

## A. GIỚI THIỆU LUẬN ÁN

### 1. Tính cấp thiết, ý nghĩa khoa học của đề tài

Phụ gia chống ăn mòn hiệu quả nhất là các hợp chất chứa Cr, có xu hướng giải phóng Cr (IV) và Cr (VI) trong quá trình sử dụng, gây ung thư, nguy hại lớn cho sức khỏe con người. Nhiều nghiên cứu đã khảo sát tổng hợp và ứng dụng các hoạt chất ức chế ăn mòn thân thiện môi trường như các chất vô cơ (các oxide và muối kim loại, khoáng cao lanh, hydrotalcite,...), hợp chất hữu cơ (một số polymer và polymer dẫn điện, chiết xuất thực vật và gần đây là graphene và các dẫn xuất từ graphene) và các vật liệu lai hóa ZnO–graphene oxide, hydrotalcite–graphene oxide, polyaniline–graphene oxide hay các composite hydrotalcite–polyaniline, ZnO–polyaniline.

Từ tổng quan tình hình nghiên cứu trong nước và ngoài nước, đề tài tập trung “*Nghiên cứu điều chế vật liệu chống gỉ composite từ Graphene Oxide biến tính và Polyaniline*” với mục tiêu nghiên cứu tổng hợp composite từ graphene oxide (GO) sau đó ứng dụng GO và các composite trong màng sơn để chế tạo các màng sơn chống ăn mòn hiệu quả cao.

### 2. Nội dung và mục đích nghiên cứu của luận án

- Nghiên cứu ứng dụng GO trong màng sơn Polyurethane (PU) chống ăn mòn thép CT3.

+ Điều chế và phân tích tính chất của GO.

+ Nghiên cứu ứng dụng GO trong màng sơn chống ăn mòn thép CT3.

+ Phân tích cơ chế bảo vệ kim loại của GO trong màng sơn.

- Tổng hợp vật liệu lai hóa G–HT và G–ZnO, và khảo sát hiệu suất bảo vệ kim loại.

+ Phân tích tính chất của vật liệu lai hóa G–HT và G–ZnO.

+ Đánh giá tính chất chống ăn mòn thép của vật liệu G–HT và G–ZnO bằng phương pháp tổng hao khối lượng và bằng điện hóa.

+ Phân tích cơ chế bảo vệ kim loại của vật liệu lai hóa.

- Tổng hợp composite G–ZnO/PAN và G–HT/PAN và khảo sát hiệu quả bảo vệ kim loại.

+ Nghiên cứu tổng hợp, phân tích tính chất và khảo sát hiệu quả bảo vệ thép của composite G–HT/PAN.

+ Nghiên cứu tổng hợp, phân tích tính chất và khảo sát hiệu quả bảo vệ thép của composite G–ZnO/PAN.

+ Phân tích cơ chế bảo vệ kim loại của G–HT/PAN và G–ZnO/PAN.

- Khảo sát hiệu quả bảo vệ kim loại của màng sơn PU chứa composite G–HT/PAN và G–ZnO/PAN.

+ Chế tạo và khảo sát khả năng bảo vệ thép của màng sơn PU chứa vật liệu G–HT/PAN và G–ZnO/PAN bằng phương pháp mù muối và phổ EIS.

+ Phân tích cơ chế chống ăn mòn của G–HT/PAN và G–ZnO/PAN trong màng sơn PU.

### **3. Ý nghĩa khoa học, thực tiễn và những đóng góp mới của luận án**

Luận án đã tổng hợp thành công vật liệu GO theo phương pháp Hummer cải tiến và phân tích đặc trưng cấu trúc của GO, hiệu suất chống ăn mòn của GO tổng hợp đạt 77,48%, cao vượt hơn so với kết quả đã công bố trước đây.

Luận án cũng đã tổng hợp thành công hai nhóm vật liệu lai hóa G–20HT và G–20ZnO được đặc trưng cấu trúc, tính chất hóa lý và có hiệu suất chống ăn mòn điện thép CT3 trong dd NaCl 3,5% tương ứng 96 và 75,78%.

Lần đầu tiên đã tổng hợp thành công vật liệu composite G–HT/2PAN, là sự kết hợp của ba nhóm vật liệu GO, HT và PAN với hiệu suất chống ăn mòn thép CT3 trong dd NaCl 3,5% đạt đến 95,49%

Bên cạnh đó, luận án cũng đã tổng hợp thành công composite G–ZnO/2PAN có hiệu suất chống ăn mòn thép CT3 đạt 82,93%.

Luận án đã thực hiện khảo sát chế tạo các mẫu màng PU chứa các vật liệu nghiên cứu PU–(G–HT), PU–(G–HT/1PAN), PU–(G–HT/2PAN), PU–(G–ZnO), PU–(G–ZnO/2PAN) và khảo sát các tính chất màng sơn trên

nền thép CT3. Màng PU-(G-HT/2PAN) và PU-(G-ZnO/2PAN) bảo vệ kim loại tốt khi ngâm mẫu màng trong dd NaCl 3,5% đến 30 ngày.

Ngoài ra, dựa trên những kết quả nghiên cứu, luận án đã phân tích và xác định được những cơ chế chống ăn mòn của các vật liệu tổng hợp được đối với thép CT3 trong dd NaCl 3,5% cũng như các cơ chế hoạt động bảo vệ nền thép CT3 của các vật liệu này khi được sử dụng trong màng sơn PU.

#### **4. Cấu trúc luận án**

Luận án được trình bày gồm 145 trang, 21 bảng và 92 hình, tham khảo 114 tài liệu, trong đó có 04 tài liệu tiếng Việt và 110 tài liệu đều là tài liệu tiếng Anh. Bao gồm các phần: Tổng quan, Thực nghiệm, Kết quả - Thảo luận, Kết luận và Danh mục các công trình đã công bố.

### **B. NỘI DUNG CỦA LUẬN ÁN**

#### **CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN**

Đã tổng hợp tài liệu trong và ngoài nước về lớp phủ hữu cơ, graphene oxide, vật liệu lai hóa graphene oxide-hydroxalcite, graphene oxide-ZnO, vật liệu polyaniline, composite và ứng dụng của các vật liệu trong lớp phủ PU.

#### **CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU**

##### **2.1. Hóa chất, nguyên liệu, mẫu nghiên cứu, tiến hành thí nghiệm**

###### **2.1.1. Hóa chất, nguyên liệu**

Graphite,  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  (Merck)  $\geq 99\%$ . Nhựa polyurethane hai thành phần gồm polyol acrylic, chất đông rắn aliphatic polyisocyanat của Nippon Polyurethane Industry (NPU).

###### **2.1.2. Mẫu nghiên cứu**

- Bột GO, G-HT, G-ZnO, G-HT/PAN và G-ZnO/PAN.
- Các điện cực thép CT3.
- Các tấm thép CT3 có kích thước  $70 \times 100 \times 1$  mm được phủ màng PU hai thành phần chứa GO, G-HT, G-ZnO, G-HT/PAN và G-ZnO/PAN.

## 2.2. Ứng dụng GO trong màng sơn polyurethane chống ăn mòn thép

### 2.2.1. Tổng hợp GO

Cho 5 g graphite vào 120 mL hh acid  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{:H}_3\text{PO}_4$  (v:v = 9:1), thêm 15 g  $\text{KMnO}_4$  vào phản ứng, duy trì nhiệt độ phản ứng ở  $50\text{ }^\circ\text{C}$  trong 2 giờ, đun hoàn lưu ở  $90\text{ }^\circ\text{C}$  trong 4 giờ. Thêm 2 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$  vào để khử  $\text{KMnO}_4$  dư, sau 2 giờ thu được graphite oxide. Dùng sóng siêu âm 300 KHz để tách lớp graphite oxide tạo dd GO. Ly tâm, trung hòa và sấy thăng hoa thu bột GO.

### 2.2.2. Chế tạo màng sơn polyurethane chứa GO

Phân tán GO trong dung môi tạo dd đồng nhất, cho PU vào trộn tốc độ cao tạo hh PU/GO. Thêm chất đóng rắn vào hh PU/GO, khuấy mạnh và đều tạo hh đồng nhất, lược qua lưới để lắng bột và tiến hành tạo màng.

## 2.3. Vật liệu lai hóa từ GO và composite với polyaniline ứng dụng trong sơn polyurethane chống ăn mòn thép

### 2.3.1. Tổng hợp vật liệu lai hóa G-HT

Đồng kết tủa hh  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  0,2 M và  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  0,1 M vào 100 mL dd GO pH 9,5, duy trì pH của dd phản ứng ở 9,5–10. Giã hóa hh phản ứng ở  $80\text{ }^\circ\text{C}$  trong 24 giờ. Ly tâm thu kết tủa rắn, lọc rửa với nước cất, sấy chân không ở  $60\text{ }^\circ\text{C}$  trong 6 giờ, thu vật liệu G-HT. G-HT được tổng hợp với các tỉ lệ  $m_{\text{HT}}/m_{\text{GO}}$  là 2/1, 5/1, 10/1, 20/1 và 30/1 với hiệu suất trên 85%. Tính chất của G-HT được phân tích bằng FT-IR, XRD, SEM và Raman. Tính chất chống ăn mòn được khảo sát bằng pp thất khối lượng và pp điện hóa.

