
СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТНОЙ ПЛЕНКИ ПОЛИПИРРОЛ–ОКСИД АЛЮМИНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ

© 2019 г. В. В. Томаев^{1, 2, 3}, К. Л. Левин^{2, *}, Т. В. Стоянова², А. Г. Сырков²

¹Военная академия связи им. С.М. Буденного,
Россия 194064, Санкт-Петербург, К-64, Тихорецкий проспект, 3

²Санкт-Петербургский горный университет,
Россия 199106, Санкт-Петербург, 21 линия, 2

³Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия 198504, Санкт-Петербург, Петергоф, Университетский проспект, 26

*e-mail: levin_kl@pers.spmi.ru

Поступила в редакцию 15.02.18 г.

После доработки 23.02.19 г.

Принята к публикации 04.04.19 г.

Методом электрохимического анодирования на поверхности алюминия получены пористые пленки оксида алюминия в растворе серной кислоты. Морфологию поверхности оксида алюминия исследовали методом сканирующей электронной микроскопии. Качественный элементный анализ исходной и окисленной пленок алюминия проведен методом электронного микронзондового анализа. Методом электрохимического синтеза в режиме гальваностатического окисления проводящего полипиррола, поверх пористой пленки оксида алюминия на поверхности алюминия получена защитная композитная пленка полипиррол–оксид алюминия. Свойства композитной пленки полипиррол–оксид алюминия исследованы методами вольт-амперометрии, импедансной и инфракрасной Фурье-спектроскопии.

Ключевые слова: алюминий, полипиррол, защита от коррозии, пористый оксид алюминия, морфология поверхности, нановолокна Al_2O_3 , электрохимическое анодирование, электрохимическая полимеризация

DOI: 10.1134/S0132665119040127

ВВЕДЕНИЕ

Отходы алюминия (Al), связанные с коррозией по данным [1] ежегодно составляют 2–3%, поэтому защита от коррозии Al и алюминиевых сплавов является важной промышленной проблемой.

Алюминий считается металлом, довольно устойчивым к общей коррозии. В некоторых случаях стойкость Al обеспечивается естественной оксидной пленкой толщиной 5–100 Å, образующейся на его поверхности [2]. Такие слои малоэффективны при защите металла от точечной коррозии, которая может поражать Al в средах, содержащих ионы хлора [3]. Процесс при точечной коррозии (от англ. pitting corrosion) развивается локально [4–6]. Перенос электронов между областями с разным электрохимическим потенциалом, (которых может быть много на поверхности сплава на основе Al), приводит к образованию опасных, глубоких поражений, пронизывающих металл почти насквозь. Для улучшения коррозионной стойкости металла, его поверхность подвергают обработке. В этом случае сплавы на основе Al чаще всего окисляют специальными

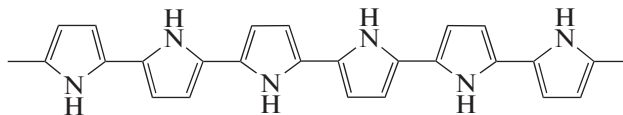


Рис. 1. Проводящий полимер – полипиррол.

композициями, основу которых составляют соединения шестивалентного хрома (Cr^{6+}). Однако эти вещества очень ядовиты, поэтому исследователи активно ищут им замену.

Среди электропроводящих органических полимеров можно выделить полимеры на основе пятичленных гетероциклов, типичным представителем которых является полипиррол (ПП) (рис. 1).

Некоторые проводящие полимеры, такие как ПП, при нанесении на поверхность могут обеспечить относительно хорошую защиту от коррозии для Al сплавов. Обязательным условием для этого служит правильный подбор медиатора переноса электрона, используемого при нанесении проводящего полимера [7, 8].

В 1979 г. А.Ф. Диас впервые синтезировал ПП (рис. 1), используя при этом электрохимическую, а не химическую полимеризацию [9]. С помощью электрохимической обработки, которая заключается в анодном окислении мономера пиррола, на электроде получали пленку допированного полисопряженного полимера (ПСП). Этот электрохимический способ обладает одним важным преимуществом: он позволяет получать тонкие пленки, толщину которых можно контролировать, что представляет определенный интерес с точки зрения использования таких полимеров в электронике и оптоэлектронике [10].

