Yoğunluğu |                               | Durum                                 |
|---|--------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|---------------------------------------|
|   | R <sup>2</sup> <sub>An</sub>   | R <sup>2</sup> <sub>Kat</sub> | R <sup>2</sup> <sub>An</sub>                   | R <sup>2</sup> <sub>Kat</sub> |                                       |
| <b>50</b>                                   | 0.9508                         | 0.9180                        | 0.9985   | 0.9789                        | Difüzyon kontrollü                    |
| <b>75</b>                                   | 0.9371                         | 0.9620                        | 0.9962   | 0.9964                        | Difüzyon kontrollü                    |
| <b>100</b>                                  | 0.9613                         | 0.9702                        | 0.9983   | 0.9957                        | Difüzyon kontrollü                    |
| <b>150</b>                                  | 0.9829                         | 0.9757                        | 0.9904   | 0.8842                        | Difüzyon kontrollü<br>ve ince<br>film |

P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmlerinin monomersiz ortamda, 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında DV alınarak Randless-Sevcik denkleminde göre tarama hızı-akım yoğunluğu ve tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafiklerinden elde edilen redoks davranışları özetle Tablo 4.18. de verilmiştir. Buna göre P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmlerinin [3OT]<sub>0</sub>=50 mM, [3OT]<sub>0</sub>= 75 mM , [3OT]<sub>0</sub>= 100 mM, [3OT]<sub>0</sub>= 150 mM için difüzyon kontrollü, [3OT]<sub>0</sub>= 150 mM da ise polimer filmi hem ince film, hem de olay difüzyon kontrollü özellik gösterir.



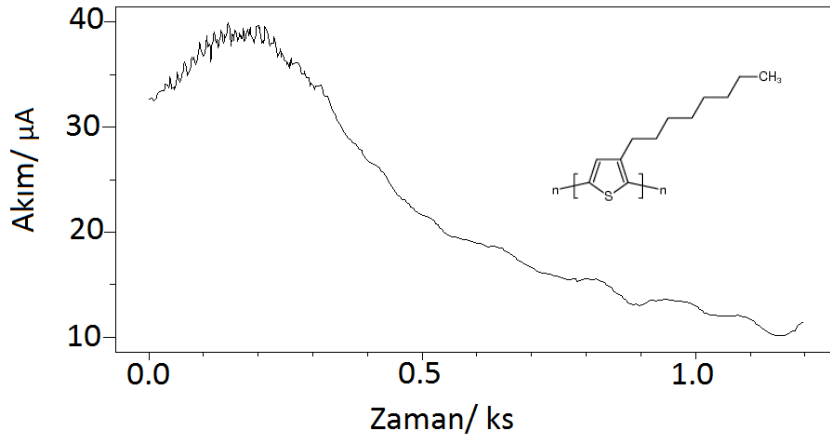
**Şekil 4. 38.** 3OT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin Al1050 elektrot üzerine, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde,%2 TiO<sub>2</sub> varlığında sentezlenmesi ile alınmış **a)** nyquist grafiği [3OT]<sub>0</sub> =50 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 75 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 100 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 150 mM, **b)** Bode magnitud grafiği [3OT]<sub>0</sub> =50 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 75 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 100 mM,[3OT]<sub>0</sub> = 150 mM. **c)** Bode faz grafiği [3OT]<sub>0</sub> =50 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 75mM, [3OT]<sub>0</sub> = 100 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 150 mM, **d)** Admitans grafiği [3OT]<sub>0</sub> =50 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 75mM, [3OT]<sub>0</sub> = 100 mM, [3OT]<sub>0</sub> = 150 mM

**Tablo 4. 19.** 3OT / TiO<sub>2</sub> nanokompozit monomerlerinin CK elektrot üzerine, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında kaplanması sonrası alınan EES sonuçlarına göre elde edilen kapasitans değerleri

| [3OT] <sub>0</sub> / TiO <sub>2</sub><br>/ mM | C <sub>sp</sub> / mFcm <sup>-2</sup> | C <sub>dl</sub> /mFcm <sup>-2</sup> | θ <sub>max</sub> |
|---|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------|
| 50  | 0.071                                | 0.053                               | 80.59 (0.010 Hz) |
| 75  | 0.143                                | 0.119                               | 79.72 (0.010 Hz) |
| 100   | 0.077                                | 0.039                               | 74.49 (0.009 Hz) |
| 150   | 0.072                                | 0.069                               | 74.41 (0.011 Hz) |

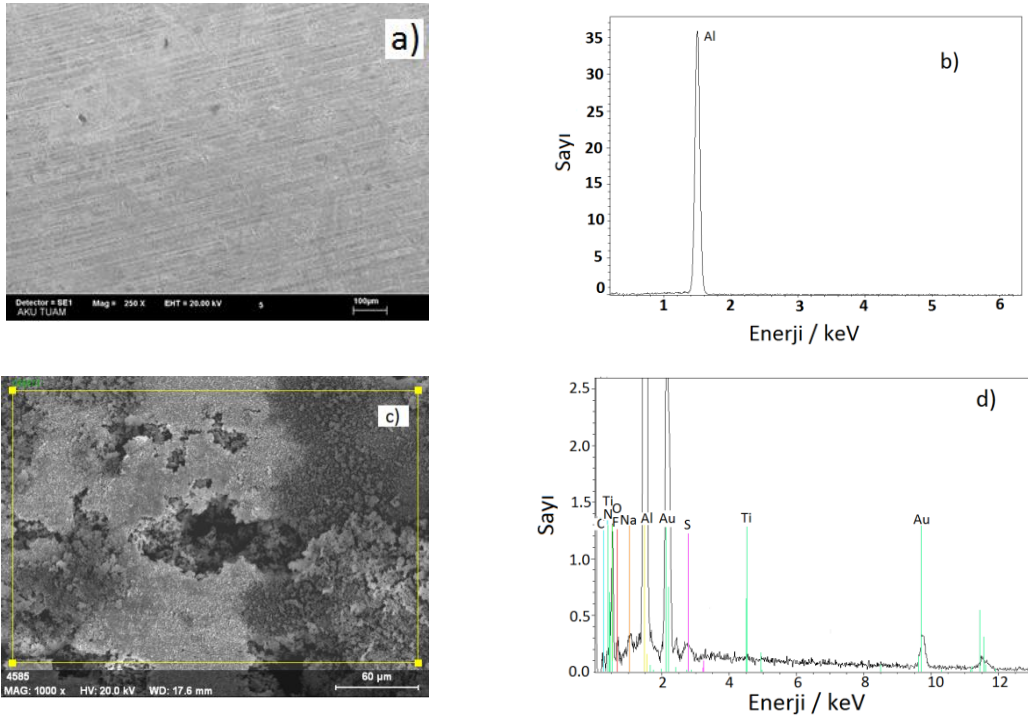


[3OT]<sub>0</sub>=50 mM, [3OT]<sub>0</sub>= 75 mM , [3OT]<sub>0</sub>= 100 mM, [3OT]<sub>0</sub>= 150 mM koşullarına Al1050 elektrot üzerine kaplanan P(3OT) / TiO<sub>2</sub> filmlerinin EES sonuçlarına göre elde edilen kapasitans değerleri Tablo 4.19. da verilmiştir.  $C_{sp}$  ve  $C_{dl}$  değerlerinin toplanması ile elde edilen toplam kapasitans değerinin en yüksek değeri [3OT]<sub>0</sub> = 75 mM koşullarında sentezlenen P(3OT)/ TiO<sub>2</sub> nanokompoziti için elde edilmiştir. Kapasitans değerlerinin en iyi olması en iyi tersinir davranış gösteren polimer filmde beklenir. P(3OT) / TiO<sub>2</sub> filmlerin anti-korozyon davranışları en iyi tersinirlik gösteren [3OT]<sub>0</sub>= 50 mM koşullarında sentezlenen polimer filmi için incelenmiştir. Ancak kapasitans değerinin en yüksek olduğu [3OT]<sub>0</sub>= 75 mM P(3OT) / TiO<sub>2</sub> filmi için de [3OT]<sub>0</sub>= 50 mM P(3OT) / TiO<sub>2</sub> filmine yakın tersinirlik davranış gözlemlenmiştir.



**Şekil 4. 39.** 50 mM 3OT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin Al1050 elektrot üzerine, 0.3 M oksalik asit içerisinde 1.4 V sabit potansiyelde 600 s kronoamperometrik kaplama grafiği

Al1050 elektrot üzerine tersinir davranışın en iyi gözlemlendiği [3OT]<sub>0</sub> = 50 mM koşullarında kronoamperometrik yöntemle P(3OT) / TiO<sub>2</sub> filmi kaplaması yapılmıştır. Şekil 4.39. da kronoamperometrik yöntemde akım değerlerindeki değişimin zamana bağlılığı gösterilmiştir. Polimer filminin elektrot yüzeyine kaplanması ile kalınlığının artmasından dolayı akım değerinin belli bir süre azalış yaşaması beklenir. Elde edilen grafiğe göre (Şekil 4.39.) polimerin elektrot yüzeyine başarılı bir şekilde kaplanmasından dolayı akım değeri bir süre azalmış ve sonra dengeye gelmiştir.



**Şekil 4. 40.** **a)** Kaplı olmayan Al1050 elektrot SEM görüntüsü, **b)** Kaplı olmayan Al1050 elektrot EDX analizi, **c)** 50 mM 3OT / TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin Al1050 elektrot üzerine % 2 TiO<sub>2</sub> varlığında, 1.4 V sabit potansiyelde, 0.3 M okzalik asit / ACN çözeltisi içerisinde 600 s kronoamperometrik kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü **d)** Al1050 elektrot üzerine kaplanmış P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin EDX analizi

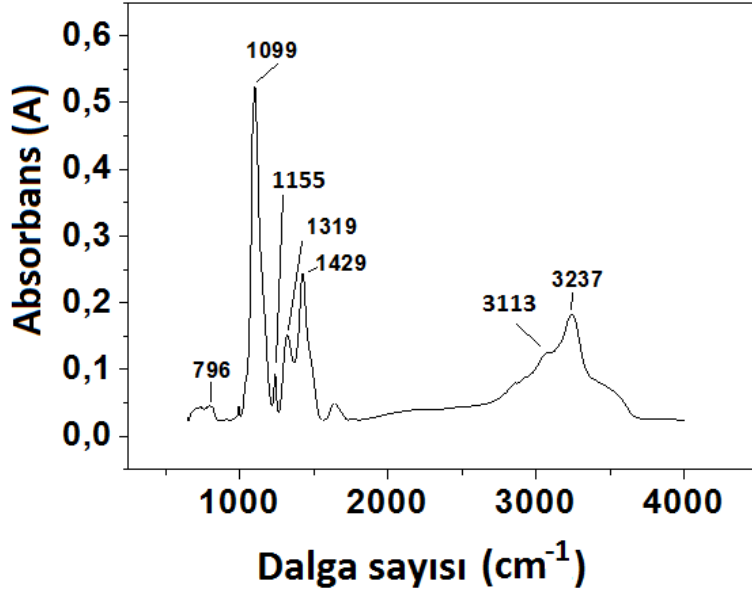
P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmi Al1050 elektrot üzerine kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntülerinden yoğun toz parçacıkları şeklinde gözlemlenmiştir. Kaplı olmayan Al1050 elektrota göre nanokompozit filminin varlığı Şekil 4.40. c dan açık bir şekilde görülmektedir. P(3OT) filmindeki kırılğan çatlamaş toprak görüntüsü (Şekil 4.30. c) nanokompozit filminde görülmemektedir.

**Tablo 4. 20.** Kaplı olmayan Al1050 elektrot ve 50 mM 3OT / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen EDX analizi sonuçları

| <b>Kaplı olmayan Al1050</b> |                  | <b>P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti kaplanmış Al1050</b> |                  |
|-----------------------------|------------------|--|------------------|
| <b>ELEMENTLER</b>           | <b>% AĞIRLIK</b> | <b>ELEMENTLER</b>  | <b>% AĞIRLIK</b> |
| Karbon                      | -                | Karbon   | 10.57            |
| Nitrojen                    | -                | Nitrojen   | 1.97             |
| Oksijen                     | -                | Oksijen  | 12.83            |
| Alüminyum                   | 100              | Alüminyum  | 45.75            |
| Titanyum                    | -                | Titanyum   | 0.15             |
| Sodyum                      | -                | Sodyum   | 0.71             |
| Flor                        | -                | Flor   | 3.11             |
| Sülfür                      | -                | Sülfür   | 8.03             |
| Altın                       | -                | Altın  | 16.88            |

**Not:** SEM ölçümleri için iletkenliği sağlamak amacıyla altın kaplama gerçekleştirilmiştir.

EDX analiz sonuçları incelendiğinde kaplamasız haldeki Al1050 elektrot için sadece %100 oranında alüminyum elementi bulunmuştur. P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit kaplanmış Al1050 elektrotun EDX analizinde ise % 10.57 karbon, % 1.97 nitrojen, % 12.83 oksijen, % 45.75 alüminyum, % 0.71 sodyum, % 3.11 flor, % 16.88 altın % 68.03 sülfür ve % 0.15 oranında titanyum elementi bulunmuştur. Kaplamanın gerçekleştiği Al1050 elektrot EDX analizi sonucuna bakıldığında alüminyum elementi yüzdesi büyük ölçüde azalarak % 45.75 oranında elde edilmiştir. Alüminyum yüzdesinin azalması sonucu bize yapılan polimerizasyon sonucuna elektrot yüzeyinde etkin bir kaplama gerçekleştirildiğini kanıtlar. Ayrıca yapıda bulunan % 8.03 değerindeki sülfür elementi ve % 0.15 TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri ise polimerin P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti olabileceğine dair bir kanıt oluşturur.

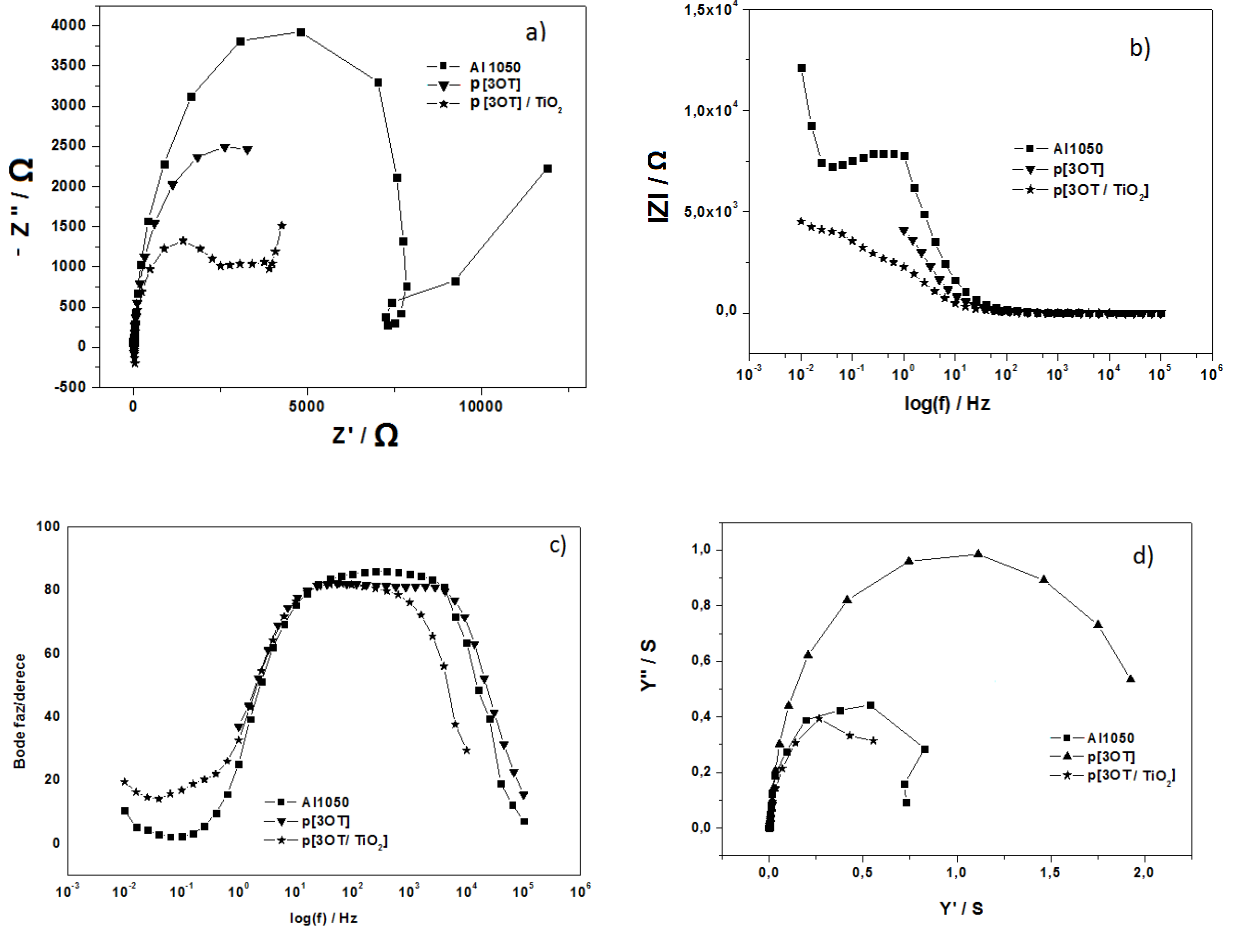


Şekil 4. 41. P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin CAN / ACN ortamında kimyasal yolla sentezlenmesi ile elde edilmiş FTIR spektrumu

P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin FTIR spektrumu (Şekil 4.41) incelendiğinde Şekil 4.31. de P(3OT) için verilen karakteristik pikler elde edilmiştir. Çünkü nanokompozit eldesi için kullanılan monomer maddeleri her iki polimer filmi için aynı olup elde edilen polimerlerin yapısı değişmemiştir. Ancak yapıya TiO<sub>2</sub> nanopartikülleri girmesi ile piklerin dalga sayısı değerlerinde bazı kaymalar gözlenir. Örneğin Şekil 4.31. de P(3OT) için elde edilen 3201 cm<sup>-1</sup> C-H cm<sup>-1</sup>(aromatik), 2964 C-H cm<sup>-1</sup>(alkan), 1611 cm<sup>-1</sup> C=C (alken), 1383 cm<sup>-1</sup> C-H (eğilme), 1192 cm<sup>-1</sup> C-C alkan ve karakteristik 778 cm<sup>-1</sup> C-S pikleri, P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti için Şekil 4.41. de sırasıyla 3237 cm<sup>-1</sup>, 3113 cm<sup>-1</sup>, 1429 cm<sup>-1</sup>, 1319 cm<sup>-1</sup>, 1099 cm<sup>-1</sup>, 796 cm<sup>-1</sup> dalga sayısı değerlerine kayma göstermiştir. 1155 cm<sup>-1</sup> deki pik ise Ti-O-C yapısından kaynaklanır.