### 2.3.2. Tổng hợp vật liệu lai hóa G-ZnO

Nhỏ giọt dd  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0,5 M vào dd GO, kiềm hh phản ứng đến pH 11 thu kết tủa G-ZnO. Đun thủy nhiệt hh phản ứng ở  $110\text{ }^\circ\text{C}$  trong 16 giờ. Rửa kết tủa G-ZnO với nước cất đến trung hòa, sấy chân không ở  $60\text{ }^\circ\text{C}$  trong 8 giờ thu được G-ZnO. Vật liệu G-ZnO được tổng hợp với tỉ lệ  $m_{\text{ZnO}}/m_{\text{GO}}$  lần lượt là 2/1, 5/1, 10/1, 20/1 và 30/1, hiệu suất tổng hợp vật liệu G-ZnO ở các tỉ lệ đạt 90%. Tính chất vật liệu G-ZnO được phân tích bằng

FT-IR, XRD, SEM và Raman. Tính chất chống ăn mòn được khảo sát bằng pp tổn hao khối lượng và pp điện hóa.

### **2.3.3. Tổng hợp composite G-HT/PAN và G-ZnO/PAN**

Đồng hóa dd G-HT (hoặc G-ZnO) trong hh EtOH:H<sub>2</sub>O (50:50) bằng sóng siêu âm. Hòa tan aniline trong 50 mL dd acid tartaric và nhỏ giọt vào dd G-HT (hoặc dd G-ZnO) được dd aniline-G-HT (hoặc aniline-G-ZnO). Hòa tan APS vào 50 mL dd acid tartaric, ổn định ở 2-4 °C. Nhỏ giọt dd APS/TA vào dd aniline-G-HT (hoặc aniline-G-ZnO), phản ứng polymer hóa ở 2-4 °C trong 8 giờ. Ly tâm thu phần rắn, rửa và trung hòa pH với nước de-ion, sấy ở 60 °C, thu G-ZnO/PAN (hoặc G-HT/PAN).

### **2.3.4. Chế tạo màng sơn PU chứa các vật liệu lai hóa và composite**

Chuẩn bị mẫu thép CT3 kích thước 70 × 100 × 1 mm theo các bước sau: (1) Rửa sạch dầu, mỡ bám trên bề mặt bằng xà phòng; (2) đánh sạch gỉ sét bề mặt bằng giấy mài #400; và (3) rửa sạch bằng nước cất, ethanol và sấy khô.

Phân tán vật liệu vào dung môi, đồng hóa trong 1 giờ. Hàm lượng vật liệu trong sơn là 0,5% khối lượng. Đồng hóa hh PU chứa vật liệu trong 30 phút, sau đó tạo màng sơn bằng pp tráng phủ. Độ dày của màng là 15 ± 0,5 μm.

## **2.4. Các phương pháp phân tích**

### **2.4.1. Phân tích cấu trúc và tính chất vật liệu**

Phổ hồng ngoại FT-IR được phân tích trên quang phổ kế hồng ngoại biến đổi Fourier FT-IR Bruker Tensor 27 (Đức) tại Viện Công nghệ Hóa học. Nhiễu xạ tia X (XRD) của vật liệu được phân tích trên thiết bị Bruker Advance D8 (Đức) tại Đại học Bách Khoa thành phố Hồ Chí Minh. Hình ảnh SEM được quan sát trên thiết bị SEM Thermo Science (Mỹ) tại Đại học Tài nguyên Môi trường. Tính chất nhiệt của các mẫu được thực hiện trên hệ thiết bị phân tích nhiệt DSC-TGA Setaram (Pháp), tại Đại học Sư phạm Thành phố Hồ Chí Minh. Phổ Raman thu được trên thiết bị Horiba Scientific tại Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng.

## ***2.4.2. Phân tích hiệu quả chống ăn mòn thép của vật liệu tổng hợp***

### ***2.4.2.1. Phương pháp tổng hao khối lượng***

Mẫu thép CT3 có kích thước  $\Phi 8 \times 20$  mm, khối lượng trung bình  $8,5 \pm 0,25$  g được tiền xử lý và lưu trữ trong tủ hút ẩm. Xác định diện tích bề mặt mẫu tiếp xúc với dd ăn mòn (S); cân khối lượng mẫu trước thử nghiệm  $m_0$ . Sau thời gian t, lấy mẫu và rửa sạch gỉ trên bề mặt mẫu, tráng nước cất, acetone, sấy khô và cân khối lượng mẫu  $m_s$ . Độ tổn thất khối lượng và hiệu suất chống ăn mòn được tính theo công thức (1) và (2).

$$V = (m_0 - m_s) / S \cdot t \quad (\text{g/cm}^2 \cdot \text{ngày}) \quad (1)$$

$$H = V_s / V_0 \times 100 \quad (2)$$

Trong đó: H là hiệu suất chống ăn mòn, %;  $V_0$  và  $V_s$  là tổn thất khối lượng của mẫu trong dd NaCl 3,5% và vật liệu nghiên cứu.

### ***2.4.2.2. Sử dụng đường phân cực thế động và phương pháp ngoại suy Tafel để khảo sát tính chất chống ăn mòn thép của vật liệu tổng hợp***

Điện trở phân cực được đo trên máy Biologic VSP-300 với hệ ba điện cực gồm: điện cực làm việc là mẫu thép bọc epoxy, điện cực ngâm trong dd NaCl 3,5% chứa vật liệu nghiên cứu (1 g/L) trong 2 giờ; điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl/KCl bão hòa; điện cực đối là điện cực Pt. Đường phân cực thế động được đo từ thế ăn mòn với tốc độ quét 5 mV/s. Phổ tổng trở đo với chế độ quét tự động trong dải tần số từ  $10^5$ – $10^2$  Hz.

## ***2.4.3. Phân tích màng sơn***

### ***2.4.3.1. Thử nghiệm phun mù muối***

Phương pháp này được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D610 và ASTM D 714-02. Màng sơn được thử nghiệm trong tủ mù muối theo tiêu chuẩn ASTM B-117. Tạo vết rạch trên mẫu bằng dao rạch mẫu màng chuyên dụng.

### ***2.4.3.2. Phương pháp EIS đo phổ tổng trở màng sơn***

Mẫu tấm thép có/không phủ màng đóng vai trò là điện cực làm việc. Phổ tổng trở của các mẫu màng được đo trên máy Biologic VSP. Điều kiện phân

tích được thiết lập ở chế độ quét tự động trong khoảng tần số từ  $10^5$ – $10^{-2}$  Hz.

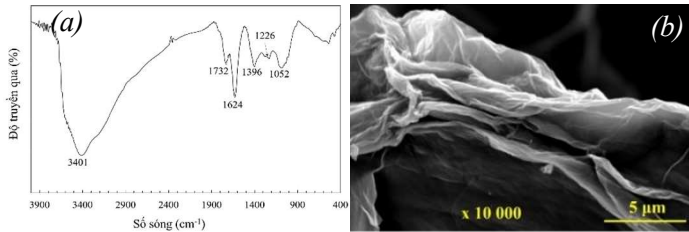
### CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ - THẢO LUẬN

#### 3.1. Nghiên cứu ứng dụng GO trong màng sơn PU bảo vệ kim loại

##### 3.1.1. Phân tích tính chất đặc trưng của GO tổng hợp

###### 3.1.1.1. Các tính chất đặc trưng của vật liệu GO tổng hợp

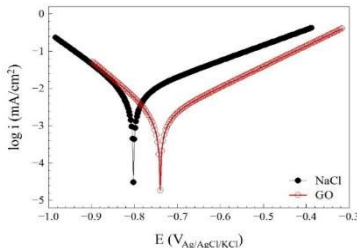
Phổ FT-IR của GO có các peak tại 3401, 1732, 1226 và  $1052\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của  $-\text{OH}$ ,  $\text{C}=\text{O}$  của các nhóm carbonyl, nhóm epoxy và  $\text{C}-\text{O}$  (Hình 3.1(a)). Ảnh SEM cho thấy GO có cấu trúc tấm mỏng 2D, kích thước 1–10  $\mu\text{m}$ , độ dày tấm 50–100 nm (Hình 3.1(b)).



Hình 3.1. Phổ FT-IR (a) và hình SEM (b) của GO tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến.

