

电化学合成聚吡咯及其腐蚀防护性能研究

陈世刚, 赵文元, 孙常志, 苗润霞

中国海洋大学 材料科学与工程研究院, 青岛 266100

摘要:采用循环伏安法在 304 不锈钢(304SS)基体上电化学合成聚吡咯(PPy)膜层,并通过 Tafel 极化曲线、电化学交流阻抗谱法(EIS)研究聚吡咯膜层的腐蚀防护性能。结果表明,聚吡咯膜层使 304 不锈钢基体的自腐蚀电位正移 60 mV,腐蚀电流密度由 10^{-6} A/cm²变化到 10^{-7} A/cm²;覆有聚吡咯膜层的 304 不锈钢在腐蚀液中浸泡的过程中,由于聚吡咯的氧化还原能力,在金属表面加速钝化层的形成及修复破坏的钝化层,进一步提高了金属的抗腐蚀性;聚吡咯膜层的防腐机制归结为物理屏蔽作用和钝化机制。

关键词:循环伏安法;导电聚合物;金属腐蚀;电化学交流阻抗谱

中图分类号:TG174.46 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2009)03-0269-04

ELECTROSYNTHESIS AND CORROSION PERFORMANCE OF POLYPYRROLE FILM

CHEN Shi-gang, ZHAO Wen-yuan, SUN Chang-zhi, MIAO Run-xia

Institute of Material Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100

Abstract: The polypyrrole(PPy) film was synthesized by cyclic voltammetry method on 304 stainless steel (304SS). Its corrosion performance in 3.5 wt% NaCl solution is then investigated by measurements of open circuit potential(OCP), potentiodynamic polarization curves and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Results show that the PPy film may shift the corrosion potential of steel from 60mV to positive direction, and decrease the corrosion current density from 10^{-6} A/cm² to 10^{-7} A/cm². The mechanism of good corrosion resistance of PPy film may be due to both of its barrier effect and passivation ability.

Keywords: cyclic voltammetry method; conducting polymer; corrosion; electrochemical impedance spectroscopy

金属材料是现代最重要的工程材料,在国民经济建设中得到了广泛地应用。然而金属腐蚀现象是十分普遍的,已成为当今材料科学与工程领域不可忽略的课题。1978年,Heeger等人发现掺碘的聚乙炔薄膜电导率从 10^{-6} S/cm 增加到 10^3 S/cm,增加了9个数量级,这一发现打破了有机聚合物都是绝缘体的传统观念,开创了导电聚合物的研究领域,诱发了导电聚合物的研究热潮^[1]。自1985年,DeBerry^[2]发现在酸性介质中用电化学法合成的聚苯胺膜能使不锈钢表面活性钝化而防腐,这一特点引起了人们对导电聚合物在腐蚀防护领域的应用研究。目前,导电聚合物的腐蚀防腐性能已被大量的实验事实所证实^[3-5],但至今导电聚合物的防腐机理没有一个合理的解释。

本文采用循环伏安法在金属基体上直接沉积聚吡咯膜层,研究聚吡咯膜层对金属基体的腐蚀防护性,进而探讨导电聚合物的腐蚀防护机理。

1 实验方法

1.1 仪器与药品

LK98052型恒电位仪(天津市兰利科化学电子高技术有限公司);电化学工作站IM6(德国ZAHNER公司);三电极体系;参比电极为甘汞电极232型(上海精密科学仪器有限公司);对电极为自制铂电极(面积2.25 cm²);工作电极为10 mm×10 mm×1 mm的304不锈钢,样品背面电焊引出铜导线,用环氧树脂将样品包封,露出工作面积10 mm×10 mm,使用前用粒度为600、1200[#]的润湿后的金相砂纸磨光,反复打磨成镜面,依次用丙酮、乙醇、去离子水清洗电极表面,晾干待用;吡咯(使用前在氮气保护下常压二次蒸馏);十二烷基磺酸钠、丙酮、乙醇、氯化钠均为A.R级。