#### 4.6. Poli(3-oktil)tiyofen ve Poli(3-oktil)tiyofen / TiO<sub>2</sub> Nanokompozit Malzemelerinin Korozyon Önleme Davranışlarının İncelenmesi

- Empedans analizleri



Şekil 4. 42. Kaplı olmayan Al1050 elektrot, [3OT]<sub>0</sub> = 100 mM P(3OT) filmi ve [3OT]<sub>0</sub>/TiO<sub>2</sub>= 50 mM nanokompozitinin **a)** Nyquist, **b)** Bode faz, **c)** Bode magnitud, **d)** Admitans grafikleri

**Tablo 4. 21.** Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 100 mM 3OT ve 75 mM 3OT/ TiO<sub>2</sub> monomerlerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen EES analizi sonuçları

| Materyal                       | $C_{sp}/ \text{mFcm}^{-2}$ | $C_{dl}/\text{mFcm}^{-2}$ | $\theta_{\max}$   |
|--------------------------------|----------------------------|---------------------------|-------------------|
| <b>Al1050</b>                  | 0.101                      | 0.026                     | 86.63 (410.94 Hz) |
| <b>P(3OT)</b>                  | 0.070                      | 0.059                     | 81.24 (1972 Hz)   |
| <b>P(3OT)/ TiO<sub>2</sub></b> | 0.093                      | 0.048                     | 81.54 (64.61 Hz)  |

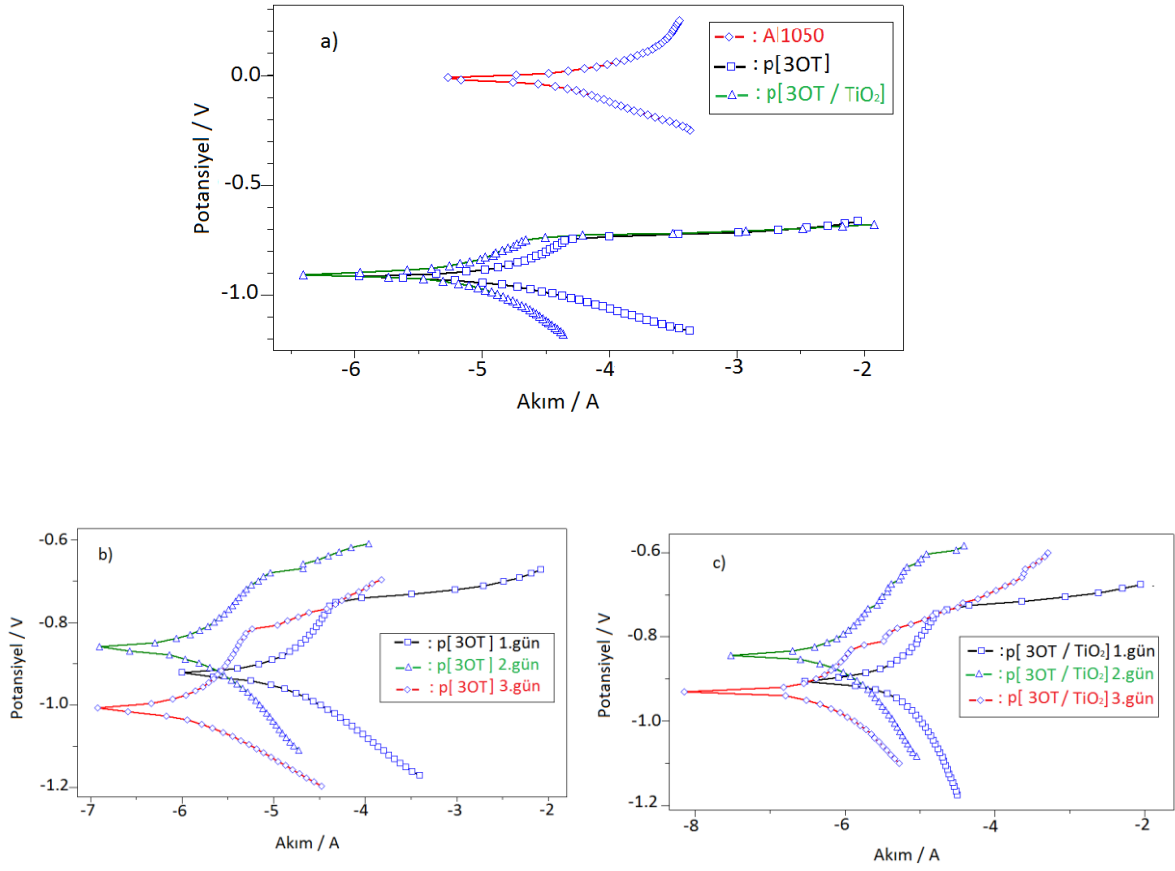
Kaplı olmayan Al1050 elektrot, [3OT]<sub>0</sub> = 100 mM P(3OT) filmi ve [3OT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> = 50 mM nanokompozitin Nyquist, Bode faz, Bode magnitud, Admitans grafikleri Şekil 4.20. de, grafiklerden elde edilen kapasitans değerleri ise Tablo 4.21. de verilmiştir. Al1050, P(3OT) filmi ve P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti için Nyquist grafiğinden (Şekil 4.20. a) elde edilen  $C_{sp}$  değerleri sırasıyla; 0.101, 0.070, 0.093 mFcm<sup>-2</sup>dir.

Bodemagnitud grafiğinden (Şekil 4.21.b.) elde edilen  $C_{dl}$  değerleri ise sırasıyla; 0.026, 0.059, 0.048 mFcm<sup>-2</sup>dir olarak bulunmuştur. Spesifik kapasitans ve çift katmanlı kapasitans değeri toplamının en yüksek olduğu değer P(3OT)/ TiO<sub>2</sub> nanokompoziti için tespit edilmiştir.

Bir polimer için kapasitans değerinin yüksek olması yük biriktirme gücünün iyi olduğunu gösterir. Bu durumda Bode faz grafiklerinden elde edilen faz açısının düşük olması gereklidir. Polimer filmi için elde edilen faz açısı değeri 90<sup>0</sup> ye yakın olması polimerin iletkenlik özelliklerinin en yüksek derecede olduğunu gösterir. Şekil 4.20. c. Bode faz grafikleri incelendiğinde elde edilen faz açıları Tablo 4.21. de verilmiştir. Buna göre Al1050, P(3OT) filmi ve P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti için faz açıları sırasıyla; 86.63 (410.94 Hz), 81.24 (1972 Hz), 81.54 (64.61 Hz) olarak elde edilmiştir.

Al1050, P(3OT) filmi ve P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti için iletkenlik değerleri Şekil 4.21. d. de verilen Admitans grafiğine göre belirlenmiş ve iletkenlikler 0.5 S değerinde P(3OT) > Al1050 > P(3OT) / TiO<sub>2</sub> olarak elde edilmiştir. İletkenlik değerinin en düşük olması üzerindeki yük aktarımını en düşük seviyede gerçekleştirmesi ve dolayısıyla kapasitif davranışlarının en yüksek olmasını gerektirir. Toplam kapasitans değeri en yüksek olan P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti için iletkenlik değeri en düşük olarak elde edilmesi bunu kanıtlar.

- Tafel analizleri



**Şekil 4. 43. a)** Kaplı olmayan Al1050, 100 mM P(3OT) ve 50 mM P(3OT) / TiO<sub>2</sub> filmi Tafel grafiği, **b)** 100 mM P(3OT) filminin % 3.5 NaCl çözeltisinde bekletilmesi ile elde edilen günlük Tafel grafiği, **c)** 50 mM P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin % 3.5 NaCl çözeltisinde bekletilmesi ile elde edilen günlük Tafel grafiği

Kaplı olmayan Al1050, 100 mM P(3OT) filmi ve 50 mM P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin % 3.5 NaCl çözeltisinde bekletilmesi ile elde edilen günlük Tafel grafikleri Şekil 4.43. de verilmiştir.

**Tablo 4. 22.** Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 100 mM 3OT ve 75 mM 3OT/ TiO<sub>2</sub> monomerlerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen Tafel analizi sonuçları

| <b>Materyal</b>                    | <b>E<sub>kor</sub></b><br><b>(V)</b> | <b>i<sub>kor</sub></b><br><b>(A/cm<sup>2</sup>)</b> | <b>β<sub>a</sub></b><br><b>(V/dec)</b> | <b>B<sub>c</sub></b><br><b>(V/dec)</b> | <b>K.Hızı</b><br><b>(mm/y)</b> | <b>R<sub>p</sub></b><br><b>(ohm)</b> | <b>KE</b><br><b>%</b> |
|------------------------------------|--------------------------------------|---|--|--|--------------------------------|--------------------------------------|-----------------------|
| <b>Al1050</b>                      | -0.017                               | 1.628E <sup>-5</sup>                                | 0.147                                  | 0.213                                  | 0.177                          | 1160                                 | ----                  |
| <b>P(3OT)</b>                      | -0.914                               | 3.693E <sup>-6</sup>                                | 0.146                                  | 0.118                                  | 0.039                          | 3842                                 | 77                    |
| <b>P(3OT)/<br/>TiO<sub>2</sub></b> | -0.9059                              | 1.397E <sup>-6</sup>                                | 0.125                                  | 0.112                                  | 0.015                          | 9578                                 | 91                    |

Kaplı olmayan Al1050, P(3OT) ve P(3OT) / TiO<sub>2</sub> filmlerinin % 3.5 NaCl çözeltisinde elde edilen Tafel ekstrapolasyonu grafikleri sonuçları Tablo 4.22. de verilmiştir. Elde edilen sonuçlara göre [3OT]<sub>0</sub>= 100 mM koşullarında Al1050 elektrot üzerine sentezlenen P(3OT) filmi Al1050 elektrot akım değerini 1.628E<sup>-5</sup> A/cm<sup>2</sup> den 3.693E<sup>-6</sup> A/cm<sup>2</sup> ye düşürerek % 77 oranında koruma sağlamıştır. Ayrıca korozyon hızının 0.177 mm/y den 0.039 mm/yy değerine düşmesi ve R<sub>p</sub> değerinin 1160 ohm dan 3842 ohm değerine yükselmesi etkin bir koruma yapıldığını kanıtlar.

TiO<sub>2</sub> nanopartikül ilavesi polimerin bariyer ve mekanik özelliklerini geliştirir (Malinauskas ve ark. 2005, Hackron ve Hollaway 2006). Yüzeğe P(3OT)/TiO<sub>2</sub> nanokompoziti kaplanmasıyla Al1050 elektrot için korozyona karşı % 91 oranında koruma sağlanmıştır. Tablo 4.22. den görülebilecek korozyon akımı ve korozyon hızındaki azalış ile polarizasyon direncindeki artış koruma etkinliğini kanıtlamaktadır.



**Tablo 4. 23.** 100 mM 3OT monomerlerinin Al1050 elektrotta kaplanması ile elde edilen Tafel analiz sonuçları

| Zaman /<br>Gün | $E_{kor}$<br>(V) | $I_{kor}$<br>(A/cm <sup>2</sup> ) | $\beta_a$<br>(V/dec) | $B_c$<br>(V/dec) | K.Hızı<br>(mm/y) | $R_p$<br>(ohm)      | KE<br>(%) |
|----------------|------------------|-----------------------------------|----------------------|------------------|------------------|---------------------|-----------|
| <b>Al1050</b>  | -0.017           | 1.628E <sup>-5</sup>              | 0.147                | 0.213            | 0.177            | 1160                | --        |
| <b>1</b>       | -0.9144          | 3.693E <sup>-6</sup>              | 0.146                | 0.118            | 0.039            | 3842                | 77        |
| <b>2</b>       | -0.8599          | 3.672E <sup>-7</sup>              | 0.129                | 0.093            | 0.004            | 3.189E <sup>4</sup> | 97        |
| <b>3</b>       | -0.999           | 4.398E <sup>-7</sup>              | 0.154                | 0.111            | 0.005            | 3.192E <sup>4</sup> | 97        |
| <b>7</b>       | -0.850           | 5.641E <sup>-7</sup>              | 0.208                | 0.124            | 0.006            | 2.992E <sup>4</sup> | 97        |
| <b>15</b>      | -1.006           | 4.548E <sup>-7</sup>              | 0.128                | 0.098            | 0.005            | 2.659E <sup>4</sup> | 97        |

100 mM 3OT monomerlerinin Al1050 elektrotta kaplanması ile elde edilen Tafel analiz sonuçları Tablo 4.23. de verilmiştir. Tabloda verilen korozyon akımı ( $I_{kor}$ ) değerleri ve korozyon hızı ilk iki gün önemli bir azalış göstermiş ve diğer günler çok fazla değişime uğramamıştır. Polarizasyon direnci ( $R_p$ ) ise ilk günden üçüncü güne kadar büyük ölçüde artmış ve üçüncü günden sonra çok büyük bir değişime uğramamıştır. Bu bilgiler göz önünde bulundurulursa, 100 mM 3OT monomerlerinin Al1050 elektrotta kaplanması ile korozyon önlenmesi tuzlu su içinde ilk iki gün için yüksek koruma sağlanmıştır. 2. günden itibaren P(3OT) filmi, kaplı Al1050 elektrotu için korozyona karşı bir koruma özelliğini devam ettirmesi ile beraber büyük ölçüde değişmemiştir.

100 mM 3OT monomerlerinin Al1050 elektrotta kaplanması ile Tafel analizleri sonucu elde edilen  $i_{kor}$  değerlerine göre hesaplanan koruma etkinlikleri Tablo 4.23. de verilmiştir. P(3OT) polimeri kaplamasıyla Al1050 elektrotu için ilk gün % 77, diğer günler % 97 lere kadar ulaşan yüksek bir koruma sağlamıştır.

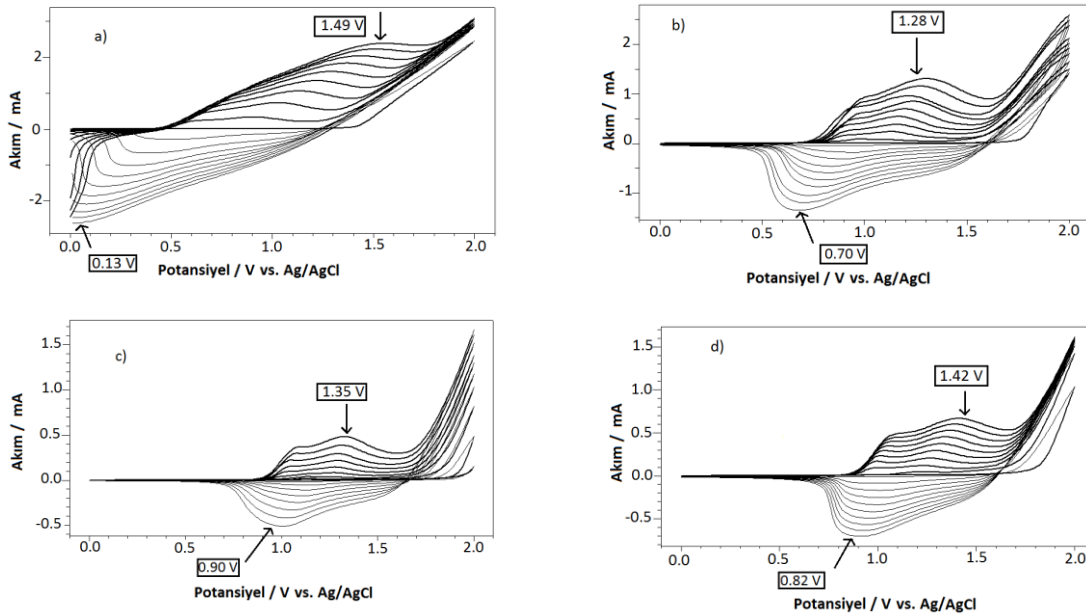
**Tablo 4. 24.** 50 mM 3OT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozit monomerinin Al1050 elektrotta kaplanması ile elde edilen Tafel analiz sonuçları

| Zaman / Gün   | E <sub>kor</sub> (V) | İ <sub>kor</sub> (A/cm <sup>2</sup> ) | β <sub>a</sub> (V/dec) | B <sub>c</sub> (V/dec) | K.Hızı (mm/y) | R <sub>p</sub> (ohm) | KE % |
|---------------|----------------------|---------------------------------------|------------------------|------------------------|---------------|----------------------|------|
| <b>Al1050</b> | -0.017               | 1.628E <sup>-5</sup>                  | 0.147                  | 0.213                  | 0.177         | 1160                 | --   |
| <b>1</b>      | -0.9059              | 1.397E <sup>-6</sup>                  | 0.125                  | 0.122                  | 0.015         | 9578                 | 91   |
| <b>2</b>      | -0.8503              | 3.943E <sup>-7</sup>                  | 0.209                  | 0.142                  | 0.004         | 4.656E <sup>4</sup>  | 97   |
| <b>3</b>      | -0.9330              | 2.019E <sup>-7</sup>                  | 0.152                  | 0.109                  | 0.002         | 6.809E <sup>4</sup>  | 97   |
| <b>7</b>      | -0.7843              | 1.216E <sup>-6</sup>                  | 0.084                  | 0.269                  | 0.013         | 1.147E <sup>4</sup>  | 92   |
| <b>15</b>     | -0.9407              | 8.529E <sup>-7</sup>                  | 0.058                  | 0.058                  | 0.009         | 1.163E <sup>4</sup>  | 94   |

[3OT]<sub>0</sub>= 50 mM koşullarında ve % 2 TiO<sub>2</sub> varlığında Al1050 elektrot üzerine sentezlenen nanokompozit filminin korozyon önleme performansının zamana bağlı değişimi Tablo 4.24 de gösterilmiştir. Tablodan elde edilen sonuçlara göre İ<sub>kor</sub> değerleri ilk üç gün sırasıyla 1.397E<sup>-6</sup>, 3.943E<sup>-7</sup>, 2.019E<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup> değerlerinde azalış göstermiştir. Zamanla korozyon hızının azalması korozyona karşı direncin artmasıyla ilgilidir. Bu iddayı nanokompozit için ilk üç gün elde edilen korozyon hızının 0.015, 0.004, 0.002 mm/y değerlerinde azalması ve polarizasyon direnci değerlerinin 9578, 4.656E<sup>4</sup>, 6.809E<sup>4</sup> sırasında artması kanıtlamaktadır.

Tablo 4.24. e bakıldığında Al1050 üzerine kaplanan P(3OT) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti için hesaplanan KE değerleri en yüksek 2. ve 3. günler için % 97 oranında elde edilmiştir.

