

Polianilin (PANi) ve PANi|Metal (Cu, Ni) Kompozitlerinin Bakır Üzerine Elektrokimyasal Sentezi ve Antikorozyf Özelliklerinin İncelenmesi

Sibel ZOR*, Hatice ÖZKAZANÇ

Kocaeli Üniversitesi Fen Edebiyat Fakültesi Kimya Bölümü, Umuttepe Yerleşkesi, Kocaeli, Türkiye

Özet

PANi kaplanmış elektrot yüzeyi dönüşümlü voltametri tekniğiyle bakır ve nikkelle kaplanmıştır. Kapanmamış ve PANi, PANi|metal kompozitleri ile kaplanmış bakırın korozyon davranışları 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde potansiyodinamik polarizasyon ve empedans ölçümleri ile belirlenmiştir. Bakır yüzeyinde oluşturulan PANi, PANi|metal kompozit filmlerinin yüzey analizleri SEM ile incelenmiştir. Ölçüm sonuçları PANi|Ni kompozit filminin korozyon direncini arttırdığını göstermiştir.

Anahtar Kelimeler: Polianilin, elektrokimyasal polimerizasyon, korozyon

Electrochemical Synthesis of Polyaniline (PANi) and PANi|Metal (Cu, Ni) Composites on Copper and Investigation of Their Anticorrosive Properties

Abstract

PANi covered electrode surface was coated with copper and nickel by cyclic voltammetry technique. The corrosion behaviors of uncoated copper, PANi coated copper and PANi|metal composite coated copper were determined by potentiodynamic polarization and impedance measurements in 0,1M H₂SO₄. The surface analyses of PANi and PANi|metal composite films formed on copper surface were made by SEM. The results of the measurements showed that PANi|Ni composite film increased the corrosion resistance.

Keywords: Polyaniline, electrochemical polymerization, corrosion

* Sibel ZOR, merve@kocaeli.edu.tr, Tel: (262) 303 20 34.

*

1. Giriş

Metalleri korozyondan korumak amacıyla uygulanan organik kaplama, fosfatlama veya diğer dönüşüm kaplamalarının insan sağlığına ve çevreye olumsuz etkilerinden dolayı son yıllarda kullanımları birçok ülkede yasaklanmıştır. Bu nedenle çevreye zararsız, düşük maliyetli ve uzun süre etkili olabilecek yeni kaplama yöntemleri geliştirilmeye çalışılmıştır. İletken polimerler de bu amaçla kullanılan malzemelerden biridir [1]. Polianilin (PANi), tersinir doplanabilirliği, mükemmel redoks geri dönüşümü, düzenli ve kontrol edilebilir iletkenliği, optik ve mekanik özellikleri ile kimyasal dayanıklılığı gibi özelliklerinden dolayı, aktif metallerin korozyondan korunmasında en çok çalışılan iletken polimerlerden birisidir [2].

Sanayide oldukça geniş kullanım alanı olan bakır (Cu), genellikle korozyon inhibitörleri ile korunmaktadır. Sulu ortamlarda bulunan bakır ve alaşımları için, benzotriazole en çok kullanılan korozyon inhibitörüdür. Benzotriazole, geniş kullanıma sahip iyi bir korozyon inhibitörü olmasına rağmen, oldukça zehirlidir [3]. Bu nedenle bakırın iletken polimerler ile kaplanmasına yönelik araştırmalar artmıştır.

2. Deneysel Çalışmalar

2.1. Malzeme

Tüm kimyasallar Merck'ten temin edilmiş olup, monomer olarak anilin, dopant olarak okzalik asit, katyon kaplama amacıyla 10^{-2} M CuCl_2 ve 10^{-2} M NiCl_2 ve kaplamaların korozyon davranışlarını incelemek için 0,1 M H_2SO_4 çözeltisi kullanıldı.

