

Received: 21.10.2022

Accepted: 09.12.2022

ZnFe Kaplı Elektrot Yüzeyinde Poli(pirol-co-N-metilanilin) Sentezi ve Karakterizasyonu

Abdurrahman AKDAĞ^{1*}

¹Harran Üniversitesi, Sağlık Hizmetleri MYO, 63300, Şanlıurfa, Türkiye

Özet

ZnFe alaşım, kronopotansiyometri tekniği ile karbon çelik (CS) yüzeyine asidik ortamda kaplandı. Daha sonra poli(pirol-co-N-metilanilin) film 0.02 M pirol + 0.02 M N-metilanilin içeren 0.3 M okzalik asit ortamında sentezlendi. Seztez ZnFe kaplı karbon çelik (CS/ZnFe) yüzeyine dönüşümlü voltametri tekniği kullanılarak gerçekleştirildi. Poli(pirol-co-N-metilanilin) film doğrusal taramalı voltametri, potansiyodinamik polarizasyon ve elektrokimyasal empedans spektroskopisi yöntemleriyle karakterize edildi. Nyquist diyagramları poli(pirol-co-N-metilanilin) filmin korozif çözeltiye orta-zamanlı daldırma sürelerinde elektrokatalitik etkiye sahip olduğunu gösterdi. Uzun zamanlı daldırma sürelerinde ise kopolimer film kaplı elektrodun polarizasyon direncinde azalma meydana geldiği gözlemlendi.

Anahtar Kelimeler: Kopolimer, pirol, N-metilanilin, korozyon, ZnFe, voltametri

Synthesis and Characterization of Poly(pyrrole-co-N-methylaniline) on ZnFe Coated Electrode Surface

Abdurrahman AKDAG^{1*}

Abstract

Zinc-iron (ZnFe) alloy was deposited on carbon steel (CS) by chronopotentiometry technique, in acidic medium. Then, poly(pyrrole-co-N-methylaniline) film was synthesized from 0.02 M pyrrole + 0.02 M N-methylaniline containing 0.3 M oxalic acid medium. The synthesis was achieved on ZnFe alloy plated carbon steel (CS/ZnFe) by using cyclic voltammetry technique. Poly(pyrrole-co-N-methylaniline) film was characterized by linear sweep voltammetry, potentiodynamics polarization and electrochemical impedance spectroscopy methods. Nyquist curves have shown that the poly(pyrrole-co-N-methylaniline) film has high polarization resistance by exhibiting electrocatalytic effect at mid-term exposure times in the corrosive medium. It was observed that the polarization resistance of the copolymer film coated electrode decreased in long-term exposure times.

Keywords: Copolymer, pyrrole, N-methylaniline, corrosion, ZnFe, voltammetry

*ORCID: 000-0001-5292-8001

E-mail: ab.ak@hotmail.com

1. Giriş

Korozyon günümüzde ülke bütçeleri için oldukça büyük bir ekonomik maliyet teşkil etmektedir. Yüksek ekonomik maliyetler de bu sorunların çözülmesi için yoğun çalışmaları beraberinde getirmektedir. Metalik kaplamalar ve boyamalar gibi korozyonun önlenmesinde bazı etkili yöntemler kullanılmasına rağmen bu yöntemlerin etkinliğinin sınırlı olması farklı koruma yöntemlerini araştırmaya yönelik ilgiyi artırmaktadır.

Voltametri, elektrokimyasal bir hücreye potansiyel uygulanması sonucunda uygulanan potansiyelin bir fonksiyonu olarak akımın ölçüldüğü elektroanalitik bir tekniktir. Dönüşümlü voltametri, voltametik yöntemlerden bir tanesi olup karakterizasyon amaçlı olarak yaygın olarak kullanılmaktadır. Ayrıca elektrokimyasal olarak iletken polimerlerin sentezinde kullanılan önemli bir yöntemdir.