#### 4.7. Poli(3-hekzil)tiyofenin Elektrosentez ve Karakterizasyonları



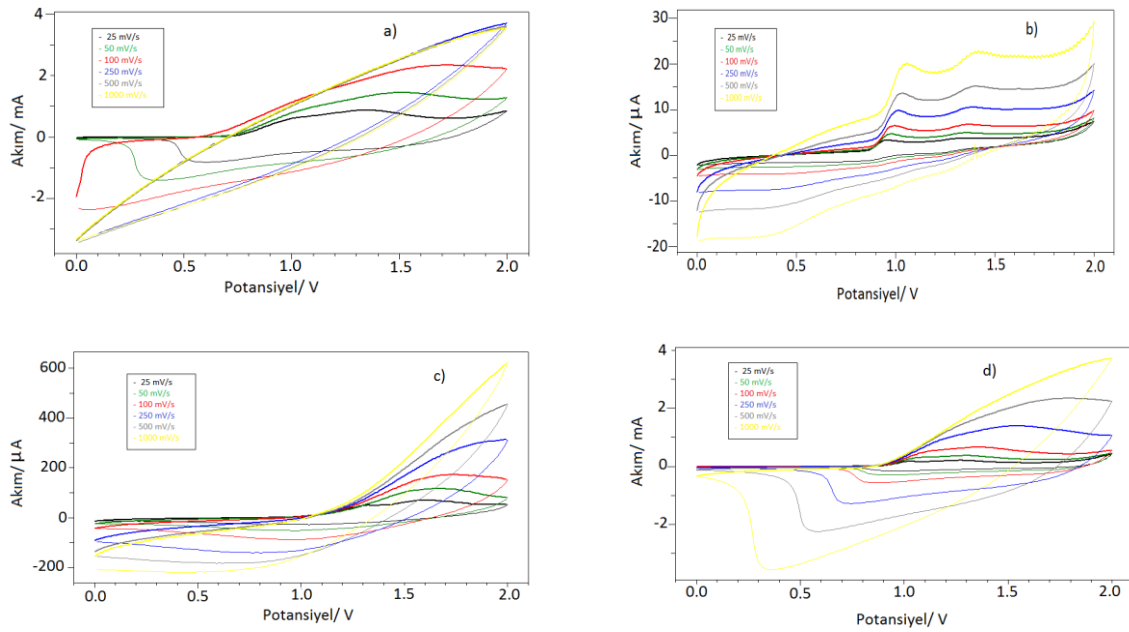
**Şekil 4. 44.** 3HT monomerinin CK elektrot üzerine 0.0 V - 2.0 V potansiyel aralığında **a)**  $[3HT]_0= 25$  mM, **b)**  $[3HT]_0= 50$ mM, **c)**  $[3HT]_0= 75$  mM, **d)**  $[3HT]_0= 100$  mM da,  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında 0.1 M TBABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde 10 döngü alınmış elektropolimerizasyon büyüme grafikleri

$[3HT]_0= 25$  mM,  $[3HT]_0= 50$ mM,  $[3HT]_0= 75$  mM ve  $[3HT]_0= 100$  mM koşullarında CK elektrot üzerine sentezlenmiş P(3HT) filmlerinin DV ile alınmış elektoro-büyüme grafikleri Şekil 4.44. de verilmiştir. Grafiklere bakıldığında döngülerin artan potansiyel ve akım değerlerinde yaklaşık olarak eşit oranlarda birikmesi, polimer filminin başarılı bir şekilde sentezlendiğini kanıtlar. Literatürde 3HT monomeri değişik elektrotlar üzerine sentezlenerek DV çalışmaları yapılmıştır. Örneğin farklı konsantrasyonlardaki 3HT monomerleri CFME üzerine DV yöntemi ile kaplanarak 1.61 V, 1.68 V ve 1.69 V yükseltgenme potansiyellerinde polimer filmleri elde edilmiştir.

**Tablo 4. 25.** 3HTmonomerlerinin elektro-büyüme sırasındaki redoks davranışı

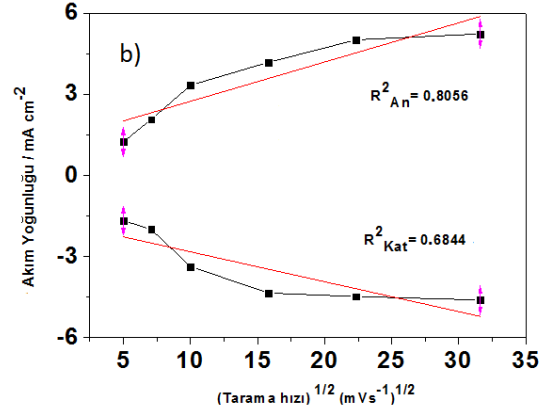
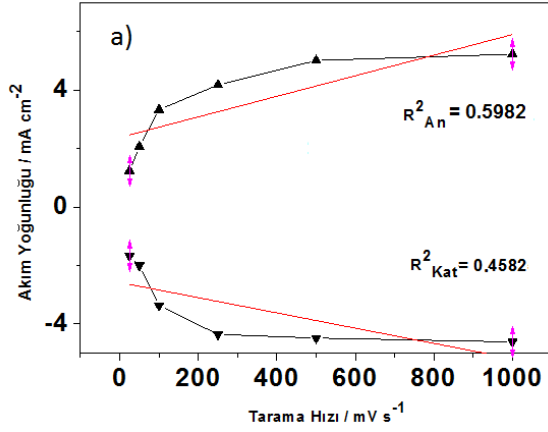
| $[3HT]_0/\text{mM}$ | $E_{an} / \text{V}$ | $E_{kat} / \text{V}$ | $\Delta E / \text{V}$ | $\dot{I}_{an}/$<br>$\text{mAcm}^{-2}$ | $\dot{I}_{kat} /$<br>$\text{mAcm}^{-2}$ | $ \dot{I}_{an} / \dot{I}_{kat} $ |
|---------------------|---------------------|----------------------|-----------------------|---------------------------------------|---|----------------------------------|
| <b>25</b>           | 1.49                | 0.13                 | 1.36                  | 33.74                                 | -36.04                                  | 0.93                             |
| <b>50</b>           | <b>1.28</b>         | <b>0.70</b>          | <b>0.58</b>           | <b>18.6</b>                           | <b>-19.01</b>                           | <b>0.97</b>                      |
| <b>75</b>           | 1.35                | 0.90                 | 0.45                  | 6.81                                  | -6.44                                   | 1.05                             |
| <b>100</b>          | 1.42                | 0.82                 | 0.60                  | 9.53                                  | -9.39                                   | 1.01                             |

$[3HT]_0 = 25$  mM,  $[3HT]_0 = 50$  mM,  $[3HT]_0 = 75$  mM,  $[3HT]_0 = 100$  mM monomer derişimlerindeki 3HT monomerlerinin camı karbon üzerine döngülü voltametri ile kaplanması sonucu elde edilen elektro-büyüme grafikleri Şekil 4.44. de verilmiştir. Monomerlerin polimerizasyon sırasında elde edilmiş redoks davranışları incelenmiş ve elde edilen sonuçlar Tablo 4.25. de verilmiştir. Tersinirlik koşulunun en iyi sağlandığının söylenebilmesi için gerekli olan  $\Delta E \leq 0.059$  ve  $|\dot{I}_{an} / \dot{I}_{kat}| \approx 1$  değerlerine en yakın değerlere sahip olan  $[3HT]_0 = 50$  mM derişimdeki polimer filmidir. Bu sebepten korozyon çalışmaları için  $[3HT]_0 = 50$  mM koşullarında gerçekleştirilmiştir.

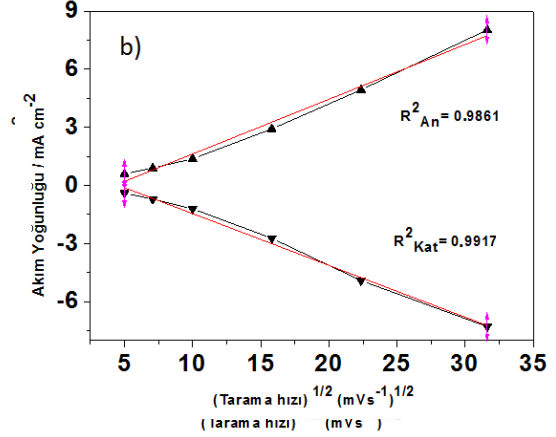
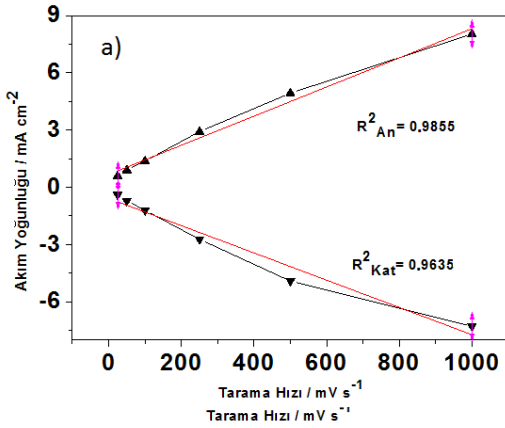


**Şekil 4. 45.** 3HT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, **a)**  $[3HT]_0 = 25$  mM, **b)**  $[3HT]_0 = 50$  mM, **c)**  $[3HT]_0 = 75$  mM, **d)**  $[3HT]_0 = 100$  mM da,  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, 0.1 M TBABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemiyle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafikleri

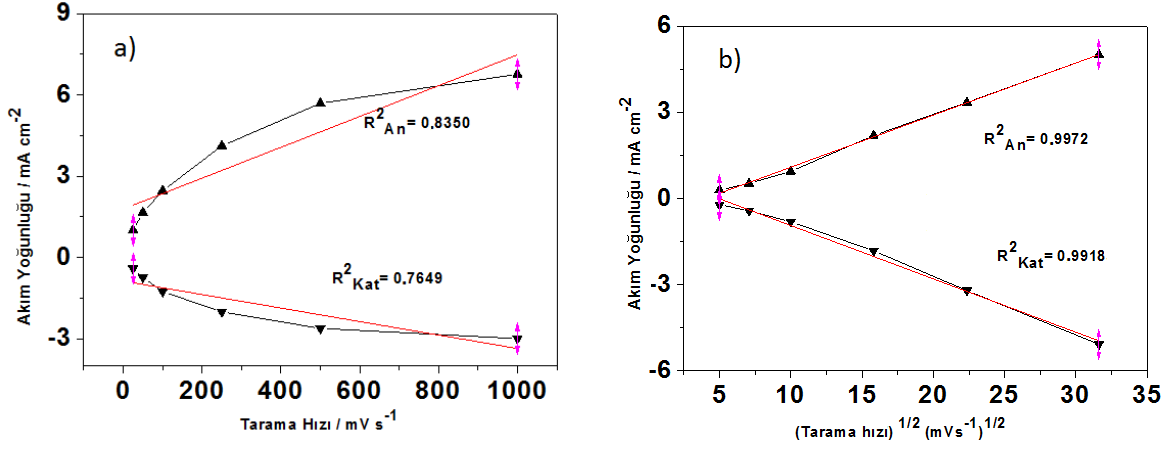
CK elektrot üzerine DV yöntemi ile kaplanmış P(3HT) filmelerinin başlangıç monomer konsantrasyon değerleri  $[3HT]_0 = 25$  mM,  $[3HT]_0 = 50$  mM,  $[3HT]_0 = 75$  mM,  $[3HT]_0 = 100$  mM için alınan monomersiz ortamdaki redoks davranışları incelenmiş ve oksidasyon pik potansiyelleri sırasıyla  $\sim 1.92$  V,  $\sim 1.88$  V,  $\sim 1.80$  V ve  $\sim 1.86$  V, redüksiyon pikleri ise  $\sim 0.07$  V,  $\sim 0.22$  V,  $\sim 0.70$  V ve  $\sim 0.37$  V olarak elde edilmiştir.



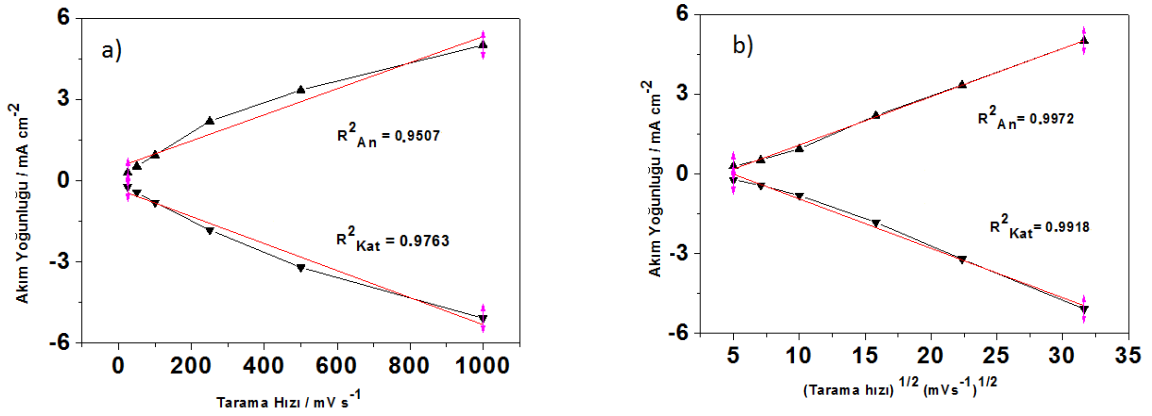
**Şekil 4.46.** 3HT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, [3HT]<sub>0</sub> = 25 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.07 - 1.92 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri



**Şekil 4.47.** 3HT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, [3HT]<sub>0</sub> = 50 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.22 - 1.88 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri



**Şekil 4. 47.** 3HT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında,  $[3HT]_0 = 75$  mM da  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.70 - 1.80 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri

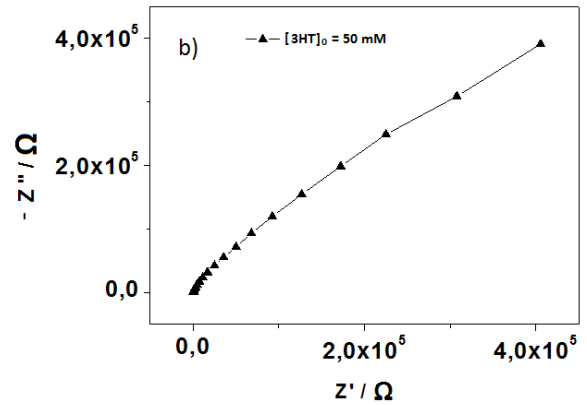
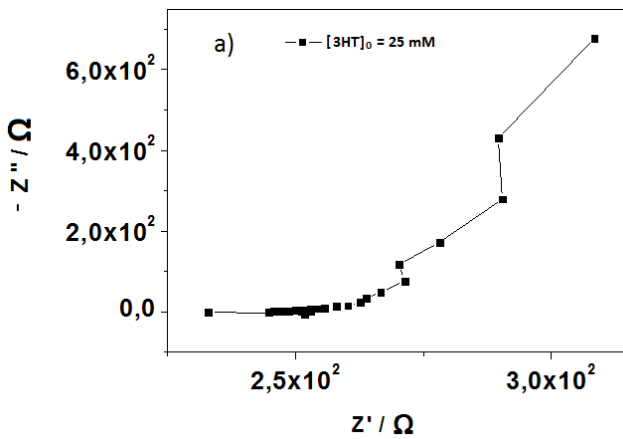


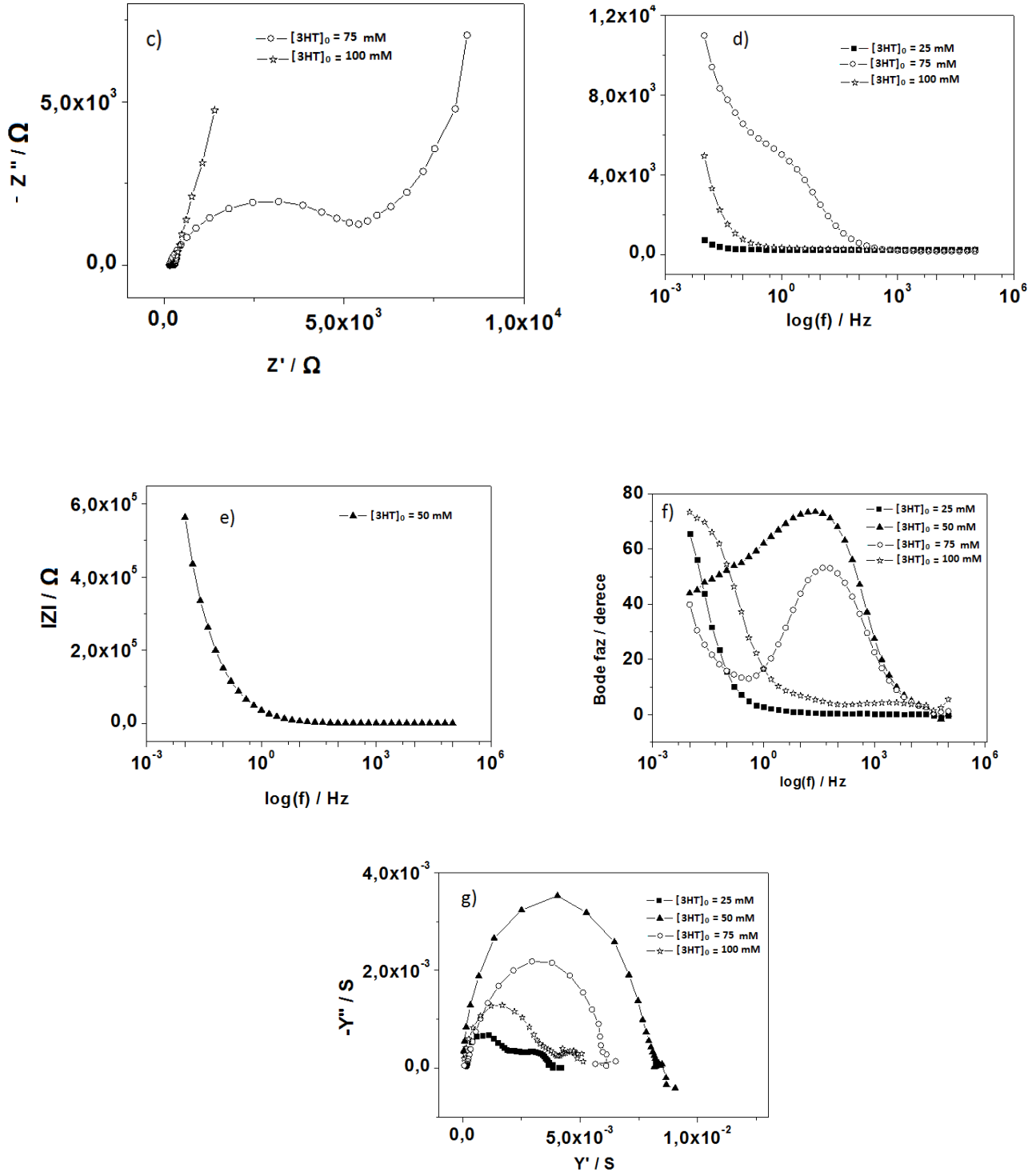
**Şekil 4. 48.** 3HT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında,  $[3HT]_0 = 100$  mM da  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.37 - 1.86 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri

**Tablo 4. 26.** P(3HT) filmlerinin monomersiz ortamda elde edilen redoks davranışları

| [3HT] <sub>0</sub> /<br>mM | Tarama Hızı/ Akım<br>Yoğunluğu |                               | Tarama Hızının Karekökü<br>/ Akım Yoğunluğu |                               | Durum                 |
|----------------------------|--------------------------------|-------------------------------|---|-------------------------------|-----------------------|
|                            | R <sup>2</sup> <sub>An</sub>   | R <sup>2</sup> <sub>Kat</sub> | R <sup>2</sup> <sub>An</sub>                | R <sup>2</sup> <sub>Kat</sub> |                       |
| 25                         | 0.5982                         | 0.4526                        | 0.8056                                      | 0.6844                        | Difüzyon<br>kontrollü |
| 50                         | 0.9855                         | 0.9635                        | 0.9861                                      | 0.9917                        | Difüzyon<br>kontrollü |
| 75                         | 0.8350                         | 0.7649                        | 0.9642                                      | 0.9267                        | Difüzyon<br>kontrollü |
| 100                        | 0.9507                         | 0.9763                        | 0.9972                                      | 0.9918                        | Difüzyon<br>kontrollü |

P(3HT) filminin monomersiz ortamda farklı başlangıç derişimlerinde [3HT]<sub>0</sub>= 25mM [3HT]<sub>0</sub>=50 mM, [3HT]<sub>0</sub>= 75 mM ve [3HT]<sub>0</sub>=100 mM da elde edilen redoks davranışları Tarama hızı-akım yoğunluğu ve Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri (Tablo 4.26) incelenmesinden sentezlenen dört polimer filmi için olayın difüzyon kontrollü olduğu tespit edilmiştir.