1.2 聚吡咯膜的合成

在LK98052型恒电位仪上,以304不锈钢为工作电极,在30 ml含有0.1 mol/L吡咯和0.1 mol/L十二烷基磺酸钠溶液中通氮气除氧15分钟,保持溶液静止的情况下,在三电极体中,应用循环伏安法阳极氧化合成聚吡咯膜层,扫描电位在-0.20~0.9 V之间,扫描速度为20 mV/s,扫描10圈。

1.3 腐蚀防护性能测定

全浸腐蚀实验参照机械行业标准JB/T 6073~1992的

收稿日期:2007-07-20 初稿;2007-12-04 修改稿

作者简介:陈世刚(1981-),男,硕士研究生,研究方向为导电聚合物在金属腐蚀防护中的应用。

Tel:0532-66781690 E-mail:chengang0609@126.com

实验室全浸腐蚀试验对试样进行了腐蚀性能测试. 每组取三个样品分别浸泡在 3.5% NaCl 溶液, 室温敞口放置.

利用 IM6 动电位扫描法 (Tafel 极化曲线), 扫描速度为 2 mV/s, 扫描电位范围为 $-0.8 \sim 0.4$ V (vs SCE), 记录电极表面的电流密度, 绘制极化曲线.

腐蚀电位时效法: 在腐蚀介质中, 测量腐蚀体系的稳态腐蚀电位 E_{corr} , 即平衡开路电位 (OCP) 随时间的变化曲线 ($E_{\text{ocp}} - t$ 曲线).

电化学交流阻抗谱法, 在开路电位 (E_{ocp}) 下, 施加振幅为 10 mV 的正弦波电位进行扰动, 频率扫描范围 100 KHz-5 mHz, 记录实验数据; 采用 Z-view 软件解析阻抗数据, 所有数据作图都采用 origin 软件完成.

2 结果与讨论

2.1 聚吡咯的合成

图 1 为 304 不锈钢在 (a) 0.1 mol/L 十二烷基磺酸钠溶液和在 (b) 含有 0.1 mol/L 吡咯的 0.1 mol/L 十二烷基磺酸钠溶液的循环伏安曲线. 由图 1 (a) 可见, 在 0.9 V 以前电流没有明显的增大, 而在图 1 (b) 第一圈中从 0.6 V 电流发生明显增大, 且其扫描上限为 0.9 V, 由此对比分析, 此时电流的增大是由于吡咯单体的氧化而引起的. 在图 1 (b) 中, 扫描第二圈, 出现一个峰值, 该峰是由于聚吡咯的过氧化导致聚吡咯膜层导电性能下降. 氧化还原反应可逆性变差, 因此, 随着

扫描圈数的增加, 其电流峰值逐渐减小, 在金属基体表面生成一层黑色膜层.

2.2 开路电位 (open circuit potential, OCP)

图 2 为 304 不锈钢基体的开路电位随其浸泡时间的变化曲线. 在试样被观测的 60 天内, 覆有聚吡咯的金属基体的开路电位一直高于空片的开路电位. 对于覆有聚吡咯的金属基体的起始开路电位为 -0.092 V, 还发现刚开始时曲线有波折, 分析认为浸泡初始阶段主要因为聚吡咯膜层的屏蔽作用维持其高的电位, 随着腐蚀介质透过聚吡咯膜层, 其开路电位逐渐下降, 随后溶解的氧气到达金属表面, 金属基体发生钝化, 开路电位又趋向平稳, 但是由于腐蚀介质在聚吡咯膜层上的扩散作用, 使得介质中 Cl^- 浸入到金属表面诱发其腐蚀反应, 导致金属的自腐蚀电位逐渐下降并趋近于空片的自腐蚀电位.