Использование ПСП полимеров в составе композиционных покрытий является одним из новых направлений защиты металлов от коррозии. Правильно подобранные композиции ПСП оказывают выраженное противокоррозионное действие в связи с рядом причин [11]. К ним относятся: окислительно-восстановительные свойства ПСП, задающие потенциал поверхности металла вне зоны активного растворения. Противокоррозионное действие обусловлено реакциями допирования полимера, приводящими к связыванию анионов [12]. Кроме того, сохраняется традиционная для полимерных покрытий функция механического блокатора доступа активных веществ. Осаждение ПСП на поверхность Al электрода может не наблюдаться из-за наличия оксидного слоя на поверхности.

Цель настоящей работы – синтез и исследование защитной нанокompозитной пленки ПП–оксид алюминия на поверхности Al.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперимент условно состоял из двух этапов.

На первом этапе была разработана технология нанесения высокоразвитой пористой структуры оксида Al на поверхность алюминиевой пластины. Для проведения научных исследований по выяснению механизма коррозионных и электрохимических реакций на Al-электродах в водных средах используют постоянно- и переменного-токовые методы [13–18].

В работе для получения Al_2O_3 использовали алюминиевую фольгу (чистота 99.99%), из которой вырезали пластину размером $3 \times 3 \text{ см}^2$, толщиной 100 мкм. Пластины Al,

являющуюся анодом, с помощью держателя погружали в ячейку объемом 500 см³, в которой кроме электролита, состоящего из водного раствора серной кислоты, находился противоэлектрод из нержавеющей стали в форме пластины размером 3 × 3 см² и толщиной 0.5 мм. Потенциалы измеряли относительно стандартного каломельного электрода (СКЭ).

Приготовление образцов проводили в два этапа. На первом этапе алюминиевую фольгу анодировали, покрывая армирующим оксидным слоем в электролите, не содержащем мономер пиррола.

На втором этапе использовали раствор, содержащий мономер пиррола и сульфат натрия.

ПП на Al пластине получали гальваностатически при плотности тока 1 мА/см².

В качестве прибора, поддерживающего электрохимические параметры, использовали потенциостат-гальваностат "Princeton Applied Research 273 A". Электрополимеризацию проводили при постоянном токе плотностью 1 мА/см². Цепь размыкали после протекания требуемого количества электричества.

На рис. 2 приведены микрофотографии поверхностей сколов и лицевых сторон пленок оксида Al, полученных на переменном (верхний ряд) и постоянном (нижний ряд) токах на поверхности Al. Микрофотографии были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Merlin (Karl Zeiss, Германия).

Из рисунков видно, что пленка оксида Al, полученная на переменном токе имеет более пористую структуру (с размером пор 5–20 нм), чем пленка, полученная на постоянном токе. Можно предположить, что через такие пористые структуры ПП к поверхности Al должен проникать с трудом.

Напротив, структура оксида Al, полученная на переменном токе, имеет более рыхлую структуру, содержит много пустот, объем оксида Al по отношению к пустому пространству значительно меньше. По мнению авторов, такая структура лучше подходит как армирующий компонент для будущего нанокompозита и в дальнейшем рассматривалась только она.

На рис. 3а, б показаны микрофрагменты изображений поверхности исходной и модифицированной оксидом Al алюминиевой пластины, соответственно.

Исходная поверхность алюминиевой пластины, как показано на рис. 3а, содержит ярко выраженные и параллельные друг другу линии прокатки, имеющие периодический характер.

Окисленная поверхность алюминиевой пластины, как показано на рис. 3б, имеет явно пористый характер с размером пор 100–1000 нм.

Верхний слой на этих изображениях (более светлая область) относится к оксиду Al и составляет толщину ~2.5 мкм, другая часть пластины, относящаяся к исходному алюминию, находится ниже этого слоя (более темная область). На рис. 4 приведены спектры элементного анализа выделенных областей исходного Al (область Spectrum 1) и окисленной пленки (область Spectrum 2). В выделенной области, относящейся к исходному алюминию, включений других фаз не обнаружено. В выделенной области, относящейся к оксидной пленке, в большом количестве (соответствующем химической формуле Al₂O₃) присутствует кислород, а также микроскопические следы серы, оставшиеся на поверхности оксидной пленки в результате действия сера-содержащего электролита.