2.2. Elektrotlar

Çalışma elektrodu olarak bakır, referans elektrot olarak doymuş kalomel elektrot ve karşıt elektrot olarak da platin kullanıldı. Silindirik şeklindeki bakır elektrotun yalnızca taban alanı açıkta kalacak şekilde, kalın bir polyester bloğu ile kaplandı ve yüzey alanı 0.785 cm^2 olan elektrotlar elde edildi. Sentez işleminden önce, elektrotların yüzeyleri mekanik bir parlaticı ile çeşitli kalınlıklardaki (180-400-800-1200) zımpara kâğıtları ile parlatıldı ve hemen ardından sırasıyla çeşme suyu, saf su ve aseton ile yıkandı. Kaplanmamış ve PANi, PANi | metal kompozitleri ile kaplı bakır elektrotların SEM görüntülerini alabilmek için kare levha (1x1) bakır elektrotlar kullanıldı. Bu elektrotlar üzerinde oluşturulan kaplamalarda, silindirik elektrotlar için kullanılan yöntem uygulandı.

2.3. Ölçümler

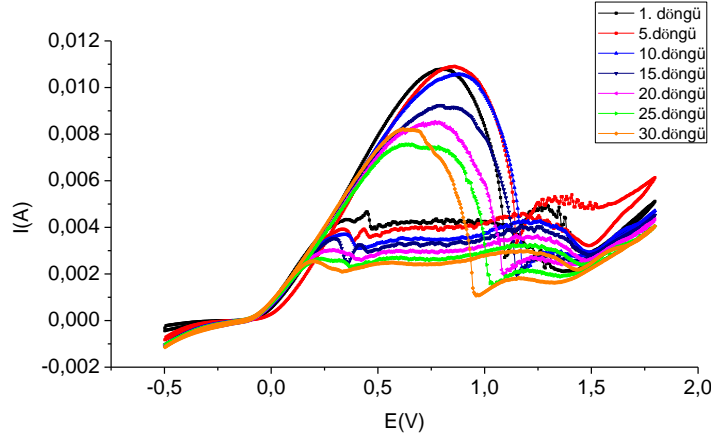
Elektrokimyasal ölçümlerde (dönüşümlü voltametri, potansiyodinamik ve empedans) Reference 600 Potansiyostat/Galvanostat/ZRA cihazı kullanıldı. Eğrileri fit etmek amacıyla ZSimpWin 3.21 analiz programı, grafik çizimlerinde ise Origin Pro 8.6 programı kullanıldı.

3. Bulgular ve tartışma

3.1. Bakır üzerinde PANi ve PANi | Metal Kompozit Kaplama Çalışmaları

Bakır elektrot üzerinde PANi filmleri oluşturulmadan önce, bakır elektrota 0,1 M okzalik asit çözeltisinde -0,5/1 V potansiyel aralığında 20 mV/s tarama hızında 5 döngü ile bir ön pasivasyon işlemi uygulanmıştır.

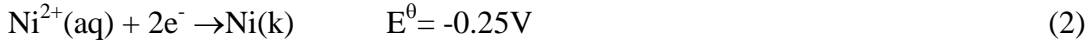
Dönüşümlü voltametri tekniği ile pasive edilen bakır üzerinde PANi filmini oluşturmak için, 0,1 M okzalik asit çözeltisine 0,1 M anilin monomeri eklenerek, -0,5 ile 1,8 V (SCE) potansiyel aralığında ve 20 mV/s tarama hızında 30 döngü tarama yapıldı. Bunun sonucunda elektrot yüzeyinde ince, yapışkan ve koyu yeşil renkte PANi film oluşumu gözlemlendi (Şekil 1).



Şekil 1. Cu (pasive) elektrot için 0,1M H₂C₂O₄ +0,1M anilin çözeltisi içerisinde -0,5 ile 1,8V(SCE) arasında dönüşümlü voltamogram (1, 5, 10, 15, 20, 25, 30 döngü).

Şekil 1’de anilinin yükseltgenmesiyle ilgili akım piki 0,8 V’da, polimerizasyon sırasında elektrot yüzeyinde oluşan bakır okzalatin bozunmasıyla ilişkili olan pik de 1,3 V ‘da görülmektedir. Bu piklerin akım yoğunlukları artan döngü sayısı ile birlikte azalmaktadır.

