

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO**

**VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC  
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM**

**HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ**

.....\*\*\*.....



**TRẦN BỘI AN**

**NGHIÊN CỨU ĐIỀU CHẾ VẬT LIỆU CHỐNG GỈ COMPOSITE  
TỪ GRAPHENE OXIDE BIẾN TÍNH VÀ POLYANILINE**

**LUẬN ÁN TIẾN SỸ**

**Chuyên ngành: Hóa hữu cơ**

**Mã số: 9440114**

**Người hướng dẫn khoa học:**

**TS. Phan Thanh Thảo**

**PGS. TS. Tô Thị Xuân Hằng**

**TP. HỒ CHÍ MINH – 2023**

## **LỜI CAM ĐOAN**

Tôi xin cam đoan luận án này là công trình nghiên cứu khoa học độc lập của riêng tôi, được thực hiện dưới sự hướng dẫn của TS. Phan Thanh Thảo và PGS.TS. Tô Thị Xuân Hằng. Tất cả các kết quả nghiên cứu cũng như các kết luận trong luận án này là hoàn toàn trung thực, và cam kết không sao chép từ bất kỳ một nguồn tài liệu nào, dưới bất cứ một hình thức nào. Đối với các khái niệm, phương pháp phân tích, các luận điểm và các kết quả nghiên cứu được tham khảo từ tài liệu và công trình công bố trước đây đều đã được thực hiện trích dẫn và ghi rõ nguồn tài liệu tham khảo đúng quy định.

Tác giả luận án

Trần Bội An

## LỜI CẢM ƠN

Tôi xin bày tỏ lòng biết ơn sâu sắc và sự kính trọng đến TS. Phan Thanh Thảo và PGS.TS. Tô Thị Xuân Hằng. Các Thầy Cô đã tận tâm giúp đỡ, định hướng nghiên cứu, hướng dẫn khoa học và chỉ bảo tận tình, động viên khích lệ cũng như tạo mọi điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình thực hiện luận án tiến sỹ này.

Tôi xin chân thành cảm ơn Ban Lãnh đạo Viện Công nghệ Hóa học, Học viện Khoa học và Công nghệ – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam cùng các Thầy Cô, anh chị công tác tại Viện, Học viện đã quan tâm giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu thực hiện luận án.

Tôi cũng xin cảm ơn các anh/em đồng nghiệp tại Phòng Hóa Nông – Viện Công nghệ Hóa học, các anh/chị tại Phòng Sơn phủ bảo vệ – Viện Kỹ thuật Nhiệt đới đã góp ý, tư vấn, hỗ trợ giúp tôi vượt qua các khó khăn để hoàn thành tốt nhất một số phần công việc trong quá trình thực hiện công trình khoa học này.

Cuối cùng và hơn hết, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành tới những tình cảm quý giá, những lời động viên khích lệ của Cha Mẹ, gia đình và bạn bè thân thiết, vốn luôn là những điểm tựa vững chắc, những người luôn đặt và mong muốn và đặt niềm tin nơi tôi sẽ hoàn thành tốt luận án tiến sỹ của mình.

## MỤC LỤC

LỜI CAM ĐOAN.....	i
LỜI CẢM ƠN .....	ii
MỤC LỤC .....	iii
DANH MỤC VIẾT TẮT .....	viii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU.....	ix
DANH MỤC HÌNH ẢNH TRONG LUẬN ÁN .....	xi
DANH MỤC BẢNG TRONG LUẬN ÁN.....	xvii
MỞ ĐẦU .....	1
<b>CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN</b>	
<b>1.1. Tổng quan về chống ăn mòn kim loại.....</b>	<b>5</b>
<i>1.1.1. Khái niệm và cơ sở lý thuyết về ăn mòn kim loại.....</i>	<i>5</i>
<i>1.1.2. Các phương pháp bảo vệ kim loại.....</i>	<i>7</i>
<i>1.1.2.1. Phương pháp phủ bảo vệ .....</i>	<i>7</i>
<i>1.1.2.2. Phương pháp sử dụng chất chống ăn mòn .....</i>	<i>9</i>
<i>1.1.2.3. Phương pháp sử dụng chất ức chế ăn mòn.....</i>	<i>9</i>
<i>1.1.2.4. Phương pháp bảo vệ điện hóa.....</i>	<i>10</i>
<b>1.2. Graphene oxide và các vật liệu lai hóa ứng dụng bảo vệ kim loại .....</b>	<b>11</b>
<i>1.2.1. Khái quát về graphene oxide.....</i>	<i>11</i>
<i>1.2.2. Ứng dụng và cơ chế bảo vệ kim loại của GO.....</i>	<i>12</i>
<i>1.2.3. Màng GO chống ăn mòn và bảo vệ kim loại.....</i>	<i>12</i>
<i>1.2.4. Màng sơn chứa GO và GO biến tính ứng dụng bảo vệ kim loại.....</i>	<i>12</i>
<i>1.2.4.1. Biến tính GO với các hợp chất vô cơ, hữu cơ.....</i>	<i>14</i>
<i>1.2.4.2. Biến tính GO với các hợp chất cao phân tử .....</i>	<i>15</i>
<b>1.3. Vật liệu lai hóa graphene oxide–hydrotalcite và ứng dụng bảo vệ kim loại..</b>	<b>18</b>
<i>1.3.1. Khái quát vật liệu hydrotalcite .....</i>	<i>18</i>
<i>1.3.2. Ứng dụng hydrotalcite làm vật liệu chống ăn mòn kim loại.....</i>	<i>19</i>
<i>1.3.3. Cơ chế chống ăn mòn của hydrotalcite.....</i>	<i>21</i>
<i>1.3.4. Ứng dụng bảo vệ kim loại của vật liệu lai hóa G–HT.....</i>	<i>22</i>
<b>1.4. Vật liệu lai hóa graphene oxide–ZnO và ứng dụng bảo vệ kim loại.....</b>	<b>24</b>
<i>1.4.1. Khái quát vật liệu ZnO.....</i>	<i>24</i>

