

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG CHỐNG ẪN MÒN CỦA MÀNG POLYPYRROLE PHA TẠP MOLYBDAT TỔNG HỢP TRONG DUNG DỊCH AXIT SUCXINIC

Vũ Quốc Trung^{1,*}, Hà Mạnh Hùng²,

Đường Khánh Linh¹, Hoàng Thị Tuyết Lan³

¹Khoa Hóa học - Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

²Khoa Khoa học cơ bản – Trường Đại học Mở - Địa chất

³Khoa Khoa học cơ bản - Trường Đại học Giao thông Vận tải

Ngày Tòa soạn nhận được bài: 21-11-2016; ngày phân biên đánh giá: 27-12-2016; ngày chấp nhận đăng: 24-3-2017

TÓM TẮT

Polypyrrole (PPy) được tổng hợp trên thép CT3 bằng phương pháp trùng hợp điện hóa trong dung dịch chứa monome pyrrole, natri molybdat trong môi trường axit succinic. Trước đó, bề mặt thép đã được thụ động bằng phương pháp điện hóa trong sự có mặt của anion molybdat. Phổ Raman và IR chỉ ra rằng màng PPy ở trạng thái oxi hóa. Độ bền nhiệt của màng PPy được nghiên cứu bằng phép phân tích nhiệt TGA, cho thấy PPy bền nhiệt đến hơn 480°C. Tính chất điện hóa của màng PPy được nghiên cứu bằng cách đo thế mạch hở OCP, đường phân cực Tafel và phép đo tổng trở. Khả năng chống ăn mòn thép CT3 của màng PPy đã được khảo sát trong dung dịch NaCl 3%.

Keywords: Polypyrrole, axit succinic, polyme dẫn, chống ăn mòn, tổng trở điện hóa, molybdat.

ABSTRACT

Corrosion protection of molybdate doped Polypyrrole film prepared in succinic acid solution

Polypyrrole (PPy) was prepared on the mild steel substrate by electrochemical polymerisation in the solution containing pyrrole monomer, sodium molybdate and succinic acid. The mild steel surface could be passivated before and during electropolymerisation by molybdate. The morphology of the PPy film was studied with SEM. The typical cauliflower structure of PPy was observed. Raman and IR spectroscopy show that the obtained PPy was in oxidised state. The thermal stability of PPy was investigated by TGA, showing that PPy was stable at higher than 480°C. The electrochemical property of the PPy film was performed by open circuit potential (OCP), polarisation curves (I/E), and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The corrosion behaviour of mild steel (CT3) with PPy film in 3% NaCl solution were studied.

Keywords: Polypyrrole, succinic acid, conducting polymers, corrosion protection, electrochemical impedance spectroscopy, molybdate.

* Email: trungvq@hnue.edu.vn

1. Giới thiệu

Polyme dẫn thường được dùng làm màng bảo vệ chống ăn mòn. Tuy vậy, cơ chế bảo vệ chống ăn mòn của polyme dẫn vẫn còn nhiều tranh luận. Một số tác giả cho rằng polyme dẫn đóng vai trò làm chất trung gian trong việc vận chuyển electron, xúc tác cho quá trình khử oxi. Trong nhiều trường hợp, cơ chế bảo vệ anot được thảo luận nhiều hơn. Nhiều công trình nghiên cứu cho thấy polyme dẫn làm giảm tốc độ ăn mòn kim loại; tuy nhiên, thời gian bảo vệ kim loại của polyme dẫn còn ngắn nên vấn đề đặt ra cần phải tăng thời gian bảo vệ của màng polyme dẫn, đặc biệt khi xuất hiện những khuyết tật trong màng polyme. Việc sử dụng các anion pha tạp để tăng khả năng bảo vệ của màng polyme dẫn đã được biết trong những nghiên cứu về sử dụng polyme dẫn trong việc bảo vệ ăn mòn kim loại. Chất pha tạp được đưa vào màng polyme bằng phương pháp điện hóa hoặc hóa học. Quá trình giải phóng anion pha tạp ra khỏi màng polyme trong quá trình khử của màng làm cho polyme có đặc tính tự sửa chữa, vì vậy polyme dẫn có thể bảo vệ chỗ cần sửa chữa khi cần thiết [1]. Anion pha tạp có mặt trong dung dịch chứa monome pyrrole, axit oxalic và axit dodecylbenzenesulfonic hình thành màng phủ như mong muốn trên bề mặt hợp kim Cu-Zn hoặc chỉ trên bề mặt Zn [2,3]. Kết quả là, màng polypyrrole (PPy) tăng khả năng chống ăn mòn cho các kim loại này [4,5]. Khi có mặt của ferrocyanat pha tạp trong màng, PPy dễ dàng hình thành trên bề mặt Mg, Zn. Điều đó làm tăng độ bám dính của màng. Một số tác giả tạo màng polypyrrole trên thép cacbon trong dung dịch chứa KNO_3 , $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$ hoặc Na_2SO_4 . Màng PPy bám dính trên bề mặt thép như hình thành liên kết cộng hóa trị với cacbon. [6-10]. Troch-Nagels và cộng sự đã tổng hợp màng PPy trong dung dịch Na_2SO_4 trên bề mặt thép cacbon mà không cần xử lý bề mặt thép [11]. Beck và cộng sự đã làm tăng khả năng bảo vệ thép cacbon với anion pha tạp oxalat [12].

