聚吡咯涂层的制备及耐腐蚀性能研究

王华

（大连理工大学 化工学院，辽宁 大连 116023）

摘 要：目的 在铜表面制备聚吡咯涂层，研究其在 3.5%（质量分数）NaCl 溶液中的耐腐蚀性能。**方法** 采用恒电位法、恒电流法和循环伏安法在铜表面制备聚吡咯薄膜，用扫描电子显微镜观察聚吡咯膜形貌，用动电位极化曲线、长期浸泡实验研究铜表面聚吡咯膜的防腐蚀情况。**结果** 三种方法都可以在铜表面形成结构致密、结合力较好的呈菜花状结构的聚吡咯膜。聚吡咯膜在 3.5%（质量分数）NaCl 溶液中的极化曲线与空白铜不同，形成了钝化区。在 60 min，0.659 V 和 60 min，1 mA 条件下制备的聚吡咯膜的腐蚀电位与空白铜片相比，分别提高了约 50 mV 和 150 mV，阳极溶解电流密度比空白铜片均降低了 1 个数量级。在长期浸泡实验中，带有聚吡咯膜的铜片的腐蚀速度低于空白铜片。**结论** 聚吡咯膜可以延缓铜片的腐蚀，恒电位法制备的聚吡咯膜具有更优良的耐蚀性能。

关键词： 电化学合成；聚吡咯；铜；腐蚀

中图分类号： TG174.46 **文献标识码：** A **文章编号：** 1001-3660(2015)03-0111-05

DOI： 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2015.03.019

Preparation and Corrosion Performance of Polypyrrole Film

WANG Hua

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

ABSTRACT: Objective To prepare the polypyrrole film on the copper surface and study its corrosion resistance in 3.5% NaCl solution. **Methods** Polypyrrole films were electrodeposited on the copper surface using potentiostatic, galvanostatic and cyclic voltammetry electrochemical techniques. Scanning electron microscope was used to observe the surface morphologies of polypyrrole. The anticorrosion performance of polypyrrole films was studied by the potentiodynamic polarization curves and long-term immersion test. **Results** Compact and highly adhesive polypyrrole film with cauliflower shaped structure could be formed on the copper surface by all the three methods. The polarization curves of Polypyrrole film in 3.5% NaCl solution showed passivation region, which was different from that of bare copper. The corrosion potentials of polypyrrole films formed at 0.659 V, 60 min and 1 mA, 60 min were higher by 50 mV and 150 mV than that of bare copper, respectively. Compared to the bare copper, the anodic dissolution current density of polypyrrole films was reduced by about one order of magnitude. In the long-term immersion test, the corrosion rate of copper with polypyrrole film was lower than that of bare copper. **Conclusion** Polypyrrole film could delay the corrosion of copper. The film prepared by potentiostatic technique provided a better protection performance.

KEY WORDS: electrochemical synthesis; polypyrrole copper; corrosion

收稿日期： 2015-01-08；**修订日期：** 2015-02-18

Received: 2015-01-08; **Revised**: 2015-02-18

基金项目： 国家自然科学基金项目(51101025)

Fund: Supported by the National Natural Science Foundation of China(51101025)

作者简介： 王华(1974—)，女，吉林九台人，博士，副教授，主要从事金属腐蚀与防护研究。

Biography: WANG Hua(1974—), Female, from Jilin, Ph. D., Associate professor, Research focus: corrosion and protection of metals.

铜具有良好的导电导热性能和机械加工性能,铜及铜合金被广泛应用于各个领域,仅海洋工业每年消耗铜合金在十万吨以上。然而在氧含量较高的水和氧化性酸溶液中,铜仍然会发生较剧烈的腐蚀。导电高分子具有特殊的结构和优异的物理化学性能,在金属防护、能源、光电子器件和电磁屏蔽等领域具有广泛的应用前景,是当前材料科学的研究热点[1—2]。聚吡咯(PPY)是最有应用前景的导电高分子材料之一,具有优异的防腐蚀性能[3],可以替代传统的铬酸盐涂层,能保护铁[4—6]、不锈钢[7—9]、铝及铝合金[10—12]、铜及铜合金[13—15]等金属避免腐蚀。