1970'lerde iletkenlik özelliklerinin keşfedilmesiyle ilgi odağı olmaya başlayan iletken polimerler birçok alanda kullanılmakla birlikte korozyondan koruma amaçlı [1-6] olarak da kullanılmaktadırlar. Yükseltgenabilir metallerin yüzeylerine iletken polimerlerin elektrokimyasal olarak sentezlenmesi üzerine birçok çalışma yapılmıştır [7-9]. Polianilin, polipirol ve bunların türevleri bu çalışmalarda en çok kullanılan iletken polimerlerdendir. Bu iletken polimerler ve türevlerinin çelik [10-11], bakır [12-13], alüminyum [14-15] gibi metal ve metal alaşımlarının yüzeylerine kaplanması ve kaplandığı malzemenin korozyonunu önlemeye yönelik olarak pozitif sonuçların alındığı çalışmalar mevcuttur. Son yıllardaki bazı çalışmalarda ise yükseltgenbilir metal yüzeyleri önce bir metalik kaplama ile daha sonra ise bu metalik kaplamanın yüzeyi ise homopolimer [16], kopolimer [17-18] veya terpolimer [19] filmlerin kaplanıp antikorozyif davranışlarının incelendiği çalışmalar dikkat çekicidir. Bu çalışmada ise karbon çelik yüzeyi önce ZnFe kaplanmış ve daha sonra ZnFe kaplı karbon çelik yüzeyine poli(pirol-co-N-metilanilin) filmi kaplanarak antikorozyif özelliği incelenmiştir.