2.3 Tafel 极化曲线

图 3 分别为聚吡咯膜层的 304 不锈钢和不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中的 Tafel 曲线. 由极化曲线的 Tafel 区外推, 求得试样的腐蚀电位和自腐蚀电流. 可以看出, 覆有聚吡咯膜层的 304 不锈钢基体自腐蚀电位向正方向移动了 60 mV, 而腐蚀电流密度 10^{-6} A/cm² 下降到 10^{-7} A/cm², 表明聚吡咯膜层提高了不锈钢的腐蚀电位, 降低了自腐蚀电流. 原因可能是金属表面沉积的聚吡咯膜层, 阻碍腐蚀溶液扩散到金属表面, 使得腐蚀电位提高, 腐蚀电流变小; 另外, 聚吡咯具有一

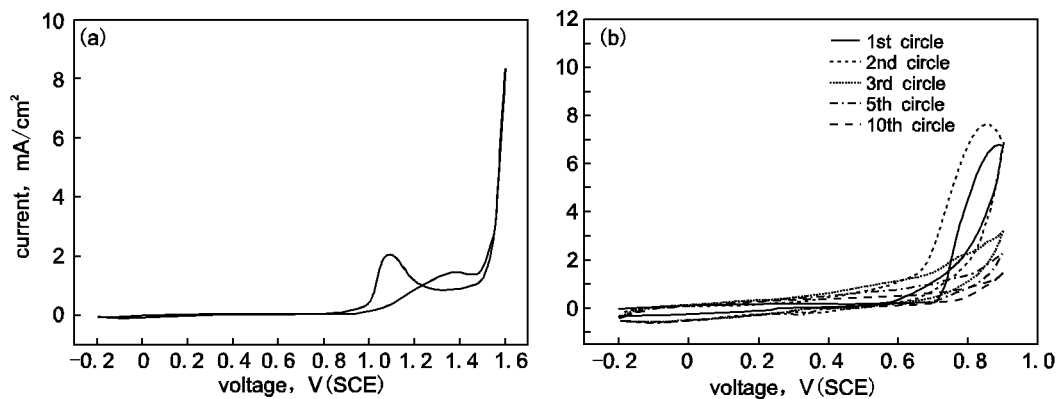


Fig. 1 Voltammograms for 304 SS electrodes in solutions of: (a) 0.1 mol/L sodium dodecylsulfate and (b) 0.1 mol/L pyrrole plus 0.1 mol/L sodium dodecylsulfate. scan rate: 20 mV/s

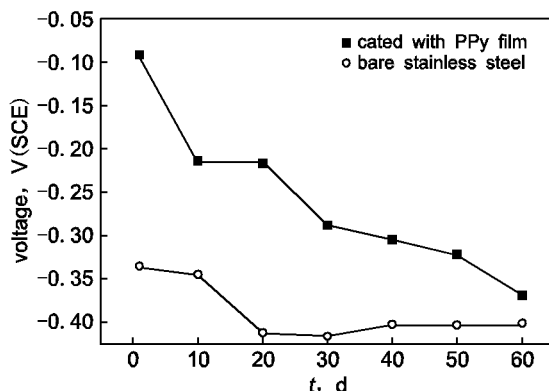


Fig. 2 $E_{\text{ocp}} - t$ curves for 304SS electrodes without and with PPy film in 3.5% NaCl solution

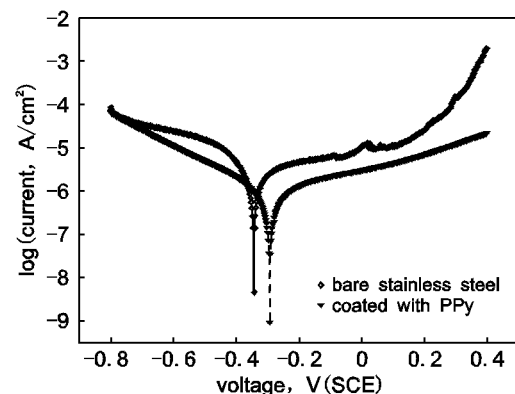


Fig. 3 Tafel plot for 304SS electrodes without and with PPy film in 3.5% NaCl solution