PPY 的合成方法包括化学氧化法和电化学合成法,基体的种类、溶剂的性质、掺杂离子的性质、溶液的 pH 值和合成方法都会对电沉积 PPY 膜的性质和形貌产生影响。本文在草酸溶液中利用三种不同电化学方法在铜表面合成 PPY,研究合成方法对 PPY 形貌和耐蚀性能的影响。

1 实验

实验所用材料为紫铜,试样尺寸为 40 mm×10 mm×0.3 mm。依次用 400#—800#的砂纸逐级打磨试样,先后在乙醇、去离子水中超声清洗 10 min,吹干备用。实验所用吡咯、草酸、氯化钠、无水乙醇等试剂均为分析纯。

聚合溶液为 0.3 mol/L 草酸和 0.1 mol/L 吡咯的水溶液,聚合前溶液通氮除氧 30 min。实验用仪器为 CS310 电化学工作站,采用三电极体系制备聚吡咯,以铜片为工作电极,铂片为辅助电极,饱和甘汞电极为参比电极。

制备聚吡咯膜前,将铜片在 0.3 mol/L 草酸中采用循环伏安法进行钝化处理,条件为:扫描电位区间 -0.5 ~ 1.4 V,扫速 20 mV/s ,循环 3 次。在铜片的表面形成草酸铜,有利于聚吡咯在铜片表面的形成。分别采用恒电位法、恒电流法、循环伏安法在铜表面电化学制备聚吡咯膜。

用 SUPRA 55 SAPPHIRE 扫描电子显微镜观察聚吡咯膜的表面形貌,采用 CS310 电化学工作站对材料的耐蚀性进行研究,腐蚀液为 3.5% (质量分数,后同)NaCl 溶液。电化学交流阻抗谱测试条件如下:开路电位,频率范围 10 ~ 100 kHz,正弦交流电压振幅 5 mV。动电位极化测试条件如下:扫描电位区间为相对于开路电位 -0.25 ~ 0.25 V,扫描速率 1 mV/s。采用 CS310 自带软件对极化曲线进行拟合分析。

长期浸泡测试:分别将 3 个试样和 1 个空白铜片放在盛有 50 ml 3.5% NaCl 溶液的烧杯中,然后将烧杯放在 40 ℃的恒温箱中,30 d 后采用 Optima2000DV 电感耦合等离子发射光谱仪测试溶液中铜离子的含量。

2 结果与讨论

2.1 循环伏安法制备聚吡咯

图 1 为铜片在 0.3 mol/L 草酸溶液中的循环伏安曲线,数字代表扫描圈数。可以看出扫描第 1 圈时,当电位为 -0.09 V 时,阳极电流密度开始增加,表明铜开始溶解。随着扫描电位增加,在 0.160 V 时曲线出现峰值,电流达到 15 mA/cm^2,之后进入活化钝化过渡区,电流密度开始降低,在 0.227 V 后电流基本不变,说明铜表面生成了钝化膜,进入稳定钝化区。继续进行阳极扫描,则铜阳极溶解的峰值电流密度明显降低,电流密度小于 4 mA/cm^2(第 2 圈和第 3 圈)。钝化机理是因为草酸根离子与铜反应生成了难溶于水的草酸铜覆盖在金属铜表面上。

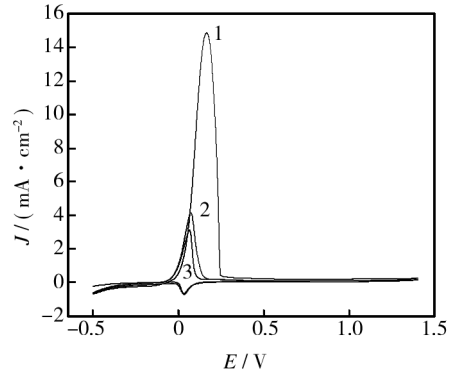


图 1 铜片在 0.3 mol/L 草酸中钝化的曲线

Fig. 1 Passivation curves of copper in 0.3 mol/L oxalic acid

图 2 为铜片在 0.3 mol/L 草酸+0.1 mol/L 吡咯的水溶液中,在 -0.3 ~ 0.9 V,20 mV/s,20 次循环条件下的循环伏安法制备曲线,根据曲线可以看出在 0.6 V 处阳极电流开始迅速增加,吡咯开始氧化形成聚吡咯,但聚合速度较小。随着循环次数的增加(箭头方向),聚合电流增加,表明聚吡咯的合成具有自催化作用。循环伏安结束后在铜表面生成了一层均匀的黑色聚吡咯薄膜。