На втором этапе изучена технология нанесения ПСП поверх высокоразвитой пористой структуры оксида Al, которая находится на поверхности алюминиевой пластины,

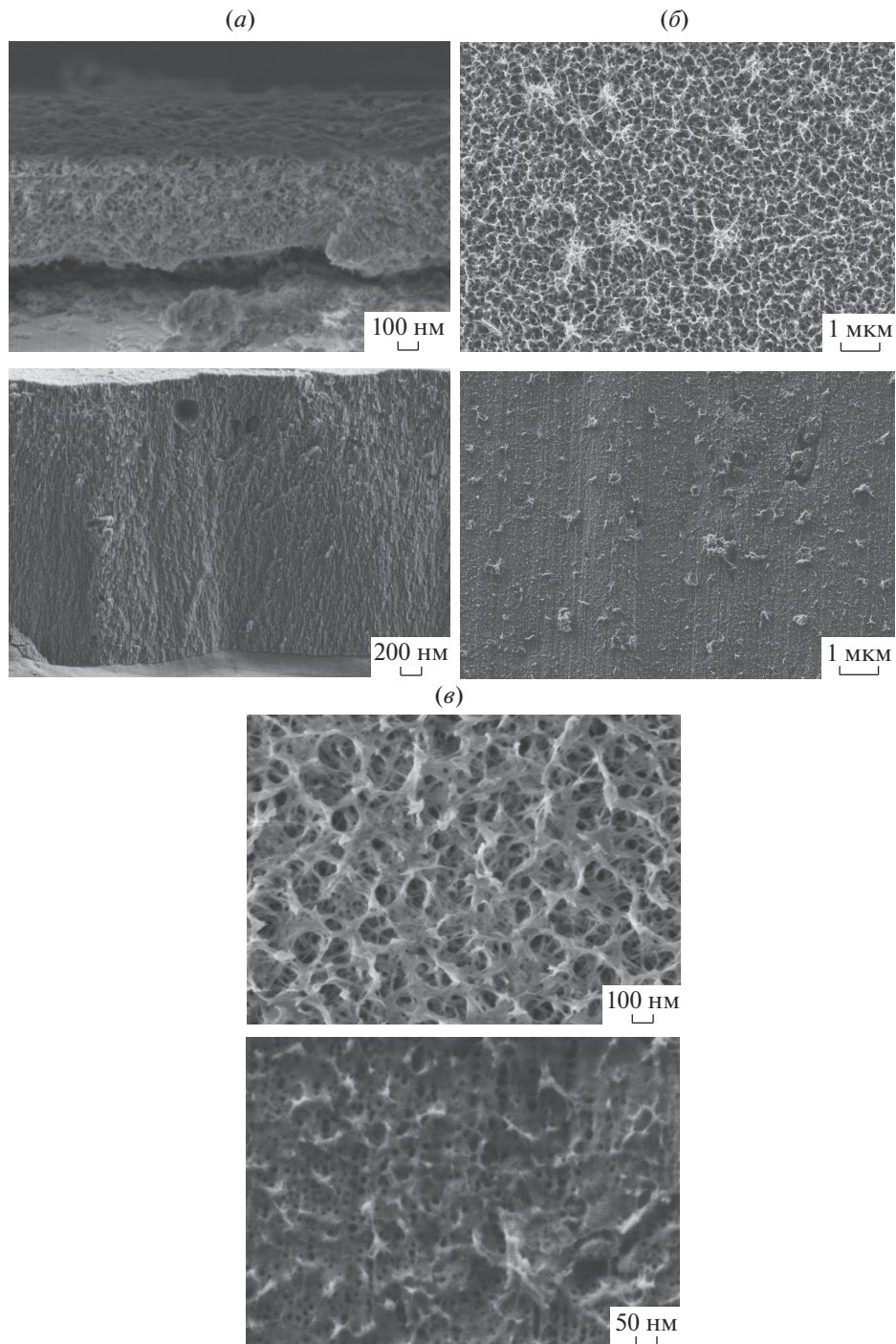


Рис. 2. Морфология поверхности оксида алюминия на переменном (верхний ряд) и постоянном (нижний ряд) токах. Здесь: поверхности скола на переменном и постоянном токах соответственно (а); лицевая поверхность при малом увеличении (линейка, 1 мкм) (б); лицевая поверхность при большем увеличении (линейки, 100 и 50 нм) (е).