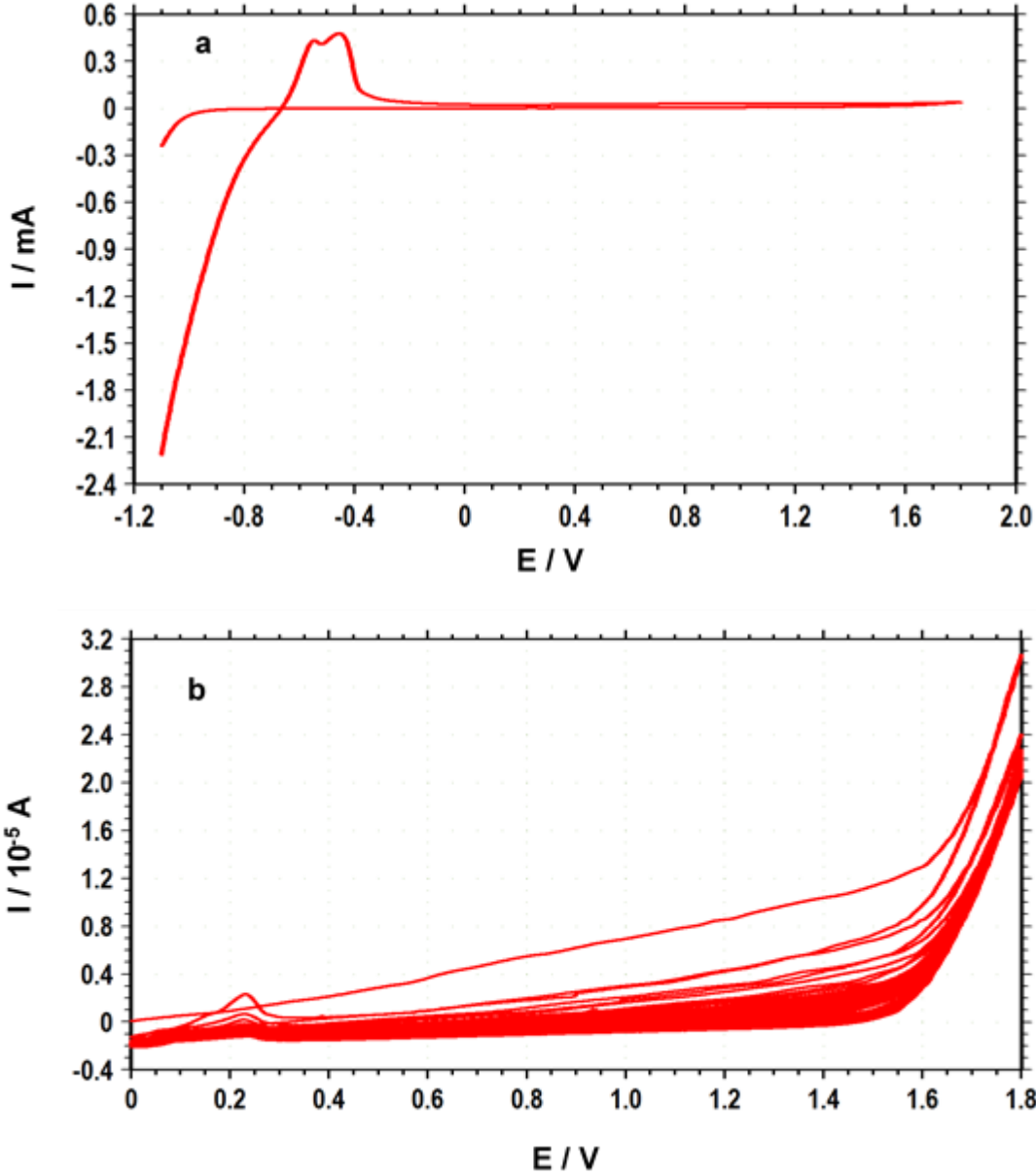
2. Materyal ve Metod

Elektrokimyasal ölçümler CHI660 E cihazı ile gerçekleştirilmiştir. Karşı elektrot olarak platin levha, çalışma elektrodu olarak karbon çelik, referans elektrot olarak ise Ag/AgCl (3 M, KCl) kullanılmıştır. ZnFe kaplama banyosunun pH'ı 5 olup banyo bileşimi kütlece % 23.14 ZnSO₄, % 10.93 FeSO₄, % 24.97 Na₃C₆H₅O, % 15.98 H₃BO₃, % 24.97 glycine içermektedir [20]. Poli(pirol-co-N-metilanilin) (PPy-co-PNMA) sentezi dönüşümlü voltametri yöntemi kullanılarak gerçekleştirilmiştir. Elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisi ölçümleri % 3,5'lik NaCl çözeltisinde alınmıştır. Ölçümler korozif çözeltiye daldırıldıktan 2, 96 ve 168 saatlik bekleme süresinden sonra ölçülen açık devre potansiyellerinde 10⁵/10⁻³ Hz aralığında 7 mV genlikte alınmıştır. Doğrusal taramalı voltametri ölçümleri sentez gerçekleştikten sonra elektrotların kurumalarını müteakiben EDTA + Na₂SO₄ çözeltisinde elde edilmiştir. Anodik polarizasyon ölçümleri açık devre potansiyelinden 1.8 V potansiyele kadar 4 mVs⁻¹ tarama hızıyla korozif çözeltide 168 saat bekletildikten sonra gerçekleştirilmiştir.

3. Bulgular ve Tartışma

Şekil 1'de pirol ve N-metilanilin içeren okzalik asit çözeltisindeki dönüşümlü voltammogramlar verilmiştir. Şekil 1a'da -1.1/1.8 V aralığında elde edilen eğrilerde anodik yöndeki taramada yaklaşık -0.7 ile -0.4 V aralığındaki pik oksidasyon/pasivasyon pikidir. Bu pik elektrodun yüzeyinin pasifleşmesi ile ilişkilidir. Yüzey pasifleşmesi elektrodun yüzeyindeki çinko ve demirin çözülmesi ve elektrolit çözeltide bulunan okzalat iyonları ile birleşmesi sonucunda gerçekleşmektedir. Elektrot