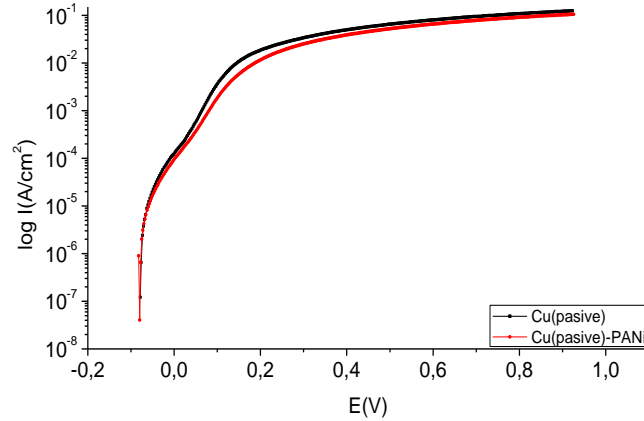
PANi kaplı elektrot saf suyla yıkandıktan sonra dönüşümlü voltametri yöntemi ile 10⁻² M CuCl₂ çözeltisi içinde 0,0 ile 0,5 V potansiyel aralığında 50 mV/s tarama hızında 10 ve 30 döngü tarama yapılarak PANi|Cu kompozit kaplamaları oluşturuldu. PANi|Ni kaplamaları ise 0,0 ile -0,5 V potansiyel aralığında, PANi|Cu ile aynı koşullarda elde edildi. Söz konusu potansiyel aralıkları, metal katyonların indirgenme potansiyelleri dikkate alınarak belirlendi. Bu katyonlara ait yarı indirgenme tepkimeleri ve standart elektrot potansiyelleri 1 ve 2 nolu eşitliklerde verilmektedir;



3.2. Pasive edilen bakır üzerinde oluşturulan PANi ve PANi/metal kompozitlerinin anodik polarizasyon ölçüm sonuçları

Pasive edilen ve pasivasyon sonrası PANi ile kaplanan bakır ve daha sonra PANi|Cu, PANi|Ni (10 ve 30 döngü) kompozitleri ile kaplanmış bakır elektrot için 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde -0,25 ile 1V arasında elde edilen anodik polarizasyon eğrileri sırasıyla Şekil 2 ve 3’de verilmektedir. Korozyon potansiyeli pasive edilen bakır elektrot için -81 mV, PANi kaplı bakır elektrot için ise -79,8 mV’dur. Pasive edilen ve PANi ile kaplanan bakır elektrot için korozyon potansiyelindeki değişimin az olmasına rağmen, PANi kaplamanın, pasive edilen bakırın anodik akım yoğunluğunu azalttığı görülmektedir. Bu azalma, PANi kaplamanın pasive edilen bakır korozyondan koruyan bir bariyer etkisi oluşturduğunu göstermektedir.

PANi | Cu ve PANi | Ni kaplamaları için korozyon potansiyel (E_{kor}) değerleri, 10 döngü kaplama için sırasıyla , -44,5ve -39,7 mV iken, 30 döngü kaplama için -61,9 ve -59,5 mV'dur. PANi |metal kaplamaların korozyon potansiyelleri, sadece PANi kaplı bakır elektrotun korozyon potansiyeline göre pozitif yönde artma göstermiştir. Metal katkılanma sonucu, anodik akım yoğunluğu pasive edilmiş bakıra göre biraz azalmıştır. Bu ise, pasive edilen bakır elektrot üzerindeki PANi ve PANi|metal kaplamalarının, korozyondan koruyucu bir tabaka oluşturduğunu göstermektedir.