1.4.2. Ứng dụng của ZnO trong bảo vệ, chống ăn mòn kim loại .....	25
1.4.3. Cơ chế chống ăn mòn của ZnO .....	27
1.4.4. Ứng dụng bảo vệ kim loại của vật liệu lai hóa G-ZnO.....	28
<b>1.5. Polyaniline và ứng dụng bảo vệ kim loại.....</b>	<b>29</b>
1.5.1. Khái quát về polyaniline (PAN) .....	29
1.5.1.1. Khái niệm và cấu trúc.....	29
1.5.1.2. Các phương pháp tổng hợp polyaniline .....	30
1.5.2. Ứng dụng và cơ chế bảo vệ kim loại của polyaniline.....	32
1.5.3. Cơ chế bảo vệ kim loại của polyaniline .....	33
1.5.3.1. Cơ chế bảo vệ anode.....	33
1.5.3.2. Cơ chế giải phóng chất ức chế có kiểm soát.....	35
1.5.3.3. Cơ chế bảo vệ cathode.....	35
1.5.3.4. Cơ chế bảo vệ che chắn .....	35
<b>1.6. Vật liệu composite tổng hợp từ polyaniline kết hợp với G-HT và G-ZnO ....</b>	<b>36</b>
<b>1.7. Phân tích tính chất chống ăn mòn kim loại bằng phương pháp điện hóa ....</b>	<b>37</b>
1.7.1. Xác định thế ăn mòn $E_{corr}$ .....	37
1.7.2. Xác định tốc độ ăn mòn bằng phương pháp đo điện trở phân cực.....	38
1.7.2.1. Đường Tafel .....	39
1.7.2.2. Lý thuyết ăn mòn điện hóa và đường Tafel.....	40
1.7.3. Phân tích độ bền của màng sơn bằng phương pháp đo tổng trở (EIS) .....	41
1.7.3.1. Nguyên lý của phổ tổng trở điện hóa .....	41
1.7.3.2. Phương pháp xác định tổng trở điện hóa với hệ ba điện cực.....	43
1.7.3.3. Các dạng biểu đồ biểu diễn kết quả .....	45
1.7.3.4. Mô hình tổng trở điện hóa đối với hệ sơn phủ cách điện.....	46
1.7.3.5. Các dạng mạch điện tương đương mô tả phổ tổng trở .....	47
<b>CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM</b>	
<b>2.1. Nguyên vật liệu, hóa chất, dụng cụ, thiết bị nghiên cứu.....</b>	<b>50</b>
2.1.1. Hóa chất, nguyên vật liệu .....	50
2.1.2. Dụng cụ, thiết bị nghiên cứu .....	50
<b>2.2. Ứng dụng GO vào màng sơn polyurethane chống ăn mòn thép.....</b>	<b>50</b>
2.2.1. Tổng hợp GO .....	50

2.2.2. <i>Chế tạo màng sơn polyurethane chứa GO</i> .....	52
2.3. <b>Vật liệu lai hóa từ GO và composite với polyaniline ứng dụng trong lớp sơn polyurethane chống ăn mòn thép</b> .....	52
2.3.1. <i>Tổng hợp vật liệu lai hóa G-HT</i> .....	52
2.3.2. <i>Tổng hợp vật liệu lai hóa G-ZnO</i> .....	54
2.3.3. <i>Tổng hợp composite G-ZnO/PAN và G-HT/PAN</i> .....	55
2.3.4. <i>Chế tạo màng sơn polyurethane chứa các vật liệu lai hóa và composite</i> ... 57	
2.3.4.1. <i>Khảo sát tính chất chống ăn mòn thép của màng sơn bằng phương pháp phun mù muối</i> .....	58
2.3.4.2. <i>Khảo sát tính chất chống ăn mòn thép của màng sơn bằng phương pháp đo tổng trở điện hóa</i> .....	59
2.4 <b>Các phương pháp phân tích</b> .....	59
2.4.1. <i>Phân tích cấu trúc và tính chất vật liệu</i> .....	59
2.4.2. <i>Phân tích hiệu quả chống ăn mòn kim loại của vật liệu tổng hợp</i> .....	60
2.4.2.1. <i>Phương pháp tổn hao khối lượng</i> .....	60
2.4.2.2. <i>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</i> .....	61
2.4.3. <i>Phân tích màng sơn</i> .....	62
2.4.3.1. <i>Phương pháp xác định góc tiếp xúc giọt nước</i> .....	62
2.4.3.2. <i>Thử nghiệm phun mù muối</i> .....	62
2.4.3.3. <i>Phương pháp EIS đo phổ tổng trở màng sơn</i> .....	63
<b>CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ - THẢO LUẬN</b>	
3.1. <b>Nghiên cứu ứng dụng GO trong màng sơn polyurethane bảo vệ kim loại</b> .....	65
3.1.1. <i>Phân tích tính chất đặc trưng của GO tổng hợp</i> .....	65
3.1.1.1. <i>Các tính chất đặc trưng của GO tổng hợp</i> .....	65
3.1.1.2. <i>Khảo sát hiệu quả chống ăn mòn thép của GO</i> .....	67
3.1.2. <i>Hiệu quả chống ăn mòn của màng polyurethane chứa GO</i> .....	68
3.1.2.1. <i>Phân tích cấu trúc của màng PU chứa GO</i> .....	68
3.1.2.2. <i>Hiệu quả chống ăn mòn của màng PU chứa GO</i> .....	70
3.1.3. <i>Cơ chế bảo vệ kim loại của GO trong màng sơn</i> .....	73

3.1.3.1. Cơ chế che chắn .....	73
3.1.3.2. Cơ chế bảo vệ anode và cathode.....	74
3.1.3.3. Bảo vệ kim loại nhờ tính dẫn nhiệt tốt.....	74
<b>3.2. Tổng hợp vật liệu lai hóa G-HT và G-ZnO và khảo sát hiệu quả chống ăn mòn kim loại .....</b>	<b>75</b>
<b>3.2.1. Khảo sát tính chất chống ăn mòn của vật liệu G-HT và G-ZnO bằng phương pháp tổn hao khối lượng .....</b>	<b>75</b>
3.2.1.1. Khảo sát thời gian ngâm mẫu trong dung dịch NaCl chứa vật liệu lai hóa .....	75
3.2.1.2. Khảo sát ảnh hưởng của lượng vật liệu lai hóa trong dung dịch NaCl....	76
3.2.1.3. Ảnh hưởng của GO trong vật liệu lai hóa đến hiệu quả chống ăn mòn ...	77
<b>3.2.2. Đặc trưng cấu trúc và tính chất hóa học của vật liệu G-HT và G-ZnO ....</b>	<b>79</b>
3.2.2.1. Phân tích tương tác hóa học của vật liệu lai hóa bằng phổ FT-IR.....	79
3.2.2.2. Quan sát hình thái cấu trúc vật liệu lai hóa bằng hình ảnh SEM.....	81
3.2.2.3. Phân tích cấu trúc G-HT và G-ZnO bằng nhiễu xạ tia X .....	82
3.2.2.4. Phân tích liên kết giữa GO và HT, ZnO bằng phổ Raman.....	85
<b>3.2.3. Nghiên cứu tính chất chống ăn mòn của vật liệu G-HT và G-ZnO .....</b>	<b>86</b>
<b>3.2.4. Cơ chế bảo vệ thép của vật liệu lai hóa trong dung dịch NaCl.....</b>	<b>89</b>
3.2.4.1. Cơ chế chống ăn mòn thép của G-HT trong dung dịch NaCl.....	89
3.2.4.2. Cơ chế chống ăn mòn thép của G-ZnO trong dung dịch NaCl.....	90
<b>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.....</b>	<b>91</b>
<b>3.3.1. Tổng hợp composite G-HT/Polyaniline (G-HT/PAN) .....</b>	<b>91</b>
3.3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ acid tartaric đến hiệu suất tổng hợp G-HT/PAN.....	91
3.3.1.2. 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.....	92
3.3.1.3. Khảo sát tính chất chống ăn mòn kim loại của composite G-HT/PAN bằng phương pháp tổn hao khối lượng.....	93
3.3.1.4. Phân tích cấu trúc và tính chất hóa lý của composite G-HT/PAN.....	94
3.3.1.5. Khảo sát hiệu suất chống ăn mòn thép của G-HT/PAN bằng điện hóa ...	98