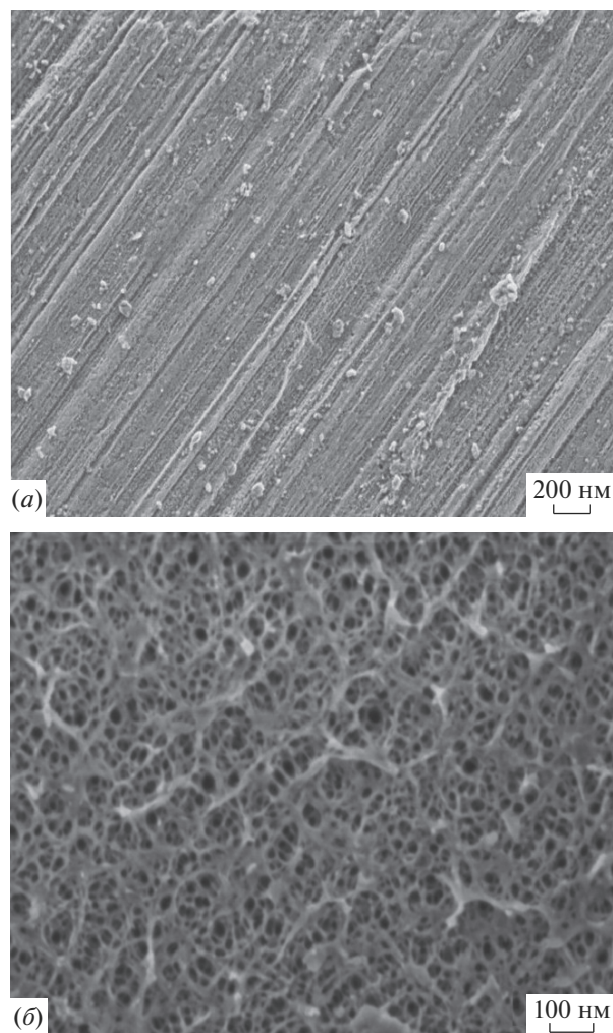


Рис. 3. Морфология исходной (а) и окисленной (б) поверхности алюминия.

методом электрохимического синтеза в режиме гальваностатического окисления. Нанесены опытные структуры и исследованы их электрофизические характеристики.

ИК-спектры снимали на спектрофотометре Magna-IR 850Micollet.

На рис. 5 приведены результаты ИК спектроскопии [19] с Фурье преобразованием пленок ПП при отражении от поверхностей исходной (верхний график) и окисированной (нижний график) пластин Al.

Оба спектра показали наличие полос валентных колебаний, характерных для ПП и которые наблюдали авторы работ [20–27]. Пики при 772 , 811 , 920 см^{-1} можно отнести к C–N колебаниям, характерные пики при 1558 и 1487 см^{-1} соответствуют колебаниям C=C, тогда как пики при 1686 и 1315 см^{-1} представляют колебания C=N и C–N со-