###### 3.1.1.2. Khảo sát hiệu quả chống ăn mòn thép của GO

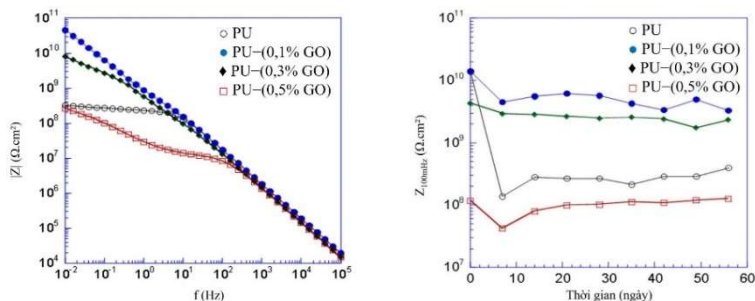
Thế ăn mòn đo được trên điện cực thép trong dd mẫu trắng là  $-802\text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}}$ , còn thế ăn mòn trong dd NaCl có chứa GO có giá trị dương hơn là  $-740\text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}}$  (Hình 3.2). Giá trị  $E_{\text{corr}}$  đo được trên điện cực trong dd NaCl có GO dịch chuyển so với khi không có GO là 62 mV ( $< 85\text{ mV}$ ), nên GO hoạt động như một chất ức chế kiểu hỗn hợp.



Hình 3.2. Đường phân cực thế động đo trên điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dd NaCl 3,5% không có GO và có GO.

### 3.1.2. Hiệu quả chống ăn mòn thép của màng PU chứa GO

Sau 21 ngày, phổ tổng trở của màng PU–(0,1% GO) và PU–(0,3% GO) chỉ có một hằng số thời gian, phổ của màng PU và PU–(0,5 % GO) có hai hằng số thời gian (Hình 3.3(a)).  $Z_{100\text{mHz}}$  của PU–(0,1% GO) cao nhất, của PU–(0,5% GO) và PU gần bằng nhau và thấp hơn 2 mẫu còn lại (Hình 3.3(b)). Như vậy, GO tăng khả năng bảo vệ của màng PU với nồng độ 0,1 và 0,3%.



Hình 3.3. Biểu đồ Bode phổ tổng trở (a) và  $Z_{100\text{mHz}}$  tại thời gian ngâm mẫu khác nhau (b) của các mẫu PU, PU–(0,1% GO), PU–(0,3% GO) và PU–(0,5% GO) sau 21 ngày ngâm trong dd NaCl 3,5%, 25 °C.

**Kết luận:** GO được tổng hợp bằng phương pháp Hummer cải tiến có dạng tấm mỏng (cấu trúc 2D), kích thước 1–10  $\mu\text{m}$ , độ dày 50–100 nm. Hiệu suất chống ăn mòn thép trong dd NaCl của GO nồng độ 1 g/L là 77,5%. GO với hàm lượng thấp cải thiện đáng kể hiệu quả chống ăn mòn của màng PU.

### 3.1.3. Cơ chế bảo vệ kim loại của GO trong màng sơn

Cơ chế chống ăn mòn của GO đã được nghiên cứu và chứng minh là phụ thuộc vào đặc trưng cấu trúc và các biến tính trên cấu trúc GO mà bao gồm: cơ chế che chắn, cơ chế bảo vệ anode và cơ chế bảo vệ cathode.

## 3.2. Tổng hợp vật liệu lai hóa G–HT và G–ZnO và khảo sát hiệu suất chống ăn mòn thép.

### 3.2.1. Khảo sát khả năng chống ăn mòn của vật liệu lai hóa G–HT và G–ZnO bằng phương pháp tổn hao khối lượng



### 3.2.1.1. Khảo sát thời gian ngâm mẫu trong dd NaCl chứa vật liệu lai hóa

Hiệu suất chống ăn mòn của G-10HT sau 1, 3, 5, 7 và 10 ngày tương ứng 53,3; 54,8; 55,5; 48,2 và 41,3% (Bảng 3.1). Tương tự, G-10ZnO hạn chế tốc độ ăn mòn thép trong dd NaCl. Hiệu suất chống ăn mòn sau 1, 3, 5, 7 và 10 ngày tương ứng 54,4; 56,4; 57,8; 53,8 và 50,1%.

*Bảng 3.1 : Tổn thất khối lượng ( $\Delta m$ ) và hiệu suất chống ăn mòn thép (H) theo thời gian thử nghiệm của G-10HT và G-10ZnO; nồng độ 0,5 g/L, 25 °C.*

Thời gian (ngày)	Mẫu trắng	G-10HT		G-10ZnO	
	$\Delta m$ (g)	$\Delta m$ (g)	H (%)	$\Delta m$ (g)	H (%)
1	0,03	0,01	54,4	0,01	53,3
2	0,07	0,03	56,4	0,03	54,8
3	0,12	0,05	57,8	0,05	55,5
4	0,17	0,09	53,8	0,08	48,2
5	0,26	0,15	50,1	0,13	41,3

### 3.2.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của lượng vật liệu lai hóa trong dd NaCl

Ở nồng độ cao, G-HT và G-ZnO làm giảm hiệu quả chống ăn mòn (Bảng 3.2). Với hàm lượng 1,0 g/L vật liệu trong dd NaCl hiệu suất chống ăn mòn cao nhất là 61,5 và 66,4% tương ứng đối với G-10HT và G-10ZnO.

*Bảng 3.2: Ảnh hưởng của nồng độ vật liệu G-10HT hoặc G-10ZnO đến hiệu suất chống ăn mòn thép trong dd NaCl 3,5%, nhiệt độ 25 °C trong 5 ngày.*

Vật liệu	Hàm lượng vật liệu lai hóa (g/L)				
	0,25 g/L	0,5 g/L	0,75 g/L	1,0 g/L	1,5
G-10HT	52,5	55,5	57,7	61,4	60,4
G-10ZnO	54,0	57,8	62,4	66,4	64,7

### 3.2.1.3. Ảnh hưởng của thành phần GO trong vật liệu lai hóa đến hiệu suất chống ăn mòn.

Phân tán vật liệu G-HT và G-ZnO trong dd NaCl, hàm lượng 1 g/L và ngâm thép trong các dd nghiên cứu trong 5 ngày. Sau đó, thu hồi mẫu thép và xử lý, cân lại mẫu, xác định suất chống ăn mòn như ở Bảng 3.3.

*Bảng 3.3: Ảnh hưởng của nồng độ vật liệu G-10HT hoặc G-10ZnO đến hiệu suất chống ăn mòn thép trong dd NaCl 3,5%, nhiệt độ 25 °C trong 5 ngày.*

Hiệu suất chống ăn mòn thép (%)						
GO	G-2HT	G-5HT	G-10HT	G-20HT	G-30HT	HT

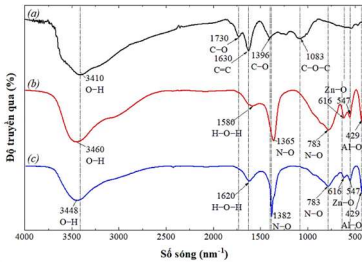
86,9	52,7	56,3	64,2	68,6	61,4	51,0
GO	G-2ZnO	G-5ZnO	G-10ZnO	G-20ZnO	G-30ZnO	ZnO
86,9	58,6	61,9	68,2	69,7	66,4	61,3

**Kết luận:** Từ những kết quả nghiên cứu trên cho thấy, với tỉ lệ  $m_{HT}/m_{GO}$  hoặc  $m_{ZnO}/m_{GO}$  là 20/1 vật liệu lai hóa có hiệu quả chống ăn mòn tốt nhất.

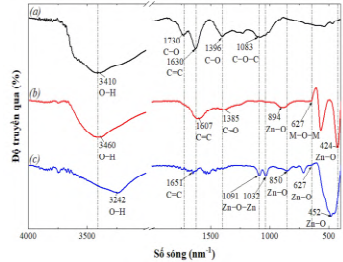
### 3.2.2. Đặc trưng cấu trúc và tính chất hóa học của vật liệu lai hóa G-HT và G-ZnO

#### 3.2.2.1. Phân tích tương tác hóa học của vật liệu lai hóa bằng FT-IR

Trong phổ FT-IR của G-HT (Hình 3.4), các peak đặc trưng của GO dịch chuyển về vùng tử ngoại với bước dịch chuyển nhỏ. Các dao động nhóm chức của G-HT là dao động của HT. Cường độ peak tại  $1064\text{ cm}^{-1}$  giảm do liên kết alkoxy giãn dài, các dao động kéo căng C=O và C-O hoàn toàn biến mất. Peak tại  $429$  và  $616\text{ cm}^{-1}$  là dao động của liên kết kim loại Zn-O và Al-O.



Hình 3.4. Phổ FT-IR của vật liệu GO (a), G-20HT (b) và HT (c).