<b>3.3.2. Tổng hợp composite G–ZnO/Polyaniline (G–ZnO/PAN)</b> .....	101
3.3.2.1. <i>Đặc trưng cấu trúc và các tính chất của composite G–ZnO/2PAN</i> .....	101
3.3.2.2. <i>Khảo sát tính chất chống ăn mòn thép của G–ZnO/PAN bằng điện hóa</i>	105
<b>3.3.3. Cơ chế bảo vệ kim loại của composite G–HT/PAN và G–ZnO/PAN</b> .....	107
3.3.3.1. <i>Cơ chế chống ăn mòn thép của polyaniline</i> .....	107
3.3.3.2. <i>Cơ chế chống ăn mòn thép của composite G–HT/PAN và G–ZnO/PAN</i>	109
<b>3.4. Khảo sát tính chất chống ăn mòn của màng sơn polyurethane chứa composite G–HT/PAN và G–ZnO/PAN</b> .....	110
<b>3.4.1. Chế tạo và khảo sát tính chất chống ăn mòn của màng sơn polyurethane chứa vật liệu G–HT/PAN và G–ZnO/PAN</b> .....	110
3.4.1.1. <i>Tính chất vật lý của màng sơn</i> .....	110
3.4.1.2. <i>Khảo sát tính chất chống ăn mòn thép của màng sơn bằng phương pháp phun mù muối với dung dịch NaCl</i> .....	112
<b>3.4.2. Nghiên cứu tính chất chống ăn mòn của màng sơn bằng phổ tổng trở</b> ...	115
3.4.2.1. <i>Tính chất chống ăn mòn của GO và vật liệu lai hóa G–HT, G–ZnO trong màng sơn polyurethane</i> .....	115
3.4.2.2. <i>Tính chất chống ăn mòn của các composite G–HT/PAN và G–ZnO/PAN trong màng sơn polyurethane</i> .....	120
3.4.2.3. <i>Phân tích tính chất của các màng sơn theo thời gian dựa trên giá trị tổng trở tại vùng tần số thấp <math>Z_{100\text{ mHz}}</math></i> .....	125
<b>3.4.3. Cơ chế chống ăn mòn của G–HT/PAN và G–ZnO/PAN trong màng sơn polyurethane</b> .....	127
3.4.3.1. <i>Cơ chế chống ăn mòn của G–HT và G–ZnO trong màng sơn PU</i> .....	127
3.4.3.2. <i>Cơ chế chống ăn mòn của composite G–HT/PAN và G–ZnO/PAN</i> .....	128
<b>KẾT LUẬN</b> .....	130
<b>DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN ĐÃ ĐƯỢC CÔNG BỐ</b> .....	133
<b>TÀI LIỆU THAM KHẢO</b> .....	135



## DANH MỤC VIẾT TẮT

STT	Viết tắt	Giải thích	Tiếng Việt
1	GO	Graphene oxide	Graphen oxit
2	rGO	Reduced graphene oxide	Graphen oxit khử
3	MGO	Modified graphene oxide	Graphen oxit biến tính
4	HT/AR	Hydrotalcite/Acrylic	Màng sơn polyacrylic có chứa hydrotalcite.
5	rGO/AR	Reduced GO/Acrylic	Màng sơn polyacrylic có chứa graphen oxit khử.
6	XRD	X ray diffraction	Phương pháp phân tích dựa trên nhiễu xạ tia X trên vật liệu.
7	TGA	Thermal gravity analysis	Phương pháp phân tích tính chất nhiệt của vật liệu.
8	SEM	Scanning electrical microscope	Kính hiển vi điện tử quét
9	FT-IR	Fourier transfer IR	Phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier.
10	PAN-ES	Polyaniline–Emeraldine salt	Polyaniline ở trạng thái oxy hóa dạng muối
11	PAN-EB	Polyaniline–Emeraldine base	Polyaniline ở trạng thái oxy hóa dạng bazơ
12	PAN-LE	Polyaniline–Leucoemeraldine	Polyaniline ở trạng thái khử hoàn toàn
13	EIS	Electrochemical impedance spectroscopy	Phổ tổng trở điện hóa
14	WE	Working electrode	Điện cực làm việc
15	PDP	Potentiodynamic polarization	Sự phân cực thế động
16	RE	Reference electrode	Điện cực so sánh

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU

STT	Ký hiệu	Tên gọi
1	GO	Graphene oxide
2	HT	Hydrotalcite
3	PAN	Polyaniline
4	EP	Epoxy
5	HAP	Hydroxyapatit
6	APTES	Aminopropyl triethoxy silane
7	TEOS	Tetraethoxysilan
8	POSS–GO	Polyhedral oligomeric silsesquioxane
9	PPy	Polypyrrole
10	Gel	Gelatin
11	PA	Polyacrylate
12	PS	Polystyrene
13	BZ	Benzoate
14	BTSA	2–benzothiazolythio–succinic acid
15	PSF	Polysulfone
16	PMMA	Polymethyl methacrylate
17	APS	Amonium peroxydisulfate
18	$e^-$	Điện tử
19	$i_{\text{corr}}^0$	Mật độ dòng ăn mòn đo trên mẫu trắng
20	$i_{\text{corr}}$	Mật độ dòng ăn mòn
21	$E_{\text{corr}}^0$	Điện thế ăn mòn đo trên mẫu trắng
22	$E_{\text{corr}}$	Điện thế ăn mòn
23	$\beta_a$	Hệ số Tafel anode
24	$\beta_c$	Hệ số Tafel cathode
25	H	Hiệu suất chống ăn mòn
26	C	Nồng độ vật liệu trong dung dịch NaCl
27	f	Tần số
28	$Z_r$	Phần thực tổng trở EIS

29	$Z_j$	Phần ảo tổng trở EIS
30	M	Nồng độ mol
31	$R_{dd}$	Điện trở dung dịch
32	$R_C$	Điện trở màng
33	$R_{CT}$	Điện trở lớp chuyển tiếp
34	$C_C$	Điện dung màng
35	$C_{CT}$	Điện dung lớp chuyển tiếp
36	W	Điện trở Warburg
37	T	Nhiệt độ
38	$2\theta$	Góc quay nhiễu xạ
39	G-HT	Vật liệu lai hóa graphene oxide-hydrotalcite
40	G-ZnO	Vật liệu lai hóa graphene oxide-ZnO
41	G-HT/PAN	Composite graphene oxide-hydrotalcite/polyaniline
42	G-ZnO/PAN	Composite graphene oxide-ZnO/polyaniline