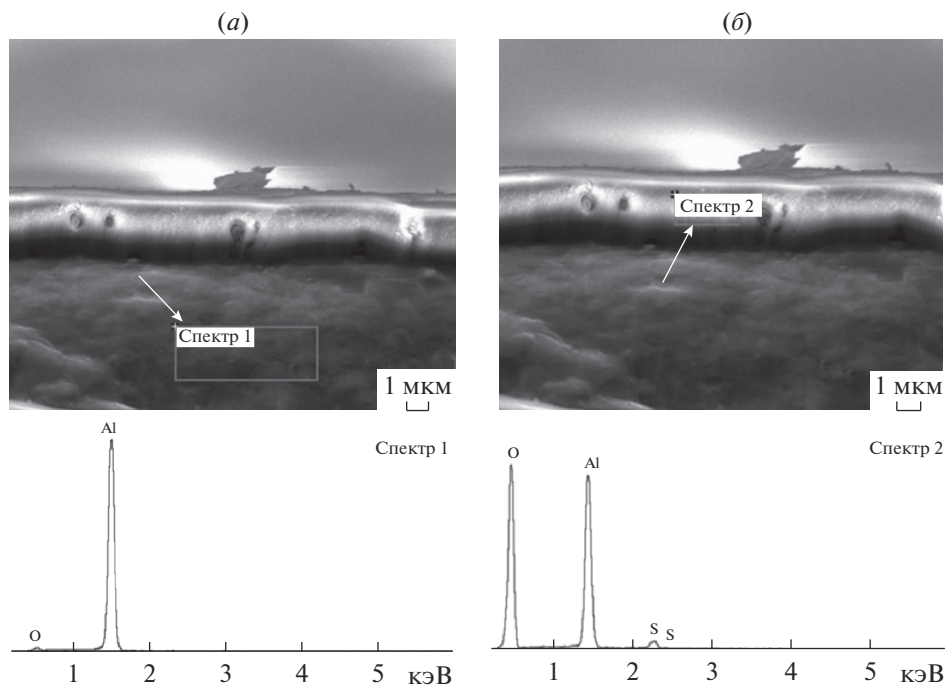


Рис. 4. Морфология поперечного скола поверхности алюминия с оксидом алюминия и элементный анализ выделенных областей (*a* и *б* соответственно).

ответственно. Небольшие пики при 3522 см^{-1} свидетельствуют о наличии N–H колебаний.

В общем, по данным ИК спектроскопии можно утверждать, что на обоих электродах на основе Al существует устойчивая защитная пленка на основе ПП.

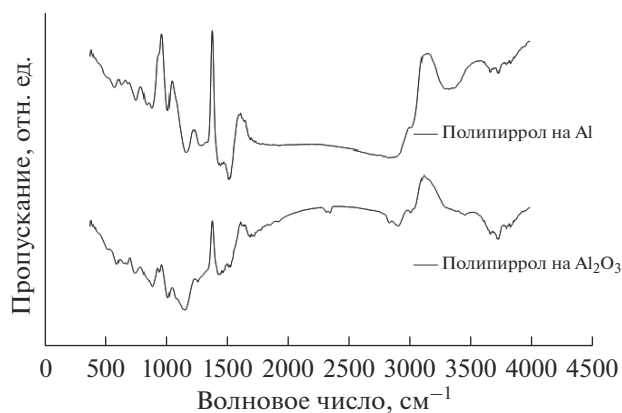


Рис. 5. ИК-спектроскопия с Фурье преобразованием пленок ПП поверхности алюминия (верхний график) и оксидированного алюминия (нижний график).

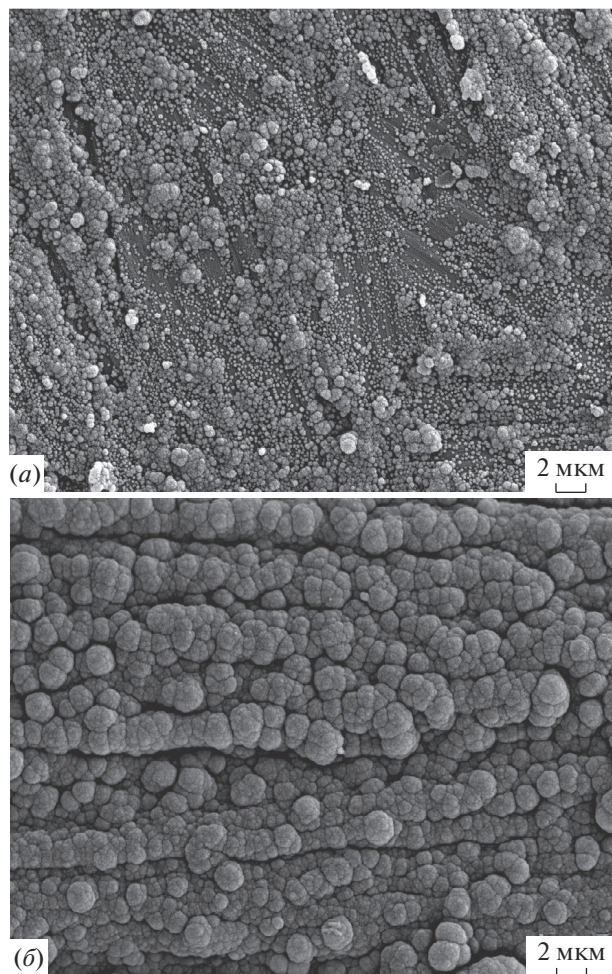


Рис. 6. Морфология поверхности полипиррола осажденного на поверхность исходной (а) и с оксидом алюминия (б) поверхности алюминия.