图 3 为用循环伏安法在不同扫描速率下制备的聚吡咯膜的形貌,制备条件为 -0.3 ~ 0.9 V, 20 次循环。可以看出,聚吡咯由球状颗粒堆积而成,但 20

mV/s 条件下制备的聚吡咯膜比 50 mV/s 时更致密。

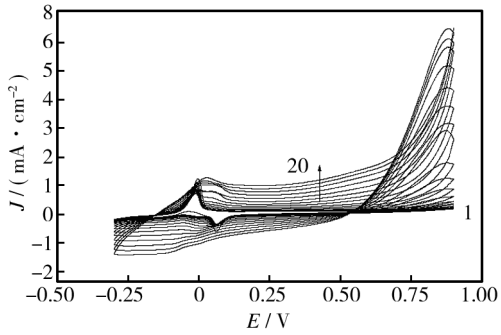
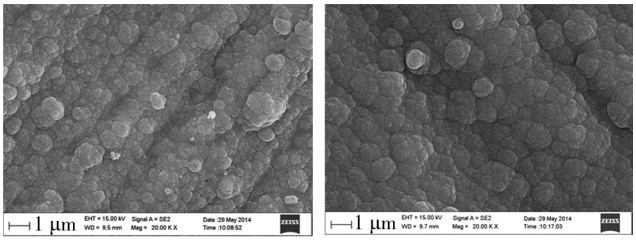


图 2　铜片在 0.3 mol/L 草酸+0.1 mol/L 吡咯的水溶液中的循环伏安曲线

Fig. 2 The CVs of copper in 0.3 mol/L oxalic acid and 0.1 M pyrrole



a　50 mV/s　　b　20 mV/s

图 3　循环伏安法制备的聚吡咯 SEM 形貌

Fig. 3 SEM micrographs of the PPY films prepared by cyclic voltammetry

2.2　恒电位法制备聚吡咯

图 4 为铜片在 0.3 mol/L 草酸和 0.1 mol/L 吡咯的水溶液中在不同聚合电位下反应 60 min 的曲线,插图为 0.659 V 聚合电位下反应 60 min 的制备曲线放大图。由放大图可以发现,曲线可以分成 3 部分,电流密度开始迅速下降而后缓慢上升,最终达到平稳,电流下降对应铜表面的钝化过程,有文献称为诱导期,电流密度上升部分则表明铜表面开始发生吡咯的聚合过程。根据曲线可以看出,当聚合电位为 0.709 V时,稳定聚合电流密度为 0.659 V 时的 2 倍,而在 0.759 V 和 0.809 V 电位下聚合 60 min,电流密度一直保持直线上升。观察发现,随着聚合电流密度的增大,聚吡咯膜的表面产生气泡,聚吡咯膜与基体的结合力下降。

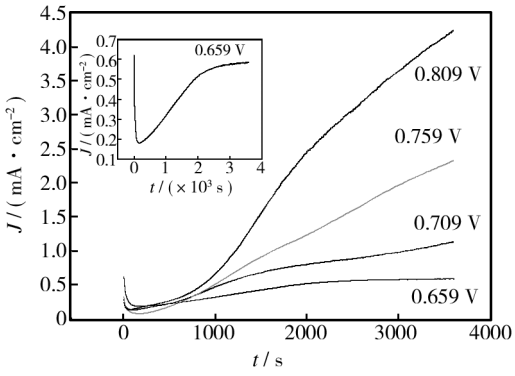
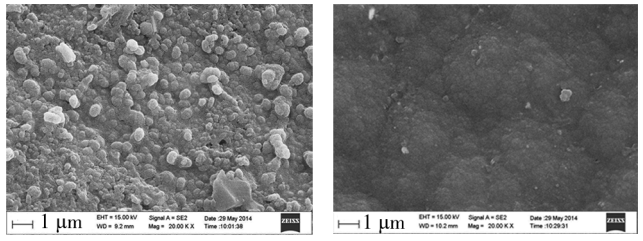