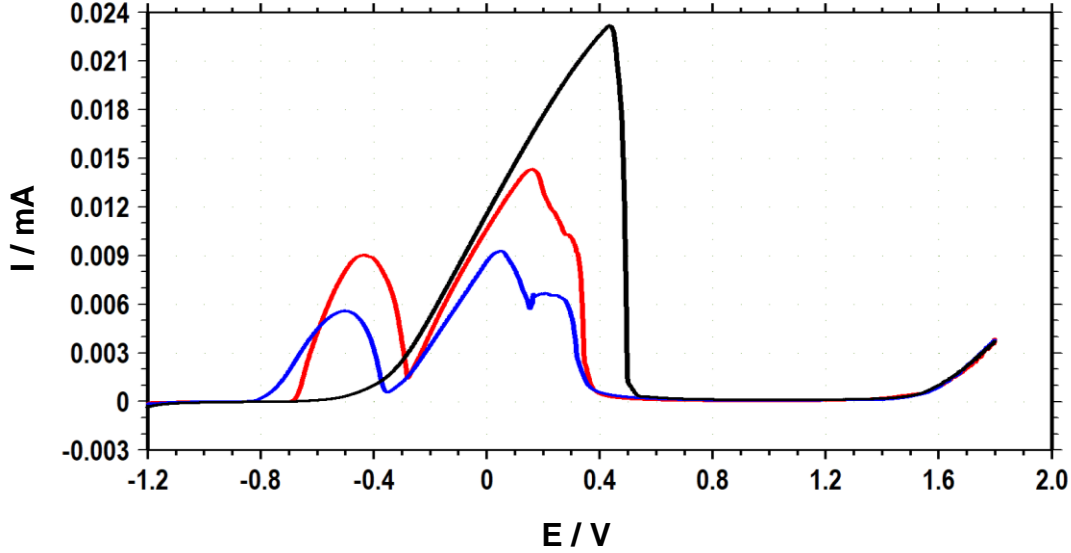
yüzeyinde polimerizasyonun gerçekleşmesi için yüzey pasifleşmesi önem arz etmektedir. Şekil 1b'deki film gelişim eğrileri 0 ile 1.8 V aralığında elde edilmiştir. Bu eğrilerde tarama sayısının artmasıyla akım değerlerinde azalma olmuştur. Bu durum tarama sayısının artmasıyla elektrot yüzeyinde film oluşumuna işaret etmektedir [9]. Film gelişim eğrilerinde 1.6 V potansiyelden sonraki keskin akım artışı oksijen çıkışı göstermektedir.



Şekil 1. CS/ZnFe elektrodun 0.02 M pirol + 0.02 M N-metilanilin içeren 0.3 M okzalik asit çözeltisindeki birinci voltammogram (a) ve film oluşum voltammogramları (b)

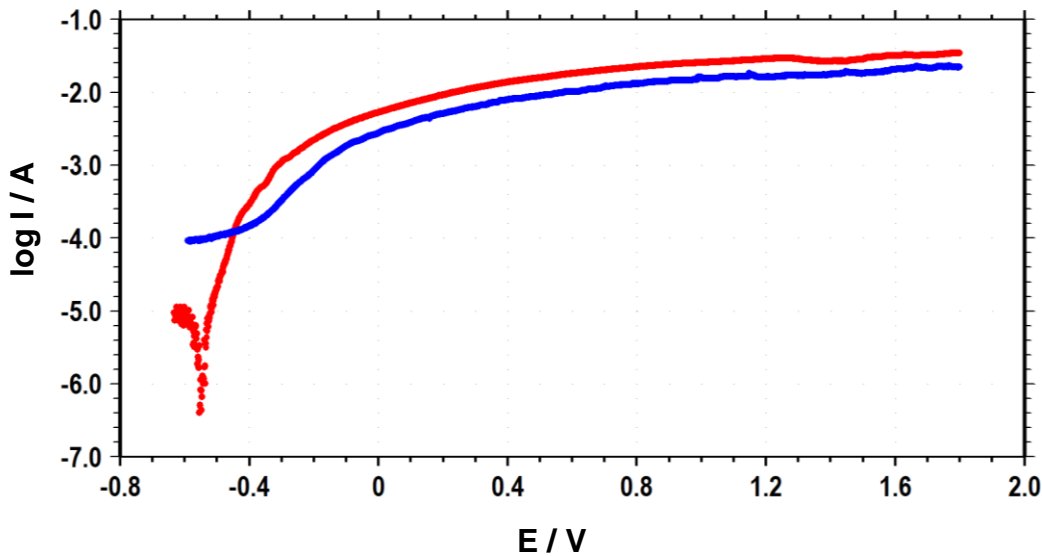
CS, CS/ZnFe ve CS/ZnFe/PPy-co-PNMA elektrotların doğrusal taramalı voltametri eğrileri Şekil 2'de verilmiştir. Bu eğrilerde -0.8 ile -0.3 V aralığında CS/ZnFe ve CS/ZnFe/PPy-co-PNMA elektrotlar için birer pik görülmüştür. ZnFe kaplı elektrot için -0.50 V, ZnFe + PPy-co-PNMA kaplı elektrot için ise -0.60 V'da görülen pikler elektrotların yüzeylerindeki çinkonun çözünmesi sonucu oluşan çinko iyonlarının EDTA ile kompleks oluşturduğuna işaret etmektedir [17-18, 20]. Bu piklerin ZnFe kaplı elektrot ile ZnFe + PPy-co-PNMA kaplı elektrotlarda görülüp kaplamasız

elektrot için görülmemesi PPy-co-PNMA kaplı elektrot altında ZnFe alaşımının bulunduğunu gösterir [9, 17-18]. -0.4/0.5 V aralığındaki pikler her üç elektrot için de demir ile EDTA arasında oluşan kompleksi gösteren piklerdir. Bu piklerdeki en düşük akım PPy-co-PNMA kaplı elektrot için olup bu durum PPy-co-PNMA kopolimerinin bariyer özelliğe sahip olduğunu göstermektedir.