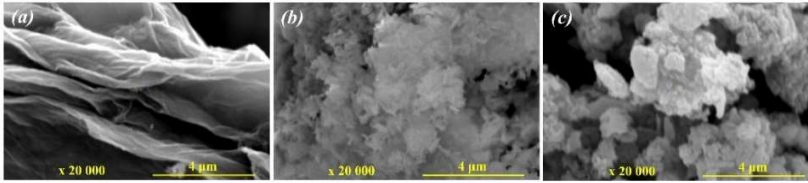
Hình 3.5. Phổ FT-IR của vật liệu GO (a), G-20ZnO (b) và ZnO (c).

Phổ FT-IR của G-ZnO (Hình 3.5) có đầy đủ các dao động đặc trưng của GO. Cường độ peak của OH và epoxy giảm đáng kể do tương tác giữa GO và ZnO, và peak rộng tại  $481\text{ cm}^{-1}$  là dao động của Zn-O.

#### 3.2.2.2. Quan sát hình thái cấu trúc vật liệu lai hóa bằng hình ảnh SEM

Hình ảnh SEM (Hình 3.6) cho thấy GO có dạng tấm cấu trúc 2D. G-20HT là các tấm GO có tinh thể HT phân bố trên bề mặt với mật độ dày. Hình thái của G-20ZnO gồm các vảy tròn dính lên trên bề mặt GO với mật độ lớn. Như vậy, HT và ZnO giúp ổn định các phiến GO không bị kết tụ lại,

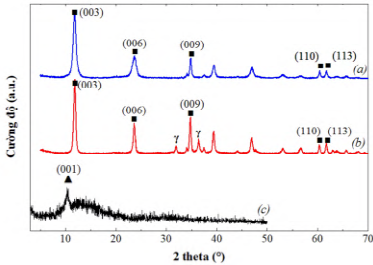
phù hợp với kết quả XRD của các vật liệu này với kết quả dưới đây.



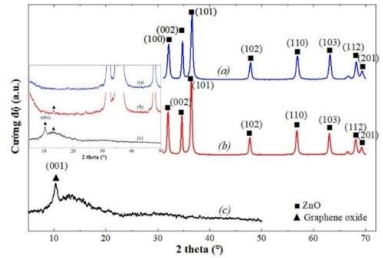
Hình 3.6. Hình SEM của GO (a), G-20HT (b) và G-20ZnO (c).

### 3.2.2.3. Phân tích cấu trúc G-HT và G-ZnO bằng nhiễu xạ tia X

GO có peak nhiễu xạ XRD tại  $11,17$  và  $5^\circ$  đặc trưng nhiễu xạ mặt phẳng (100) và vật liệu vô định hình (Hình 3.7). G-20HT có thứ tự nhiễu xạ trùng với của vật liệu HT tại  $2\theta = 11, 61$  và  $62^\circ$  tương ứng với nhiễu xạ của (003), lớp kép (110) và (113). Như vậy, tinh thể HT phát triển trên phiên GO.



Hình 3.7. Giải đồ XRD của vật liệu HT (a), G-20HT (b) tổng hợp và GO (c).



Hình 3.8. Giải đồ XRD của vật liệu ZnO (a), G-20ZnO (b) tổng hợp và GO (c).

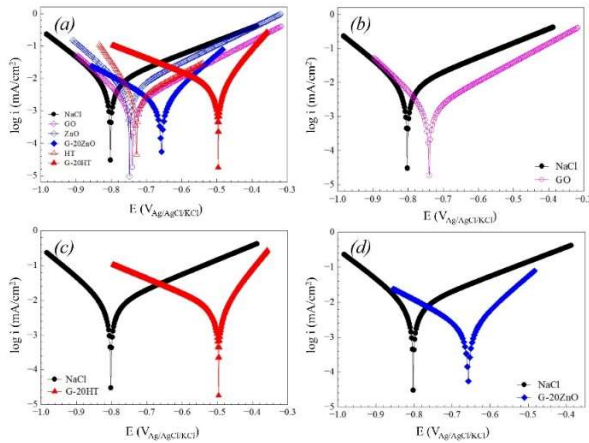
Giải đồ XRD của vật liệu G-ZnO thể hiện đủ nhiễu xạ các mặt phẳng đặc trưng cấu trúc wurzite của vật liệu ZnO tại  $2\theta = 32, 35, 37, 48, 57, 63, 68$  và  $69^\circ$  tương ứng với các mặt phẳng nhiễu xạ (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112) và (201) (Hình 3.8). Nhiễu xạ mặt (001) của GO không tồn tại, cho thấy ZnO gắn trên bề mặt lớp GO, làm tách các lớp GO.

### 3.2.3. Nghiên cứu tính chất chống ăn mòn của vật liệu G-HT và G-ZnO

Đường phân cực thể động của của thép trong dd NaCl chứa GO, HT và ZnO có  $E_{\text{corr}}$  lần lượt là  $-740, -749$  và  $-748 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}}$  (Hình 3.9), so với trong mẫu trắng ( $E_{\text{corr}}^0 = -802 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}}$ ) thì  $\Delta E_{\text{corr}} < 85 \text{ mV}$  nên GO,

HT và ZnO là chất ức chế ăn mòn hỗn hợp.  $E_{\text{corr}}$  của thép trong dd NaCl chứa G-20HT và G-20ZnO là  $-496$  và  $-658$  mV<sub>Ag/AgCl/KCl</sub>,  $\Delta E_{\text{corr}} > 85$  mV nên G-20HT và G-20ZnO chất ức chế anode.

Ngoại suy Tafel xác định được mẫu trắng có  $i_{\text{corr}} = 27,7$   $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $i_{\text{corr}}$  trên thép khi có mặt GO, G-20HT và G-20ZnO lần lượt là 6,24; 7,77 và 6,71  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , hiệu suất chống ăn mòn tương ứng là 77,48; 71,96 và 75,78%.



Hình 3.9. Đường phân cực thể động của điện cực thép CT3 trong dd NaCl 3,5% khi không có/có 1 g/L GO (b), G-20HT (c) và G-20ZnO (d); 2 giờ, 25 °C.

**Kết luận:** Mật độ dòng  $i_{\text{corr}}$  của thép trong dd NaCl chứa G-20HT cao hơn so với GO, hiệu suất chống ăn mòn thấp hơn, tuy nhiên  $E_{\text{corr}}$  dịch chuyển về thế dương hơn là  $-496$  mV<sub>Ag/AgCl/KCl</sub>.

### 3.2.4. Cơ chế chống ăn mòn của vật liệu lai hóa trong dd NaCl

#### 3.2.4.1. Cơ chế chống ăn mòn của G-HT trong dd NaCl

Cơ chế chống ăn mòn của vật liệu lai hóa G-HT là sự kết hợp giữa cơ chế che chắn của GO và đặc trưng trao đổi anion, bẫy các ion  $\text{Cl}^-$  là nguyên nhân chủ yếu cho phản ứng ăn mòn xảy ra trong môi trường dd NaCl.

#### 3.2.4.2. Cơ chế bảo vệ kim loại của G-ZnO trong dd NaCl

Sau thời gian khảo sát, G-20ZnO hấp phụ vật lý trên bề mặt điện cực, hình thành lớp màng vật lý che chắn, ngăn sự tiếp xúc của các tác nhân gây ăn mòn bề mặt điện cực. ZnO có tính kỵ nước nên G-ZnO hình thành lớp

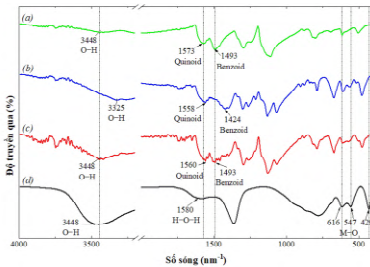
màng cách điện che chắn tốt hơn màng GO, nên  $i_{\text{corr}}$  nhỏ hơn.

### 3.3. Tổng hợp composite G-HT/PAN và G-ZnO/PAN và khảo sát tính chất chống ăn mòn thép trong dung dịch NaCl

#### 3.3.1. Tổng hợp composite G-HT/Polyaniline (G-HT/PAN)

##### 3.3.1.1. Ảnh hưởng của tỉ lệ $m_{G-HT}/m_{PAN}$ đến cấu trúc hóa học của composite G-HT/PAN và tính chất chống ăn mòn

G-HT có peak hấp thụ yếu ở  $1573 \text{ cm}^{-1}$  là dao động uốn H-O-H của các phân tử nước xen kẽ (Hình 3.10). Các đỉnh cường độ cao ở  $1361$  và  $775 \text{ cm}^{-1}$  là dao động kéo giãn không đối xứng của liên kết C-O. Các peak hấp thụ ở bước sóng thấp  $400-700 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của kim loại M-O, O-M-O và M-O-M của G-HT.