图 4　聚吡咯的恒电位沉积曲线

Fig. 4 Current-time transients traced during the PPY electrodeposition on copper

图 5 为在 0.659 V 聚合电位下反应 30 min 和 60 min 时制备的聚吡咯的 SEM 形貌。当聚合时间为 30 min 时,球形颗粒分布不连续,随着聚合时间的增加,聚吡咯膜的表面更加致密。采用恒电位法在 0.659 V 电位下分别制备了 30,60,90 min 的聚吡咯膜,结合力测试表明,聚合时间增加可以提高聚吡咯膜的结合力,90 min 的聚吡咯膜结合力最好。



a　30 min　　b　60 min

图 5　0.659V 聚合电位下制备的聚吡咯 SEM 形貌

Fig. 5 SEM micrographs of the PPY films prepared at a constant potential of 0.659 V

2.3　恒电流法制备曲线

图 6 为铜片在 0.3 mol/L 草酸+0.1 mol/L 吡咯的水溶液中,电流密度 1 mA/cm^2、时间 60 min 条件下的沉积曲线。电压先上升到 1.7 V,100 s 后迅速降至 1.0 V,最后稳定在 0.7 V 左右。实验发现,改变聚合电流密度(1 ~4 mA/cm^2),对稳定电位值影响不大。

图 7 为不同电流密度下制备的聚吡咯的 SEM 形

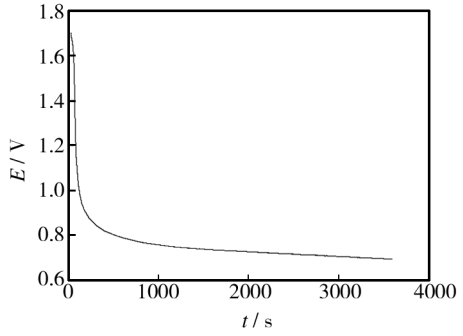
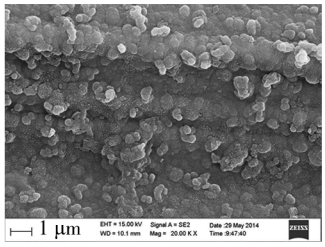


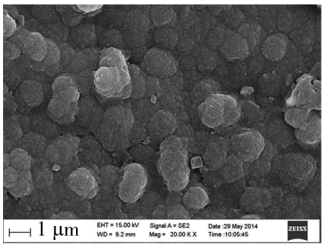
图 6　聚吡咯的恒电流沉积曲线

Fig. 6 Potential-time transients traced during the PPY electrodeposition on copper

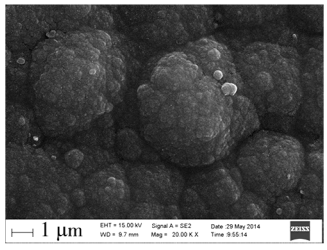
貌,聚吡咯膜呈菜花状结构。随着电流密度的增大,聚吡咯膜的致密性也增加,当电流密度增大到 4 mA/cm² 时,聚吡咯膜的表面会有大量气泡析出,从而影响聚吡咯膜的抗腐蚀能力,当电流密度为 1 mA/cm² 时,聚吡咯膜的结合力和表面形貌都较好。



a 1 mA/cm²



b 2 mA/cm²

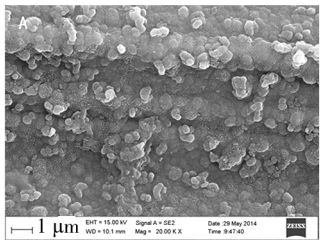


c 4 mA/cm²

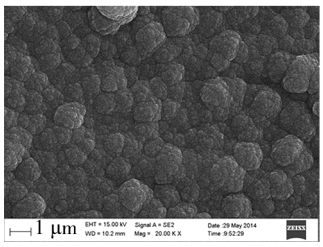
图 7 不同电流密度下聚合 15 min 制备的聚吡咯 SEM 形貌

Fig. 7 SEM micrographs of the PPY films prepared by 15 min polymerization at different current density