## DANH MỤC HÌNH ẢNH TRONG LUẬN ÁN

<b>Hình 1.1.</b> Mô hình quá trình ăn mòn điện hóa .....	5
<b>Hình 1.2.</b> Mô tả đường khuếch tán của các yếu tố $H_2O$ , $O_2$ và các ion thâm thấu qua màng sơn đến bề mặt kim loại. ....	8
<b>Hình 1.3.</b> Cấu trúc mạng lục giác của các tấm mỏng graphene oxide. ....	11
<b>Hình 1.4.</b> Mô hình thể hiện cơ chế bảo vệ kim loại của GO trong màng sơn.....	13
<b>Hình 1.5.</b> Mô tả vai trò bảo vệ thép của GO trong sơn epoxy với GO có mức độ oxy hóa cao (GO-a/EP) và thấp (GO-c/EP). ....	13
<b>Hình 1.6.</b> Mô phỏng cấu trúc lớp phủ SGO/silan composites trên nền kim loại .....	15
<b>Hình 1.7.</b> Vật liệu hydrotalcite trong tự nhiên (a), dạng tổng hợp (b) và mô hình cấu trúc vật liệu hydrotalcite (c). ....	18
<b>Hình 1.8.</b> Cơ chế chống ăn mòn của màng epoxy chứa STPP-HT. ....	19
<b>Hình 1.9.</b> Cơ chế bảo vệ thép của lớp sơn phủ có chứa Mo-HT (a) và $NO_2$ -HT (b).....	20
<b>Hình 1.10.</b> Mô phỏng cơ chế chống ăn mòn nhờ trao đổi anion của hydrotalcite .....	22
<b>Hình 1.11.</b> Sơ đồ mô phỏng đường khuếch tán của $H_2O$ , $O_2$ và $Cl^-$ trong màng sơn AR, MgAl-HT/AR, rGO/AR và LGHs/AR .....	23
<b>Hình 1.12.</b> Trạng thái tự nhiên (a) và các kiểu cấu trúc (b) của ZnO.....	24
<b>Hình 1.13.</b> Mô phỏng cơ chế chống ăn mòn của ZnO.....	25
<b>Hình 1.14.</b> Tổng hợp các cơ chế bảo vệ kim loại của ZnO trong màng sơn .....	27
<b>Hình 1.15.</b> Sơ đồ mô phỏng đường khuếch tán của $H_2O$ , $O_2$ và $Cl^-$ trong màng sơn EP, GO/EP và GO-ZnO/EP .....	28
<b>Hình 1.16.</b> Cấu tạo phân tử của polyaniline ở các trạng thái khác nhau. ....	29
<b>Hình 1.17.</b> Cơ chế của phản ứng tổng hợp polyaniline. ....	31
<b>Hình 1.18.</b> Cơ chế bảo vệ anode của PAN trong màng sơn (PAN-LE = leucoemeraldine, PAN-ES = emeraldine). ....	34
<b>Hình 1.19.</b> Cơ chế giải phóng chất ức chế có kiểm soát của lớp phủ PAN pha tạp ion chất ức chế.....	35
<b>Hình 1.20.</b> Sơ đồ mô phỏng cơ chế bảo vệ kim loại của composite G-HT/PAN. ....	37
<b>Hình 1.21.</b> Sơ đồ đo điện thế ăn mòn.....	38
<b>Hình 1.22.</b> Đường Tafel thực nghiệm.....	39
<b>Hình 1.23.</b> Đường cong phân cực $\Delta E - f(i)$ .....	40

<b>Hình 1.24.</b> Dòng điện hình sin đáp ứng với thế xoay chiều.....	42
<b>Hình 1.25.</b> Biểu diễn hình học phần thực và phần ảo của tổng trở Z.....	42
<b>Hình 1.26.</b> Hệ điện hóa. ....	43
<b>Hình 1.27.</b> Sơ đồ mạch điện của hệ điện hóa. ....	43
<b>Hình 1.28.</b> Sơ đồ mạch điện tương đương của bình điện hóa hệ ba điện cực. ....	45
<b>Hình 1.29.</b> Biểu đồ dạng Bode và dạng Nyquist của phổ tổng trở.....	45
<b>Hình 1.30.</b> Mạch tương đương hệ nền kim loại có màng sơn che chắn tốt. ....	48
<b>Hình 1.31.</b> Mạch tương đương của hệ có màng sơn bị dung dịch ăn mòn xâm nhập. ....	48
<b>Hình 1.32.</b> Sơ đồ mô tả mặt cắt ngang màng sơn bị xâm nhập và mạch điện tương đương tương ứng .....	48
<b>Hình 1.33.</b> Biểu đồ Bode của mẫu màng bị xâm nhập và các yếu tố trên mạch tương đương .....	49
<b>Hình 1.34.</b> Sơ đồ hệ nghiên cứu phổ tổng trở màng sơn .....	49
<b>Hình 2.1.</b> Quy trình tổng hợp graphene oxide (GO) từ graphite bằng phương pháp Hummer cải tiến. ....	51
<b>Hình 2.2.</b> Sơ đồ quy trình điều chế vật liệu G-HT bằng phương pháp đồng kết tủa... ..	53
<b>Hình 2.3.</b> Quy trình điều chế vật liệu lai hóa G-ZnO bằng phương pháp kết tủa. ....	54
<b>Hình 2.4.</b> Quy trình điều chế composite G-ZnO/PAN và G-HT/PAN.....	56
<b>Hình 2.5.</b> Quy trình chế tạo màng sơn trên thép tấm CT3.....	58
<b>Hình 2.6.</b> Sơ đồ hệ điện hóa thử nghiệm tính chất chống ăn mòn của vật liệu trong dung dịch NaCl 3,5%, nhiệt độ 25 °C.....	62
<b>Hình 2.7.</b> Mẫu thử nghiệm tổng trở màng sơn phủ trên thép tấm CT3 .....	63
<b>Hình 3.1.</b> Phổ FT-IR của vật liệu GO tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến.....	65
<b>Hình 3.2.</b> Hình ảnh quan sát trên kính hiển vi SEM của vật liệu GO tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến.....	66
<b>Hình 3.3.</b> Phổ UV-Vis của vật liệu GO tổng hợp được phân tán trong nước cất.....	66
<b>Hình 3.4.</b> Đường phân cực thế động đo trên điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% không có GO và có GO.....	67
<b>Hình 3.5.</b> Phổ FT-IR của màng PU và các màng PU chứa GO với nồng độ 0,1, 0,3 và 0,5% tương ứng PU-(0,1% GO), PU-(0,3% GO) và PU-(0,5% GO). ....	69