Trong bài báo này, màng PPy được tổng hợp trong dung dịch axit succinic, có mặt của anion molybdat và được nghiên cứu ứng dụng làm màng phủ bảo vệ chống ăn mòn thép CT3. Khả năng chống ăn mòn của màng PPy pha tạp được nghiên cứu bằng cách đo thế mạch hở (OCP) theo thời gian, đo đường cong Tafel và đo phổ tổng trở. Khi có mặt anion molybdat, màng polyme có độ bám dính cao và hình thành trực tiếp trên bề mặt thép mà không có sự hòa tan kim loại.

2. Thực nghiệm

2.1. Vật liệu và hóa chất

Thép CT3 có kích thước 30 mm x 30 mm x 1 mm (sản xuất tại Công ty Gang thép Thái Nguyên). Bề mặt các miếng thép được tẩy dầu mỡ bằng xà phòng, etanol, làm nhẵn bằng giấy nhám (SiC) với kích thước hạt 2000, cuối cùng rửa sạch bằng nước cất rồi làm khô và bảo quản trong không khí.

Thiết bị điện hóa được sử dụng trong bài báo này là máy phổ tổng trở nhãn hiệu Zennium (Đức). Các thí nghiệm nghiên cứu về điện hóa được thực hiện trong bình phân cực 3 điện cực gồm:

Điện cực làm việc là tấm thép CT3, điện cực đối là tấm lưới Pt có diện tích gấp đôi điện cực làm việc, điện cực thứ 3 là điện cực so sánh (điện cực Bạc). Điện cực làm việc có diện tích bề mặt khoảng $1,2\text{cm}^2$. Dung dịch phân cực có thành phần như trình bày trong Bảng 1.

Bảng 1. Thành phần của dung dịch phân cực

Kí hiệu mẫu	Axit Succinic	Na_2MoO_4	Pyrrole
PPy-Su	0,15 M	-	0,1 M
PPy-Su-Mo	0,15 M	0,02 M	0,1 M

Để thụ động bề mặt thép CT3, các mẫu được áp một thế không đổi 0,5V trong dung dịch Na_2MoO_4 0,1M. Thời gian thụ động 40 phút sau đó rửa sạch bằng nước cất và bảo quản trong khí quyển nitơ. Màng PPy được hình thành trên nền thép CT3 bằng phương pháp phân cực dòng tĩnh trong thời gian 60 phút. Sau khi tổng hợp, màng PPy được rửa nhiều lần bằng nước cất hai lần sau đó sấy khô trong chân không ở 50°C .

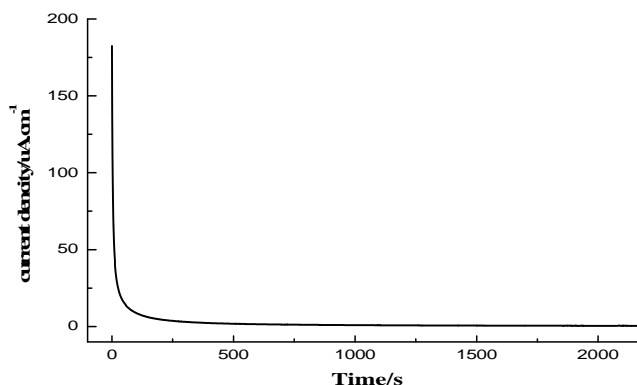
2.2. Các phương pháp nghiên cứu

Hình thái cấu trúc màng PPy được xác định bằng chụp hiển vi điện tử quét SEM (SEM- Hitachi-4800 - Nhật Bản). Phổ tán xạ tổ hợp Raman (Renishaw Invia - Anh) ở bước sóng 613 nm, năng lượng chùm tia laze 1mW. Phổ hồng ngoại IR (IR Prestige – 21, hãng Shimadzu (Nhật Bản)). Thành phần, hàm lượng các chất trong mẫu được phân tích bằng phương pháp tán xạ tia X theo năng lượng EDX (Hitachi S4800 - Nhật Bản). Độ bền nhiệt của các mẫu được đánh giá trên thiết bị DTG-60H của hãng Shimadzu (Nhật Bản) với tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Tính chất điện hóa và bảo vệ ăn mòn của màng PPy được đánh giá bằng máy phổ tổng trở Zennium (Zaehner, Đức).