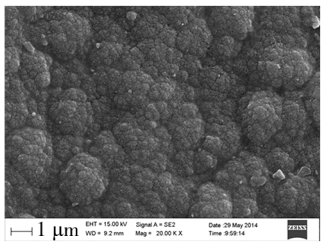
图 8 为在 1 mA/cm² 电流密度下反应不同时间制备的聚吡咯 SEM 形貌。聚合时间为 30 min 时,聚吡咯的形貌为颗粒状,并且表面凸凹不平,随着聚合时间的增加,聚吡咯膜逐渐呈菜花状结构,聚吡咯膜的表面更加致密,而且与基体的结合力增加。



a 15 min



b 30 min



c 70 min

图 8 1 mA/cm² 条件下制备的聚吡咯 SEM 形貌

Fig. 8 SEM micrographs of the PPY films prepared at a constant current density of 1 mA/cm²

2.4 不同方法制备的聚吡膜耐蚀性能分析

图 9 为在 0.3 mol/L 草酸和 0.1 mol/L 吡咯的水溶液中采用三种不同方法制备的聚吡咯膜与铜片在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线。可以看出,与空白铜片相比,循环伏安法制备聚吡咯膜的腐蚀电位基本不变,恒电位法制备的聚吡咯膜的腐蚀电位正移了 30 mV,恒电流法制备的聚吡咯膜的腐蚀电位则正移了 150 mV。随着阳极电位的增加,空白铜片不断发生活性溶解,最大阳极溶解电流达到 0.01 A/cm²,三种方法制备的聚吡咯膜的阳极溶解电流密度明显降低。在相同极化电位下,循环伏安法和恒电位法制备的聚吡咯膜的阳极溶解电流密度比空白铜片的降低了 1 个数量级,恒电流法制备的聚吡咯膜则降低了 2 个数量级。因此恒电流法制备的聚吡咯膜提高了铜的抗腐蚀能力。

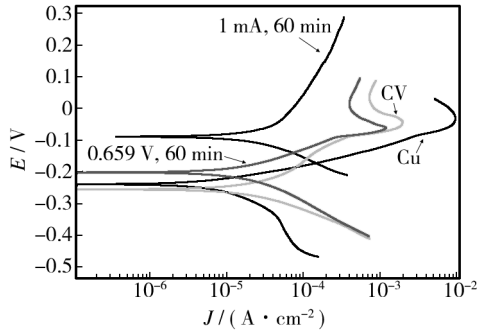


图 9 不同方法制备的聚吡咯膜在 3.5% NaCl 溶液中的极化曲线

Fig. 9 Tafel plots for PPY films prepared using different methods in 3.5% NaCl solution

2.5 长期浸泡测试

在 3.5% NaCl 中长期浸泡 30 d 后,用恒电流法和循环伏安法制备的聚吡咯膜出现局部分离起皮现象,采用恒电位法制备的聚吡咯膜与铜基体的结合力很好。

长期浸泡实验中 0.659 V,60 min 条件下制备的聚吡咯和空白铜片的腐蚀速率分别为 0.0262 ,0.314 g/(h · m²),因此聚吡咯膜能够减缓铜片在 3.5% NaCl 溶液中的腐蚀速度。扫描电子显微镜观察进一步证实空白铜片的腐蚀程度要比剥离聚吡咯膜后的铜片基体的腐蚀程度要大,所以聚吡咯膜可以延缓铜片的腐蚀。

3 结论

通过恒电流、恒电位和循环伏安法都可以在铜表

面制备聚吡咯膜,形貌均呈菜花状,且结构致密。恒电位 0.659 V 聚合 60 min 和恒电流 1 mA/cm^2 聚合 70 min 制备的聚吡咯膜的腐蚀电位比空白铜片分别提高了 30 mV 和 150 mV,阳极溶解电流密度比空白铜片降低了 1 个数量级,说明聚吡咯膜在 3.5% NaCl 溶液中可以延缓基体铜片的腐蚀。在长期浸泡实验中,覆盖有恒电位 0.659 V,聚合 60 min 的聚吡咯膜的铜腐蚀速度为 0.0262 g/(h · m^2),远小于空白铜片的腐蚀速度,聚吡咯膜可以有效延缓介质对铜片的腐蚀。

参考文献

[1] 万梅香. 导电高分子[J]. 高分子通报,1999(3):50—56.
WAN Mei-xiang. Conducting Polymers [J]. Polymer Bulletin,1999 (3) :50—56.