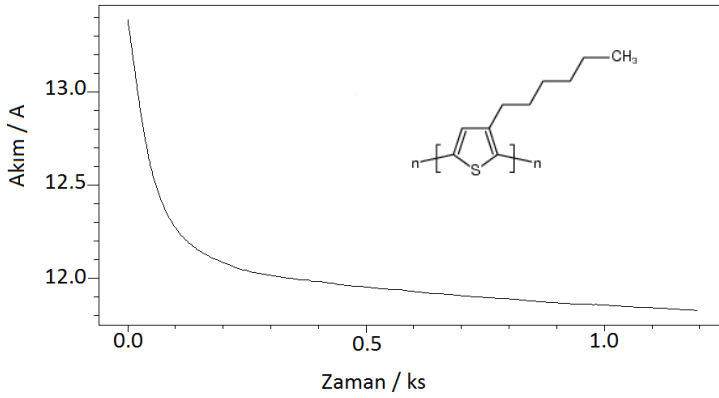
**Şekil 4. 49.** 3HT monomerlerinin CK elektrot üzerine 0.1 M TEABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde sentezlenmesi ile alınmış **a)** Nyquist grafiği [3HT]<sub>0</sub> = 25 mM, **b)** Nyquist grafiği [3HT]<sub>0</sub>=50 mM, **c)** Nyquist grafiği [3HT]<sub>0</sub>=75 mM, [3HT]<sub>0</sub>=100 mM **d)** Bode magnitud grafiği [3HT]<sub>0</sub> = 25 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 75 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 100 mM, **e)** Bode magnitud grafiği [3HT]<sub>0</sub>=50 mM, **f)** Bode faz grafiği [3HT]<sub>0</sub> =25 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 50mM, [3HT]<sub>0</sub> = 75 mM,[3HT]<sub>0</sub> = 100 mM, **g)** Admitans grafiği [3HT]<sub>0</sub>=25 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 50mM, [3HT]<sub>0</sub> = 75 mM,[3HT]<sub>0</sub> = 100 mM



**Tablo 4. 27.** 3HT monomerlerinin CK elektrot üzerine kaplanması sonrası alınan EES sonuçlarına göre elde edilen kapasitans değerleri

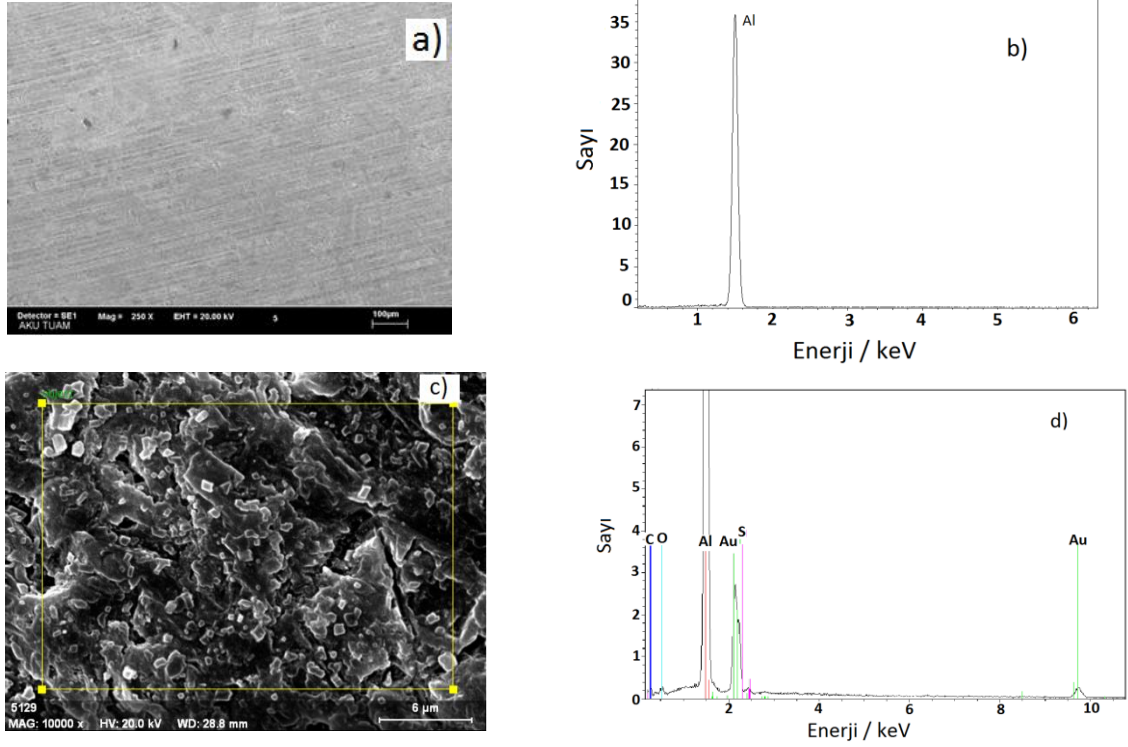
| [3HT] <sub>0</sub> / mM | C <sub>sp</sub> / mFcm <sup>-2</sup> | C <sub>dl</sub> /mFcm <sup>2</sup> | θ <sub>max</sub>   |
|-------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| 25                      | 0.124                                | 0.055                              | 65.54 ( 0.0106 Hz) |
| 50                      | 2.557                                | 0.360                              | 73.63 ( 26.50 Hz)  |
| 75                      | 1.266                                | 0.119                              | 53.51 (41.49 Hz)   |
| 100                     | 2.068                                | 0.962                              | 72.84 (0.0096 Hz)  |

3HT monomerlerinin Al1050 elektrot üzerine kaplanması sonrası alınan EES sonuçlarına göre [3HT]<sub>0</sub>= 25 mM, [3HT]<sub>0</sub>= 50 mM, [3HT]<sub>0</sub>= 75 mM, ve [3HT]<sub>0</sub>= 100 mM için spesifik kapasitans değerleri sırasıyla 0.124, 2.557, 1.266, 2.068 mFcm<sup>-2</sup> ve çift katmanlı kapasitans değerleri ise sırasıyla 0.055, 0.360, 0.119, 0.962 mFcm<sup>-2</sup> elde edilmiştir. En yüksek C<sub>sp</sub> değeri [3HT]<sub>0</sub>= 50 mM koşullarında sentezlenen polimer filmi için elde edilmiştir. Bu durum tersinir davranışın en iyi gözlemlendiği [3HT]<sub>0</sub>= 50 mM koşullarını destekler.



**Şekil 4. 50.** 50 mM 3HT monomerinin Al1050 elektrot üzerine, 0.5 M okzalik asit içerisinde 0.9 V sabit potansiyelde 1200 s kronoamperometrik kaplama grafiği

50 mM 3HT monomerinin Al1050 elektrot üzerine, 0.5 M okzalik asit içerisinde kronoamperometrik yöntemle kaplanması sonucu elde edilen kaplama grafiği Şekil 4.50 de verilmiştir. Şekil 4.50. ye göre akım değerindeki azalma polimer kaplamasıyla elektrot üzerindeki direncin arttığını gösterir. Polimerizasyonun bittiği ve sistem bir süre sonra dengeye geldiğinde ise akım değerinde değişme olmadığı gözlenir.



**Şekil 4. 51.** a) Kaplı olmayan Al1050 elektrot SEM görüntüsü, b) Kaplı olmayan Al1050 elektrot EDX analizi, c) 50 mM 3HT monomerinin Al1050 elektrot üzerine, 0.9 V sabit potansiyelde, 0.5 M okzalik asit / ACN çözeltisi içerisinde 1200 s kronoamperometrik kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü d) Al1050 elektrot üzerine kaplanan P(3HT) filminin EDX analizi

3HT monomerinin asidik koşullarda Al1050 elektrot üzerine kronoamperometrik yöntemle kaplanması sonucu çekilmiş SEM görüntüleri Şekil 4.51. c de verilmiştir. Kaplamanın başarılı bir şekilde gerçekleştiği kaplı olmayan Al1050 için elde edilmiş SEM görüntüsüne (Şekil 4. 51. a) bakıldığında açıkça görülür. P(3HT) in Al1050 elektrot üzerinde küçük küresel tanecikli yapıda oluştuğu görülür. Homojen bir kaplama gerçekleşmiştir.

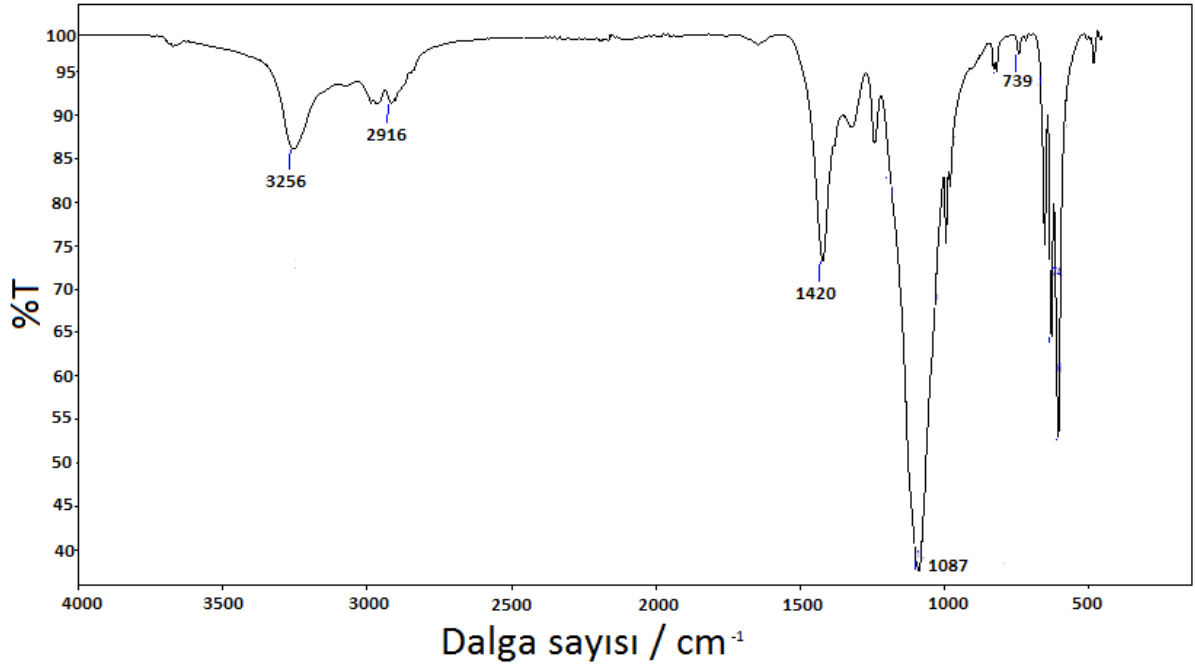
Daha önce yapılan bir çalışmada CFME üzerine kaplanmış P(3HT) filmlerinin SEM görüntülerinde uzunlamasına çizgisel kaplı polimer filmleri elde edildiği bildirilmiştir. Filmin kaplama kalınlığı fiber içinden geçen yüke bağlı olarak değişmektedir (Ateş ve Karazehir, 2012). Al1050 elektrot üzerine kaplanan P(3HT) filminin kaplı olmayan Al1050 elektrot SEM görüntülerine göre farklı olması bu nedenden kaynaklanabilir.

**Tablo 4. 28.** Kaplı olmayan Al1050 elektrot ve 50 mM 3HT monomerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen EDX analizi sonuçları

| <b>Kaplı olmayan Al1050</b> |                  | <b>P(3HT) kaplanmış Al1050</b> |                  |
|-----------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| <b>ELEMENTLER</b>           | <b>% AĞIRLIK</b> | <b>ELEMENTLER</b>              | <b>% AĞIRLIK</b> |
| Karbon                      | -                | Karbon                         | 9.13             |
| Oksijen                     | -                | Oksijen                        | 11.35            |
| Alüminyum                   | 100              | Alüminyum                      | 56.74            |
| Sülfür                      | -                | Sülfür                         | 7.06             |
| Altın                       | -                | Altın                          | 15.72            |

**Not:** SEM ölçümleri sırasında iletkenlik sağlamak amacıyla altın ile kaplama gerçekleştirilmiştir.

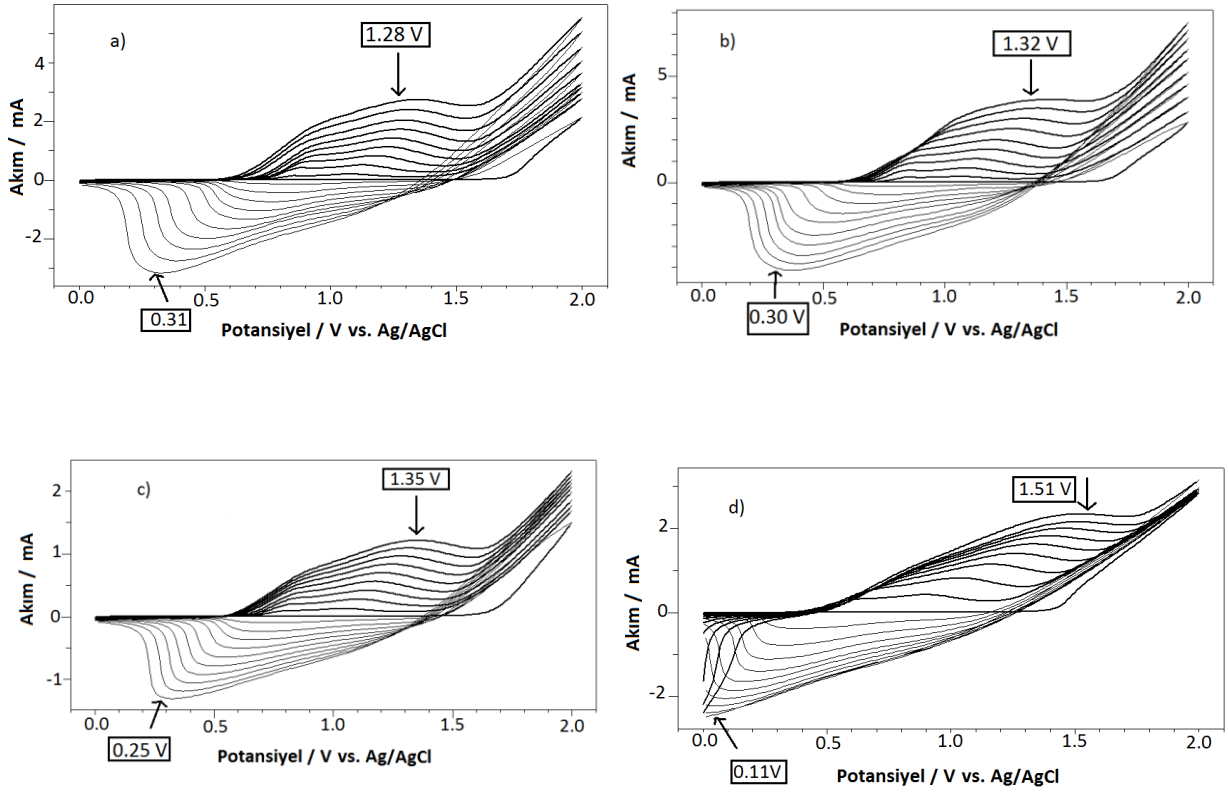
Tablo 4.28. de polimer kaplı olmayan Al1050 ve 3HT monomeri kaplanmış Al1050 elektrot EDX analiz sonuçları verilmiştir. Kaplı olmayan Al1050 elektrot SEM analizinde % 100 oranında alüminyum elementi bulunurken, Al1050 elektrot üzerine sentezlenmiş P(3HT) filminde % 9.13 karbon, % 11.35 oksijen, % 56.74 alüminyum, % 7.06 sülfür ve % 15.72 oranında altın elde edilmiştir. Polimer filminin elektrot üzerine kaplanmasıyla alüminyum değeri % 100 den % 56.74 e düşmüştür. Sülfür elementinin yapıda bulunması ise bir tür politiyofen türevi oluştuğuna bir kanıt oluşturur.



**Şekil 4. 52.** P(3HT) in CAN / ACN ortamında kimyasal yolla sentezlenmesi sonucu elde edilmiş FTIR spektrumu

P(3HT) in kimyasal sentezi ile çekilmiş FTIR spektrumu Şekil 4.52. de verilmiştir. Spektruma göre 3256  $\text{cm}^{-1}$  aromatik C-H gerilmesi, 2916  $\text{cm}^{-1}$  heksil sübsitüentinden kaynaklanan alkan C-H gerilmesi, 1420  $\text{cm}^{-1}$  C=C, 1240  $\text{cm}^{-1}$  C-H eğilme, 1087  $\text{cm}^{-1}$  alkan C-C gerilmesi ve 739  $\text{cm}^{-1}$  de karakteristik C-S pikleri elde edilmiştir.

#### 4.8. Poli(3-hekzil)tiyofen / TiO<sub>2</sub> Nanokompozit Malzemelerinin Elektrosentez ve Karakterizasyonları

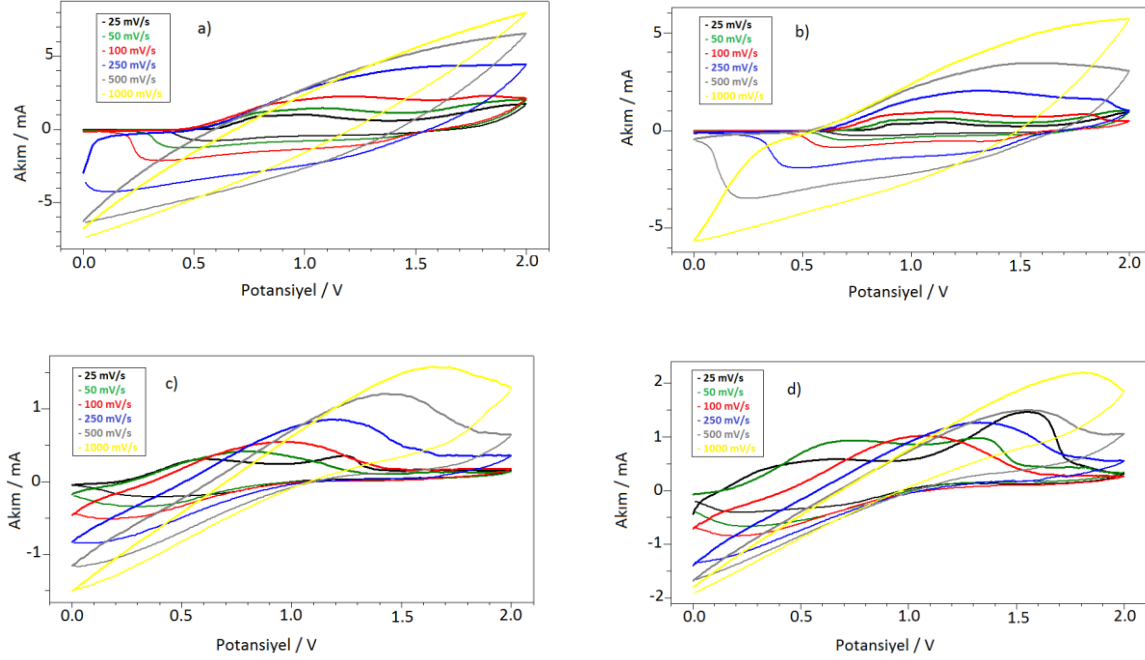


**Şekil 4. 53.** 3HT / TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerinde 0.0 V - 2.0 V potansiyel aralığında %2 TiO<sub>2</sub> varlığında a) [3HT]<sub>0</sub>= 25 mM, b) [3HT]<sub>0</sub>= 50mM c) [3HT]<sub>0</sub>= 75 mM d) [3HT]<sub>0</sub>= 100 mM da, 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında 0.1 M TBABF<sub>4</sub>/ACN içerisinde 10 döngü alınmış elektro-büyüme grafikleri

**Tablo 4. 29.** 3HT / TiO<sub>2</sub> nanokompozit monomerlerinin elektro-büyüme sırasındaki redoks davranışı

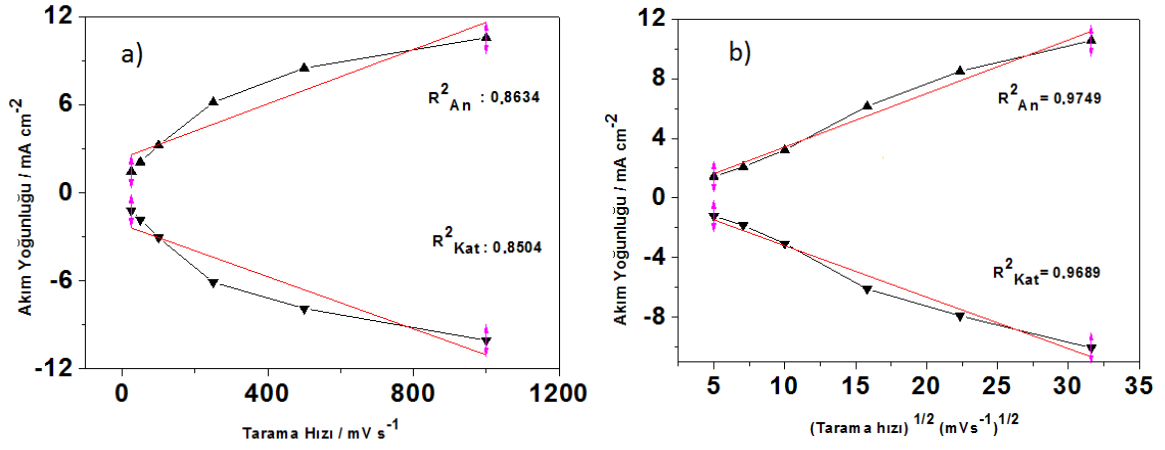
| [3HT] <sub>0</sub> /<br>TiO <sub>2</sub> mM | E <sub>an</sub> / V | E <sub>kat</sub> / V | ΔE / V | I <sub>an</sub> /<br>mAcm <sup>-2</sup> | I <sub>kat</sub> /<br>mAcm <sup>-2</sup> | I <sub>an</sub> / I <sub>kat</sub> |
|---|---------------------|----------------------|--------|---|--|------------------------------------|
| 25  | 1.28                | 0.31                 | 0.97   | 38.06                                   | -45.07                                   | 0.84                               |
| 50  | 1.32                | 0.30                 | 1.02   | 54.67                                   | -57.17                                   | 0.95                               |
| 75  | 1.35                | 0.25                 | 1.10   | 17.34                                   | -16.97                                   | 1.02                               |
| 100   | 1.51                | 0.11                 | 1.40   | 33.41                                   | -33.24                                   | 1.00                               |

En iyi tersinir redoks davranışı  $[3HT]_0 = 75$  mM koşullarında sentezlenen P(3HT) /  $TiO_2$  nanokompozit filmi için  $\Delta E / V = 1.10$ ,  $|\dot{I}_{an} / \dot{I}_{kat}| = 1.02$  olmasından dolayı elde edilmiştir.