3. Kết quả và thảo luận

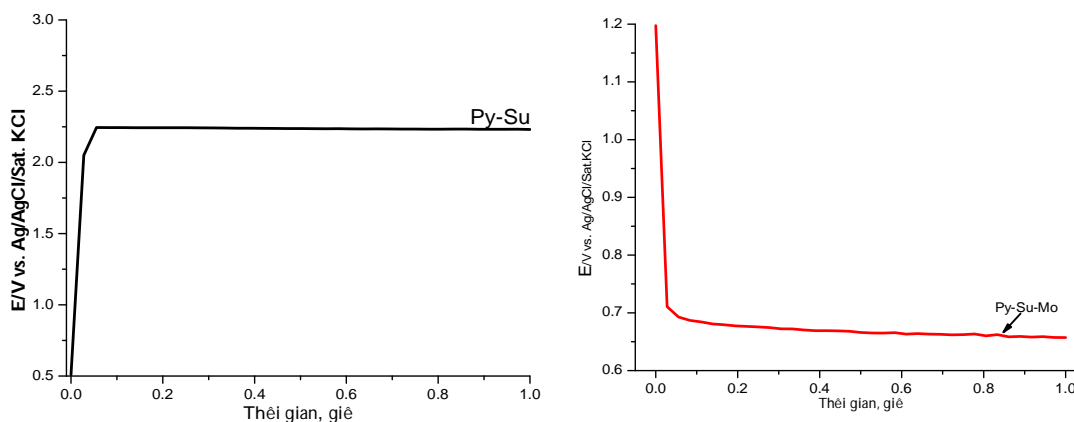
3.1. Tổng hợp màng PPy

Để thu được màng PPy có độ bám dính tốt, mỏng, mịn và bóng, bề mặt thép CT3 được thụ động bằng phương pháp thế tĩnh $E_{\text{phân cực}} = 0,5 \text{ V}/\text{AgCl}$ [13]. Thời gian thụ động cho mỗi mẫu thí nghiệm khoảng 60 phút. Đường biểu diễn sự thay đổi dòng theo thời gian trong quá trình thụ động (Hình 1).



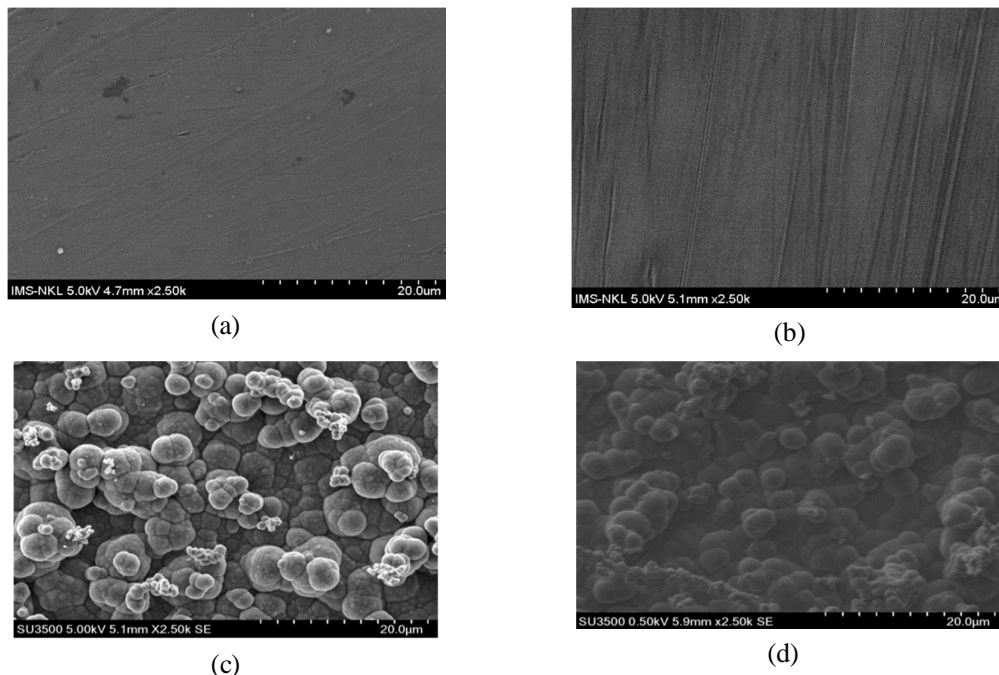
Hình 1. Đường thụ động thép CT3 trong dung dịch Na_2MoO_4 0,1M

Đường biểu diễn sự thay đổi thế phân cực trong quá trình tổng hợp màng PPy khi $I=0,9mA/cm^2$ được trình bày trong Hình 2. Màng PPy tổng hợp được mỏng, nhẵn mịn, màu đen, độ dày đều nhau trên toàn bộ bề mặt. Quá trình thay đổi thế phân cực trong quá trình tổng hợp mẫu PPy-Su và PPy-Su-Mo có sự khác nhau. Với dung dịch PPy-Su, polyme hóa xảy ra với điện thế cao hơn. Điều này có thể là do phản ứng hòa tan sắt, thụ động hóa và polyme hóa PPy xảy ra đồng thời. Với dung dịch PPy-Su-Mo, khi có mặt molybdat, bề mặt mẫu thép được thụ động nhanh chóng, thế oxy hóa của PPy xảy ra thấp hơn.