На рис. 6а, б показаны микрофрагменты изображений поверхности ПП, осажденного на поверхность исходного Al и с оксидом Al, соответственно.

Видно, что структура полимера существенным образом зависит от состава поверхности. На поверхности Al она имеет более рыхлую структуру, а на поверхности пористого оксида Al – более равномерную и плотную структуру.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 7 показаны вольтамперограммы гальваностатического синтеза пленки ПП на поверхности исходной (нижний график) и с Al_2O_3 (верхний график) пластин Al. Видно, что синтез на поверхности оксида идет с большим перенапряжением в силу высокого импеданса оксидной пленки.

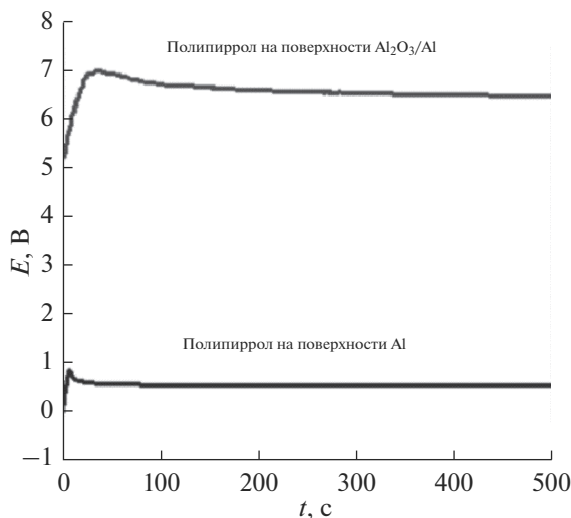


Рис. 7. Вольтамперограмма синтеза пленки ПП на поверхности исходной (нижний график) и с оксидом алюминия (верхний график) пластин алюминия из раствора 0.1 М пиррола, 1 М Na₂SO₄, при pH3 и при плотности тока 1 мА/см².

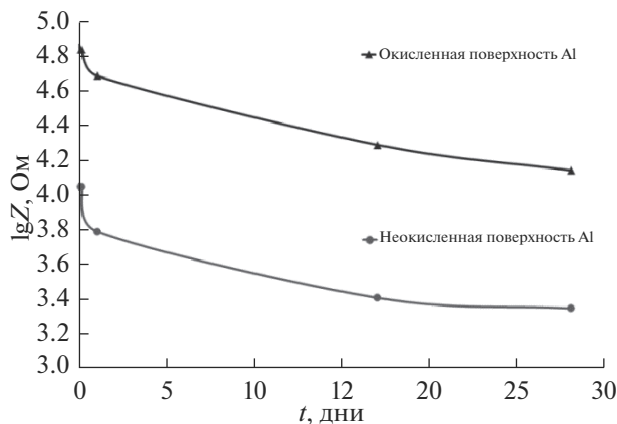


Рис. 8. Графики зависимости логарифма импеданса на частоте 0.1 Гц от времени выдерживания в коррозионно активном растворе. Нижний график: рабочим электродом служил исходный Al. Верхний график: электродом служила пластина алюминия, армированная оксидом.

На рис. 8 приведены графики зависимости логарифма импеданса образцов на частоте 0.1 Гц от времени выдерживания в разбавленном растворе Харрисона. Импеданс измеряли импедансометром Gamry PC-4 по методике, описанной, например, в [28]. Образцы, имеющие Al₂O₃, в течение всего времени наблюдения обладают на порядок более высоким импедансом (верхний график), чем поверхность Al без оксида, (нижний гра-

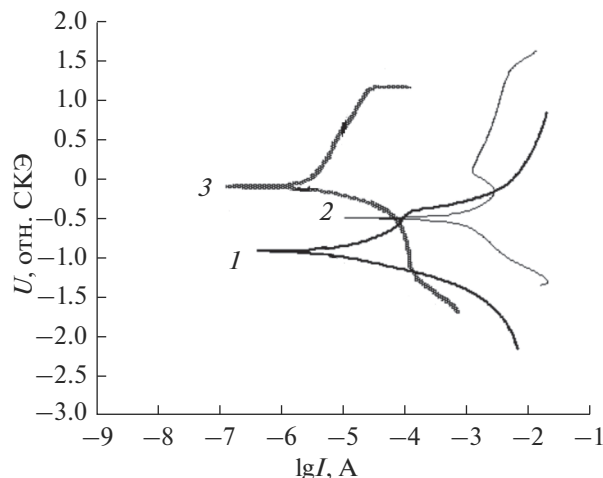


Рис. 9. Потенциодинамические графики (графики Тафеля): 1) исходной Al пластины, 2) Al пластины, на которую нанесен слой ПП, 3) Al пластины с оксидом и слоем ПП.