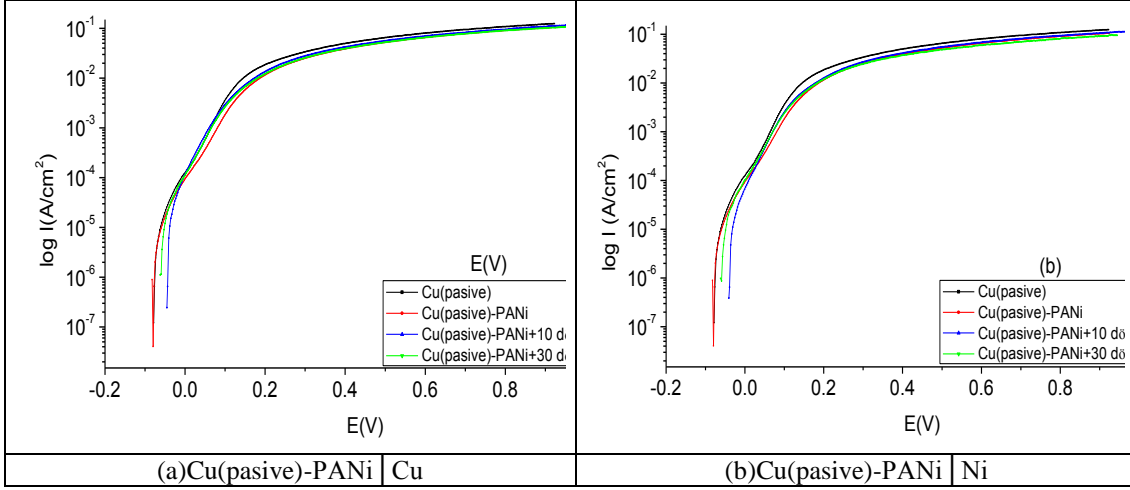
Şekil 2. Pasive edilmiş bakır ve pasive edildikten sonra PANi kaplanmış bakır elektrotlar için 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s.

Sülfürik asit çözeltisinde bakırın korozyonu iki anodik reaksiyonla ilerlemektedir. Birinci reaksiyonda, Cu₂O filminin oluşumu ve hidrojen iyonlarının difüzyonu gerçekleşir. İkinci reaksiyonda ise Cu₂O çözülerek Cu⁺² formuna dönüşür. Katodik reaksiyon ise oksijenin ve yüzey üzerinde oluşan PANi filminin indirgenmesidir (Eşitlik 3 ve 4)[1]. Katodik reaksiyonlar:



PANi kaplı bakır elektrot korozif çözeltiliye daldırıldığında, çözelti ile kaplama arasında meydana gelen redoks reaksiyonu sonucunda PANi filminin indirgenmesi ve okzalit anyonlarının oluşumu gerçekleşir.

Okzalit anyonları da metalin çözünmesi ile oluşan Cu⁺² ile çözünmeyen bakır okzalit türleri oluşturup, yüzeyin tekrar pasivasyonuna neden olmaktadır [4].