<b>Hình 3.6.</b> Hình ảnh SEM tại vị trí mặt gãy của màng PU và các màng PU chứa GO với nồng độ 0,1, 0,3 và 0,5%. .....	70
<b>Hình 3.7.</b> Biểu đồ Bode phổ tổng trở của các mẫu PU, PU-(0,1% GO), PU-(0,3% GO) và PU-(0,5% GO) sau 21 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%, nhiệt độ khảo sát 25 °C .....	71
<b>Hình 3.8.</b> $Z_{100\text{mHz}}$ tại thời gian ngâm mẫu khác nhau của các mẫu PU, PU-(0,1% GO), PU-(0,3% GO) và PU-(0,5% GO), nhiệt độ khảo sát 25 °C.....	72
<b>Hình 3.9.</b> Ảnh chụp bề mặt màng sơn sau 240 giờ thử nghiệm mù muối của các mẫu PU (a), PU-(0,1% GO) (b), PU-(0,3% GO) (c) và PU-(0,5% GO) (d). .....	72
<b>Hình 3.10.</b> Sơ đồ mô tả cơ chế che chắn của vật liệu GO phân tán trong màng sơn PU bảo vệ nền thép CT3 .....	73
<b>Hình 3.11.</b> Cơ chế bảo vệ anode và cathode của vật liệu GO.....	74
<b>Hình 3.12.</b> Tổn thất khối lượng theo thời gian của thép ngâm trong dung dịch NaCl và dung dịch NaCl có chứa G-10HT và G-10ZnO nồng độ 0,5 g/L, khảo sát ở nhiệt độ 25 °C; hiệu suất chống ăn mòn thép của G-10HT và G-10ZnO. ....	75
<b>Hình 3.13.</b> Ảnh hưởng của nồng độ vật liệu G-10HT hoặc G-10ZnO đến hiệu suất chống ăn mòn thép trong dung dịch NaCl 3,5%, ở nhiệt độ 25 °C trong 5 ngày. ....	77
<b>Hình 3.14.</b> Ảnh hưởng của tỉ lệ $m_{\text{HT}}/m_{\text{GO}}$ đến hiệu suất chống ăn mòn của vật liệu G-HT, nồng độ 1 g/L, khảo sát ở nhiệt độ 25 °C. ....	77
<b>Hình 3.15.</b> Ảnh hưởng của tỉ lệ $m_{\text{ZnO}}/m_{\text{GO}}$ đến hiệu suất chống ăn mòn của vật liệu G-ZnO, nồng độ 1 g/L, khảo sát ở nhiệt độ 25 °C. ....	78
<b>Hình 3.16.</b> Phổ FT-IR của vật liệu GO tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến (a), G-20HT (b) và HT (c) tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa.....	79
<b>Hình 3.17.</b> Phổ FT-IR của vật liệu tổng hợp GO (a) tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến, G-20ZnO (b) và ZnO (c) tổng hợp theo phương pháp kết tủa.....	80
<b>Hình 3.18.</b> Hình SEM của vật liệu tổng hợp GO (a,b), G-20HT (c,d) và G-20ZnO (e,f) ở độ phóng đại $\times 5000$ và $\times 20000$ .....	82
<b>Hình 3.19.</b> Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu HT (a), G-20HT (b) tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa và GO (c) tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến...	83
<b>Hình 3.20.</b> Giản đồ XRD của vật liệu ZnO (a), G-20ZnO (b) tổng hợp theo phương pháp kết tủa và GO (c) tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến. ....	84

<b>Hình 3.21.</b> Phổ Raman của vật liệu tổng hợp G-20ZnO (a), G-20HT (b) và GO (c).	85
<b>Hình 3.22.</b> Đường phân cực thể động của điện cực thép CT3 trong dung dịch NaCl 3,5% khi không có mặt và có mặt GO (b), ZnO (c), G-20ZnO (d), HT (e) và G-20HT (f); thời gian khảo sát 2 giờ, nhiệt độ 25 °C.	87
<b>Hình 3.23.</b> Cơ chế bảo vệ điện cực thép CT3 của vật liệu lai hóa G-HT.	89
<b>Hình 3.24.</b> Cơ chế bảo vệ điện cực thép CT3 của vật liệu lai hóa G-ZnO.	90
<b>Hình 3.25.</b> Phổ FT-IR của vật liệu polyaniline tổng hợp (a), G-HT/1PAN (b), G-HT/2PAN (c) và G-HT (d).	92
<b>Hình 3.26.</b> Hiệu suất chống ăn mòn của các composite G-HT/PAN với tỉ lệ $m_{G-HT}/m_{PAN}$ khác nhau, nồng độ 1 g/L, khảo sát ở 25 °C trong 5 ngày.	94
<b>Hình 3.27.</b> Giảm đồ XRD của các vật liệu tổng hợp G-HT (a), G-HT/1PAN (b), G-HT/2PAN (c) và polyaniline (d).	95
<b>Hình 3.28.</b> Hình SEM của các vật liệu tổng hợp G-HT/1PAN (a,b), G-HT/2PAN (c,d) và G-HT (e,f) ở độ phóng đại $\times 5000$ và $\times 10000$ .	96
<b>Hình 3.29.</b> Giảm đồ nhiệt TGA của vật liệu tổng hợp G-HT (a), G-HT/1PAN (b), G-HT/2PAN (c) và polyaniline (d).	97
<b>Hình 3.30.</b> Độ dẫn điện của vật liệu tổng hợp G-HT, G-HT/1PAN, G-HT/2PAN và polyaniline.	97
<b>Hình 3.31.</b> Đường phân cực thể động của điện cực thép CT3 sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl không có/có vật liệu polyaniline (b), G-HT/1PAN (c) và G-HT/2PAN (d) nồng độ 1 g/L, nhiệt độ khảo sát 25 °C.	98
<b>Hình 3.32.</b> Phổ FT-IR của vật liệu tổng hợp polyaniline (a), G-ZnO/2PAN (b) và G-ZnO (c).	101
<b>Hình 3.33.</b> Giảm đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu tổng hợp G-ZnO (a), G-ZnO/2PAN (b) và polyaniline (c).	103
<b>Hình 3.34.</b> Hình ảnh SEM của vật liệu tổng hợp G-ZnO (a) và G-ZnO/2PAN (b) quan sát ở độ phóng đại $\times 10000$ .	103
<b>Hình 3.35.</b> Giảm đồ nhiệt TGA của vật liệu tổng hợp G-ZnO (a), G-ZnO/2PAN (b) và polyaniline (c).	104

<b>Hình 3.36.</b> Độ dẫn điện của vật liệu tổng hợp GO, G-ZnO, G-ZnO/2PAN và polyaniline.....	105
<b>Hình 3.37.</b> Đường phân cực thể động đo trên điện cực thép CT3 ngâm trong dung dịch NaCl không và có chứa polyaniline (b), G-HT/2PAN (c) và G-ZnO/2PAN (d), khảo sát ở nhiệt độ 25 °C. ....	106
<b>Hình 3. 38.</b> Cơ chế chống ăn mòn thép CT3 của vật liệu composite G-HT/PAN và G-ZnO/PAN .....	109
<b>Hình 3.39.</b> Màng sơn PU, PU-(G-HT), PU-(G-HT/1PAN), PU-(G-HT/2PAN), PU-(G-ZnO) và PU-(G-ZnO/2PAN) trên nền thép CT3. ....	110
<b>Hình 3.40.</b> Ảnh SEM mặt cắt màng sơn PU (a), PU-(G-ZnO) (c), PU-(G-ZnO/2PAN) (e), PU-(G-HT) (b), PU-(G-HT/1PAN) (d) và PU-(G-HT/2PAN) (f) ở độ phóng đại x10000.....	111
<b>Hình 3.41.</b> Góc tiếp xúc của giọt nước với màng sơn PU chứa G-HT, G-HT/1PAN, G-HT/2PAN, G-ZnO và G-ZnO/2PAN, nhiệt độ khảo sát 25 °C.....	112
<b>Hình 3.42.</b> Giản đồ Nyquist của các mẫu màng PU-(GO) (a), PU-(G-HT) (b) và PU-(G-ZnO) (c) sau 1 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C. ....	115
<b>Hình 3.43.</b> 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 dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C và sơ đồ mạch điện tương đương (d).....	116
<b>Hình 3.44.</b> 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 dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C và sơ đồ mạch điện tương đương (d).....	117
<b>Hình 3.45.</b> Giản đồ Bode của các mẫu màng PU-(GO) (a), PU-(G-HT) (b), và PU-(G-ZnO) (c) sau khi ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C.....	120
<b>Hình 3.46.</b> Phổ tổng trở EIS thực nghiệm và mô hình theo giản đồ Nyquist của các mẫu màng PU(G-HT/1PAN) (a), PU(G-HT/2PAN) (b) và PU(G-ZnO/2PAN) (c) sau 1 ngày ngâm màng trong dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C. ....	1210
<b>Hình 3.47.</b> Phổ tổng trở EIS thực nghiệm và mô hình theo giản đồ Nyquist của các mẫu màng PU(G-HT/1PAN) (a), PU(G-HT/2PAN) (b) và PU(G-ZnO/2PAN) (c) sau 5	