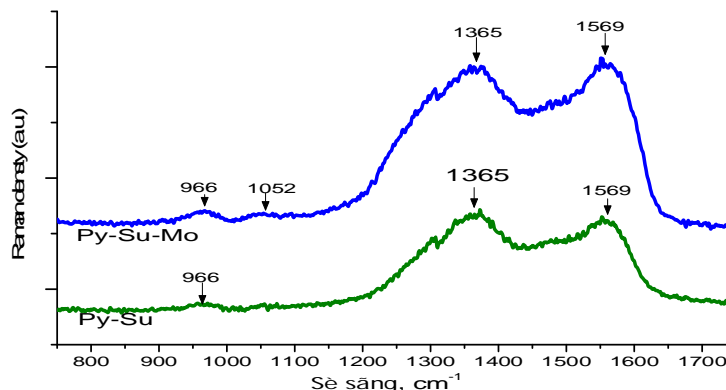
Hình 2. Đường phân hồi thế theo thời gian của quá trình tạo màng Ppy

Ảnh SEM cho thấy bề mặt của PPy có hình dạng hoa súp lơ điển hình (Hình 3) [14,15]. Sự có mặt của anion molybdat dường như không ảnh hưởng tới hình thái học của màng. Hình 3b cho thấy bề mặt thép được phủ lớp màng thụ động mỏng, mịn và bám chắc.



Hình 3. Ảnh SEM của thép chưa thụ động (a) đã thụ động (b) màng PPy được tạo thành trong dung dịch PPy-Su (c); PPy-Su-Mo (d)

3.2. Phổ Raman của PPy



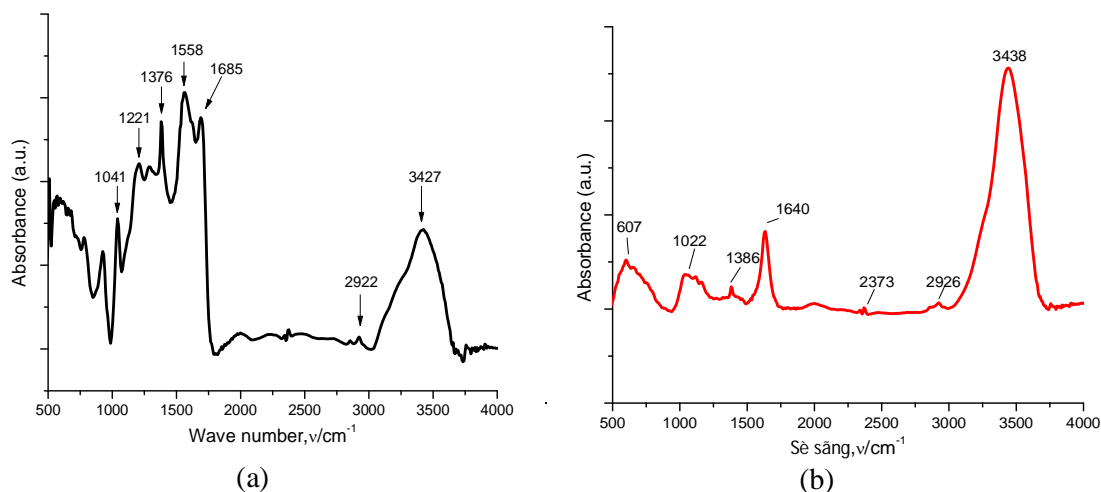
Hình 4. Phổ Raman của PPy-Su, PPy-Su-Mo

Hình 4 trình bày phổ Raman của màng PPy tổng hợp trong môi trường axit succinic có và không có pha tạp anion molybdat. Đặc trưng phổ Raman của PPy xuất hiện trong dải phổ 800-1700 cm^{-1} . Từ phổ Raman xác định được các tín hiệu đặc trưng của PPy ở trạng thái oxi hóa trong mẫu PPy-Su, PPy-Su-Mo. Các pic ở khoảng 1569 cm^{-1} ứng với tần số dao động hóa trị của nhóm C-C=C- của vòng pyrrol ở trạng thái oxi hóa. Trên phổ của các mẫu xuất hiện các pic ở khoảng 1365 cm^{-1} ứng với tần số dao động hóa trị của nhóm C-N và C-C. Tín hiệu dao động ở khoảng 1052 cm^{-1} ứng với dao động biến dạng của liên kết -

N-H [16,17]. Vùng tần số khoảng 966 cm^{-1} ứng với tần số dao động biến dạng không phẳng của vòng thơm [18].