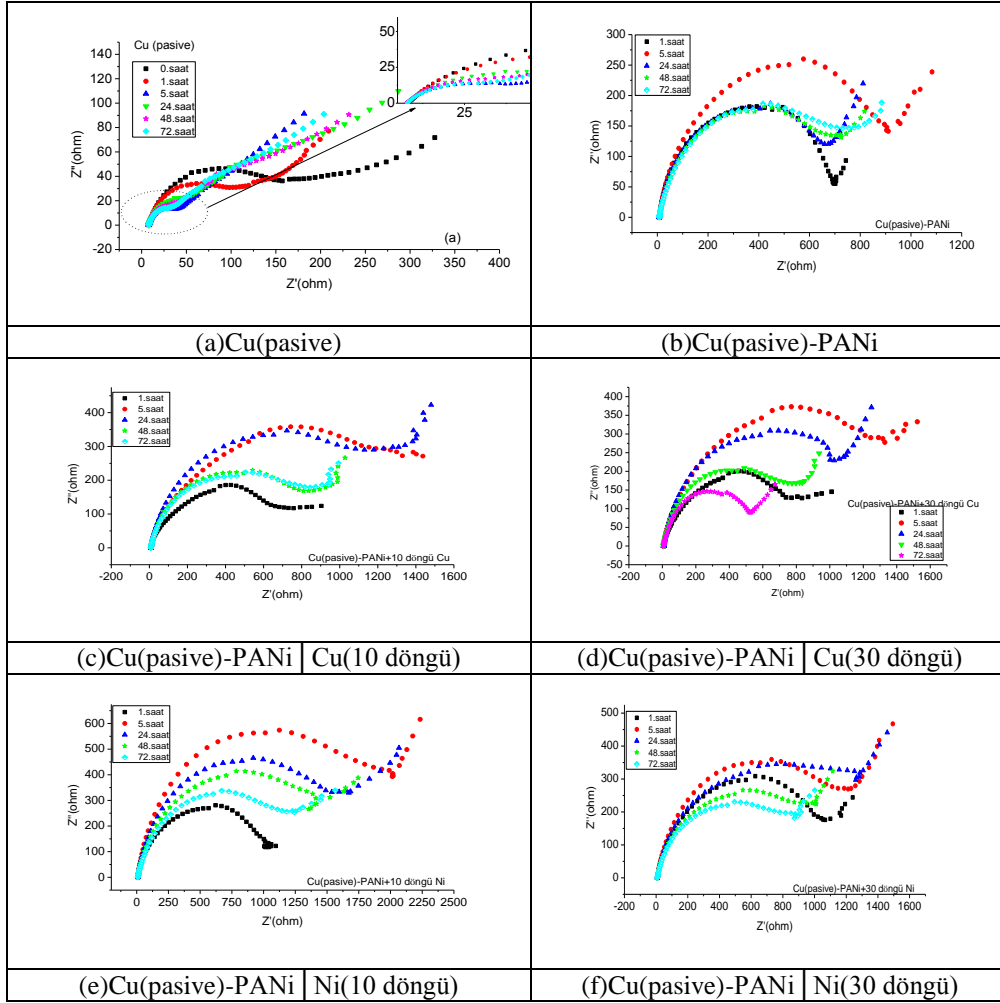
Şekil 3. Pasive edilen bakır, pasive edildikten sonra sırasıyla PANi ve (a) PANi |Cu(10 ve 30 döngü), (b) PANi |Ni(10 ve 30 döngü) kaplanmış bakır için 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde 1 saat sonunda elde edilen anodik akım potansiyel eğrileri, tarama hızı: 5 mV/s.

3.3. Pasive edilen bakır elektrot üzerindeki PANi ve PANi/metal kaplamaların AC empedans ölçümleri sonuçları

Pasive edilen bakır üzerindeki PANi, PANi|Cu ve PANi|Ni kaplamaların 0,1 M H₂SO₄ çözeltisine bırakıldıkları andan itibaren farklı daldırma süreleri (1, 5, 24, 48 ve 72 saat) sonrasında AC empedans ölçümleri gerçekleştirildi ve Nyquist diyagramları elde edildi. Şekil 4'de pasive edilen bakır elektrot ile PANi, PANi | Cu ve PANi | Ni kaplı bakır elektrotların farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri görülmektedir. Pasive edilen ve PANi kaplı bakır elektrot için 1.saat sonundaki polarizasyon direnci sırasıyla 154,19 ve 732,147 Ω'dur. PANi kaplı bakır elektrodun pasive edilen bakır elektroda göre polarizasyon direncinin yüksek olması, PANi filminin bakır elektrota bariyer etkisi yaparak, korozif çözeltinin bakır elektrota ulaşmasını engellemesiyle açıklanabilir.

PANi | Cu kompozit kaplamalara ait polarizasyon direnç değerleri incelendiğinde 5. saatin sonunda hem 10 hem de 30 döngü için polarizasyon direncinin, bakır üzerinde sade PANi kaplama olduğu durumdaki polarizasyon direncine göre artış gösterdiği belirlenmiştir (Şekil 4c ve d). Bu durum, PANi üzerindeki bakır kaplamanın PANi filmine ek bir bariyer etkisi sağlayarak kaplamanın korozyon direncini arttırmasıyla açıklanabilir.