Hình 3.10. Phổ FT-IR của vật liệu polyaniline tổng hợp (a), G-HT/PAN (b), G-HT/2PAN (c), và G-HT (d).

PAN có các peak đặc trưng ở  $1515$  và  $1481 \text{ cm}^{-1}$  là biến dạng giãn dài của vòng benzenoid và quinoid. Peak ở  $1296$ ,  $1116$  và  $798 \text{ cm}^{-1}$  là dao động kéo căng C-N, C-H thom trong mặt phẳng và dao động uốn cong ngoài mặt phẳng của vòng benzen.

##### 3.3.1.2. Khảo sát tính chất chống ăn mòn kim loại của G-HT/PAN bằng phương pháp tổn hao khối lượng

Theo kết quả ở Bảng 3.4, G-HT/PAN đã cải thiện khả năng chống ăn mòn thép trong dd NaCl, khi hàm lượng PAN trong composite tăng thì hiệu suất chống ăn mòn tăng tương ứng 67,6; 74,5; 87,5 và 91,4%. G-HT/5PAN có thành phần PAN cao hơn thì hiệu quả chống ăn mòn giảm đi (80,3%). Kết quả cho thấy PAN đã làm tăng hiệu quả chống ăn mòn của G-HT nhờ

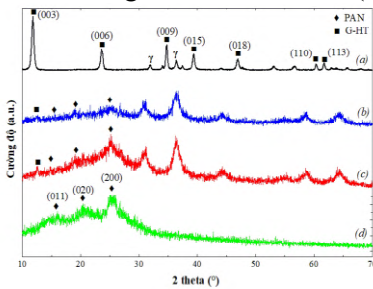
các cơ chế chống ăn mòn đặc trưng của PAN.

*Bảng 3.4: Ảnh hưởng của nồng độ vật liệu G-10HT hoặc G-10ZnO đến hiệu suất chống ăn mòn thép trong dd NaCl 3,5%, nhiệt độ 25 °C trong 5 ngày.*

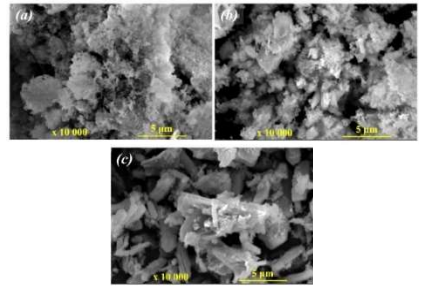
Hiệu suất chống ăn mòn thép (%)							
GO	G-HT	G-HT/ 0,25PAN	G-HT/ 0,5PAN	G-HT/ 1PAN	G-HT/ 2PAN	G-HT/ 5PAN	PAN
86,9	68,6	67,6	74,5	87,5	91,4	80,3	26,1

### 3.3.1.3. Phân tích cấu trúc và tính chất hóa lý của G-HT/PAN

Giản đồ XRD của composite G-HT/PAN có đầy đủ các nhiễu xạ đặc trưng của cả G-HT tại  $2\theta$  là 12, 24, 35, 60 và  $62^\circ$  tương ứng các mặt tinh thể (003), (006), (009), (110) và (113) (Hình 3.11). Các peak tại 17, 19 và  $25^\circ$  đặc trưng cho mặt nhiễu xạ (011), (020) và (200) của tinh thể PAN.



Hình 3.11. Giản đồ XRD của các vật liệu tổng hợp G-HT (a), G-HT/1PAN (b), G-HT/2PAN (c) và polyaniline (d).

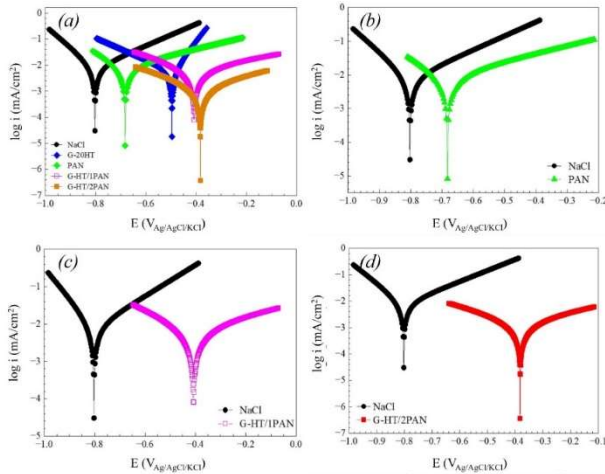


Hình 3.12. Hình SEM của các vật liệu tổng hợp G-HT (a), G-HT/1PAN (b) và G-HT/2PAN (c) ở độ phóng đại  $\times 10000$ .

Hình thái của G-HT, G-HT/1PAN và G-HT/2PAN được quan sát trên SEM cho thấy G-HT có cấu trúc các tấm GO với các tinh thể HT trên bề mặt (Hình 3.12). Cấu trúc composite G-HT/PAN có dạng chung của tinh thể PAN hình kim với các tinh thể hydrotalcite bao phủ bề mặt.

### 3.3.1.4. Hiệu suất chống ăn mòn thép của G-HT/PAN bằng điện hóa

Điện thế ăn mòn của thép trong dd NaCl có mặt PAN, G-HT/1PAN và G-HT/2PAN có mức độ dịch chuyển lớn, giá trị lần lượt là  $-683$ ,  $-407$  và  $-382$  mV<sub>Ag/AgCl/KCl</sub> cho thấy các vật liệu chống ăn mòn theo cơ chế của chất ức chế anode (Hình 3.13).



Hình 3.13. Đường phân cực thể động của điện cực thép CT3 sau 2 giờ ngâm trong dd NaCl không có/có vật liệu polyaniline (b), G-HT/IPAN (c) và G-HT/2PAN (d) nồng độ 1 g/L, nhiệt độ khảo sát 25 °C.

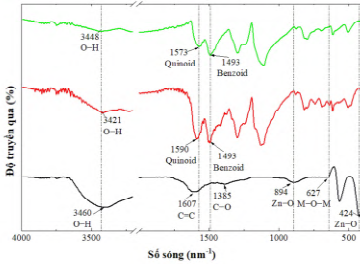
Kết quả ngoại suy Tafel cho thấy khi có các vật liệu PAN, G-HT/IPAN và G-HT/2PAN,  $i_{\text{corr}}$  lần lượt là 6,32; 3,20 và 1,25  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , giảm nhiều so với  $i_{\text{corr}}^0 = 27,71 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Hiệu suất chống ăn mòn của PAN, G-HT/IPAN và G-HT/2PAN là 77,19; 88,45 và 95,49%.

**Kết luận:** Từ kết quả của điện hóa khảo sát tính chất chống ăn mòn cho thấy, G-HT/IPAN và G-HT/2PAN có tính chất chống ăn mòn gần giống nhau. Vì vậy, cả hai composite này được thử nghiệm trong sơn PU.

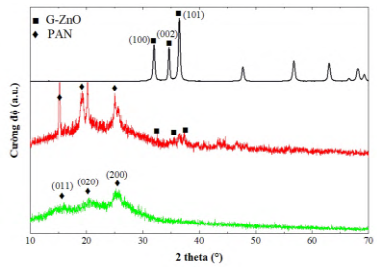
### 3.3.2. Tổng hợp composite G-ZnO/polyaniline (G-ZnO/PAN)

#### 3.3.2.1. Phân tích đặc trưng cấu trúc và các tính chất của G-ZnO/2PAN

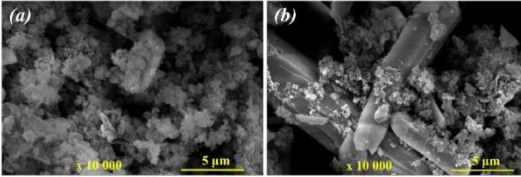
Phổ FT-IR của GO-ZnO/2PAN (Hình 3.14) có các dao động đặc trưng của PAN tại vùng  $1550\text{--}1600 \text{ cm}^{-1}$  tăng mạnh do trùng lặp của cả hai dao động C-C của GO và C-N trên vòng quinoid của PAN. Đặc trưng Zn-O-Zn và Zn-O tại  $725\text{--}750 \text{ cm}^{-1}$  và  $450\text{--}550 \text{ cm}^{-1}$ . Tương tác giữa PAN và GO thể hiện qua thay đổi tương quan giữa các dao động đặc trưng của PAN và GO ở vùng  $1400 \text{ cm}^{-1}$  cho liên kết C-C trên GO. Khi PAN liên kết với GO, tạo hiệu ứng truyền điện tử giữa GO và mạch PAN, kết quả kéo dẫn liên kết C=C trên mạch GO.



Hình 3.14. Phổ FT-IR của vật liệu tổng hợp PAN, G-ZnO/2PAN và G-ZnO.



Hình 3.15. Giảm nhiễu xạ tia X của vật liệu tổng hợp G-ZnO, G-ZnO/2PAN và PAN.