фик). Таким образом можно сделать вывод о том, что высокий импеданс оксидированных образцов обусловлен присутствием оксида.

Для изучения окислительно-восстановительных свойств поверхности проводили потенциодинамическое сканирование поверхности по стандартной методике, описанной, например, в [29]. На рис. 9 приведены графики Тафеля, отражающие редокс-процессы на границах с раствором исходной пластины, пластины, покрытой ПП и пластины с оксидом, так же покрытой ПП.

Согласно полученным экспериментальным данным, анодирование Al поверхности в сочетании последующим нанесением ПП, при данной методике нанесения, повышают электрохимический потенциал поверхности примерно на 0.8 В, что способно существенно замедлять коррозионные процессы на данной поверхности.

Таким образом, нанесение оксида повышает импеданс поверхности, а нанесение ПП повышает ее электрохимический потенциал. Оксид так же способствует более высокой адгезии ПП к поверхности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По данным ИК спектроскопии можно видеть, что на обоих электродах на основе Al существует устойчивая защитная пленка на основе ПП, свидетельством которого является наличие характерных пиков искомого материала. Импедансные измерения показали, что наличие оксида в сочетании с ПСП на поверхности Al существенно улучшает барьерные свойства поверхности, что проявляется в увеличении импеданса. Потенциодинамические измерения показали, что ПП в сочетании с оксидом существенно повышает электрохимический потенциал поверхности делая ее более “благородной”, что улучшает ее антикоррозионную устойчивость.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках проекта № 17-03-000121 А.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Jurczak W.* Study of the corrosion resistance of ship aluminum alloys // *Scientific J. Polish Naval Academy.* 2006. 3 (206). P. 37–65.
2. *Синяевский В.С., Вальков В.Д., Каминин В.Д.* Коррозия и защита алюминиевых сплавов. М.: Металлургия, 1996. 368 с.
3. *Каримова С.А., Жилков В.П., Михайлов А.А., Чесноков Д.В., Игонин Т.Н., Карпов В.А.* Натурно-ускоренные испытания алюминиевых сплавов в условиях воздействия морской атмосферы // *Коррозия: материалы, защита.* 2012. № 10. С.1–3.
4. *Tallman D.E., Pae Y., Bierwagen G.P.* Conducting Polymers and Corrosion: Part 2 – Polyaniline on Aluminum Alloys // *Corrosion.* 2000. 56. 401.
5. *Olive J.M.* Mechanistic Model of Corrosion Pitting on 2043 T3 Alloy // *Solidification of Metals and Alloys.* 1996. № 28. P. 226–232.
6. *Frantziskonis G.N., Simon L.B., Woo J., Matikas Th.E.* Multiscale characterization of pitting corrosion and application to an aluminum alloy // *Eur. J. Mech. A/Solids.* 2000. V. 19. P. 309–318.
7. *Tallman D.E., Spinks G., Dominis A., Wallace G.G.* Electroactive conducting polymers for corrosion control part 1. General introduction and a review of nonferrous metals // *J. Solid State Electrochemistry.* 2002. V. 6. № 2. P. 73–84.
8. *Levine K.L., Tallman D.E., Bierwagen G.P.* The mediated electrodeposition of polypyrrole on aluminium alloy // *Australian Journal of Chemistry.* 2005. V. 58. № 4. P. 294–301.
9. *Diaz A.F., Kanazawa K.K., Gardini G.P.* Chemical Communications, Electrochemical polymerization of pyrrole // *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1979. 635–636.
10. *Terje A. Skotheim, John R. Reynolds.* Handbook of conducting polymers. CRC Press, 2007.
11. *Tallman D.E., Vang C., Wallace G.G., Bierwagen G.P.* Direct Electrodeposition of Polypyrrole on Aluminum and Aluminum Alloy by Electron Transfer Mediation // *J. Electrochemical Society.* 2002. V. 149. № 3. P. 173–179.
12. *Kendig M., Hon M., Warren L.* Smart corrosion inhibiting coatings // *Progress in Organic Coatings.* 2003; 47: 183–189.
13. *Польшина Е.Ю., Шавкунов С.П.* Коррозионное и электрохимическое поведение алюминия в серной кислоте // *Ползуновский вестник.* 2008. № 3. С. 181–185.
14. *Аверин И.А., Губич И.А.* Анализ моделей формирования и упорядочения пористой структуры оксида алюминия // *Технические науки. Машиностроение и машиноведение.* 2013. № 2(26). С. 91–100.
15. *Lee W., Schwirn K., Steinhart M., Pippel E., Scholz R., Gösele U.* Structural engineering of nanoporous anodic aluminium oxide by pulse anodization of aluminium // *Nature nanotechnology.* 2008. V. 3. P. 234–239.
16. *Jessensky O., Müller F., Gösele U.* Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina // *Appl. Phys. Lett.* 1998. V. 72. № 10. P. 1173–1175.
17. *Маркарян Э.С.* Кинетика электрохимического окисления алюминия в серном электролите // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов: межвуз. сб. науч. тр. / Под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова.* Тверь: Твер. гос. ун-т, 2013. Вып. 5. 440 с. С. 176–179.
18. *Levine K.L., Dennis E. Tallman, Gordon P. Bierwagen,* Mott-Schottky analysis of Aluminum oxide formed in the presence of different mediators on the surface of Aluminium alloy 2024-T3 // *J. Materials Processing Technology.* 2008. V. 199. P. 321–326.
19. *Малев В.В., Кондратьев В.В., Тимонов А.М.* Полимер-модифицированные электроды: монография. СПб.: Нестор-История, 2012. 346 с.
20. *Chougule M.A., Pawar S.G., Godse P.R., Mulik R.N., Sen S., Patil V.B.* Synthesis and Characterization of Polypyrrole (PPy) Thin Films // *Soft Nanoscience Letters.* 2011. V. 1. P. 6–10.
21. *Kharat H.J., Kakade K.P., Savale P.A., Dutta K., Ghosh P., Shirsat M.D.* Synthesis of Polypyrrole Films for the Development of Ammonia Sensor // *Polymers for Advanced Technologies.* 2007. V. 18. № 5. P. 397–402.
22. *Tian B., Zerbi G.* Lattice-Dynamics and Vibrational-Spectra of Polypyrrole // *Journal of Chemical Physics.* 2009. V. 92. № 6. P. 3886–3891.