[2] 吕龙飞,林生岭,陈传祥,等. SSA 掺杂的苯胺/吡咯导电共聚物的制备及结构表征和防腐蚀性能[J]. 表面技术,2013(4):110—114.
LYU Long-fei, LIN Sheng-ling, CHEN Chuan-xiang, et al. Preparation, Structure Characterization and Anti-corrosion Properties of Conductive Copolymer Doped with SSA[J]. Surface Technology,2013(4):110—114.

[3] 刘勇平,刘长久,吕慧丹. 导电高分子聚吡咯在防腐领域的研究进展[J]. 化工新型材料, 2007(10):22—24.
LIU Yong-ping,LIU Chang-jiu,LYU hui-dan. The Research Progress of Conductive Polymer Polypyrrole in Anticorrosion Field [J]. New Chemical Materials,2007 (10):22—24.

[4] GONZÁLEZ M B,SAIDMAN S B. Corrosion Protection Properties of Polypyrrole Electropolymerized onto Steel in the Presence of Salicylate[J]. Progress in Organic Coatings, 2012,75(3):178—183.

[5] MAHMOUDIAN M R,ALIAS Y,BASIRUN W J,et al. Effects of Different Polypyrrole/TiO_2 Nanocomposite Morphologies in Polyvinyl Butyral Coatings for Preventing the Corrosion of Mild Steel[J]. Applied Surface Science, 2013, 268 (1): 302—311.

[6] SABOURI M,SHAHRABI T,FARIDI H R,et al. Polypyrrole and Polypyrrole-tungstate Electropolymerization Coatings on Carbon Steel and Evaluating Their Corrosion Protection Performance Via Electrochemical Impedance Spectroscopy[J]. Progress in Organic Coatings,2009,64(4):429—434.

[7] HÜR E,BEREKET G,ŞAHIN Y. Corrosion Performance of Self-doped Sulfonated Polypyrrole Coatings on Stainless Steel[J]. Materials Chemistry and Physics, 2006,100(1): 19—25.

[8] ZHANG T,ZENG C L. Corrosion Protection of 1Cr18Ni9Ti Stainless Steel by Polypyrrole Coatings in HCl Aqueous Solution[J]. Electrochimica Acta, 2005, 50 (24): 4721—4727.

[9] GONZÁLEZ M B,SAIDMAN S B. Electrodeposition of Polypyrrole on 316L Stainless Steel for Corrosion Prevention [J]. Corrosion Science,2011,53(1):276—282.

[10] SHENG N,LEI Y,HYONOO A,et al. Improvement of Polypyrrole Films for Corrosion Protection of Zinc-coated AZ91D Alloy[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77 (11): 1724—1734.

[11] VOLPI E,TRUEBA M,TRASATTI S P,et al. Effect of Polypyrrole Conformational Rearrangement on Al Alloys Corrosion Protection[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2013,688(1):289—297.

[12] CASTAGNO K R L,DALMORO V,AZAMBUJA D S. Characterization and Corrosion of Polypyrrole/Sodium Dodecylbenzene Sulfonate Electropolymerised on Aluminum Alloy 1100[J]. Materials Chemistry and Physics,2011,130(1/2):721—726.

[13] REDONDO M I,BRESLIN C B. Polypyrrole Electrodeposited on Copper From an Aqueous Phosphate Solution: Corrosion Protection Properties[J]. Corrosion Science,2007,49 (4):1765—1776.

[14] LEI Y H,SHENG N,HYONO A,et al. Effect of Benzotriazole (BTA) Addition on Polypyrrole Film Formation on Copper and Its Corrosion Protection[J]. Progress in Organic Coatings,2014,77(2):339—346.

[15] TÜKEN T,YAZICI B,ERBIL M. Polypyrrole/Polythiophene Coating for Copper Protection[J]. Progress in Organic Coatings,2005,53(1):38—45.