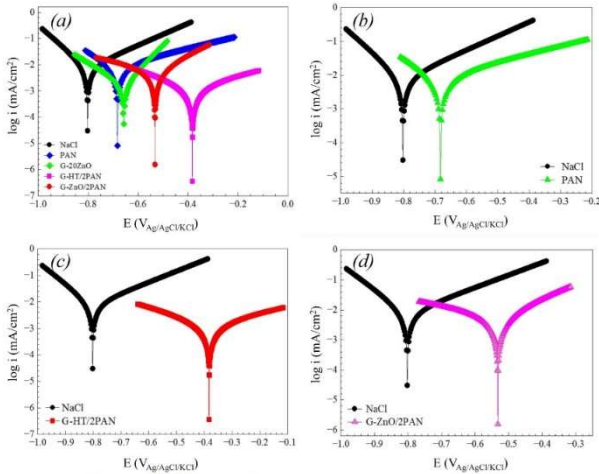
Hình 3.16. Hình ảnh SEM của vật liệu tổng hợp G-ZnO (a) và G-ZnO/2PAN (b) quan sát ở độ phóng đại  $\times 10000$ .

G-ZnO/2PAN có nhiễu xạ mạnh tại 15, 20 và 25° tương ứng với các mặt phẳng (100), (002) và (101) (Hình 3.15). Các peak nhiễu xạ tại 37, 44 và 48° tương ứng với các mặt phẳng (102), (110) và (103) của cấu trúc ZnO wurtzite, phù hợp với phổ chuẩn của ZnO số JCPDS 36-1451 và kết quả nghiên cứu tổng hợp composite ZnO-PAN đã công bố. Hình thái cấu trúc của composite G-ZnO/PAN được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét và cho kết quả ở Hình 3.16 cho thấy G-ZnO bao phủ trên bề mặt tinh thể PAN.

### 3.3.2.2. Tính chất chống ăn mòn thép của G-ZnO/PAN bằng điện hóa

Đường phân cực thể động ở Hình 3.17 và ngoại suy Tafel cho thấy khi có mặt G-ZnO, G-HT/2PAN và G-ZnO/PAN,  $i_{\text{corr}}$  đáng kể lần lượt là 6,71; 1,25 và 4,73  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Hiệu suất chống ăn mòn điện cực của G-ZnO, G-HT/2PAN và G-ZnO/PAN lần lượt là 75,78; 95,49 và 82,93%.





Hình 3.17. Đường phân cực thể động đo trên điện cực thép CT3 ngâm trong dung dịch NaCl không/có chứa polyaniline (b), G-HT/2PAN (c) và G-ZnO/2PAN (d), khảo sát ở nhiệt độ 25 °C.

**Kết luận:** Vật liệu G-ZnO/2PAN có cơ chế của chất ức chế anode với  $E_{\text{corr}}$  là  $-532 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}}$  và  $i_{\text{corr}}$  là  $4,73 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , hiệu suất chống ăn mòn là 82,93%. G-ZnO/2PAN được thử nghiệm trong sơn PU chống ăn mòn thép.

### 3.3.3. Cơ chế bảo vệ kim loại của composite G-HT/PAN và G-ZnO/PAN

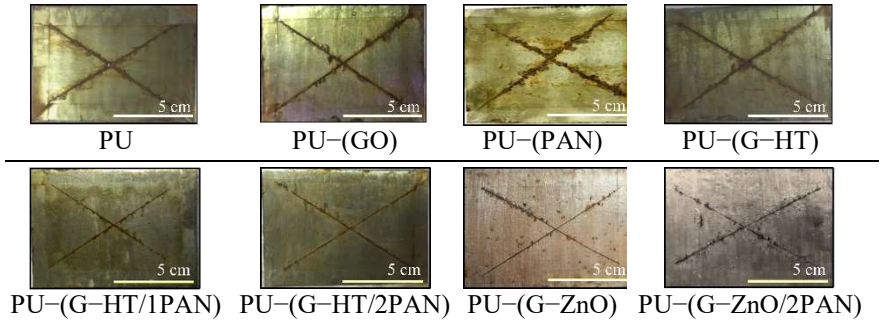
Composite có cấu trúc kết hợp các thành phần của GO, HT hoặc ZnO và PAN, G-HT/PAN và G-ZnO/PAN chống ăn mòn theo cơ chế cộng hợp từ các cơ chế đặc trưng của mỗi loại vật liệu.

## 3.4. Khảo sát tính chất chống ăn mòn của màng sơn polyurethane chứa composite G-HT/PAN và G-ZnO/PAN

### 3.4.1. Chế tạo và khảo sát tính chất chống ăn mòn thép của màng sơn polyurethane chứa vật liệu G-HT/PAN và G-ZnO/PAN bằng phương pháp phun mù muối với dd NaCl

Sau 7 ngày, các mẫu PU, PU-(PAN), PU-(GO), PU-(G-HT) và PU-(G-ZnO) đều bị ăn mòn, vết ăn mòn phát triển mạnh dưới lớp. Mẫu PU-(G-HT/2PAN) và PU-(G-ZnO/2PAN) cũng có vết ăn mòn ở mức độ thấp. Mẫu PU-(G-HT/2PAN) bị ăn mòn ít nhất, các vết ăn mòn chỉ phát triển dọc theo vết cắt, chưa phá hủy màng sơn.

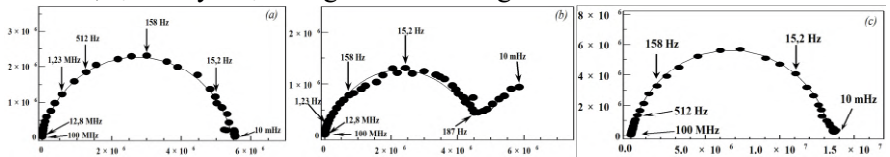
*Bảng 3.5. Thử nghiệm mù muối màng sơn sau 7 ngày.*



### **3.4.2. Nghiên cứu tính chống ăn mòn của màng sơn bằng phổ tổng trở**

#### **3.4.2.1. Tính chất chống ăn mòn của GO và vật liệu G-HT, G-ZnO trong màng sơn polyurethane**

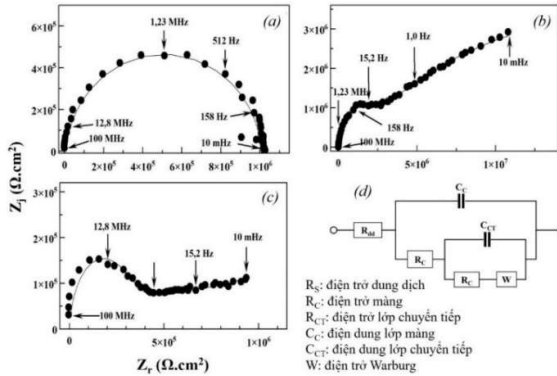
Giản đồ Nyquist của màng PU-(GO) và PU-(G-ZnO) chỉ có một cung ở tần số cao (Hình 3.18), màng PU-(GO) và PU-(G-ZnO) có độ che chắn tốt. Giản đồ của màng PU-(G-HT) có dấu hiệu bắt đầu cung thứ hai ở vùng tần số thấp, cho thấy G-HT phân tán trong nền PU kém hơn so với GO và G-ZnO, tạo khuyết tật trong cấu trúc màng.



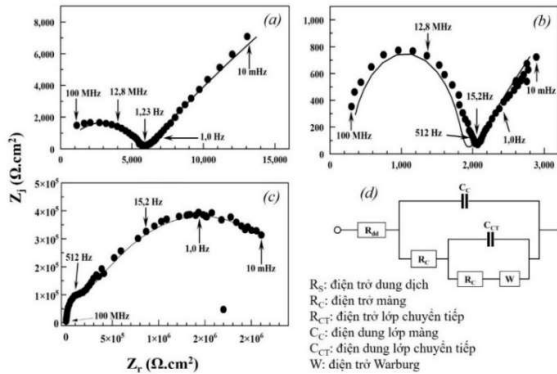
*Hình 3.18. Giản đồ Nyquist của các mẫu màng PU-(GO) (a), PU-(G-HT) (b) và PU-(G-ZnO) (c) sau 1 ngày ngâm trong dd NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C.*

Sau 5 ngày thử nghiệm, giản đồ Nyquist của màng PU-(GO) vẫn chỉ có một cung ở vùng tần số cao (Hình 3.19), do các tấm GO phân tán trong nền PU xếp chồng lên nhau tạo lớp che phủ kín. Màng PU-(G-HT) và PU-(G-ZnO) đã có hai cung rõ ràng. Cung thứ nhất ở vùng tần số cao đặc trưng cho khả năng ngăn cách của màng. Cung thứ hai là quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt tiếp xúc giữa màng và nền kim loại. Phản ứng ăn mòn xảy ra tạo lớp oxide Zn đóng vai trò là lớp chuyển tiếp như trong sơ đồ mạch

điện tương đương ở Hình 3.19(d), gồm thành phần điện trở lớp chuyển tiếp  $R_{CT}$  mắc song song với một tụ điện  $C_{CT}$ .