ngày ngâm màng trong dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt 25 °C và sơ đồ mạch điện tương đương (d).....	121
<b>Hình 3.48.</b> Phổ tổng trở EIS thực nghiệm và mô hình theo giản đồ Nyquist của các mẫu màng PU(G-HT/1PAN) (a), PU(G-HT/2PAN) (b) và PU(G-ZnO/2PAN) (c) sau 30 ngày ngâm màng trong dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt 25 °C và sơ đồ mạch điện tương đương (d).....	122
<b>Hình 3.49.</b> Giản đồ Bode của các mẫu màng PU-(G-HT/1PAN) (a), PU-(G-HT/2PAN) (b) và PU-(G-ZnO/2PAN) (c) sau khi ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C.....	120
<b>Hình 3.50.</b> Tổng trở $Z_{100\text{ mHz}}$ của màng PU-(GO), PU-(G-HT), PU-(G-HT/1PAN), PU-(G-HT/2PAN), PU-(G-ZnO) và PU-(G-ZnO/2PAN) theo thời gian ngâm mẫu. ....	126
<b>Hình 3.51.</b> Cơ chế ức chế ăn mòn của vật liệu lai hóa G-HT và G-ZnO.....	127

## DANH MỤC BẢNG TRONG LUẬN ÁN

<b>Bảng 1.1.</b> Ứng dụng của GO và rGO trong màng sơn bảo vệ kim loại.....	17
<b>Bảng 1.2.</b> Ứng dụng ZnO trong màng sơn bảo vệ kim loại .....	26
<b>Bảng 2.1.</b> Phân bố thí nghiệm tổng hợp vật liệu G-HT với tỉ lệ $m_{HT}/m_{GO}$ khác nhau; đồng kết tủa ở pH 9,5, già hóa ở nhiệt độ 80 °C trong 24 giờ.....	53
<b>Bảng 2.2.</b> Phân bố thí nghiệm tổng hợp vật liệu G-ZnO tỉ lệ $m_{ZnO}/m_{GO}$ khác nhau; kết tủa ở pH 11, phản ứng thủy nhiệt ở 110 °C trong 16 giờ .....	55
<b>Bảng 2.3.</b> Phân bố thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng nồng độ acid tartaric đến hiệu suất tổng hợp composite G-HT/PAN.....	57
<b>Bảng 2.4.</b> Phân bố thí nghiệm tổng hợp composite G-HT/PAN .....	57
<b>Bảng 3.1.</b> Các dao động hồng ngoại đặc trưng của vật liệu GO tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến.....	66
<b>Bảng 3.2.</b> Thông số điện hóa xác định bằng ngoại suy Tafel đường phân cực thế động đo trên điện cực thép CT3 sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl không có/có vật liệu GO nồng độ 1 g/L, nhiệt độ khảo sát 25 °C.....	68
<b>Bảng 3.3.</b> Đặc trưng dao động hồng ngoại FT-IR của vật liệu G-20HT và G-20ZnO tổng hợp .....	81
<b>Bảng 3.4.</b> Đặc trưng nhiễu xạ tia X cấu trúc vật liệu lai hóa G-HT .....	83
<b>Bảng 3.5.</b> Đặc trưng nhiễu xạ tia X cấu trúc vật liệu lai hóa G-ZnO .....	84
<b>Bảng 3.6.</b> Thông số điện hóa xác định bằng ngoại suy Tafel đường phân cực thế động đo trên điện cực thép CT3 sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl không có/có vật liệu GO, G-20HT và G-20ZnO nồng độ 1 g/L, nhiệt độ khảo sát 25 °C .....	88
<b>Bảng 3.7.</b> Ảnh hưởng của nồng độ acid tartaric đến hiệu suất phản ứng .....	91
<b>Bảng 3.8.</b> Các dao động hồng ngoại đặc trưng của G-HT, G-HT/PAN và PAN .....	93
<b>Bảng 3.9.</b> Thông số điện hóa xác định bằng ngoại suy Tafel đường phân cực thế động đo trên điện cực thép CT3 sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl không có/có vật liệu GO, G-HT, polyaniline, G-HT/1PAN và G-HT/2PAN nồng độ 1 g/L, nhiệt độ khảo sát 25 °C .....	99
<b>Bảng 3.10.</b> Đặc trưng dao động nhóm chức từ phổ FT-IR của G-ZnO/PAN .....	102

<b>Bảng 3.11.</b> Thông số điện hóa xác định bằng ngoại suy Tafel đường phân cực thể động đo trên điện cực thép CT3 sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl không có/có vật liệu GO, G-ZnO, polyaniline, G-ZnO/2PAN và G-HT/2PAN nồng độ 1 g/L, nhiệt độ khảo sát 25 °C .....	1067
<b>Bảng 3.12.</b> Tính chất vật lý của các màng sơn PU được chế tạo có chứa các vật liệu nghiên cứu, khảo sát ở nhiệt độ 25 °C.....	110
<b>Bảng 3.13.</b> Thử nghiệm mù muối màng sơn, nhiệt độ 25 °C, dung dịch NaCl 5% ...	112
<b>Bảng 3.14.</b> Kết quả xác định giá trị các thành phần điện trở và điện dung của màng sơn PU(GO), PU(G-HT) và PU(G-ZnO) sau các khoảng thời gian thử nghiệm ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%, nhiệt độ 25 °C .....	119
<b>Bảng 3.15.</b> Kết quả xác định giá trị các thành phần điện trở và điện dung của màng sơn PU(G-HT/1PAN), PU(G-HT/2PAN) và PU(G-ZnO/2PAN) sau các khoảng thời gian thử nghiệm ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%, nhiệt độ 25 °C .....	124

## MỞ ĐẦU

Vật liệu kim loại, đứng đầu là sắt thép, là nhóm vật liệu đóng góp chính trong hầu hết các ngành công nghiệp sản xuất, dân dụng và kỹ thuật công nghệ cao. Ngành công nghiệp càng phát triển, kéo theo mật độ kim loại sử dụng càng nhiều. Từ những khảo sát sơ bộ cho thấy gần như tất cả các công trình xây dựng từ dân dụng đến các tòa nhà cao tầng và cả công trình giao thông cầu đường đều sử dụng vật liệu là sắt thép hoặc bê tông cốt thép. Trong quá trình sử dụng, cấu trúc và tính chất của vật liệu kim loại bị thoái hóa mà chủ yếu là do quá trình ăn mòn. Ăn mòn gây ra nhiều tổn thất trong lĩnh vực công nghiệp bởi những khoản tiền lớn cho các chi phí thay thế, chi phí lắp ráp và sau đó là chi phí cân chỉnh các chi tiết thay mới. Ước lượng mỗi năm trên toàn thế giới có đến 1/5 lượng sắt thép sản xuất được dùng để thay thế các bộ phận, chi tiết thép bị ăn mòn, chi phí cho hạng mục này ước tính lên đến hàng tỷ USD mỗi năm.