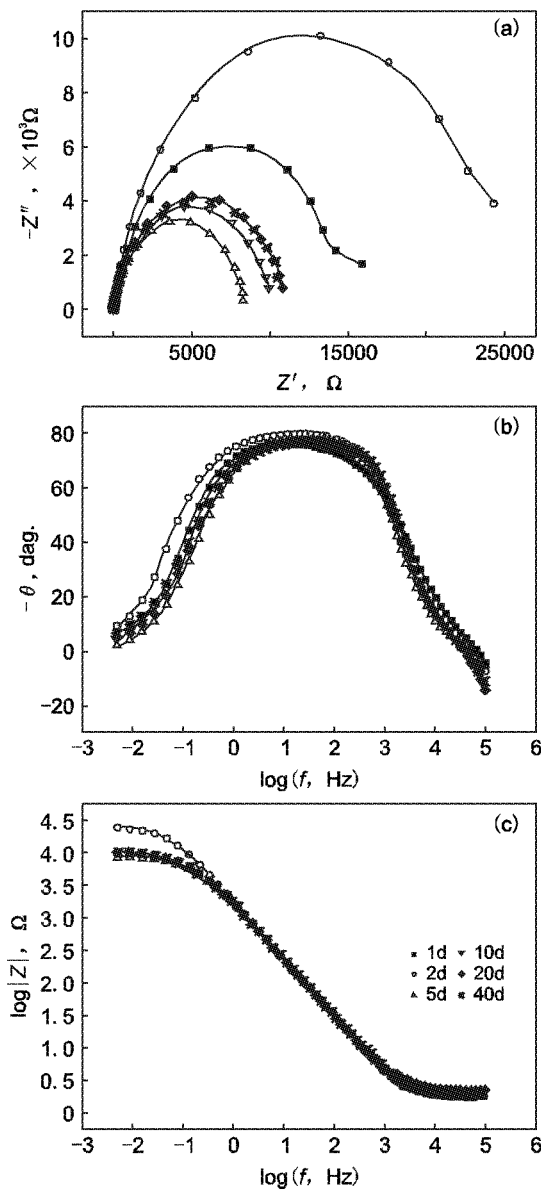


Fig. 4 EIS plot for bare 304SS electrode in 3.5% NaCl solution for various exposure times

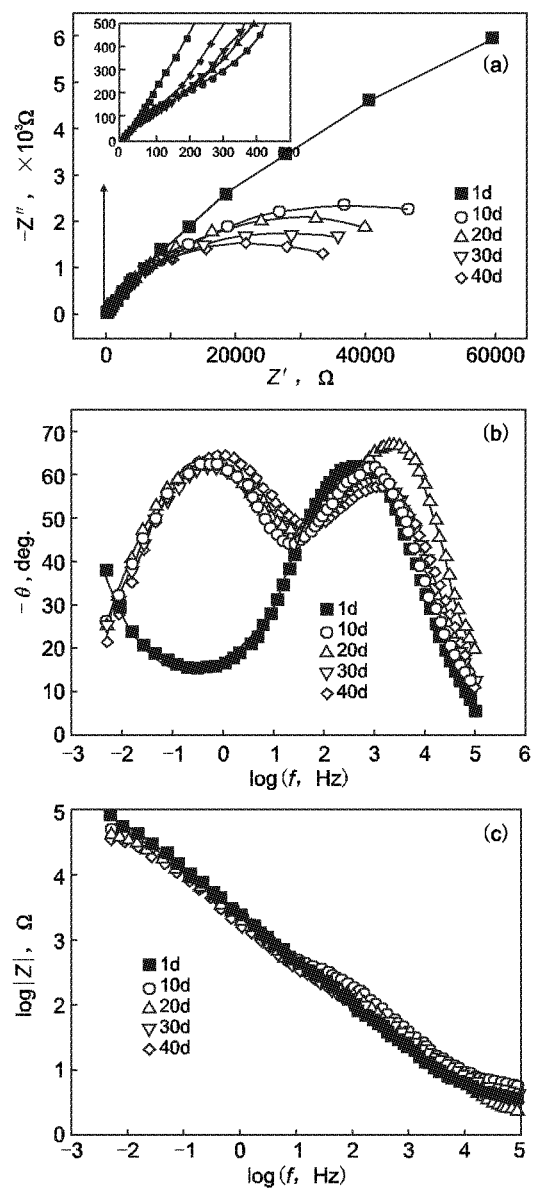


Fig. 5 EIS plot for 304SS electrode with PPy film in 3.5% NaCl solution for various exposure times