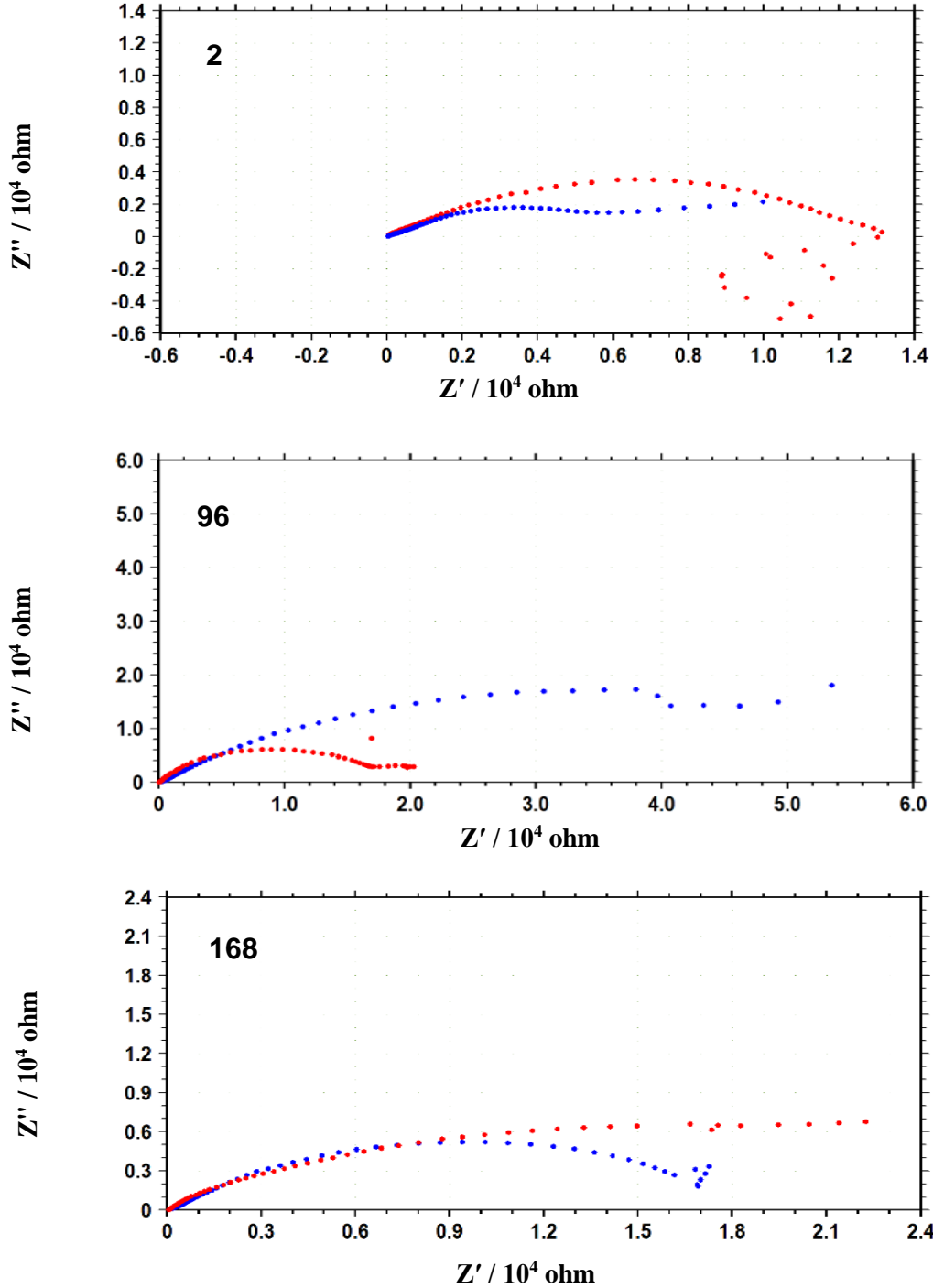
Şekil 2. 0.05 M EDTA + 0.50 M Na₂SO₄ çözeltisindeki CS, CS/ZnFe and CS/ZnFe/PPy-co-PNMA elektrotların doğrusal taramalı voltammogramları