Hình 3.19. Giản đồ Nyquist của các mẫu màng PU-(GO) (a), PU-(G-HT) (b) và PU-(G-ZnO) (c) sau 5 ngày ngâm màng trong dd NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C và sơ đồ mạch điện tương đương (d).

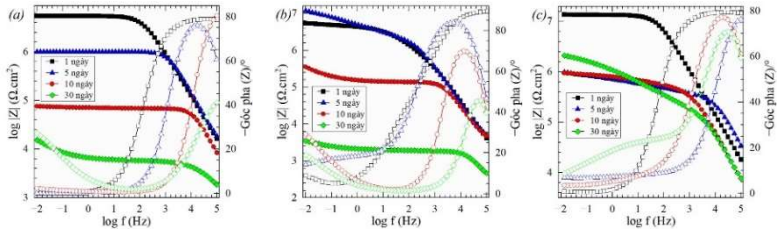


Hình 3.20. Giản đồ Nyquist của các mẫu màng PU-(GO) (a), PU-(G-HT) (b) và PU-(G-ZnO) (c) sau 30 ngày ngâm màng trong dd NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C và sơ đồ mạch điện tương đương (d).

Đến ngày thứ 30, giản đồ Nyquist của cả ba mẫu màng đều suy giảm đáng kể và có hai cung rõ ràng (Hình 3.20). Màng PU-(G-ZnO) vẫn thể hiện khả năng che chắn tốt nhờ lớp hình thành lớp thụ động bề mặt bền.

Giản đồ Bode ở Hình 3.21 chứng minh được màng PU-(GO) kém bền nhất, đường Bode theo thời gian suy giảm rất nhanh với  $Z_{100\text{MHz}}$  thấp.  $Z_{100\text{MHz}}$  sau 10 và 30 ngày tương đương khoảng  $10^5$  và  $1,6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Màng PU-(G-HT) cũng có độ bền thấp (Hình 3.21(b)) với  $Z_{100\text{MHz}}$  đạt xấp xỉ  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  sau 5 ngày. Sau 10 ngày,  $Z_{100\text{MHz}}$  giảm còn  $4,0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , đồng thời trên giản đồ xuất hiện hai điểm uốn, cho thấy màng có dấu hiệu bị phá hủy.

Sau 30 ngày, PU-(G-HT) đã bị ăn mòn,  $Z_{100\text{mHz}}$  còn khoảng  $3,2 \times 10^3 \Omega.\text{cm}^2$ . Do G-HT khó phân tán trong PU, tạo màng không đồng nhất, có những khuyết tật với kích thước vi sai trong màng sơn.



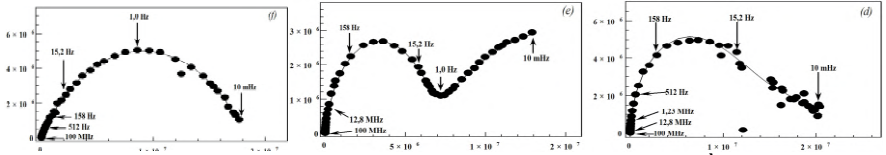
Hình 3.21. Giảm đồ Bode của các mẫu màng PU(GO) (a), PU(G-HT) (b) và PU(G-ZnO) (c) ngâm màng trong dd NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C.

Màng PU(G-ZnO) có tổng trở cao,  $Z_{100\text{mHz}}$  đạt trên  $10^6 \Omega.\text{cm}^2$  sau 30 ngày ngâm mẫu và có một điểm uốn ở vùng tần số cao. Sự phân bố của ZnO trên bề mặt GO giúp các tấm GO không bị biến dạng, kích thước các hạt composite nhỏ có dạng tấm, phân tán đều tăng hiệu quả che chắn.

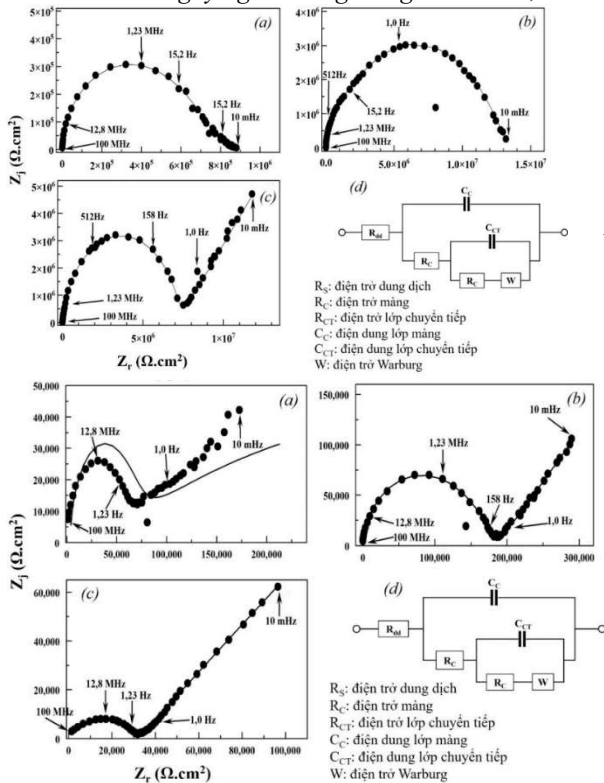
Màng PU-(G-ZnO) có  $R_C$  thay đổi từ  $2,4 \times 10^6$ ;  $2,1 \times 10^6$ ;  $1,7 \times 10^6$  và  $0,2 \times 10^6 \Omega.\text{cm}^2$  tương ứng sau 1, 5, 10 và 30 ngày.  $R_C$  của màng PU-(G-HT) tăng trong thời gian đầu, từ  $3,8 \times 10^6$  đến  $4,0 \times 10^6 \Omega.\text{cm}^2$  (1 đến 5 ngày), sau đó giảm còn  $1,9 \times 10^3$  và  $0,4 \times 10^3 \Omega.\text{cm}^2$  tương ứng sau 10 và 30 ngày.

#### 3.4.2.2. Tính chất chống ăn mòn của các composite G-HT/PAN và G-ZnO/PAN trong màng sơn PU

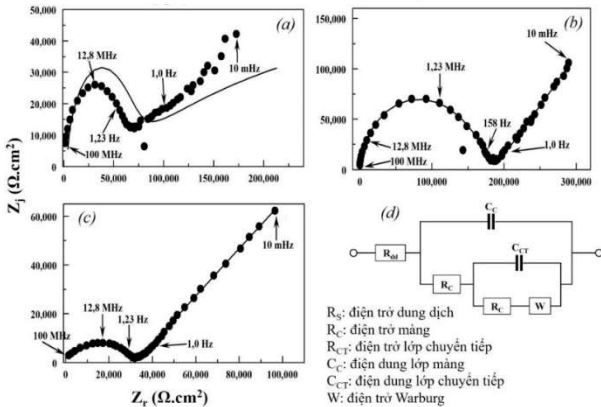
Giản đồ Nyquist của màng PU-(G-HT/2PAN) chỉ có một cung ở tần số cao thể hiện độ che chắn tốt (Hình 3.22). Giảm đồ của màng PU-(G-HT/1PAN) và PU-(G-ZnO/2PAN) có dấu hiệu bắt đầu cung thứ hai ở vùng tần số thấp. Bán cung trên giản đồ Nyquist của màng PU-(G-HT/2PAN) là bán cung hở, không khép kín, nên màng vẫn chưa đạt khả năng che chắn tốt.



Hình 3.22. Phổ tổng trở EIS thực nghiệm và mô hình theo giản đồ Nyquist của các mẫu màng PU(G-HT/IPAN) (a), PU(G-HT/2PAN) (b) và PU(G-ZnO/2PAN) (c) sau 1 ngày ngâm màng trong dd NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C.



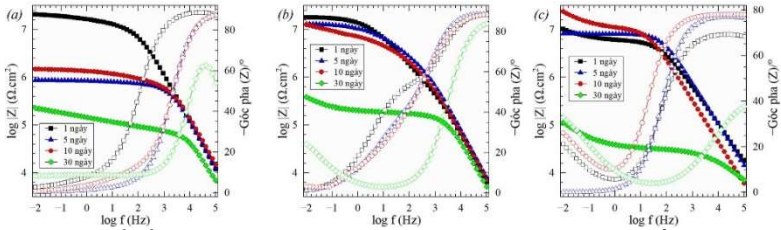
Hình 3.23. Phổ tổng trở EIS thực nghiệm và mô hình theo giản đồ Nyquist của các mẫu màng PU(G-HT/IPAN) (a), PU(G-HT/2PAN) (b) và PU(G-ZnO/2PAN) (c) sau 5 ngày ngâm màng trong dd NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C và sơ đồ mạch điện tương đương (d).