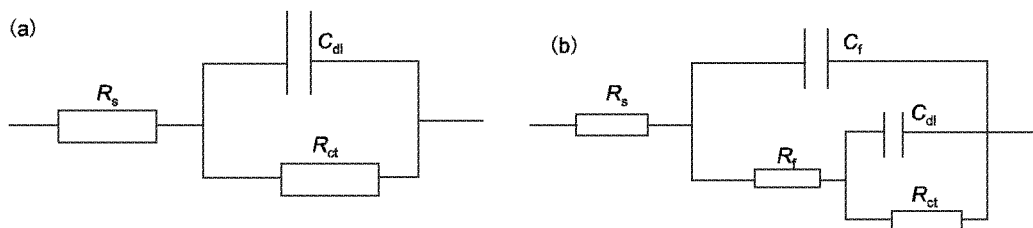


Fig. 6 Equivalent circuits (R_s -solution resistance; C_{dl} -double electrical layer capacitance; R_{ct} -charge transferring resistance; C_f -coating film capacitance; R_f -coating resistance)

一定的氧化还原能力,在金属表面加速钝化层的形成及修复破坏的钝化层^[6-8],维持金属基体具有较高的腐蚀电位、较低的腐蚀电流,减缓金属的腐蚀。

2.4 电化学交流阻抗谱图及其等效电路

图4为不锈钢在3.5% NaCl 溶液中的电化学交流阻抗

谱图。Nyquist 图发现,图谱均呈半圆形容抗弧。其容抗弧大小随浸泡时间的延长发生了显著的变化。容抗弧先是增大,然后降低,10天后容抗弧基本一致,说明不锈钢在3.5% NaCl 溶液中10天以后有着均匀的腐蚀速率。结合等效电路模型(图6(a)所示)对阻抗谱实验数据进行拟合,其拟合结果列

Table 1 Parameters of equivalent circuit for bare SS by different immersion times

immersion times d	R_s Ω	R_{ct} k Ω	C_d μF	α_1 m
1	1.972	9.292	39.54	891.6 m
2	2.003	29.81	37.31	878.1 m
5	2.355	10.75	35.23	863.6 m
10	1.656	9.725	40.63	875.6 m
20	2.186	8.068	40.48	894.5 m
40	1.646	10.29	39.05	879.3 m

Table 2 Parameters of equivalent circuit for 304 SS with PPy film by different immersion times

immersion times, d	R_s Ω	R_{ct} k Ω	C_d μF	α_1 m	R_f Ω	C_f μF	α_2 m
1	3.356	199	11.37	719.1 m	6.409 K	7.946	712.8
10	2.689	69.44	9.366	743	456.4	4.049	810.8
20	2.861	67.36	8.616	714.6	274	4.543	836.8
30	3.814	55.04	8.646	720.7	303	4.768	774.8
40	2.767	47.34	9.889	745.4	215.2	5.675	759.9

于表 1, R_s 数值基本一致, 说明每次测试体系都处于稳定状态. R_{ct} 随时间的变化特点根据拟合的反应电阻值(表 1)可知, 由于腐蚀过程中蚀孔数目的增多和保护性内锈层的生成, 反应电阻存在波动现象, 并在形成稳定的致密内层后达到最大值, 随后腐蚀持续进行, 保护性内层破坏, 反应电阻相应变小.