Şekil 3, ZnFe kaplı ve ZnFe + PPy-co-PNMA kaplı elektrotların korozif ortamdaki anodik polarizasyon eğrilerini göstermektedir. Bu eğriler ölçülen açık devre potansiyeli ile 1.8 V potansiyel aralığında elde edilmiştir. Anodik polarizasyon eğrilerindeki akım değerlerinin düşük olması ile ölçümü alınan elektrot yüzeyindeki maddenin bariyer özelliğinin iyi olması arasında bir doğru orantı söz konusudur. Şekildeki eğrilerde ZnFe + PPy-co-PNMA kaplı elektrodun akım değerleri ZnFe kaplı elektrodun akım değerlerine göre nispeten daha düşüktür. Bu durum PPy-co-PNMA filmin bariyer özelliğinin 168 saat sonunda kısmen devam ettiği işaret etmektedir.



Şekil 3. CS/ZnFe and CS/ZnFe/PPy-co-PNMA elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 168 saat sonundaki anodik polarizasyon eğrileri

Şekil 4'de ZnFe kaplı ve ZnFe + PPy-co-PNMA kaplı elektrotların elektrokimyasal empedans spektroskopisinden elde edilen Nyquist eğrileri görülmektedir. Bu eğrilerdeki 2 saatlik ölçümlerde ZnFe + PPy-co-PNMA kaplı elektrodun polarizasyon direnci pek yüksek olmamasına rağmen 96 saat ölçümde polarizasyon direncinde oldukça yüksek bir artış gerçekleşmiştir. Bu durum kopolimer filmin elektrokatalitik özelliğinin devreye girdiğine işaret etmektedir. Ancak 168 saat sonunda polarizasyon direncinde düşüş söz konusudur. Bu durum zamanla PPy-co-PNMA filmin etkinliğinde azalma meydana geldiğini göstermektedir.



Şekil 4. CS/ZnFe ve CS/ZnFe/PPy-co-PNMA elektrotların % 3.5'lik NaCl çözeltisinde 2, 96 ve 168 saat sonundaki Nyquist eğrileri

4. Sonuçlar

Bu çalışmada kronopotansiyometri yöntemiyle karbon elik yüzeyine ZnFe alaşımı sentezlendikten sonra PPy-co-PNMA kopolimer filmi dönüşümlü voltametri yöntemi ile ZnFe kaplı karbon elik yüzeyine sentezlendi. Elektrokimyasal empedans spektrokopisi ölçümlerinden elde edilen Nyquist eğrilerinde elektrokimyasal olarak sentezlenen PPy-co-PNMA kopolimer filmin korozif çözeltide orta-zamanlı daldırma sürelerinde elektrokatalitik etki gösterdiği belirlendi. Uzun zamanlı daldırma sürelerinde ise PPy-co-PNMA kopolimer film kaplı elektrodun polarizasyon direncinde azalma meydana geldiği gözlenmiştir. Sentezlenen PPy-co-PNMA kopolimer filmin ZnFe kaplı karbon eliğın korozyonun karşı sınırlı bir koruma sağladığı tespit edildi.