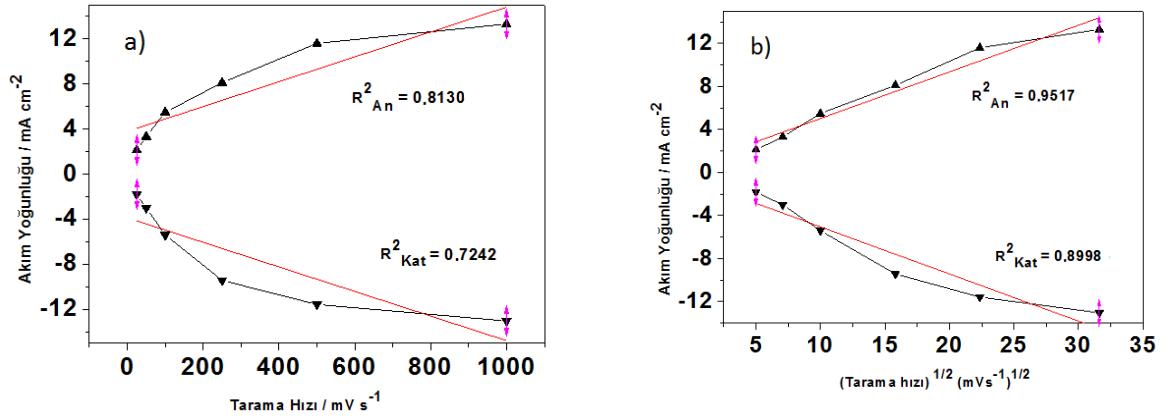


**Şekil 4. 54.** 3HT/  $TiO_2$  nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2  $TiO_2$  varlığında, **a)**  $[3HT]_0 = 25$  mM, **b)**  $[3HT]_0 = 50$  mM, **c)**  $[3HT]_0 = 75$  mM, **d)**  $[3HT]_0 = 100$  mM da,  $100 \text{ mVs}^{-1}$  tarama hızında, 0.1 M  $TBABF_4 / ACN$  içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemiyle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile  $1000 \text{ mVs}^{-1}$  arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafikleri

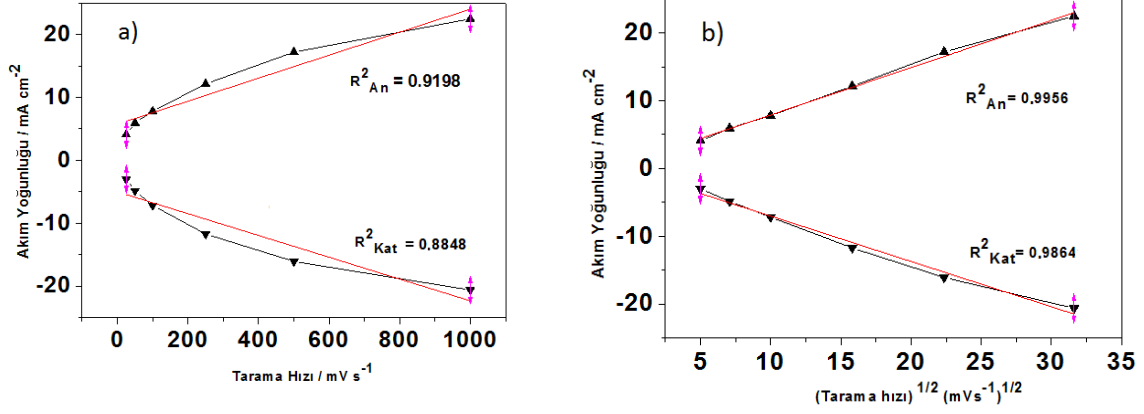
3HT/  $TiO_2$  nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine, %2  $TiO_2$  varlığında sentezlenmesiyle  $[3HT]_0 = 25$  mM,  $[3HT]_0 = 50$  mM,  $[3HT]_0 = 75$  mM,  $[3HT]_0 = 100$  mM P(3HT) filmleri için elde edilen oksidasyon pikleri sırasıyla; 1.8 V, 1.9 V, 1.7 V ve 1.9 V iken indirgenme potansiyelleri ise sırasıyla 0.3 V, 0.3V, 0.2 V ve 0.08 V olarak belirlenmiştir.



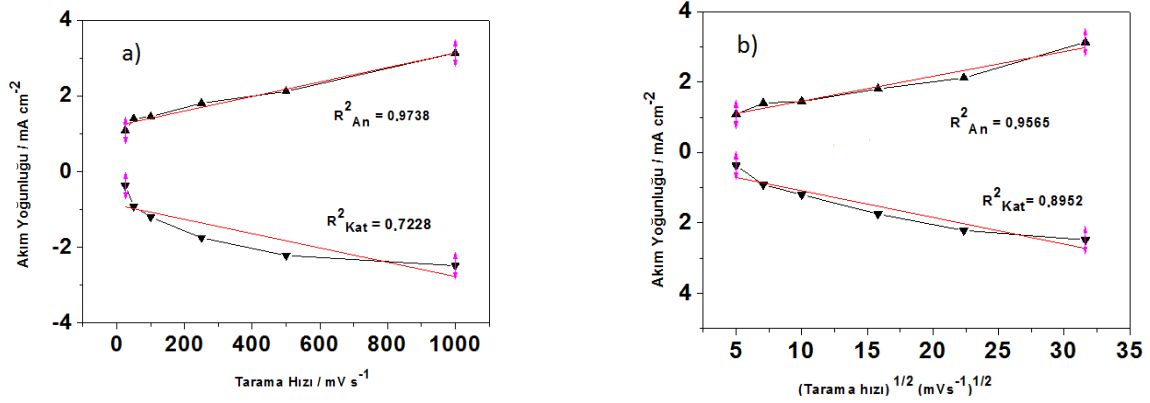
**Şekil 4. 55.** 3HT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, [3HT]<sub>0</sub>= 25 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.3- 1.8 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri



**Şekil 4. 56.** 3HT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, [3HT]<sub>0</sub>= 50 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.3- 1.9 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri



**Şekil 4. 57.** 3HT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, [3HT]<sub>0</sub>= 75 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.2- 1.7 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri



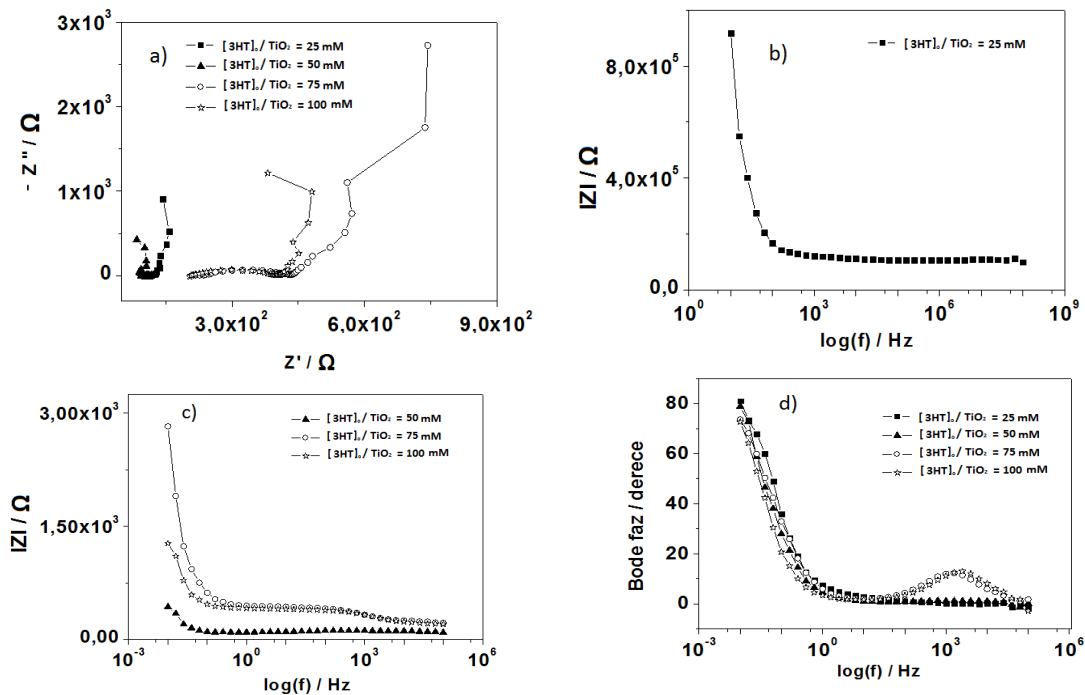
**Şekil 4. 58.** 3HT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.0 - 2.0 V potansiyel aralığında, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, [3HT]<sub>0</sub>= 75 mM da 100 mVs<sup>-1</sup> tarama hızında, 0.1 M TBABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde, 10 döngü olarak alınmış DV yöntemle kaplanması sonrası, monomersiz ortamda 25 ile 1000 mVs<sup>-1</sup> arasında değişen tarama hızlarında alınmış döngülü voltamogram grafiğinden 0.08- 1.9 V potansiyel aralığından elde edilmiş **a)** Tarama hızı-akım yoğunluğu, **b)** Tarama hızının karekökü-akım yoğunluğu grafikleri

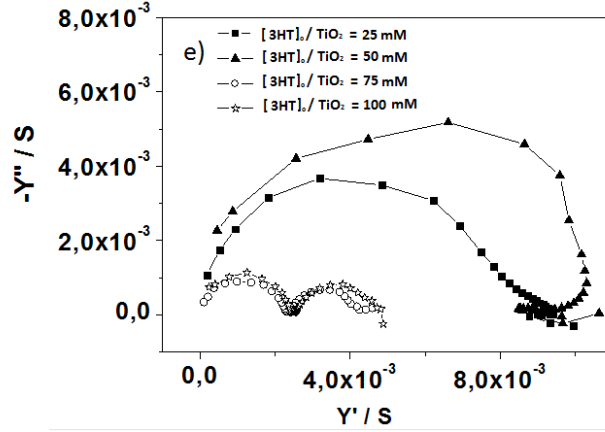


**Tablo 4. 30.** P(3HT)/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin monomersiz ortamda elde edilen redoks davranışları

| [3HT] <sub>0</sub> /<br>TiO <sub>2</sub> mM | Tarama Hızı/ Akım<br>Yoğunluğu |                               | Tarama Hızının<br>Karekökü / Akım<br>Yoğunluğu |                               | Durum                              |
|---|--------------------------------|-------------------------------|--|-------------------------------|------------------------------------|
|   | R <sup>2</sup> <sub>An</sub>   | R <sup>2</sup> <sub>Kat</sub> | R <sup>2</sup> <sub>An</sub>                   | R <sup>2</sup> <sub>Kat</sub> |                                    |
| 25  | 0.8634                         | 0.8504                        | 0.9749   | 0.9689                        | Difüzyon kontrollü                 |
| 50  | 0.8130                         | 0.7242                        | 0.9517   | 0.8998                        | Difüzyon kontrollü                 |
| 75  | 0.9198                         | 0.8848                        | 0.9956   | 0.9864                        | Difüzyon kontrollü                 |
| 100   | 0.9738                         | 0.7228                        | 0.9565   | 0.8952                        | İnce film ve<br>Difüzyon kontrollü |

P(3HT)/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin monomersiz ortamda elde edilen redoks davranışları Tablo 4.30. da regrasyon katsayılarına göre incelendiğinde [3HT]<sub>0</sub>/ TiO<sub>2</sub> = 25 mM, [3HT]<sub>0</sub>/ TiO<sub>2</sub> = 50 mM ve [3HT]<sub>0</sub>/ TiO<sub>2</sub> = 75 mM koşullarında olayın difüzyon kontrollü, [3HT]<sub>0</sub>/ TiO<sub>2</sub> = 100 mM koşullarında ise polimer filminin hem ince film hem de olayın difüzyon kontrollü olduğu anlaşılmıştır.



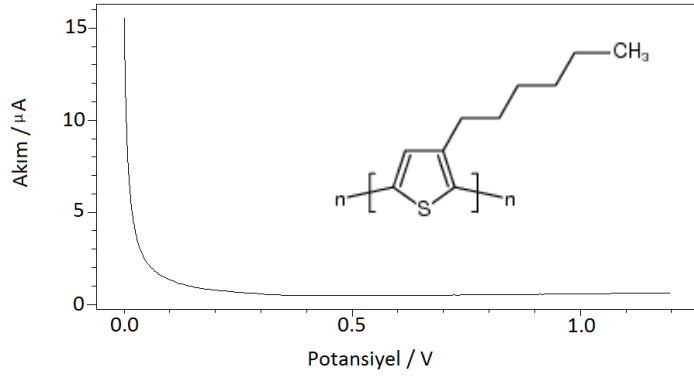


**Şekil 4. 59.** 3HT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine 0.1 M TBABF<sub>4</sub> /ACN içerisinde %2 TiO<sub>2</sub> varlığında sentezlenmesi ile elde edilmiş **a)** Nyquist grafiği [3HT]<sub>0</sub> = 25 mM , [3HT]<sub>0</sub> = 50 mM [3HT]<sub>0</sub> = 75 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 100 mM, **b)** Bode magnitud grafiği [3HT]<sub>0</sub> = 25 mM, **c)** Bode magnitud grafiği [3HT]<sub>0</sub>= 50 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 75 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 100 mM, **d)** Bode faz grafiği [3HT]<sub>0</sub> = 25 mM , [3HT]<sub>0</sub> = 50 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 75 mM , [3HT]<sub>0</sub> = 100 mM, **e)** Admitans grafiği [3HT]<sub>0</sub> = 25 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 50 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 75 mM, [3HT]<sub>0</sub> = 100 mM

**Tablo 4. 31.** 3HT / TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin CK elektrot üzerine kaplanması sonrası alınan EES sonuçlarına göre elde edilen kapasitans değerleri

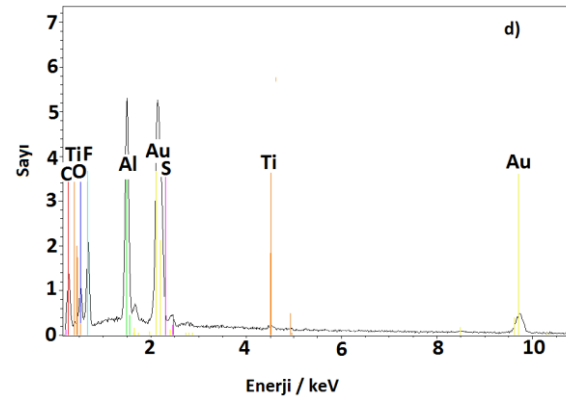
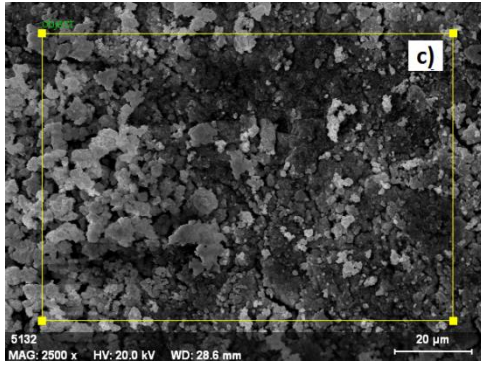
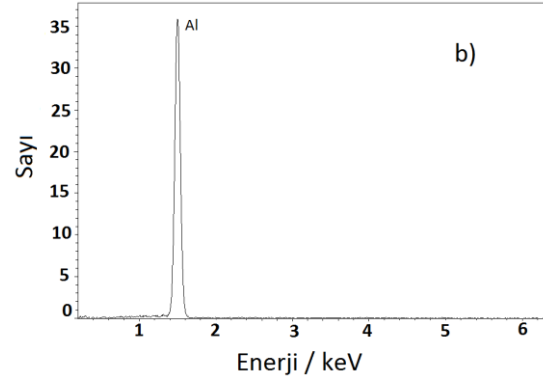
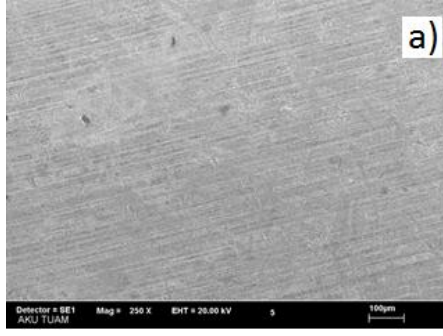
| [3HT] <sub>0</sub> / TiO <sub>2</sub><br>mM | C <sub>sp</sub> / mFcm <sup>-2</sup> | C <sub>dl</sub> / mFcm <sup>-2</sup> | θ <sub>max</sub>   |
|---|--------------------------------------|--------------------------------------|--------------------|
| 25  | 0.250                                | 0.061                                | 80.90 (0.0102 Hz)  |
| 50  | 0.536                                | 0.147                                | 78.57 (0.009 Hz)   |
| 75  | 0.083                                | 0.031                                | 73.62 ( 0.0101 Hz) |
| 100   | 0.013                                | 0.034                                | 72.75 (0.0102 Hz)  |

[3HT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> = 25 mM, [3HT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> = 50 mM, [3HT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> = 75 mM ve [3HT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> = 100 mM nanokompozit malzemelerinin Al1050 elektrot üzerine kaplanmasıyla alınan EES sonuçlarına göre elde edilen  $C_{sp}$  değerleri sırasıyla; 0.250, 0.536, 0.083 ve 0.013 mFcm<sup>-2</sup>,  $C_{dl}$  değerleri ise sırasıyla, 0.061, 0.147, 0.031 ve 0.034 mFcm<sup>-2</sup>dir. Elde edilen verilere göre en yüksek spesifik kapasitans değeri [3HT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> = 50 mM nanokompozit filmi için 0.536 mFcm<sup>-2</sup> iken en yüksek çift katmanlı kapasitans değeri ise yine [3HT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> = 50 mM nanokompozit filmi için elde edilmiştir. En iyi tersinirlik gösteren [3HT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> = 75 mM nanokompozit filmi korozyon çalışmaları için tercih edilse de toplam kapasitansın en yüksek olduğu [3HT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> = 50 mM nanokompozit filmi de iyi derecede tersinirlik göstermiştir (Tablo 4.31.)