3.3. Phổ hồng ngoại IR

Phổ hồng ngoại IR của màng PPy được trình bày ở Hình 5.



Hình 5. Phổ hồng ngoại của PPy-Su (a), PPy-Su-Mo (b)

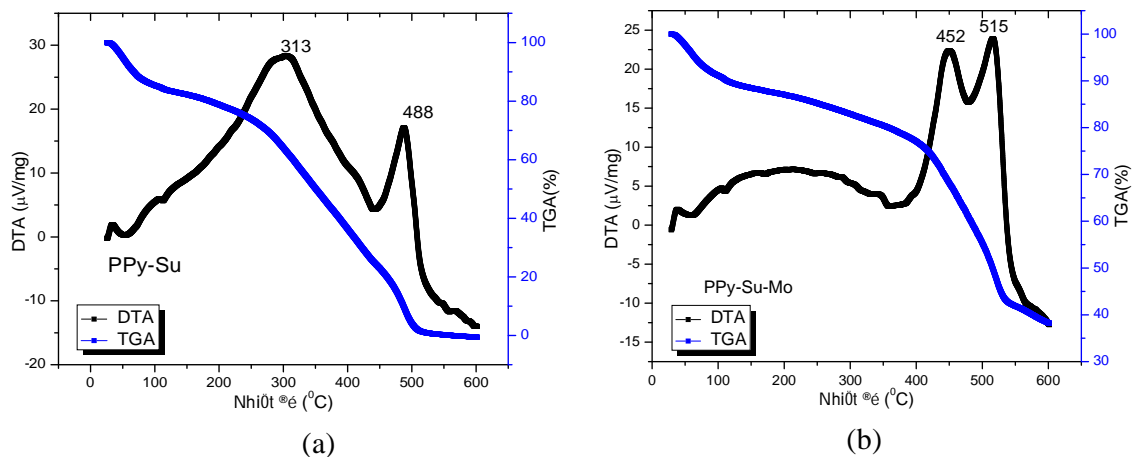
Quan sát vân phổ trên 2 mẫu đều cho thấy các pic đặc trưng ứng với các dao động hóa trị của PPy. Pic ở 3438 cm^{-1} đặc trưng của liên kết N-H trong vòng pyrrole. Pic ở 2920 cm^{-1} đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết C-H của anion succinic. Pic ở 1640 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm C=O trong anion succinic; pic ở 1558 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết C=N và C=C vòng thơm; pic ở 1376 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết N-C. Pic đặc trưng cho liên kết C-H dao động không phẳng được tìm thấy ở 1022 cm^{-1} . Phân tích phổ IR cho thấy sự có mặt của anion succinic trong màng PPy [19, 20].

3.4. Phổ phân tích nhiệt TGA

Độ bền nhiệt của màng PPy được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt khối lượng. Màng PPy được tiến hành phân hủy trong điều kiện từ nhiệt độ phòng đến 600°C và trong áp suất không khí với tốc độ gia nhiệt $5^\circ\text{C}/\text{phút}$. Để thấy rõ quá trình phân hủy nhiệt của PPy, trong phép phân tích nhiệt khối lượng tiến hành đo 2 chỉ tiêu TGA và DTA (hình 6). Đặc điểm chung trong quá trình phân hủy của các mẫu PPy là đường TGA có nhiều bước chuyển, chứng tỏ trong mẫu PPy có nhiều thành phần khác nhau như monome dư, chất pha tạp dư và sản phẩm của phản ứng trùng hợp không hoàn toàn olygome.

Sự mất khối lượng trong khoảng nhiệt độ từ $20\text{-}100^\circ\text{C}$ là do sự bay hơi nước có mặt trong mẫu. Sự mất khối lượng trong khoảng nhiệt độ $100\text{-}400^\circ\text{C}$ là do sự phân hủy của các olygome và thành phần pha tạp succinic có trong mẫu. Nhiệt độ phân hủy của PPy nằm

trong khoảng 400-600°C. Ở 600°C, màng PPy ứng với mẫu PPy-Su phân hủy hầu như hoàn toàn, còn với mẫu PPy-Su-Mo sự phân hủy là không hoàn toàn và có nhiệt phân hủy cao hơn mẫu PPy-Su. Phần còn lại chưa bị phân hủy được quy kết là do natri molybdat pha tạp vào màng. Quan sát phổ DTA có đỉnh chuyển nhiệt cực đại tại 313°C (PPy-Su); 515°C (PPy-Su-Mo). Điều này cho thấy anion molybdat pha tạp vào PPy không chỉ có tác dụng thụ động thép mà còn làm tăng độ bền nhiệt của màng PPy.