5. Kaynaklar

- [1] Nguyen, H., Thi, L., Bernard, M.C., Garcia B., Deslouis, C., (2004). Raman spectroscopy analysis of polypyrrole films as protective coatings on iron. *Synthetic Metals*, 140:287-293
- [2] Kilmartin, P.A., Trier, L., Wright, A., (2002). Corrosion inhibition of polyaniline and poly(o-methoxyaniline) on stainless steel. *Synthetic Metals*, 131:99-109
- [3] Rajagopalan, R., Iroh, J.O., (2003). Characterization of polyaniline-polypyrrole composite coatings on low carbon steel: a XPS and infrared spectroscopy study. *Applied Surface Science*, 218:58-69
- [4] Ozyilmaz, A. T., Akdag, A. (2013). Corrosion protection provided by homo-and copolymer films synthesised in various oxalic and sulphamic acid electrolyte mixtures. *Transactions of the IMF*, 91(1), 44-51.
- [5] Özyılmaz, A. T., Aydın, A. E., Akdag, A. (2014). Anticorrosive properties with catalytic behaviour of primer PANI film and top PPy coating synthesised in presence of novel norephedrine based amino alcohol compound. *Transactions of the IMF*, 92(1), 34-40.
- [6] Borole, D. D., Kapadi, U. R., Mahulikar, P. P., Hundiwale, D. G. (2004). Electrochemical behaviour of polyaniline, poly (o-toluidine) and their copolymer in organic sulphonic acids. *Materials Letters*, 58(29), 3816-3822.
- [7] Pawar, P., Sainkar, S. R., Patil, P. P. (2007). Synthesis of poly (aniline-co-o-toluidine) coatings and their corrosion-protection performance on low-carbon steel. *Journal of applied polymer science*, 103(3), 1868-1878.
- [8] Iroh, J.O., Su W., (2000). Corrosion performance of polypyrrole coating applied to low carbon steel by an electrochemical process. *Electrochimica Acta*, 46:15-24.
- [9] Akdag, A., Ozyilmaz, G., Ozyilmaz, A. T. (2018). Poly (2-chloroaniline) and poly (aniline-co-2-chloroaniline) films on ZnFe alloy plating. *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 65(6), 580-586.
- [10] Sazou, D., Georgolios, C. (1997). Formation of conducting polyaniline coatings on iron surfaces by electropolymerization of aniline in aqueous solutions. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 429(1-2), 81-93.
- [11] Martyak, N. M., McAndrew, P., McCaskie, J. E., Dijon, J. (2002). Electrochemical polymerization of aniline from an oxalic acid medium. *Progress in Organic Coatings*, 45(1), 23-32.
- [12] Patil, S., Sainkar, S.R. and Patil, P.P. (2004). Poly(o-anisidine) Coatings on Copper: Synthesis, Characterization and Evaluation of Corrosion Protection Performance, *Applied Surface Science*, 225: 204–216
- [13] Pawar, P., Gaikwad, A. B., & Patil, P. P. (2007). Corrosion protection aspects of electrochemically synthesized poly (o-anisidine-co-o-toluidine) coatings on copper. *Electrochimica Acta*, 52(19), 5958-5967.

- [14] Rizzi, M., Trueba, M., & Trasatti, S. P. (2011). Polypyrrole films on Al alloys: The role of structural changes on protection performance. *Synthetic Metals*, 161(1-2), 23-31.
- [15] Martins, N. C. T., e Silva, T. M., Montemor, M. F., Fernandes, J. C. S., & Ferreira, M. G. S. (2008). Electrodeposition and characterization of polypyrrole films on aluminium alloy 6061-T6. *Electrochimica Acta*, 53(14), 4754-4763.
- [16] Akdag, A., Ozyilmaz, A. T. (2017). Poly (N-methylpyrrole) film on ZnNi plated carbon steel electrode. *Acta Chimica Slovenica*, 64(2), 312-318.
- [17] Akdag, A., (2020). Anticorrosive Behavior of ZnFe/Poly(N-methylpyrrole-co-o-anisidine) Coated Carbon Steel Electrode. *Journal of the Institute of Science and Technology*, 10(1): 399-405.
- [18] Akdag, A., (2020). Corrosion performance of poly(aniline-co-pyrrole) and poly(aniline-co-N-methylpyrrole) copolymers on zinc-iron plated electrode. *BSEU Journal of Science*, 7(1), 231-238.
- [19] Akdag, A. (2020). Electrosynthesis of Poly (aniline-co-pyrrole-co-N-methylpyrrole) Terpolymer and Poly (aniline-co-pyrrole-co-N-methylpyrrole)-TiO₂ Nanocomposite on Steel. *ChemistrySelect*, 5(15), 4463-4469.
- [20] Ozyilmaz, A.T., Ozyilmaz, G., Karahan, I.H. (2016). The formation of passive layers on zinc based platings. *Acta Chimica Slovenica* 63, 809–821.