**Şekil 4. 60.** [3HT]<sub>0</sub>/ TiO<sub>2</sub> =75 mM koşullarında sentezlenen nanokompozitin Al1050 elektrot üzerine, %2 TiO<sub>2</sub> varlığında, 0.5 M okzalik asit içerisinde 0.9 V sabit potansiyelde, 1200 s kronoamperometrik kaplama grafiği

[3HT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub>= 75 mM nanokompozit filmi kronoamperometrik yöntemle Al1050 elektrot üzerine kaplanmıştır. Şekil 4.60. dan görüldüğü gibi akımın zamana bağlı değişimi azalış yönünde olmuştur. Akım değerinin bir süre azalması ve daha sonra dengeye gelmesi polimer filminin başarılı bir şekilde Al1050 elektrot yüzeyine kaplandığı göstermektedir.



**Şekil 4. 61. a)** Kaplı olmayan Al1050 elektrot SEM görüntüsü, **b)** Kaplı olmayan Al1050 elektrot EDX analizi, **c)**  $[3HT]_0 / TiO_2 = 75$  mM nanokompozit malzemelerinin Al1050 elektrot üzerine, %2  $TiO_2$  varlığında, 0.9 V sabit potansiyelde, 0.5 M okzalik asit / ACN çözeltisi içerisinde 1200 s kronoamperometrik kaplanması sonucu elde edilen SEM görüntüsü, **d)** Al1050 elektrot üzerine kaplanmış P(3HT) /  $TiO_2$  nanokompozitinin EDX analizi

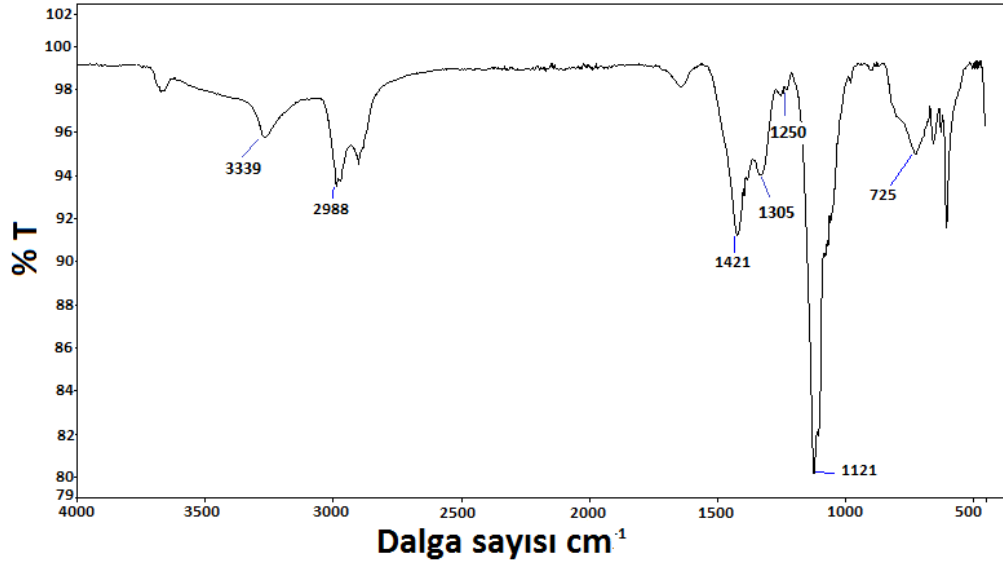
Şekil 4.61. a da verilen üzerinde herhangi bir kaplama olmayan Al1050 elektrot yüzey görüntüsü, P(3HT) /  $TiO_2$  nanokompozit kaplamasıyla Şekil 4.61. c deki gibi değişmiştir. Yüzey görüntülerindeki bu değişme polimer filminin yüzeye başarılı bir şekilde kaplandığının bir kanıtıdır. Şekil 4.61. c de görüldüğü gibi nanokompozit malzeme elektrot yüzeyine küresel toz tanecikleri halinde polimerleşmiştir.

**Tablo 4. 32.** Kaplı olmayan Al1050 elektrot ve 100 mM 3HT / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin ve Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen EDX analizi sonuçları

| <b>Kaplı olmayan Al1050</b> |                  | <b>P(3HT) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti kaplanmış Al1050</b> |                  |
|-----------------------------|------------------|--|------------------|
| <b>ELEMENTLER</b>           | <b>% AĞIRLIK</b> | <b>ELEMENTLER</b>  | <b>% AĞIRLIK</b> |
| Karbon                      | -                | Karbon   | 20.58            |
| Oksijen                     | -                | Oksijen  | 16.90            |
| Alüminyum                   | 100              | Alüminyum  | 10.24            |
| Sülfür                      | -                | Sülfür   | 13.73            |
| Titanyum                    | -                | Titanyum   | 0.30             |
| Flor                        | -                | Flor   | 17.71            |
| Altın                       | -                | Altın  | 20.84            |

**Not:** SEM ölçümleri sırasında iletkenlik sağlamak amacıyla altın ile kaplama gerçekleştirilmiştir.

Kaplı olmayan Al1050 elektrot ve yüzeyi 100 mM 3HT / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin Al1050 elektrota kaplanması sonucunda elde edilmiş EDX analiz sonuçları Tablo 4.32. de verilmiştir. Elde edilen verilere göre Al1050 elektrot için alüminyum % 100 oranında elde edilmiştir. Nanokompozit kaplanmış Al1050 elektrot için ise % 20.58 karbon, % 16.90 oksijen, % 10.24 alüminyum, % 13.73 sülfür, % 20.84 altın, % 0.30 titanyum ve % 17.71 oranında flor elementi bulunmuştur. Polimer filmi kaplı elektrot için % 13.73 oranında sülfür ve % 0.30 oranında titanyum elementi bulunması bize P(3HT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit varlığından söz ettirebilmektedir.

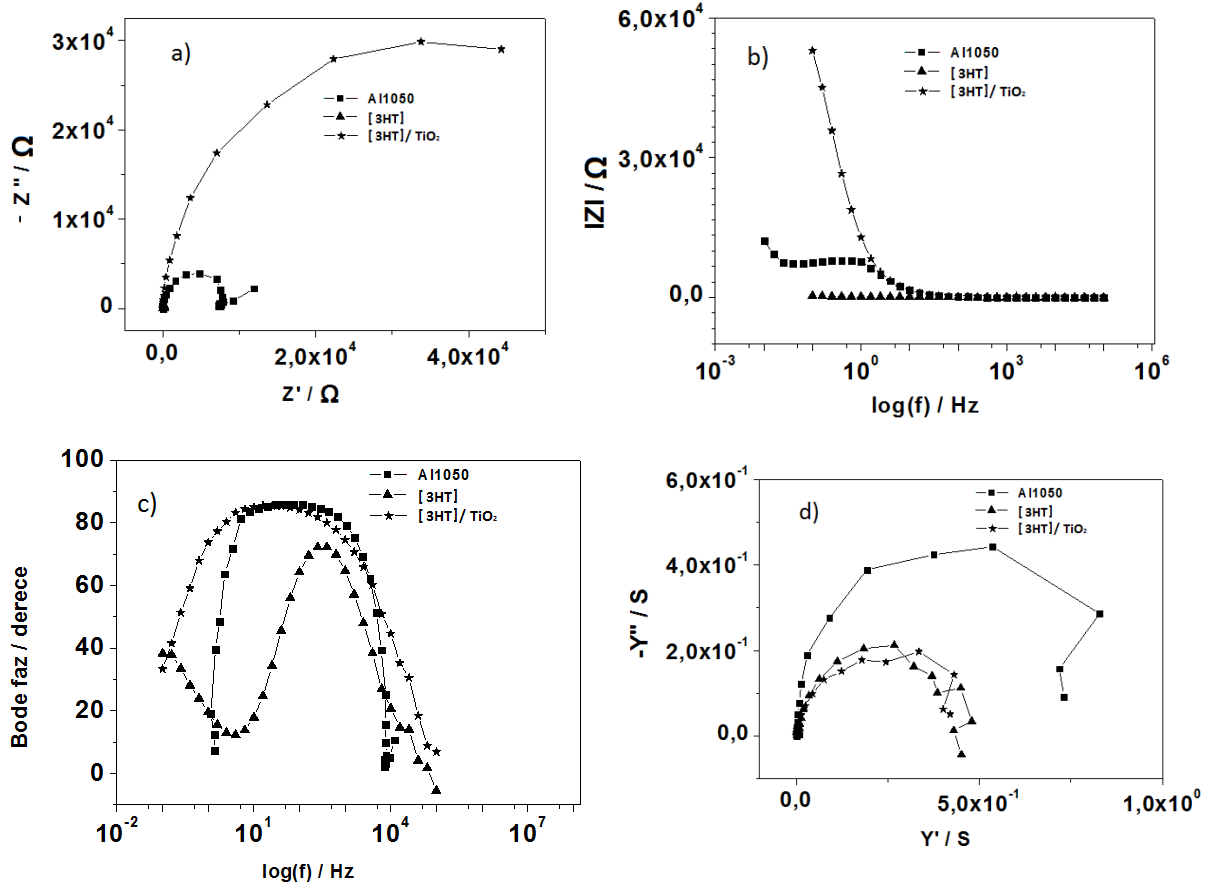


**Şekil 4. 62.** P(3HT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin CAN / ACN ortamında kimyasal yolla sentezlenmesi ile elde edilmiş FTIR spektrumu

P(3HT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin kimyasal yolla sentezlenmesi ile elde edilmiş FTIR spektrumu Şekil 4.62. de verilmiştir. Spektruma göre 3339 cm<sup>-1</sup> aromatik C-H gerilme, 2988 cm<sup>-1</sup> C-H alkan gerilme, 1421 cm<sup>-1</sup> C=C, 1305 cm<sup>-1</sup> C-Heğilme, 1250 cm<sup>-1</sup> C-C alkan ve 725 cm<sup>-1</sup> de C-S pikleri elde edilmiştir. Ayrıca 1121 cm<sup>-1</sup>de elde edilen pik ise nanokompozitin yapısındaki Ti-O-C yapısından ileri gelmektedir.

#### 4.9. Poli(3-hekzil)tiyofen ve Poli(3-hekzil)tiyofen / TiO<sub>2</sub> Nanokompozitinin Korozyon Önleme Davranışlarının İncelenmesi

- Empedans analizleri



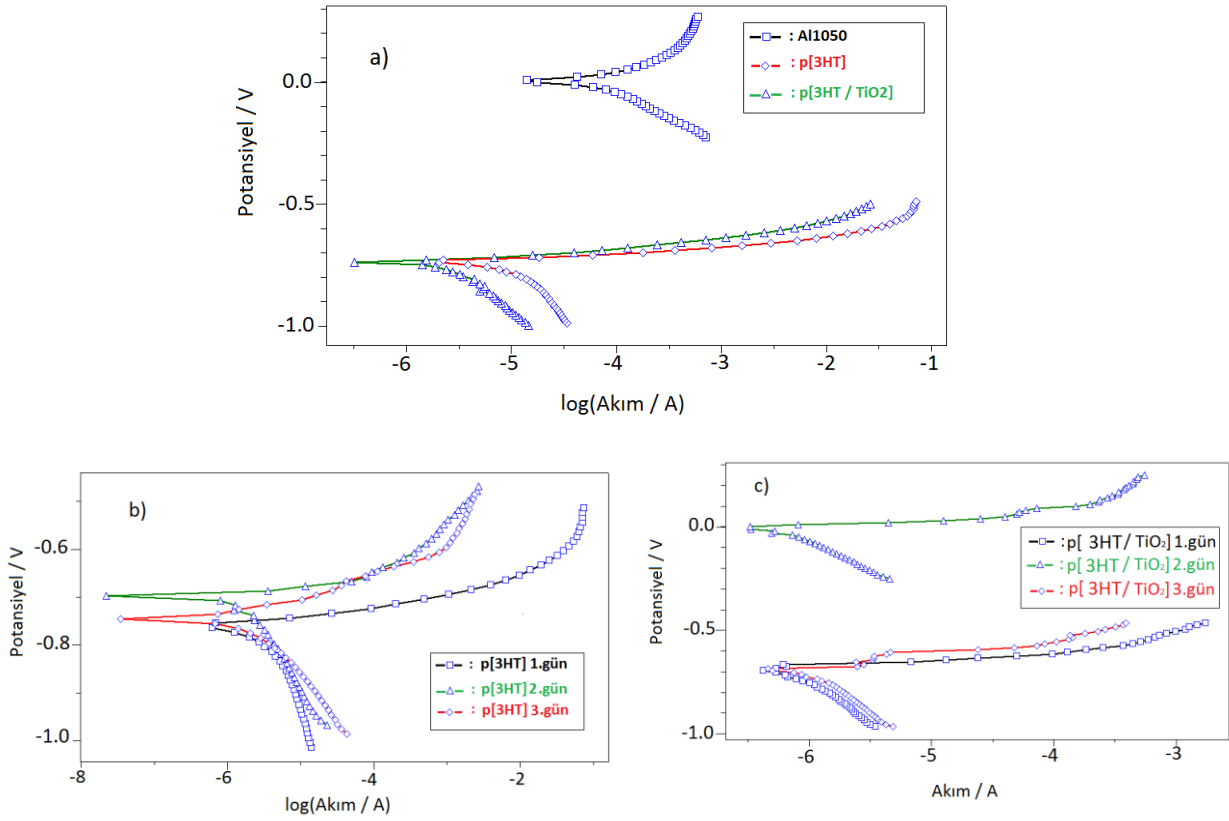
Şekil 4. 63. Kaplı olmayan Al1050 elektrot, [3HT]<sub>0</sub>= 50 mM P(3HT) filmi ve [3HT]<sub>0</sub>= 75 mM P(3HT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitinin a) Nyquist, b) Bode faz, c) Bode magnitud, d) Admitans grafikleri

Tablo 4. 33. Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 50 mM 3HT ve 75 mM 3HT / TiO<sub>2</sub> monomerlerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen EES analizi sonuçları

| Materyal                 | $C_{sp} / \text{mFcm}^{-2}$ | $C_{dl} / \text{mFcm}^{-2}$ | $\theta_{\max}$               |
|--------------------------|-----------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| Al1050                   | 0.101                       | 0.026                       | 86.63 (410.94)                |
| P(3HT)                   | 0.109                       | 0.090                       | 72.41 (398.07)                |
| P(3HT)/ TiO <sub>2</sub> | 0.147                       | 0.107                       | 83.59 <sup>0</sup> (67.15 Hz) |

Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 50 mM 3HT ve 75 mM 3HT / TiO<sub>2</sub> malzemelerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen EES analizi sonuçlarına (Tablo 4.33.) göre toplam kapasitansın en yüksek olduğu değer  $C_{sp} + C_{dl} = 0.245 \text{ mFcm}^{-2}$  olarak P(3HT)/ TiO<sub>2</sub> için elde edilmiştir. Nanokompozit malzemelerin yük depolayabilme özelliklerinin en yüksek olması iletkenlik değerinin düşük olması korozyon çalışmalarında istenilen bir sonuçtur. Polimer maddenin iletkenliğinin az olması, koruduğu elektrot üzerinde korozif ortamda korozyona neden olan etmenlerin ilerlemesini önlemektedir. Ayrıca nanokompozit için  $83.59^0$  (67.15 Hz) faz açısı değeri elde edilmesi de kapasitif özelliklerinin oldukça yüksek olduğunu kanıtlar.

- **Tafel analizleri**



**Şekil 4. 64.** a) Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 50 mM P(3HT) ve 75 mM P(3HT) / TiO<sub>2</sub> filmlerinin Tafel grafiği, b) 50 mM P(3HT) filminin % 3.5 NaCl çözeltisinde bekletilmesi ile elde edilen günlük Tafel grafiği c) 75 mM P(3HT) / TiO<sub>2</sub> filminin % 3.5 NaCl çözeltisinde bekletilmesi ile elde edilen günlük Tafel grafiği



**Tablo 4. 34.** Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 50 mM 3HT ve 75 mM 3HT/ TiO<sub>2</sub> monomerlerinin Al1050 elektrotta kaplanması ile elde edilen Tafel analizi sonuçları

| Materyal                         | E <sub>kor</sub><br>(V) | İ <sub>kor</sub><br>(A/cm <sup>2</sup> ) | β <sub>a</sub><br>(V/dec) | B <sub>c</sub><br>(V/dec) | K.Hızı<br>(mm/y) | R <sub>p</sub><br>(ohm) | KE<br>% |
|----------------------------------|-------------------------|--|---------------------------|---------------------------|------------------|-------------------------|---------|
| Al1050                           | -0.017                  | 1.628E <sup>-5</sup>                     | 0.15                      | 0.21                      | 0.177            | 1160                    | ----    |
| 50 mM<br>P(3HT)                  | -0.7593                 | 1.091E <sup>-6</sup>                     | 0.023                     | 0.208                     | 0.001            | 4093                    | 93      |
| 75 mM<br>P(3HT)/TiO <sub>2</sub> | -0.6914                 | 3.149E <sup>-7</sup>                     | 0.035                     | 0.306                     | 0.0003           | 2.179E <sup>4</sup>     | 98      |

Kaplı olmayan Al1050 elektrot, 50 mM 3HT ve 75 mM 3HT / TiO<sub>2</sub> monomerlerinin Al1050 elektrotta kaplanması ile elde edilen Tafel grafikleri Şekil 4.63. de ve Tafel analizi sonuçları ise Tablo 4.34. de verilmiştir. Elde edilen verilere göre İ<sub>kor</sub> değerleri kaplı olmayan Al1050, 50 mM P(3HT) filmi ve 75 mM P(3HT)/TiO<sub>2</sub> nanokompoziti için sırasıyla 1.628E<sup>-5</sup>, 1.091E<sup>-6</sup>, 3.149E<sup>-7</sup> A/cm<sup>2</sup> olarak elde edilmiştir. Polimer filmi ve nanokompozit malzeme kaplamasıyla Al1050 elektrot daha dirençli hale gelmesinden dolayı akım değerinde düşme gözlenir ve R<sub>p</sub> değerleri ise 1160, 4093 ve 2.179E<sup>4</sup> ohm olarak artmıştır. Yüzeyi nanokompozit malzeme kaplı Al1050 elektrot, polimer filmi kaplanmış Al1050 elektrodada göre daha dirençli hale gelmiştir. Elde edilen akım değerlerine göre hesaplanan koruma etkinliği değerleri ise P(3HT) filmi için % 93, 75 mM P(3HT)/TiO<sub>2</sub> nanokompoziti için ise % 98 olarak bulunmuştur. Al1050 elektrot için anti-korozif yönde oldukça iyi bir koruma sağlanmıştır. Korozyon hızının Al1050 elektrotta 0.177 mm/y iken P(3HT) filmi için 0.001 mm/y ve P(3HT) / TiO<sub>2</sub> için ise 0.0003 mm/y olarak elde edilmesi ise nanokompozit malzemenin Al1050 elektrotu polimer filmine göre daha iyi bir koruma sağladığını gösterir.