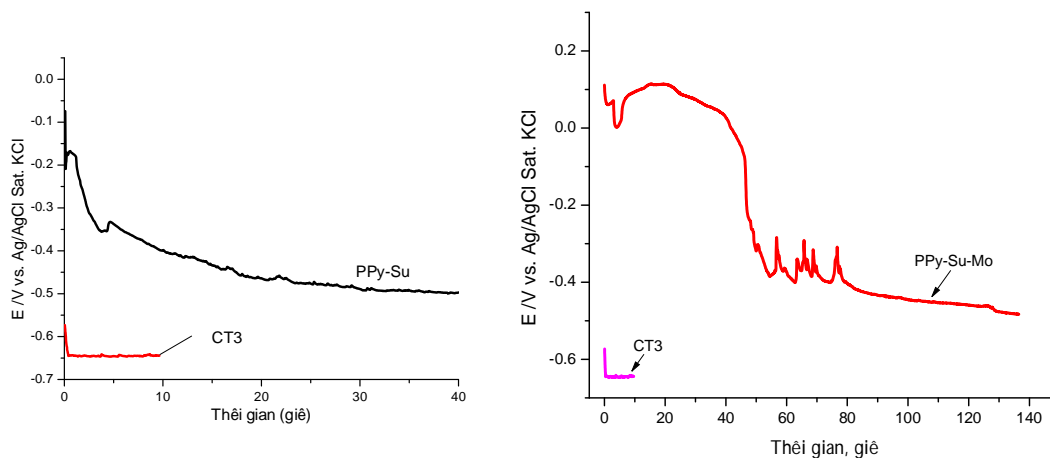


Hình 6. Phổ phân tích nhiệt của các mẫu PPy-Su(a), PPy-Su-Mo(b)

3.5. Thế mạch hở OCP theo thời gian

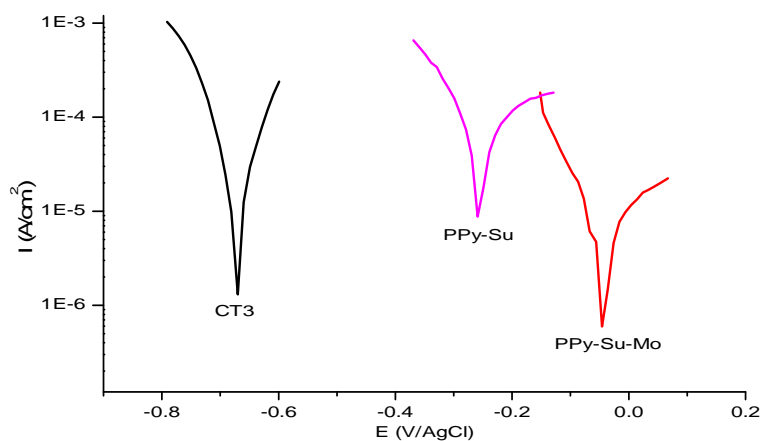
Sau khi được tạo thành trên bề mặt thép CT3, màng PPy được ngâm trong dung dịch NaCl 3% để xác định thế mạch hở OCP theo thời gian. Mẫu thép trần sau khi thụ động trong dung dịch Na_2MoO_4 0,1M cũng được ngâm trong môi trường ăn mòn NaCl 3% để so sánh. Đường OCP của các mẫu được trình bày trong Hình 7.

Mặc dù thép CT3 được thụ động trong molybdat nhưng vẫn không có tác dụng bảo vệ. Thế mạch hở ngay lập tức đạt tới thế ăn mòn của thép -0,645V. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của PPy-Su được thể hiện trên phổ OCP. Sau 40 giờ thế OCP mới đạt tới thế ăn mòn của thép. Với mẫu PPy-Su-Mo có pha tạp anion molybdat thì thời gian bảo vệ được tăng lên đáng kể. Cụ thể thời gian bảo vệ lên tới 136,5 giờ (Hình 7). Điều này cho thấy vai trò thụ động, bảo vệ chống ăn mòn của anion succinat và molybdat pha tạp vào PPy.



Hình 7. Thế mạch hở của CT3, PPy-Su, PPy-Su-Mo trong dung dịch NaCl 3%

3.6. Đo đường cong phân cực Tafel



Hình 8. Đường phân cực Tafel của CT3, PPy-Su, PPy-Su-Mo trong dung dịch NaCl 3%

Trong Hình 8, trình bày đường phân cực Tafel. Mẫu CT3 mặc dù đã thụ động nhưng cũng không có tác dụng bảo vệ, cụ thể thép CT3 trong NaCl 3% có mật độ dòng ăn mòn $1.29 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$, và thế ăn mòn -0.645 V. Chứng tỏ chỉ riêng lớp thụ động molybdat thì hầu như không có tác dụng bảo vệ chống ăn mòn.