23. *Arora K., Chaubey A., Singhal R., Singh R.P., Pandey M.K., Samanta S.B., Malhotra B.D., Chand S.* Application of Electrochemically Prepared Polypyrrole-Polyvinyl Sulphonate Films to DNA Biosensor // *Biosensors and Bioelectronics*. 2006. V. 21. № 9. P. 1777–1783.
24. *Liu A.S., Bezerra M.C., Cho L.Y.* Electrodeposition of Polypyrrole Films on Aluminum Surfaces from a p-toluene Sulfonic Acid Medium // *Materials Research*. 2009. V. 12. № 4. P. 503–507.
25. *Liua A.S., Oliveira M.A.S.* Electrodeposition of Polypyrrole Films on Aluminum from Tartrate Aqueous Solution // *J. Braz. Chem. Soc.* 2007. V. 18. № 1. P. 143–152.
26. *Trung V.Q., Tung D.N., Huyen D.N.* Polypyrrole/ Al_2O_3 nanocomposites: preparation, characterization and electromagnetic shielding properties // *J. Experimental Nanoscience*. 2009. V. 4. № 3. P. 213–219.
27. *Scienza L.C., Thompson G.E.* Preparation and Surface Analysis of PPY/SDBS Films on Aluminum Substrates // *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. 2001. V. 11. № 3. P. 142–148.
28. *David Loveday, Pete Peterson, Bob Rodgers.* Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy // *J. Coatings Tech.* 2004. P. 46–52.
29. *Mansfeld F., Bertocci U.* Electrochemical Corrosion Testing, STP 727 // American Society for Testing and Materials. West Conshohocken, PA. 1979.