Hình 3.24. Phổ tổng trở EIS thực nghiệm và mô hình theo giản đồ Nyquist của các mẫu màng PU(G-HT/IPAN) (a), PU(G-HT/2PAN) (b) và PU(G-ZnO/2PAN) (c) sau 30 ngày ngâm màng trong dd NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C và sơ đồ mạch điện tương đương (d).

Sau 5 ngày, giản đồ Nyquist của PU-(G-HT/IPAN) và PU-(G-ZnO/2PAN) có hai cung rõ ràng. Giản đồ của màng PU-(G-HT/2PAN) chỉ có một cung ở vùng tần số cao (Hình 3.23), chứng minh dd NaCl khuếch tán qua màng sơn tiếp xúc bề mặt thép phản ứng hình thành lớp thụ động. Đồng thời, PAN phản ứng với các  $e^-$  tự do, giảm phần

ứng hòa tan kim loại và hình thành lớp PAN-LE có độ che chắn cao. Sau 30 ngày, giản đồ Nyquist của ba mẫu màng hình thành hai cung rõ ràng (Hình 3.24).  $Z$  của màng PU-(G-HT/1PAN) và PU-(G-ZnO/2PAN) thấp hơn và suy giảm nhanh hơn so với PU-(G-HT/2PAN), cho thấy màng PU-(G-HT/2PAN) có độ che chắn tốt hơn hai màng còn lại.



Hình 3.25. Phổ tổng trở EIS thực nghiệm và mô hình theo giản đồ Bode của các mẫu màng PU-(G-HT/1PAN) (a), PU-(G-HT/2PAN) (b) và PU-(G-ZnO/2PAN) (c) thử nghiệm ngâm trong dd NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C.

Đối với màng PU-(G-ZnO/2PAN), cơ chế chống ăn mòn gồm cơ chế chống ăn mòn của vật liệu G-ZnO và PAN. Theo đó, phân tử polyaniline trong dd ăn mòn sẽ chuyển từ trạng thái EB sang trạng thái LE có tính chất che chắn tốt. Phổ Nyquist sau 30 ngày suy giảm đáng kể.

Giản đồ Bode của màng PU(G-HT/1PAN) (Hình 3.25) suy giảm theo thời gian sau 1, 10 và 30 ngày,  $Z_{100 \text{ mHz}}$  tương ứng là  $2,0 \times 10^7$ ;  $1,5 \times 10^6 \Omega$  và  $2,0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Giản đồ Bode của màng PU-(G-HT/2PAN) và PU-(G-ZnO/2PAN) có sự ổn định, sau 10 ngày  $Z_{100 \text{ mHz}}$  đều trên  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Đến ngày 30, giản đồ Bode của cả hai màng giảm nhanh cho thấy cả hai màng này đều có khả năng bảo vệ thép tốt nhờ PAN làm gia tăng tính chất chống ăn mòn phù hợp với các kết quả đã công bố trước đây.

$R_C$  của màng PU(G-HT/1PAN) đã giảm lần lượt từ  $1,2 \times 10^7$ ;  $1,1 \times 10^6$ ;  $8,0 \times 10^5$  và  $4,6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  tương ứng với 1, 5, 10 và 30 ngày. Đối với màng PU(G-HT/2PAN),  $R_C$  đã giảm từ  $1,6 \times 10^7$ ;  $8,9 \times 10^6$ ;  $4,6 \times 10^6$  và  $0,2 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  tương ứng sau 1, 5, 10 và 30 ngày.

### 3.4.3. Cơ chế chống ăn mòn của G-HT/PAN và G-ZnO/PAN trong màng sơn polyurethane

Cơ chế chống ăn mòn nổi bật của G-HT được hình thành từ bốn cơ chế: che chắn, tính kỵ nước, tăng độ dài đường khuếch tán và lực đẩy tĩnh điện. Tương tự, các tấm G-ZnO đã tạo lượng lớn các rào cản trong các lớp phủ, kéo dài đáng kể đường khuếch tán của các yếu tố ăn mòn như  $O_2$  và ion  $Cl^-$ .

G-HT/PAN và G-ZnO/PAN chống ăn mòn theo cơ chế bảo vệ anode của PAN. PAN nhận  $e^-$  và chuyển từ trạng thái ES sang LS, và lớp PAN-LS khi tiếp xúc với O bề mặt nền sơn sẽ chuyển từ trạng thái LS sang ES. Vì vậy, sau khi hình thành lớp thụ động bề mặt, các điện tử liên tục được chuyển ra môi trường bên ngoài, do đó ức chế phản ứng ăn mòn xảy ra. Bên cạnh đó, G-HT và G-HT/PAN có thể kiểm soát tốc độ phản ứng ăn mòn do khả năng trao đổi ion của cả PAN và G-HT. Do đó,  $Cl^-$  có thể bị giữ lại trong cấu trúc của G-HT và đặc biệt là PAN, từ đó phản ứng oxy hóa khử của PAN sẽ xảy ra và tạo cơ chế bảo vệ anode.

## KẾT LUẬN

Qua thời gian nghiên cứu, luận án đã hoàn thành các mục tiêu nghiên cứu với các kết quả chính như sau:

1. Vật liệu GO tổng hợp được có cấu trúc tấm với kích thước trong khoảng 1–10  $\mu m$ , độ dày tấm trong khoảng 10–100 nm, hiệu suất chống ăn mòn đạt 77,48%, với nồng độ phân tán 1 mg/mL.

2. Vật liệu lai hóa G-HT tổng hợp được có cấu trúc vảy tinh thể của hydrotalcite liên kết chặt chẽ với các tấm GO. Điện cực thép trong dd NaCl chứa G-20HT có  $E_{corr} = -496 \text{ mV}_{Ag/AgCl/KCl}$  ( $E^0_{corr} = -802 \text{ mV}_{Ag/AgCl/KCl}$ ),  $i_{corr} = 7,77 \mu A/cm^2$ , và hiệu suất chống ăn mòn kim loại đạt 71,96%.

3. Vật liệu lai hóa G-ZnO có cấu trúc tinh thể ZnO liên kết chặt chẽ với các tấm GO. Điện cực thép trong dd NaCl chứa G-20ZnO có  $E_{corr} = -658 \text{ mV}_{Ag/AgCl/KCl}$ ,  $i_{corr} = 6,71 \mu A/cm^2$  và hiệu suất chống ăn mòn đạt 75,78%.

4. Đã tổng hợp được composite G-HT/PAN. G-HT/2PAN có hiệu suất chống ăn mòn thép cao nhất là 91,4% và được chứng minh là chất ức chế anode với các thông số điện hóa với  $E_{\text{corr}} = -382 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$  và  $i_{\text{corr}} = 1,25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , hiệu suất chống ăn mòn đạt 95,49%.

5. Đã tổng hợp được composite G-ZnO/2PAN có vai trò là chất ức chế anode với các thông số điện hóa đo trên điện cực thép là  $E_{\text{corr}} = -532 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$ ,  $i_{\text{corr}} = 4,73 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , hiệu suất chống ăn mòn đạt 82,93%.

6. Để nghiên cứu tính chất chống ăn mòn của các vật liệu tổng hợp được trong màng sơn PU thì luận án này đã thực hiện chế tạo các mẫu màng PU-(G-HT), PU-(G-HT/1PAN), PU-(G-HT/2PAN), PU-(G-ZnO), PU-(G-ZnO/2PAN) và khảo sát các tính chất màng sơn trên nền thép. Kết quả thử nghiệm mù muối cho thấy màng PU-(G-HT/2PAN) cho hiệu quả bảo vệ thép tốt nhất. Kết quả phân tích điện hóa màng PU-(G-HT/2PAN) với  $Z_{100\text{mHz}}$  lần lượt là  $18,0 \times 10^6$ ;  $13,0 \times 10^6$ ;  $12,6 \times 10^6$  và  $386,5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  tương ứng sau 1, 5, 10 và 30 ngày ngâm trong dd NaCl 3,5%. Màng PU-(G-ZnO/2PAN) với  $Z_{100\text{mHz}}$  lần lượt là  $10,2 \times 10^6$ ;  $8,2 \times 10^6$ ;  $23,6 \times 10^6$  đến  $113,8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  tương ứng sau 1, 5, 10 và 30 ngày ngâm trong dd NaCl 3,5%. Đã giải thích được những cơ chế chống ăn mòn thép CT3 trong dd NaCl 3,5% của các vật liệu tổng hợp cũng như các cơ chế hoạt động bảo vệ thép CT3 của các vật liệu này sử dụng trong màng sơn PU.