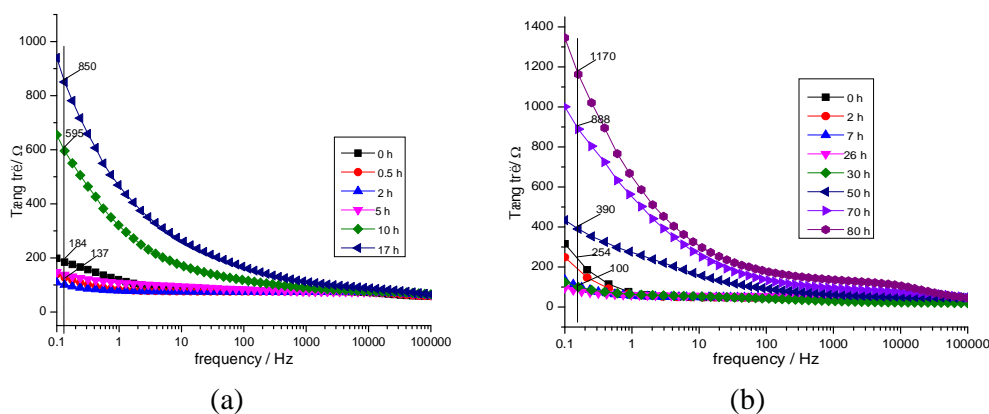
Bảng 2. Bảng giá trị thế ăn mòn và dòng ăn mòn của CT3, PPy-Su, PPy-Su-Mo trong dung dịch NaCl 3%

	CT3	PPy -Su	PPy-Su-Mo
$I_{\text{âm}} 10^{-6} (\text{A/cm}^2)$	1,29	8	0,536
$E_{\text{âm}} (\text{V/AgCl})$	-0,645	-0,26	-0,043

Tương tự như khi đánh giá khả năng bảo vệ bằng OCP. Quan sát đường Tafel các mẫu PPy-Su, PPy-Su-Mo có mật độ dòng ăn mòn thấp ($\text{PPy-Su-Mo: } 0,536 \cdot 10^{-6} \text{ A/cm}^2$) và thể ăn mòn cao hơn thể ăn mòn của CT3.

3.7. Phổ tổng trở EIS

Phổ tổng trở của mẫu PPy-Su và PPy-Su-Mo được đo ở tần số từ 100kHz đến 100mHz trong dung dịch NaCl 3% theo thời gian. Trở của màng được xác định ở khoảng tần số thấp 1Hz.



Hình 9. Phổ tổng trở của PPy-Su (a), PPy-Su-Mo(b) trong NaCl 3%

Với mẫu PPy-Su, điện trở của màng khi bắt đầu ngâm trong môi trường ăn mòn khoảng 120 Ω, lúc này thế mạch hở khoảng 0,09V (Hình 9a). Sau 2 giờ thế mạch hở $E = -0,106\text{V}$, trở của màng PPy thấp khoảng 110 Ω chứng tỏ độ dẫn điện của màng cao. Sở dĩ ban đầu trở của màng cao là do màng chưa ổn định.

Theo thời gian thế của màng PPy giảm và trở của màng PPy tăng dần khi màng chuyển từ trạng thái oxi hóa sang trạng thái khử (PPy không pha tạp). Theo chúng tôi, đây là kết quả tất yếu của quá trình trao đổi: anion succinat đi ra khi tác nhân ăn mòn xâm nhập vào. Sau 17 giờ màng không còn tác dụng bảo vệ, thế mạch hở $-0,509\text{V}$ trở của màng khoảng 850Ω.

Khảo sát mẫu PPy-Su-Mo cũng cho kết quả tương tự. Tuy nhiên, thời gian PPy chuyển từ dạng oxy hóa sang dạng khử lâu hơn. Điều này lí giải khả năng thụ động tốt của anion molybdat dẫn tới tốc độ ăn mòn PPy giảm.

4. Kết luận

Màng polypyrrole được tổng hợp trên nền thép CT3 trong dung dịch chứa axit succinic có và không pha tạp natri molybdat. Kết quả phân tích phổ Raman và IR cho thấy các anion molybdat và succinat đã pha tạp vào màng. Hình thái cấu trúc đặc trưng của PPy được xác định bằng ảnh SEM, kết quả cho thấy PPy có hình dạng hoa súp lơ. Nghiên cứu cấu trúc PPy cho thấy màng PPy tồn tại ở dạng oxy hóa. Độ bền nhiệt của PPy gia tăng khi