**Tablo 4. 35.** 50 mM 3HT monomerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen Tafel analizi sonuçları

| Zaman/<br>Gün | $E_{kor}$<br>(V) | $I_{kor}$<br>(A/cm <sup>2</sup> ) | $\beta_a$<br>(V/dec) | $B_c$<br>(V/dec) | K.Hızı<br>(mm/y) | $R_p$<br>(ohm)      | KE<br>(%) |
|---------------|------------------|-----------------------------------|----------------------|------------------|------------------|---------------------|-----------|
| <b>Al1050</b> | -0.017           | 1.628E <sup>-5</sup>              | 0.15                 | 0.210            | 0.177            | 1160                | --        |
| <b>1</b>      | -0.7593          | 1.091E <sup>-6</sup>              | 0.023                | 0.208            | 0.001            | 4093                | 93        |
| <b>2</b>      | -0.6932          | 6.242E <sup>-7</sup>              | 0.016                | 0,189            | 0.0068           | 5119                | 96        |
| <b>3</b>      | -0.7435          | 7.168E <sup>-7</sup>              | 0.045                | 0.128            | 0.0078           | 1.008E <sup>4</sup> | 95        |
| <b>7</b>      | -0.5125          | 5.025E <sup>-7</sup>              | 0.057                | 0.105            | 0.0063           | 1.936E <sup>4</sup> | 96        |
| <b>15</b>     | -0.069           | 4.91E <sup>-7</sup>               | 0.095                | 0.081            | 0.0053           | 1.665E <sup>4</sup> | 96        |

50 mM başlangıç derişiminde alınan 3HT monomerinin Al1050 elektrota kaplanması ile elde edilen P(3HT) filminin % 3.5 NaCl ortamında korozyon takibi yapılması ile elde edilen Tafel analizi sonuçları Tablo 4.35. deki gibidir. P(3HT) filminin Al1050 elektrota kaplanması ile korozyon akımından hesaplanan koruma değerlerine bakılırsa polimer filminin elektrota % 96 ya varan koruma sağladığı belirlenmiştir. Korozyon hızının 15 günlük süre içerisinde azalması ve polarizasyon direncinin ( $R_p$ ) zaman içinde artması korozyona karşı başarılı bir koruma yapıldığını kanıtlar.

**Tablo 4. 36.** 75 mM 3HT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozit monomerinin Al1050 elektrota kaplanması sonucu elde edilen Tafel analizi sonuçları

| Materyal      | E <sub>kor</sub><br>(V) | I <sub>kor</sub><br>(A/cm <sup>2</sup> ) | β <sub>a</sub><br>(V/dec) | B <sub>c</sub><br>(V/dec) | K.Hızı<br>(mm/y) | R <sub>p</sub><br>(mm/y) | KE<br>(%) |
|---------------|-------------------------|--|---------------------------|---------------------------|------------------|--------------------------|-----------|
| <b>Al1050</b> | -0.017                  | 1.628E <sup>-5</sup>                     | 0.15                      | 0.21                      | 0.177            | 1160                     | --        |
| <b>1</b>      | -0.6914                 | 3.149E <sup>-7</sup>                     | 0.035                     | 0.306                     | 0.0003           | 2.179E <sup>4</sup>      | 98        |
| <b>2</b>      | -0.0089                 | 3.161E <sup>-7</sup>                     | 0.032                     | 0.285                     | 0.0034           | 1.956E <sup>4</sup>      | 98        |
| <b>3</b>      | -0.7018                 | 5.499E <sup>-7</sup>                     | 0.153                     | 0.409                     | 0.0059           | 4.406E <sup>4</sup>      | 96        |
| <b>7</b>      | 0.572                   | 7.312E <sup>-7</sup>                     | 0.183                     | 0.521                     | 0.0106           | 2.243E <sup>4</sup>      | 95        |
| <b>15</b>     | 0.0279                  | 9.317E <sup>-7</sup>                     | 0.212                     | 0.119                     | 0.0101           | 1.778E <sup>4</sup>      | 94        |

75 mM 3HT/ TiO<sub>2</sub> nanokompozit monomerinin Al1050 elektrot yüzeyine kaplanması ile elde edilmiş filmin tuzlu su ortamında bekletilmesiyle elde edilmiş Tafel verileri Tablo 4.36. da verilmiştir. Elde edilen Tafel analizi verilerine göre nanokompozit film kaplı Al1050 elektrot % 98 gibi çok yüksek değerlere kadar anti-korozif özellik kazanmıştır. Korozyon hızı Al1050 elektrot için 0.177 mm/y dan 0.0003 mm/y değerine kadar düşürülmüştür. Ayrıca polimer kaplamasıyla korozyon direnci artan elektrodun en yüksek R<sub>p</sub> değeri en yüksek 4.406E<sup>4</sup> olarak 3. günde bulunmuştur.

## 5. SONUÇ ve ÖNERİLER

Tiyofen, (3-oktiltiyofen) ve (3-hekziltiyofen) monomerleri ve % 2 TiO<sub>2</sub> nanopatikülleri varlığında elde edilen nanokompozit monomerleri farklı başlangıç konsantrasyonlarında alınarak döngülü voltametri (DV) ile camsı karbon elektrot (CKE) üzerine elektrokimyasal yöntemle polimerleştirildi. Elde edilen polimer filmlerinin döngülü voltamogramlarından yararlanılarak anodik ve katodik pik akım değerleri ile pik potansiyelleri hesaplandı. Elde edilen sonuçlara bakılarak polimer filmleri ve nanokompozitlerin elektro-büyüme sırasındaki redoks davranışları incelenerek  $\Delta E/V$  değeri  $\leq 0.059$  V ve  $|\dot{I}_{an} / \dot{I}_{kat}| = \sim 1$  olan polimer filmlerinin en iyi tersinir davranış gösterdiği belirtildi. P(Th), P(3OT) ve P(3HT) filmleri ile P(Th) / TiO<sub>2</sub>, P(3OT) / TiO<sub>2</sub> ve P(3HT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinin monomersiz ortamda alınan döngülü voltamogramlarından anodik ve katodik regrasyon katsayıları Randles – Sevcik eşitliğine göre incelendiğinde polimer filmlerinin ve polimerleşme hücresindeki olayın redoks davranışlarının karakteristik özellikleri belirlendi. Dört farklı derişimde sentezlenen polimer filmlerinin kapasitif özellikleri ve iletkenlik karşılaştırmaları EES yöntemine göre incelendi. Sentezlenen polimer filmlerinin SEM-EDX analizleri ve FTIR spektrumları alınarak karakterizasyon işlemleri gerçekleştirildi.

[Th]<sub>0</sub>= 50 mM, [Th]<sub>0</sub>= 75 mM, [Th]<sub>0</sub>= 100 mM ve [Th]<sub>0</sub>= 150 mM koşullarında sentezlenen P(Th) filmlerinin dört derişimde birden ince film özelliği gösterdiği saptanmıştır. En iyi tersinir özellik gösterdiği saptanan [Th]<sub>0</sub>= 100 mM P(Th) filminin SEM görüntüsüne alınarak baloncuk şeklinde kırılğan halde Al1050 elektrot üzerine polimerleştiği belirlenmiştir. [Th]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub>= 50 mM, [Th]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub>= 75 mM, [Th]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub>= 100 mM nanokompozitleri sentezlenmiş ve en iyi tersinir davranış gösteren [Th]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub>= 75 mM nanokompozitinde polimer filminin hem ince film hem de olayın difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. Aynı zamanda nanokompozitin SEM görüntülerinde rendelenerek kabuk haline getirilmiş çikolata görüntüsü şeklinde yapılar içeren bir yüzey görüntüsü elde edilmiştir. TiO<sub>2</sub> nanopatikülerinin yapıya dahil olması ile (Th) filminde elde edilen kırılğan yüzeylerin görüntüsü ortadan kalkmıştır.

(3-oktil)tiyofen çalışmaları için [3OT]<sub>0</sub>= 50 mM, [3OTh]<sub>0</sub>= 75 mM, [3OT]<sub>0</sub>= 100 mM ve [3OT]<sub>0</sub>= 150 mM monomer başlangıç konsantrasyonlarında polimer filmleri ve yine aynı konsantrasyonlarda [3OT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> nanokompozitleri elektrokimyasal yolla sentezlenmiştir. Sentezlenen P(3OT) filmleri için dört konsantrasyonda da olayın difüzyon kontrollü olduğu,

[3OT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinde ise sadece [3OT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub>= 150 mM için polimer filminin difüzyon kontrollü olduğu olayın ise difüzyon kontrollü olduğu belirlenmiştir. P(3OT) filmleri için elde edilen SEM görüntülerindeki çatlaklı toprak görüntüsü [3OT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> nanokompozitleri için yoğun toz parçacıkları halini almış, yapıdaki nanopartiküllerin etkisiyle polimer filmi üzerindeki çatlak görüntüleri yok olmuştur.

(3-hekzil)tiyofen çalışmaları için, [3HT]<sub>0</sub>= 25 mM, [3HT]<sub>0</sub>= 50 mM, [3HT]<sub>0</sub>= 75 mM, [3HT]<sub>0</sub>= 100 mM koşullarında polimer filmleri ve aynı derişimlerde [3HT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> nanokompozitleri döngüsel voltametri yöntemi ile camı karbon elektrot üzerine sentezlenmiştir. Redoks davranışları karşılaştırılan dört farklı derişimdeki P(3HT) filmlerinde olay difüzyon kontrollü olarak, [3HT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> nanokompozitlerinde ise [3HT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> = 100 mM koşullarında sentezlenen nanokompozit filminde polimer filmi ince film, olay ise difüzyon kontrollü olarak belirlenmiş. P(3HT) filmleri için dört farklı derişim içerisinde en iyi tersinirlik gösteren polimer filmi [3HT]<sub>0</sub>= 50 mM koşulları için elde edilmiştir. Aynı zamanda [3HT]<sub>0</sub>= 50 mM koşullarında Al1050 elektrot üzerine sentezlenen polimer filminin SEM-EDX analizi yapılmıştır. P(3HT) filmi küçük küresel tanecikli yapıda homojen olarak Al1050 elektroda kaplanmıştır. [3HT]<sub>0</sub> / TiO<sub>2</sub> = 75 mM koşullarında sentezlenen nanokompozit filminin SEM görüntülerinde P(3HT) deki küresel yapının bozulmadığı tespit edilmiştir.

Korozyon çalışmaları için CKE üzerinde en iyi tersinirlik gösterdiği belirlenen polimer filmi ve nanokompozitlerin başlangıç derişiminde alınan monomerler Al1050 elektrot üzerine kronoampermetrik yöntemle polimerleştirildi. Al1050 üzerine sentezlenen polimerler % 3.5 NaCl ortamında belirlenen sürelerde bekletilerek EES ve Tafel Ekstrapolasyon yöntemleri ile anti-korozif davranışları incelendi. Kaplı olmayan Al1050 elektrot P(Th) filmi ve P(Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti için alınan EES sonuçlarına göre kapasitans değeri en yüksek, iletkenlik değeri en düşük olan (Th) / TiO<sub>2</sub> nanokompozit filmidir. Tuzlu su ortamına karşı elde edilen Tafel Ekstrapolasyon analizi sonuçlarına göre Al1050 elektrot için P(Th) filmi ile % 95, P(Th) / TiO<sub>2</sub> filmi ile % 93 oranında koruma sağlanmıştır. Korozyon çalışmaları için sentezlenen polimerler için 15 günlük takip sonucunda elde edilen Tafel analizi verilerine göre korozyon hızının zamanla düşmesi, polarizasyon direncinin elektrot yüzeyine kaplanmasına bağlı olarak artması ve dolayısıyla korozyon akımının zamanla azalması, Al1050 elektrotun yüzeyinin polimer kaplamasıyla elektrota anti-korozif özelliklerin başarılı bir şekilde kazandırıldığını ispatlamıştır. P(3OT) için alınan Tafel analizi verilene göre P(3OT) filminin Al1050 elektroda kaplanmasıyla % 77 oranında bir koruma sağlanmıştır.

P(3OT) filmine TiO<sub>2</sub> nanoparçacıkları ilave edilerek elde edilen nanokompozit filmin Al1050 elektroda kaplanmasıyla ise % 77 lik koruma oranı % 91 oranında elde edilmiştir. Bu sonuç bize nanokompozit çalışmalarının metal yüzeylerin anti-korozyon davranışlarını geliştirdiğini kanıtlamaktadır. P(Th) ve türevlerinden P(3OT) ve P(3HT) ve polimerlerin nanokompozit sentezlerinin içinde en iyi anti-korozif davranış P(3HT) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti için elde edilmiştir. P(3HT) kaplı Al1050 elektrot korozif ortamdan % 93 oranında korunurken, P(3HT) / TiO<sub>2</sub> nanokompoziti Al1050 elektroda % 98 oranında koruma sağlamıştır.

Sonuç olarak P(Th), P(3OT) ve P(3HT) polimer ve Al1050 / P(Th) / TiO<sub>2</sub>, Al1050 / P(3OT) / TiO<sub>2</sub>, Al1050 / P(3HT) / TiO<sub>2</sub> nanokompozitleri endüstride korozyon amaçlı rahatlıkla kullanılabilceği % 3.5 NaCl çözeltisine karşı alınan EES ve Tafel ekstrapolasyonu deney sonuçları ile tespit edilmiştir.

## 6. KAYNAKLAR

- Aeiyaç S, Bazzaoui EA, Lacaze P-C (1997). Electropolymerization of thiophene on oxidizable metals in organic media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 434: 153-162.
- Ak MS, Ak M, Güllü M, Toppare L (2007). Synthesis and electropolymerization of 5,12-dihydrothieno[3,1,4:2,3][1,4]dioxocino[6,7-b]-quinoxaline and its electrochromic properties. *Eur. Polym. J.*, 43: 3452-3460.
- Akman MS (2000). Betona gömülü çeliğin korozyonu, riskin saptanması, önlemler ve onarım. *Sika Teknik Bülten*.
- Altınöz K (1995). Korozyon ve korunma yöntemleri, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 75s.
- Altun H (2004). Magnezyum alaşımlarının korozyonu ve FBB kaplamaların korozyon davranışlarına etkisi, Doktora Tezi, Atatürk Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Erzurum, 156s.
- Amin MA, Khaled KF, Mohsen Q, Arida HA (2010). A study of the inhibition of iron corrosion in HCl solutions by some amino acids., *52:1684–1695*.
- Arslan A (2012). Bazı iletken polimerlerin süperkapasitör uygulamaları, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 209s.
- Ateş M (2009). Electrochemical impedance spectroscopic study of electrocoated polythiophene and poly(2-methyl thiophene) on carbon fiber microelectrode for microcapacitor, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4: 980–992.
- Ateş M, Karazehir T (2012). Micro-capacitor behavior of poly(3-hexyl thiophene)/ carbon fiber/electrolyte system and equivalent circuit model. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 51:1258-1265.
- Ateş M, Uludag N, Karazehir T (2012). Copolymer formation of 9-(2-(benzyloxy)ethyl)-9H-carbazole and 1-tosyl-1H-pyrrole coated on glassy carbon electrode and electrochemical impedance spectroscopy, *J. Solid State Electrochem.*, 16: 2639-2649.
- Ates M, Dolapdere A (2014). Poly(3-Octylthiophene) and Poly(3-Octylthiophene) / TiO<sub>2</sub> nanocomposite films electrocoated on Al1050 electrode, and their corrosion protection ability in NaCl solution. *Polymer Plastics Technology and Engineering* (baskıda).
- Baboian R (1986). Electrochemical techniques. *National Ass. of Corr. Eng.*, 194-234.
- Badioğlu N (2008). 1010 çeliğinin korozyonunun önlenmesinde inhibitör etkinliğinin ortam parametrelerine bağlı olarak incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 108s.
- Barsch U, Beck F (1993). Electrodeposition of polythiophene from bithiophene onto iron. *Synthetic Metals*, 55: 1638-1643.

- Bilmayer FW (1984). *Textbook of Polymer Science*, 600s.
- Bobacka J, Grzeszczuk M, Ivaska A (1997). Electron transfer at conducting polymer fdm electrodes: mechanism and kinetics of ferrocene oxidation at poly(3-octylthiophene). *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 427: 63-69.
- Camurlu P, Tarkuç S, Sahmetlioglu E, Akhmedov IM, Tanyeli C, Toppare L (2008). Multichromic conducting copolymer of 1-benzyl-2,5-di(thiophen-2-yl)-1H-pyrrole with EDOT. *Sol. Energ. Mat. Sol. C*. 92: 154-159.
- Chandrasekhar P (1999). *Conducting polymers fundamentals and applications*. Kluwer Academic Publishers.
- Chang CC, Her LJ, Hong JL (2005). Copolymer from electropolymerization of thiophene and 3,4-ethylenedioxythiophene and its use as cathode for lithium ion battery. *Electrochim. Acta*, 50: 4461-4468.
- Chen H, Huang H, Tian Z, Shen P, Zhao B, Tan S (2010) Synthesis and photovoltaic performances of 2,5-dioctyloxy-1,4- phenylenevinylene and terthiophene copolymers with di(p-toly)phenylamine and oxadiazole side groups. *Eur. Polym. J.*, 46: 673-680.
- Chi-Ching K, Cheng-Ting W, Wen-Chang C (2009). Poly(3-hexylthiophene)/poly(methyl methacrylate) core-shell electrospun fibers for sensory applications. *Macromolecular Symposia*, 279: 41-47.
- Çakmen Z (2003). Atmosferik korozyonun çinko kaplama (Galvanizleme) direncine etkilerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 145s.
- Delibaş A (2008). (aril)oksikarbonil ve (aril)amit yan dallı metakrilat polimerlerin sentezi ve karakterizasyonu, Doktora Tezi, Erciyes Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Kayseri, 145s.
- Diaz AF, Kanazawa KK, Gardini GP (1979). Electrochemical polymerization of pyrrole. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 14: 635-636.
- Doğru B (2007). Alüminyum yüzeyindeki oksit tabakasının borik asit sülfürik asit anodizing yöntemiyle geliştirilmesi, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 106s.
- Doruk M (1982). *Korozyon ve önlenmesi*, Ankara, Ortadoğu Teknik Üniversitesi Yayını, Ankara, 239s.
- Doutremont-Smithe WC (1982). Transition metal oxide electrochromic materials and displays: a review: Part 2: oxides with anodic coloration. *Displays*, 3: 67-80.
- Duan RG, Graf DD, Campbell JP, Miller LL ve Mann KR (1997). From monomers to pi-stacks. A Comprehensive study of the structure and properties of monomeric, pi-dimerized, and pi-stacked forms of the cation radical of 3',4'-dibutyl-2,5"-diphenyl-2,2':5',2"-terthiophene. *Journal of the American Chemical Society*, 119: 5888-5899.
- Elsenbaumer RL, Jen KY, Oboodi R (1986). Processible and environmentally stable conducting polymers. *Synth. Metal.*, 15: 169-174.