图 5 为覆有聚吡咯膜层的不锈钢浸泡在 3.5% NaCl 溶液中的电化学交流阻抗谱图. 交流阻抗谱出现了两个时间常数, 高频容抗弧反映了涂层的性质, 低频容抗弧对应于金属基体/溶液界面的电荷转移行为. Nyquist 图发现, 图谱均呈两个半圆形容抗弧. 随浸泡时间的延长容抗弧显著变小, 30 天后容抗弧大小基本一致, 说明覆有聚吡咯膜层的不锈钢在 3.5% NaCl 溶液中 30 天以后, 腐蚀介质对镀层的渗透达到饱和, 金属有着均匀的腐蚀速率. 其低频(5 mHz)阻抗值呈在持续下降趋势, 但阻抗值仍高于不锈钢的阻抗值, 表明覆有聚吡咯膜层的不锈钢抗腐蚀性能优于不锈钢. 结合等效电路模型(图 6(b)所示)对阻抗谱实验数据进行拟合, 其拟合结果列于表 2. R_s 数值基本一致, 说明每次测试体系都处于稳定状态. 随着浸泡时间增加, R_{ct} 值明显高于不锈钢的, 且其逐渐减小, 该现象是腐蚀介质透过聚吡咯膜层到达金属表面, 金属基体和介质接触面积逐渐增大及腐蚀介质对金属的腐

蚀作用造成的. 对其浸泡初始的高 R_f 值归因于聚吡咯膜层的物理屏蔽作用, 反映了在该条件下合成的聚吡咯膜层具有较好的致密性; 随后由于浸泡时间增加, 涂层孔隙率逐渐增大, 更多的介质渗入涂层, R_f 值骤减; 但 10 天后其值减小不再那么剧烈, R_f 值时而还增加, 这一现象是由于聚吡咯与金属基体发生氧化还原反应, 促进金属的钝化反应^[9,10]; 同时介质中 Cl^- 浸入到金属表面诱发其腐蚀反应, 所以在它们共同作用下, 金属表面介于腐蚀-钝化过程, 导致 R_f 值出现波动.

3 结论

1. 聚吡咯膜层提高了金属基体腐蚀电位, 降低了腐蚀速率, 具有腐蚀防护作用.

2. 聚吡咯膜层对不锈钢的防护机理归结为屏蔽作用和钝化机制.

参考文献:

- [1] 李永舫. 导电聚合物[J]. 化学进展, 2002, 14(3): 207.
- [2] DeBerry D W. Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless Steels With an Electroactive Coating [J]. Electrochemical Society, 1985, 132: 102.
- [3] Wessling B. Passivation of metals by coating with polyaniline: corrosion potential shift and morphological changes [J]. Advanced Materials, 1994, 6: 226.
- [4] Talo A, Forsén O, Yläsaari S. Corrosion protective polyaniline epoxy blend coatings on mild steel [J]. Synthetic Metals, 1999, 102: 1394.
- [5] Grgur B N, Gvozdenović M M, Mišković-Stanković V B, et al. Corrosion behavior and thermal stability of electrodeposited PANI/epoxy coating system on mild steel in sodium chloride solution [J]. Progress in Organic Coatings, 2006, 56: 214.
- [6] Tüken T, Yazıcı B, Erbil M. The electrochemical synthesis and corrosion performance of polypyrrole on brass and copper [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 51: 152.
- [7] Tüken T, Özyılmaz A T, Yazıcı B, et al. Polypyrrole and polyaniline top coats on nickel coated mild steel [J]. Progress in Organic Coatings, 2004, 51: 27.
- [8] Tüken T. Polypyrrole films on stainless steel [J]. Surface & Coatings Technology, 2006, 200: 4713.
- [9] Grgur B N, Krstajić N V, Vojnović M V, et al. The influence of polypyrrole films on the corrosion behavior of iron in acid sulfate solutions [J]. Progress in Organic Coatings, 1998, 33: 1.
- [10] Lenz D M, Delamar M, Ferreira C A, et al. Application of polypyrrole/TiO₂ composite films as corrosion protection of mild steel [J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2003, 540: 35.