PANi | Ni kompozit kaplamalarda 1. saatin sonunda elde edilen polarizasyon dirençleri ise 10 ve 30 döngü için sırasıyla, 840 ve 1147 Ω'dur. Kaplanan nikel miktarının artmasıyla, polarizasyon direncinde artış gözlenmektedir. PANi | Cu ve PANi|Ni kompozit kaplamalarda polarizasyon direnci 24.saaate kadar artmakta, daha sonraki daldırma sürelerinde ise azalmaktadır. Polarizasyon direncinin önce artması, korozif çözeltisinin polimer filminin gözeneklerinden geçerek metali çözmesi ve çözünen türlerin yüzeyi tekrar pasifleştirmesi ile açıklanabilir[5]. Daldırma zamanının artmasıyla birlikte kaplama yüzeyinde bozulmalar oluşur. Bu nedenle polarizasyon direncinde azalmaktadır.

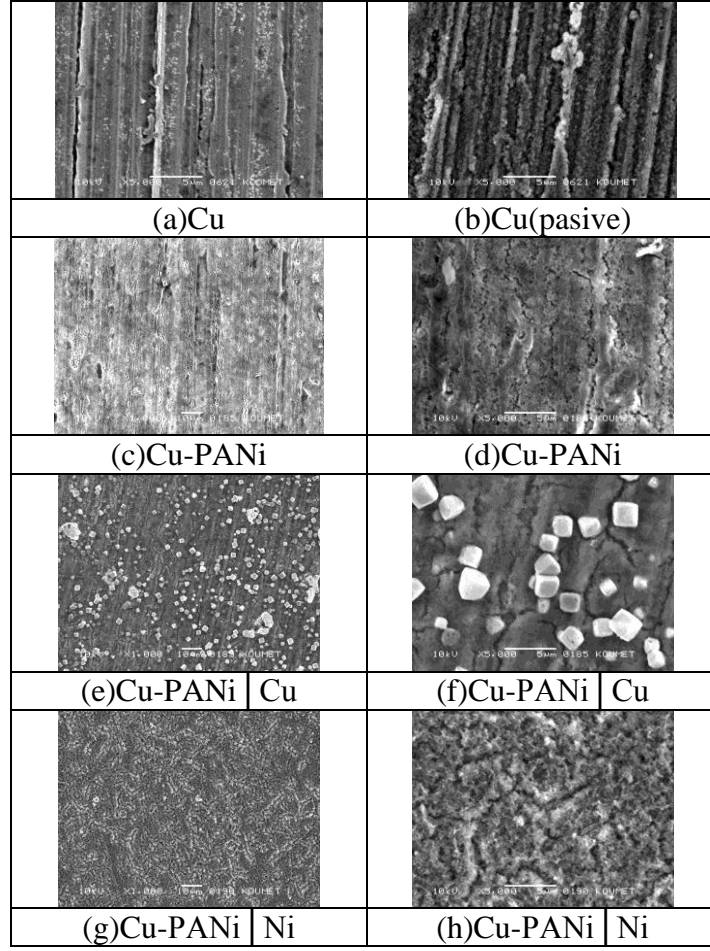


Şekil 4. Pasive edilmiş bakır ve PANi, PANi | Cu (10 ve 30 döngü) PANi | Ni (10 ve 30 döngü) kompozit filmlerinin 0,1 M H₂SO₄ çözeltisinde farklı daldırma süreleri için Nyquist eğrileri.