- Emiroğlu SE (1999). Metil metakrilatın yük transfer kompleksleri varlığında serbest radikal fotopolimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 49s.
- Erbil M, Tüken T, Yalçinkaya S, Yazıcı B. İletken polimerler yardımıyla korozyonun önlenmesi. Çukurova Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Adana, 8s.
- Fonseca CP, Benedetti JE, Neves S (2006). Poly(3-methyl thiophene)/PVDF composite as an electrode for supercapacitors. *Journal of Power Sources*, 158: 789-794.
- Geetha S, Rao CRK, Vijayan M, Trivedi DC (2006). Biosensing and drug delivery by polypyrrole. *Anal. Chim. Acta*, 568: 119-125.
- Gerengi H (2008). Tafel polarizasyon (tp), lineer polarizasyon (lp), harmonik analiz (ha) ve dinamik elektrokimyasal impedans spektroskopisi (deis) yöntemleriyle düşük karbon çeliği (aisı 1026), pirinc-mm55 ve nikelium-118 alaşımlarının yapay deniz suyunda korozyon davranışları ve pirinç alaşımlarına benzotriazol'un inhibitor etkisinin araştırılması, Doktora Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 203s.
- Gileadi E (1974). *Experimental electrochemistry*. Wesley Public, 386s.
- Granqvist CG (2000). Electrochromic tungsten oxide films: Review of progress 1993-1998. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 60: 201-262.
- Granqvist CG, Avedano E, Azens A (2003). Electrochromic coatings and devices: survey of some recent advances. *Thin Solid Films*, 442: 201-211.
- Groenendaal L, Zotti G, Aubert PH, Waybright SM, Reynolds JR (2003). Electrochemistry of poly(3,4-alkykenedioxythiophene) derivatives. *Adv. Mater.*, 15: 855-879.
- Grzeszczuk M, Bobacka J, Ivaska A (1993). Ion transfer at a poly(3-octylthiophene) film electrode. *J. Electroanal. Chem.*, 362: 287-289.
- Gunes S, Nenad M, Nedeljkovic JV, Sariciftci NS (2008). Photovoltaic characterization of hybrid solar cells using surface modified TiO<sub>2</sub> nanoparticles and poly(3-hexyl)thiophene. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 19: 424009
- Gutierrez MH, Ford WT, Herbert AP (1984). A warning about structures of thiophene polymers. *J. Polym. Sci: Polym. Chem. Ed.*, 22: 3789-3794.
- Hackron J, Hollaway L (2006). Epoxy-layered silicate nanocomposites in civil engineering. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 37:1161-1170.
- Harkema S, Kicken RAHJ, Langeveld-Voss BMW, Van Mensfoort SLM, de Kok MM, Coehoorn R (2010). Tuning the voltage dependence of the efficiency of blue organic light-emitting diodes based on fluorene-amine copolymers. *Org. Electron.*, 11: 755-766.
- Harun MH, Saion E, Kassim A, Yahya N, Mahmud E (2007). Conjugated conducting polymers: a brief overview. *Jasa*, 2: 63-67.
- Heeger AJ (2002). Semiconducting and metallic polymers: the fourth generation of polymeric materials. *Synthetic Metals* 125: 23-42.

- Hotta S, Hosaka T, Shimotsuma W (1983). Electrochemical preparation of a polythiethylene film and a polypyrrole film containing  $AsF_6$  groups. *Synthetic Met.*, 6: 319-320.
- Hür E, Bereket G (2009). The corrosion protection of mild steel by single layered polypyrrole and multilayer polypyrrole/poly(5-amino-1-naphthol) coatings. *Progress in Organic Coatings*, 65: 116-124.
- Hür E, Bereket G, Duran B, Özdemir D, Şahin Y (2007). Electropolymerization of m-aminophenol on mild steel and its corrosion protection effect. *Progress in Organic Coatings*, 60: 153-160.
- Jones DA (1996). *Principles and prevention of corrosion*, 572s.
- Jones DA (2004). *Principles and prevention of corrosion*. NJ07458, 350s.
- Kabasakaloğlu M, Kıyak T, Toprak H, Aksu ML (1999). Electrochemical properties of polythiophene depending on preparation conditions. *Applied Surface Science*, 152: 115–125.
- Kaftan MA (2006). Çelik yapılarda korozyon oluşumu ve korozyondan korunma yöntemlerinin maliyet açısından karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Pamukkale Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Denizli, 106s.
- Kakiuchi T (1998). A theory of voltammetry of ion transfer across a liquid membrane in the absence of supporting electrolytes using the Nernst-Planck equation and electroneutrality assumption, *Electrochimica Acta*, 44: 171-179.
- Kanatzidis MG (1990). Conductive polymers. *Chemical and Engineering News*, 68: 36-37.
- Karagöllü O (2008). Politiyofen ve politiyofen-kopolimer sisteminin elektrokimyasal özelliklerinin incelenmesi, Yüksek Lisans Tezi, Süleyman Demirel Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Isparta, 70s.
- Kırkoğlu EE (2013). Asit çözeltisi içinde 1050 çeliğinin korozyonunun amino asitlerle kontrolü, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 178s.
- Kızılelma D (2013). Prolün florosülfonik asit ve klorosülfonik asit varlığında elektrokimyasal polimerizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Hacettepe Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 122s.
- Kızıllıkan A (2006). Polipirolle kaplanmış çelikler ve çevreye zararlı fosfatlanmış çeliklerin boya altı korozyon davranışlarının karşılaştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 124s.
- Kim YS, Oh SB, Park JH, Cho MS, Lee Y (2010). Highly conductive PEDOT/silicate hybrid anode for ITO-free polymer solar cells. *Sol. Energ. Mat. Sol. C.*, 94: 471–477.
- Kumar A, Welsh DM, Morvant MC, Piroux F, Abboud KA, Reynolds JR (1998). Conducting poly(3,4-alkylenedioxythiophene) derivatives. *Adv. Mater.*, 15: 855-879.
- Lanzi M, Paganin L (2010). New regioregular polythiophenes functionalized with sulfur-containing substituents for bulk heterojunction solar cells. *React. Funct. Polym.*, 70: 346-360.

- Leon CP, Campbell SA, Smith JR, Walsh FC (2008). Conducting polymer coatings in electrochemical technology part-2 application areas. *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, 86: 34-40.
- Leon-Silva U, Nicho ME, Gonzalez-Rodriguez JG, Chacon-Nava JG, Salinas-Bravo VM (2013). Poly(3-octylthiophene) thermally treated as coating for corrosion protection of SS304 in sulfuric acid media. *Materials and Corrosion*, 64: 439-445.
- Li Y, Yang J (1997). Effect of electrolyte concentration on the properties of the electropolymerized polypyrrole films. *J. Appl. Polym. Sci.*, 65: 2739-2744.
- Liu X, Walkmann I, Boudinov H, Kjelstrup-Hansen J, Schiek M, Lützen A, Rubahn HG (2010). Ac-biased organic light-emitting field-effect transistors from naphthyl and-capped oligothiophenes. *Org. Electron.*, 11: 1096-1102.
- López-Elvira E, Escasaín E, Baró A, Colchero J, Palacios-Lidón E (2011). Wavelength dependence of nanoscale photodegradation in poly(3-octylthiophene) thin films. *Polymer Degradation and Stability*, 96: 1279-1285.
- Lu M-D, Yang S-M (2009). Synthesis of poly(3-hexylthiophene) grafted TiO<sub>2</sub> nanotube composite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 333: 128–134.
- Ma W, Yang C, Gong X, Lee K, Heeger AJ (2005). Thermally stable, efficient polymer solar cells with nanoscale control. *Advanced Functional Materials*, 15: 1617-1622.
- MacDiarmid AG (2001). "Synthetic Metals": A novel role for organic polymers (Nobel Lecture). *Angewandte Chemie International Edition*, 40: 2581-2590.
- MacDiarmid AG, Heeger AJ (1979). Organic metals and semiconductors- the chemistry of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>, and its derivatives. *Synthetic Metals*, 1: 101-118.
- Malhotra BD, Claubey A, Singh SP (2006). Prospects of conducting polymers in biosensors. *Anal. Chim. Acta*, 578: 59-74.
- Malinauskas A, Malinauskiene (2005). Conducting polymer-based nanostructured materials. electrochemical aspects. *J. A romanovicius nanotechnology*, 16: R51-R62.
- Mansfeld F (1986). Polarization resistance, *Rackwell Int. Sci. Cent. Publication*, 67s.
- Marek MI (1987). Thermodynamics of aqueous corrosion, *ASM Handbook, Library of Congress, USA*, 13, 18.
- McCullough RD (1998). The chemistry of conducting polythiophenes, *Advanced Materials*, 10: 93-116.
- Medrano-Vaca MG, Gonzalez-Rodriguez MG, Nicho (2008). Corrosion protection of carbon steel by thin films of poly(3-alkyl thiophenes) in 0.5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *J. Electrochim. Acta*, 53: 3500-35007.
- Muller C, Sarret M, Benballa M (2003). ZnNi/SiC composites obtained from an alkaline bath. *Surface and Coatings Technology*, 162: 49-53
- Ner Y, Invernale MA, Grote JG, Stuart JA, Sotzing GA (2010). Facile chemical synthesis of DNA-doped PEDOT. *Synthetic Met.*, 16: 351-353.

- Nicolas M, Guittard F, Geribaldi S (2006). Synthesis of stable super water-and Oil- repellent polythiophene films. *Angewandte Chemie International Edition*, 118: 2309-2312.
- Ogasawara M, Funahashi K, Demura T, Hagiwara T, Iwata K (1986). Enhancement of electrical conductivity of polypyrrole by stretching. *Synthetic Met.*, 14: 61-69.
- Oğuzhan E (2012). Akseptör yan gruplar içeren yeni tür iletken polimerlerin sentezi elektrokimyasal ve fotokimyasal karakterizasyonları, Yüksek Lisans Tezi, Çanakkale onsekiz Mart Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Çanakkale, 107s.
- Olad A, Rasouli H (2010). Enhanced corrosion protective coating based on conducting polyaniline/ zinc nanocomposite. *J. Apply. Sci.* 115: 221-227
- Özbaş M (1997). Uygun tasarım ve metal seçimi ile korozyondan korunma, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 126s.
- Özçiçek Pekmez N, Abacı E, Cınkıllı K, Yağan A (2009). Polybithiophene and its bilayers with polyaniline coatings on stainless steel by electropolymerization in aqueous medium. *Prog. Org. Coat.*, 65: 462-468.
- Özdemir D (2008). Polianilin ve Poli(2-iyodoanilin) Çift Kaplaması ile Polianilin ve Poli(2-toluidin) Çift Kaplamasının Korozyon Performansları, Yüksek Lisans Tezi, Eskişehir Osmangazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Eskişehir, 93s.
- Pala B (2013). Tip-304 paslanmaz çeliğin iletken polimer kaplamalar ile korozyona karşı korunması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 161s.
- Pena E, Bercot P, Grosjean A, Rezrazi M, Pagetti M (1998). Electric and Electroless coatings of Ni\_PTFE composites: Study of some characteristics. *Surf. Coat. Technol.* 107: 85-93
- Perepichka IF, Perepichka DF, Meng H, Wudl F (2005). Light-emitting polythiophenes. *Advanced Materials*, 17: 2281-2305.
- Popova, S.N., 2008, [www.che.sc.edu/](http://www.che.sc.edu/)
- Randriamahazaka H, Noel V, Guillerez S, Chevrot C (2005). Interpenetrating organic conducting polymer composites based on polyaniline and poly(3,4-ethylenedioxythiophene) from sequential electropolymerization, *J. Electroanal. Chem.*, 585: 157-166.
- Roberge PR (2000). *Handbook of corrosion engineering*, The McGraw-Hill Companies Publishing, New York, 1129s.
- Rusling J, Suib SL (1994). Characterization materials with cyclic voltammetry. *Adv. Mater.*, 6: 922-930.
- Saçak M (2004). *Polimer Kimyası*, 572s.
- Sahmetlioglu E, Yuruk H, Toppare L, Cianga I, Yagci Y (2006). Immobilization of invertase and glucose oxidase in conducting copolymers of thiophene functionalized poly(vinyl alcohol) with pyrrole. *React. Funct. Polym.*, 66:365-371.

- Sapp SA, Sotzing GA, Reynolds JR (1998). High contrast ratio and fast-switching dual polymer electrochromic devices. *Chem. Mater.*, 10: 2101-2108.
- Sarac AS, Dogru E, Ates M, Parlak EA, Turcu EF (2007). Characterization of micrometer-sized thin films of electrocoated carbazole with p-tolylsulfonyl pyrrole on carbon fiber microelectrodes, *Journal of The Electrochemical Society*, 154: D283-D291.
- Schwendeman I, Hickman R, Sönmez G, Schottland P, Zong K, Welsh D, Reynolds JR (2002). Enhanced contrast dual polymer electrochromic devices. *Chem. Mater.*, 14: 3118-3122.
- Sezer E (2011). Sıcaklık kontrolü ile elde edilen polistiren nanokompozitlerinin araştırılması, Yüksek Lisans Tezi, Gazi Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Ankara, 147s.
- Shirakawa H, Lewis EJ, MacDiarmid AG, Chiang CK, Heeger AJ (1977). Synthesis of electrically conducting organic polymers: Halogenderivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 578-580.
- Sitaram SP, Stoffer JO, O'Keefe T J (1997). Application of conducting polymers in corrosion protection. *Journal of Coatings Technology*, 69: 65-69 (1997).
- Sönmez G, Sönmez HB, Shen CKF, Jost RW, Rubin Y, Wudl F (2005). Processable green polymeric electrochromic. *Macromolecules*, 38: 669-675.
- Svirskis D, Travas-Sejdic J, Rodgers A, Garg S (2010). Electrochemically controlled drug delivery based on intrinsically conducting polymers. *J. Control. Release*, 146: 6-15.
- Tang J, Kong L, Zhang J, Zhan L, Zhan H, Zhou Y, Zhan C (2008). Solvent-free, oxidatively prepared polythiophene: High specific capacity as a cathode active material for lithium batteries. *Reactive and Functional Polymers*, 68: 1408-1413.
- Tarkuc S, Sahmetlioglu E, Tanyeli C, Akhmedov IM, Toppare L (2007). Electrochromic properties of a soluble conducting polymer of 1-benzyl-2,5-di(thiophene-2-yl)-1H-pyrrole. *Sensor. Actuat. B-Chem.*, 121: 622-628.
- Telli E (2011). Nikel çinko kaplı grafit elektrotun metanol oksidasyonuna katalitik etkisinin araştırılması, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 190s.
- Tuncagil S, Odacı D, Varis S, Timur S, Toppare L (2009). Electrochemical polymerization of 1-(4-nitrophenyl)-2,5-di(2-thienyl)-1H-pyrrole as a novel immobilization platform for microbial sensing. *Bioelectrochemistry*, 76: 169-174.
- Turaç E (2010). Tiyofen türevi yeni tip iletken polimerlerin sentez ve karakterizasyonu, Yüksek Lisans Tezi, Niğde Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Niğde, 125s.
- Uygun A (2009). DNA hybridization electrochemical biosensor using a functionalized polythiophene. *Talanta*, 79: 194-198.
- Uygun A, Turkoglu O, Sen S, Ersoy E, Yavuz AG, Batır GG (2009a). The electrical conductivity properties of polythiophene/TiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared in the presence of surfactants. *Current Applied Physics*, 9: 866-871.

- Uygun A, Yavuz AG, Sen S, Omastova M (2009b). Polythiophene/SiO<sub>2</sub> nanocomposites prepared in the presence of surfactants and their application to glucose biosensing. *Synthetic Metals*, 159: 2022-2028.
- Üneri S (1998). *Korozyon ve önlenmesi*, Korozyon Derneği Yayını, Ankara, 413s.
- Üneri S (1998). *Korozyonun temel ilkeleri*. SAGEM, 462s.
- Wang J (2006). *Analytical Electrochemistry*, Wiley-VCH.
- Weng G, Su Y, Liu Z, Zhang J, Dong W, Xu C (2009). Electrochemical properties of novel organodisulfide poly 1,2-bis(thiophen-3-ylmethyl)disulfane as cathode material for secondary lithium batteries. *Energy*, 34: 1351-1354.
- Wranglen G (1972). An introduction to corrosion and protection of metals. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 19: 5–5.
- Xia L, Wei Z, Wan M (2010). Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors. *J. Colloid Interf. Sci.*, 341: 1-11.
- Yalçın H, Koç T (1991). *Demir ve çelik yapıların korozyonu ve katodik koruması*, İller Bankası Genel Müdürlüğü Yayını, Ankara, 327s.
- Yaşar H. (1995). *Metaller için yüzey işlemleri*, KOSGEB Eğitim Merkezi Yayını, Ankara, 239s.
- Yazıcı P (2007). *Karbazol/metil etil keton formaldehit reçinesi (cz/mekf-r) komonomerinin sentezi ve polimerizasyonu*, Yüksek Lisans Tezi, İstanbul Teknik Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 125s.
- Yıldız Z(2011). *İletken polimerlerle muamele edilmiş tekstil yüzeylerinin elektrik iletkenliği ve elektromanyetik kalkanlama özelliklerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Marmara Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, İstanbul, 134s.
- Yildiz HB, Sahmetlioglu E, Boyukbayram AE, Toppare L, Yagci Y (2007). Immobilization of tyrosinase and alcohol oxidase in conducting copolymers of thiophene functionalized poly(vinyl alcohol) with pyrrole, *Int. J. Biol. Macromol.*, 41:332–337.
- Yoshioka Y, Jabbour GE (2006). Desktop inkjet printer as a toll top rint conducting polymers. *Synthetic Met.*, 156: 779-783.
- Yüce AO (2005). *Yumuşak çeliğin asidik ortamdaki korozyonuna bazı organik maddelerin inhibitör etkilerinin incelenmesi*, Yüksek Lisans Tezi, Çukurova Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, 89s.
- Zhan L, Song Z, Zhang J, Tang J, Zhan H, Zhou Y, Zhan C (2008). PEDOT: Cathode active material with high specific capacity in novel electrolyte system. *Electrochim. Acta*, 53: 8319-8323.
- Zhang C, Hua C, Wang G, Ouyang , Ma C (2010). A novel multichromic copolymer via electrochemical copolymerization of (S)-1-1'-binaphthyl-2,2'-diyl bis(N-(6-hexanoic acid-1-yl) pyrrole) and 3,4-ethylenedioxythiophene. *Electrochim. Acta*, 55: 4103-4111.

Zhang Y, Feng H, Wu X, Wang L, Zhang A, Xia T, Dong H, Li X, Zhang L (2009). Progress of electrochemical capacitor electrode materials: A review. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34: 4889-4899.

## ÖZGEÇMİŞ

1990 yılında İstanbul/Silivri’de doğdu. Lise öğrenimini 2008 yılında Silivri Lisesi Yabancı Dil Ağırlıklı Bölümü’nde tamamladı. Aynı sene Çanakkale 18 Mart Üniversitesi, Fen Edebiyat Fakültesi, Kimya Bölümü’nde başladığı lisans eğitimini 2012 yılında tamamladı. Lisans eğitimi ardından yüksek lisans eğitimini 2012-2014 yılları içinde Namık Kemal Üniversitesi Kimya Bölümü’nde başarılı bir şekilde tamamlamıştır. Yüksek lisans eğitimi sırasında Doç. Dr. Murat Ateş ile birlikte hazırladığı ‘Poly(3-Octyl)thiophene and Poly(3-Octyl)thiophene / TiO<sub>2</sub> nanocomposite films electrocoated on Al1050 electrode, and their corrosion protection ability in NaCl solution’ isimli makalesi Polymer Plastics and Engineering dergisinde kabul edilmiştir.