được pha tạp thêm anion molybdat: mẫu PPy-Su-Mo là 480°C. Nghiên cứu tính chất điện hóa về khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho thấy PPy pha tạp molybdat cho thời gian bảo vệ lâu hơn khi không có molybdat. Nghiên cứu tổng trở khẳng định vai trò của các anion pha tạp vào màng.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] U. Rammelt, L. M. Duc, W. Plieth, "Improvement of protection performance of polypyrrole by dopant anions", *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(12), pp.1225-1230, 2005.
- [2] P. Herrasti, L. Diaz, P. Ocon, A. Ibanez, E. Fatas, "Electrochemical and mechanical properties of polypyrrole coatings on steel," *Electrochimica Acta*, 49, pp.3693-3699, 2004.
- [3] A. Fenelon, C. B. Breslin, "The electrochemical synthesis of polypyrrole at a copper electrode: corrosion protection properties," *Electrochimica Acta*, 47 (28), pp.4467-4476, 2002.
- [4] A. Fenelon, C.B. Breslin, "Corrosion Protection Properties Afforded by an In Situ Electropolymerized Polypyrrole Layer on Cu, Zn," *J. Electrochem. Soc.*, 150, pp.540-546, 2003.
- [5] M.H. Pournaghi-Azar, H. Nahalparvari, "Zinc hexacyanoferrate film as an effective protecting layer in two-step and one-step electropolymerization of pyrrole on zinc substrate," *Electrochimica Acta*, 50, pp.2107-2115, 2003.
- [6] J. He, D.E. Tallman, G.P. Bierwagen, "Conjugated Polymers for Corrosion Control: Scanning Vibrating Electrode Studies of Polypyrrole-Aluminum Alloy Interactions," *J. Electrochem. Soc.*, 151, pp.644-651, 2004.
- [7] Y.F. Jing, X.W. Guo, Y.H. Wei, C.Q. Zhai, W.J. Ding, "Corrosion protection of polypyrrole electrodeposited on AZ91 magnesium alloys in alkaline solutions," *Synth. Met.*, 139, pp.335-339, 2003.
- [8] C. A. Ferreira, S. Aeiyaich, J. J. Aaron, P. C. Lacaze, "Electrosynthesis of strongly adherent polypyrrole coatings on iron and mild steel in aqueous media," *Electrochimica Acta*, 41, pp.1801-1805, 1996.
- [9] K. Fraoua, S. Aeiyaich, J. Aubard, M. Delamar, P.C. Lacaze, C.A. Ferreira, "XPS and SERS evidence for iron nitride species responsible for the strong adhesion of polypyrrole to iron or steel treated with nitric acid," *Journal of Adhesion Science and Technology*, 13, pp.517-522, 1999.
- [10] P. Ocon, A. B. Cristobal, P. Herrasti, E. Fatas, "Corrosion performance of conducting polymer coatings applied on mild steel," *Corrosion Science*, 47, pp.649-662, 2005.
- [11] G. Troch-Nagels, R. Winand, A. Weymeersch, L. Renard, "Electron conducting organic coating of mild steel by electropolymerization," *J. Appl. Electrochem.*, 22 (8), pp.756-764, 1992.
- [12] F. Beck, R. Michaelis, F. Schloten, B. Zinger, "Filmforming electropolymerization of pyrrole on iron in aqueous oxalic acid," *Electrochimica Acta*, 39 (2), pp.229-234, 1994.

- [13] K. Aramaki, "The healing effect of polymer films containing a non-chromate inhibitor on iron corrosion at scratched surfaces," *Corrosion Science*, 42(11), pp.1975-1991, 2000.
- [14] I.L. Lehr and S.B. Saidman, "Bilayers Polypyrrole Coatings for Corrosion Protection of SAE - 4140 Steel," *Electrochimica Acta*, 32, pp.281-293, 2014.
- [15] A.Habib, B., Robabeh, R. Babak, "Sonochemical Synthesis of PPy-MWCNTs-Chitosan Nanocomposite Coatings: Characterization and Corrosion Behavior," *Journal of Materials Engineering and Performance*, 24 (1), pp.385-392, 2015.
- [16] W. Plieth, A. Bund, U. Rammelt, S. Neudeck, L.M. Duc, "The Role of ion and solvent transport during the redox process of conducting polymers," *Electrochimica Acta*, 51, pp.2366-2372, 2006.
- [17] H. Ryu, N. Sheng, T. Ohtsk, S. Fujita, H. Kajiyama, "Polypyrrole film on 55% Al-Zn-coated steel for corrosion Prevention," *Corros. Sci.*, 56, pp.67-77, 2012.
- [18] J. O. Iroh, G. A. Wood, *Control of carbon fiber-polypyrrole interphases by aqueous electrochemical process*, Composites Part B: Engineering, 29 (2), pp.181-188, 1998.
- [19] K.M.Cheung, D. Bloor, G.C. Stevens, "Characterization of polypyrrole electropolymerized on different electrodes," *Polymer*, 29 (9), pp.1709-1717, 1998.
- [20] M.J.L. Santos, A.G. Brolo, E.M. Girotto, "Study of polaron and bipolaron states in polypyrrole by in situ Raman spectroelectrochemistry," *Electrochimica Acta*, 52 (20), pp.6141-6145, 2007.