Bên cạnh đó, hiện tượng ăn mòn còn là nguyên nhân chính làm giảm công suất vận hành máy móc thiết bị, làm rò rỉ các đường ống dẫn chất lỏng, từ đó làm nhiễm bẩn sản phẩm (nhất là hệ thống dẫn nước và sản xuất thực phẩm). Vì vậy mà ở các nước công nghiệp phát triển mạnh, mỗi năm đều phải sử dụng một khoản kinh phí rất lớn để bảo vệ các công trình bằng kim loại và để khắc phục các sự cố do ăn mòn. Như ở Mỹ, ước tính khoản chi phí để khắc phục các tổn thất do ăn mòn gây ra là 70 tỉ đô la (con số này chiếm khoảng 4,2% giá trị GDP – tổng sản phẩm quốc nội – của Mỹ). Tương tự tại Úc, Nhật Bản và Anh khoản chi phí này chiếm khoảng 3–4% giá trị GDP của các quốc gia trên. Các chi phí cho khắc phục, bảo dưỡng hệ thống sản xuất do ăn mòn gây ra tại các nhà máy có thể giảm xuống chỉ còn một phần ba con số trên bằng cách lựa chọn vật liệu thích hợp và quan trọng hơn là ứng dụng các biện pháp bảo vệ, chống ăn mòn thích hợp và hiệu quả. Trong các phương pháp chống phá hủy bề mặt kim loại bằng lớp phủ che chắn bề mặt, thì việc sử dụng kết hợp chất ức chế ăn mòn hoặc đưa vào cấu trúc lớp màng là phương pháp chống ăn mòn kim loại cho hiệu quả tốt nhất.

Lãnh thổ Việt Nam có đặc điểm là hẹp và trải dài với đường bờ biển dài hơn 3200 km, nên khí hậu Việt Nam chủ yếu là khí hậu biển hoặc ảnh hưởng môi trường biển. Đặc thù cho môi trường biển Việt Nam là khí hậu nóng và ẩm, với hàm lượng ion  $Cl^-$  trong không khí cao nên dễ thẩm thấu vào kết cấu bê tông cốt thép gây ăn mòn và phá hủy nhanh. Đối với các công trình và kết cấu xây dựng trên biển, vùng mớm nước của

các kết cấu bị ảnh hưởng nghiêm trọng nhất vì đây là vùng bị ngâm trong nước biển khi thủy triều lên, và bị phơi ra môi trường không khí khi thủy triều xuống. Ngoài ra các công trình, kết cấu bằng kim loại mà đặc biệt là thép sử dụng ở ven biển hay cả những nơi có khí hậu biển cũng đều bị ảnh hưởng nghiêm trọng. Trên thực tế, hơn 50% các công trình có kết cấu bê tông và bê tông cốt thép được xây dựng tại các vùng biển hoặc ngay trên biển đều đã bị ăn mòn, hư hỏng nặng thậm chí có công trình đã và được đánh giá là sẽ bị phá hủy chỉ sau từ 10–30 năm sử dụng. Ngoài những hư hại do ăn mòn bê tông, trong môi trường biển và nước ngầm, các kết cấu còn bị phá hủy do ăn mòn cốt thép. Trước thực trạng ăn mòn kim loại ở Việt Nam hiện nay, cần thiết phải tìm các giải pháp bảo vệ kim loại và chống ăn mòn cho các công trình, chi tiết máy móc có kết cấu kim loại cũng như các kết cấu bê tông cốt thép phù hợp với điều kiện đặc thù Việt Nam. Trong tất cả các phương pháp bảo vệ kim loại, phương pháp được sử dụng hiệu quả nhất cho đến giờ là sơn phủ bề mặt kết cấu.

Cho đến nay, phần lớn phụ gia chống ăn mòn có hiệu quả cao là các hợp chất của chrome (Cr). Tuy nhiên, trong quá trình sử dụng, các hợp chất này có xu hướng giải phóng Cr(IV) và Cr(VI), là những tác nhân gây ung thư, rất nguy hiểm với sức khỏe con người. Do đó mà các nhà khoa học đã và đang nghiên cứu khảo sát tổng hợp các hoạt chất ức chế ăn mòn thân thiện môi trường. Trong số đó có thể kể đến 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 được quan tâm nhiều 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 vào ***“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 sau đó ứng dụng graphene oxide và các composite trong màng sơn để chế tạo các màng sơn chống ăn mòn hiệu quả cao.

#### ❖ Mục tiêu của luận án

Luận án được thực hiện với các mục tiêu chính như sau:

- Tổng hợp và nghiên cứu ứng dụng graphene oxide (GO) trong màng sơn polyurethane (PU) có hiệu quả chống ăn mòn thép CT3.

- Tổng hợp và phân tích tính chất vật liệu lai hóa graphene oxide-ZnO (G-ZnO) và graphene oxide-hydroxalite (G-HT), đồng thời nghiên cứu khả năng chống ăn mòn thép của vật liệu lai hóa G-HT, G-ZnO.

- Tổng hợp và phân tích tính chất composite G-ZnO/PAN và G-HT/PAN, nghiên cứu khả năng chống ăn mòn thép của các composite này.

- Nghiên cứu ứng dụng vật liệu lai hóa G-HT, G-ZnO và composite G-HT/PAN, G-ZnO/PAN vào màng sơn PU che phủ trên nền thép CT3. Đánh giá hiệu quả bảo vệ của màng sơn bằng phương pháp đo tổng trở màng sơn qua các khoảng thời gian ngâm mẫu màng trong dung dịch NaCl 3,5%.

- Nghiên cứu cơ chế chống ăn mòn, bảo vệ thép CT3 của GO, vật liệu lai hóa G-ZnO, G-HT và các composite G-ZnO/PAN và G-HT/PAN trong màng sơn.

#### ❖ Đóng góp mới của luận án

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

- Luận án cũng đã tổng hợp thành công hai nhóm vật liệu lai hóa từ GO là G-20HT và G-20ZnO được phân tích đầy đủ đặc trưng cấu trúc và tính chất hóa lý và có khả năng bảo vệ điện cực thép CT3 trong dung dịch NaCl 3,5% với hiệu suất chống ăn mòn đạt tương ứng là 71,96% 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 quả chống ăn mòn mẫu thép CT3 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 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) có hiệu quả bảo vệ kim loại tốt khi ngâm mẫu màng trong dung dịch 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 dung dịch 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.