3.4. Pasive edilen bakır yüzeyinde oluşturulan PANi ve PANi/metal kompozitlerinin SEM çalışmaları

Şekil 5'de sırasıyla kaplanmamış ve ön pasivasyon uygulanmış bakır elektrot için SEM mikrografları verilmektedir. Kaplanmamış bakırın SEM görüntüsünde yüzeyde zımpara işlemi sonrası oluşan izler gözlenmektedir. Kaplanmamış bakır elektrot üzerine ön pasivasyon işlemi yapıldıktan sonra alınan SEM mikrograflarında, pasivasyon işlemi sonrası yüzeyde bakır oksit, Cu(O_x) ve Cu(O_x)₂⁻ gibi bakır oksalat türlerinden kaynaklandığı düşünülen oksit tabakaları görülmektedir [1]. Pasive edilen bakır elektrot üzerindeki PANi kaplamanın farklı büyütmelerdeki SEM mikrograflarında ise, yüzeydeki kılcal çatlaklar gözlenmektedir. PANi/Cu kaplamaya ait SEM mikrograflarında, yüzeyde homojen bir bakır tabakası yerine, kübik kristal yapılı bakır taneciklerinin olduğu gözlenmiştir (Şekil 5e ve f). Bu durumda PANi filminin bakır ile kaplanması ile oluşturulan kaplamanın, PANi kaplamaya kıyasla bir miktar lokal korozyon direnci sağlayabileceği belirlenmiştir. PANi üzerine nikel kaplandığında ise, bakır kaplamanın aksine kaplama yüzeyinin PANi üzerinde genişlemiş film yapısı olduğu ve kaplamanın kendi içerisinde kılcal çatlak benzeri ayrışma bölgeleri içerdiği gözlenmektedir.

Yüksek büyütme mikroyağta ise kaplamada tabaka üzerinde kılcal çatlaklara ek olarak, yüzeyde kristallenmiş iğnesel görünümli nikel kaplamasının olduğu belirlenmiştir (Şekil 5g ve h).



Şekil 5: Kaplanmamış, PANi, PANi | Cu ve PANi | Ni kompozit filminin farklı büyütmelerde alınmış SEM mikrografları.

4. Sonuçlar

Bakır elektrotta öncelikle iyi adezyona sahip PANi filmleri oluşturmak için ortam koşulları ve elektrokimyasal parametreler belirlendi. Daha sonra bu kaplamalar üzerine yine elektrokimyasal yöntem kullanılarak farklı metal katyonları (bakır ve nikel) elektrokimyasal yöntem kullanılarak kaplandı ve elde edilen PANi | metal kompozit filmlerinin korozyon davranışları incelendi. Filmlerin korozyon davranışları 0,1 M H₂SO₄ ortamında, potansiyodinamik ve empedans ölçüm teknikleri kullanılarak araştırıldı. Kaplamaların yüzey yapısı SEM ile incelendi. Elde edilen deney sonuçlarından bakır üzerinde oluşturulan PANi ve PANi | metal kompozit filmlerinin bakırın korozyon direncini arttırdığı gözlenmiştir. Bakır üzerinde yapılan kaplamalar içerisinde ise en iyi korozyon direncinin PANi kaplamasının bariyer etkisini arttıran, nikelin elektrokimyasal yöntemle PANi üzerine kaplanmasıyla oluşturulan PANi | Ni kompozit kaplama olduğu belirlenmiştir.

Teşekkür

Bu çalışma Kocaeli Üniversitesi Bilimsel Araştırmalar Projesi (08/29) tarafından desteklenmiştir.

Kaynaklar

- [1] Duran, B., Turhan, M. C., Bereket, G., Saraç, A. S., Electropolymerization, characterization and corrosion performance of poly(N-ethylaniline) on copper, **Electrochimica Acta**, 55, 104-112, (2009).
- [2] Martyak, M. M., McAndrew, P., McCaskie, J.E., Dijon, J., Electrochemical polymerization of aniline from an oxalic acid medium, **Progress in Organic Coatings**, 45 ,23–32, (2002).
- [3] Trachli, B., Keddam, M., Takenouti, H., Srhiri, A., Protective effect of electropolymerized 3-amino 1, 2, 4-triazole towards corrosion of copper in 0,5 M NaCl, **Corrosion Science**, 44, 997-1008, (2002).
- [4] Duran, B., Bereket, G., Turhan, C., M., Virtanen, S., Bakır Üzerinde Poli(N-Metil Anilin) Filmlerinin Elektrokimyasal Sentezi ve Korozyon Performansı, **Uluslararası Korozyon Sempozyumu**, ,347-357, Eskişehir, (2010).
- [5] Tüken, T., Elektrokimyasal olarak oluşturulacak polipirol (PPy) kaplamanın demirli malzemelerin korozyon davranışları üzerine etkilerinin incelenmesi, Doktora Tezi, Çukurova Üniversitesi, Fen Bilimleri Enstitüsü, Adana, (2005).