#### ❖ **Bố cục 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:

#### **Chương 1: TỔNG QUAN**

#### **Chương 2: THỰC NGHIỆM**

#### **Chương 3: KẾT QUẢ – THẢO LUẬN**

Trong chương này, luận án trình bày kết quả nghiên cứu với các nội dung chính:

- Nghiên cứu ứng dụng graphene oxide (GO) trong màng sơn Polyurethane bảo vệ kim loại.
- Tổng hợp vật liệu lai hóa G-HT và G-ZnO và khảo sát hiệu quả bảo vệ kim loại
- Tổng hợp vật liệu composite G-HT/PAN và G-ZnO/PAN và khảo sát hiệu quả bảo vệ kim loại
- Khảo sát hiệu quả bảo vệ kim loại của màng sơn PU chứa composite G-HT/PAN và G-ZnO/PAN

#### **Kết luận**

#### **Danh sách các công bố khoa học liên quan đến luận án**

#### **Tài liệu tham khảo**

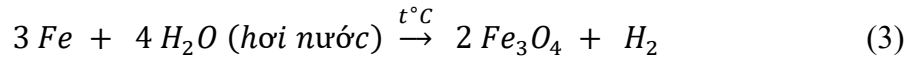
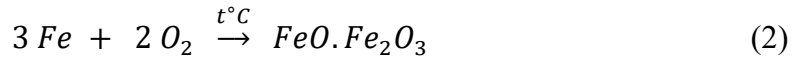
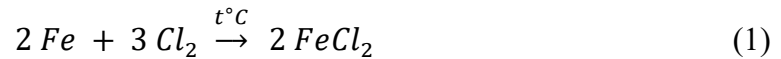
## CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

### 1.1. Tổng quan về chống ăn mòn kim loại

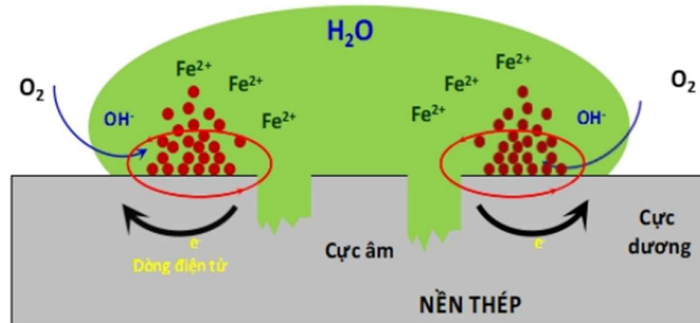
#### 1.1.1. Khái niệm và cơ sở lý thuyết về ăn mòn kim loại

Ăn mòn kim loại là sự phá hủy kim loại khi kim loại tương tác với các yếu tố trong môi trường xung quanh [1, 2]. Tùy theo điều kiện phản ứng xảy ra mà ăn mòn được phân loại thành 2 dạng ăn mòn chính là ăn mòn hóa học và ăn mòn điện hóa, trong một vài trường hợp là sự kết hợp của cả 2 dạng ăn mòn này.

– *Ăn mòn hóa học*: là loại ăn mòn xảy ra khi kim loại có phản ứng hóa học với các yếu tố của môi trường xung quanh như các khí, hơi có hoạt tính cao ( $O_2$ ,  $Cl_2$ ,  $S_2$ ...) và hơi nước ở nhiệt độ cao, kim loại chuyển thành ion dương và dịch chuyển vào trong môi trường hoặc kết hợp với các anion có trong môi trường tạo sản phẩm là các hợp chất bền [3]. Đối với ăn mòn hóa học, ở nhiệt độ càng cao thì tốc độ ăn mòn càng lớn và trong quá trình ăn mòn không sinh ra dòng điện.



– *Ăn mòn điện hóa*: là hiện tượng hòa tan kim loại ở một điện thế phù hợp, khi kim loại tiếp xúc với dung dịch điện li, hình thành hai vùng anode, cathode và có sự chênh lệch điện thế làm phát sinh dòng điện di chuyển giữa hai vùng này. Như vậy, bản chất của ăn mòn điện hóa là một quá trình oxy hóa–khử tại bề mặt tiếp xúc giữa hai pha: kim loại và dung dịch điện li.



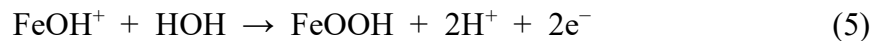
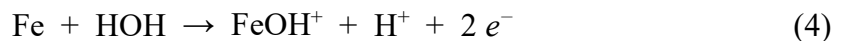
Hình 1.1. Mô hình quá trình ăn mòn điện hóa.



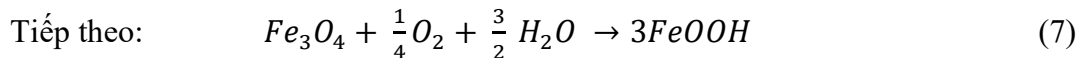
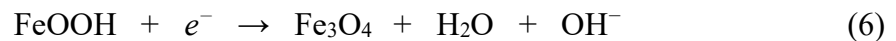
Theo mô hình quá trình ăn mòn điện hóa ở Hình 1.1, phản ứng ở vùng anode là phản ứng hòa tan kim loại. Cùng lúc đó, các phản ứng ở cathode tiêu thụ tất cả các  $e^-$  được giải phóng ở cathode tạo thành một dòng điện khép kín. Phụ thuộc vào môi trường mà các phản ứng ở cathode sẽ bao gồm: quá trình khử kim loại, lắng đọng kim loại, tiêu thụ  $O_2$  hoặc sinh khí  $H_2$ . Khác với ăn mòn hóa học, quá trình ăn mòn điện hóa diễn ra với tốc độ nhanh hơn và không cần nhiệt độ cao. Do đó, chống ăn mòn kim loại chủ yếu là chống các quá trình ăn mòn điện hóa.

Trong luận án này, chúng tôi đề cập đến vấn đề ăn mòn trên nền thép CT3, nên phản ứng ăn mòn điện hóa được thể hiện theo nguyên tố Fe. Với môi trường không khí khô, thép chỉ bị ăn mòn hóa học ở nhiệt độ cao. Trong không khí ẩm và ở nhiệt độ thường, hơi ẩm tạo màng nước trên bề mặt thép và tại đây xảy ra quá trình ăn mòn theo cơ chế điện hóa.

– Phản ứng anode: kim loại chuyển thành ion và tách khỏi bề mặt đi vào dung dịch điện ly và giải phóng điện tử theo phản ứng (4). Khi đó, trên bề mặt kim loại dư điện tích âm và các  $e^-$  ở vùng anode được chuyển dần đến vùng cathode.



– Phản ứng cathode:

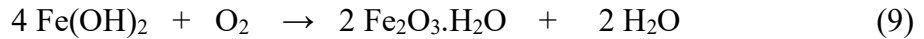
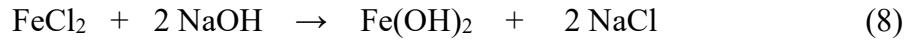


Trong không khí,  $FeOH^+$  và  $OH^-$  tác dụng với  $O_2$  và  $H_2O$  tạo thành  $Fe(OH)_2$ ,  $FeO$ ,  $Fe_2O_3$  và hỗn hợp này tạo thành lớp rỉ sắt. Theo thời gian, rỉ sắt phát triển thành các lớp xốp và làm giảm tốc độ ăn mòn thép.

– Quá trình dẫn điện: các điện tử do kim loại giải phóng theo phản ứng (4) sẽ di chuyển từ anode tới cathode, còn các ion dịch chuyển trong dung dịch. Như vậy, sự ăn mòn điện hóa làm phát sinh dòng điện di chuyển trong hệ kín kim loại – chất điện li và hoạt động như một pin điện hóa.

Khi nguồn cung cấp oxy bị hạn chế, các ion sắt được tạo ra ở vùng anode sẽ kết hợp với các ion hydroxyl ở vùng cathode để tạo thành hydroxide sắt hòa tan ( $Fe(OH)_2$ ). Tuy nhiên, khi tiếp thêm oxy, hydroxide sắt sẽ bị oxy hóa thành sản phẩm ăn mòn không hòa tan ( $Fe_2O_3.H_2O$ ), điều này sẽ kìm hãm phản ứng ăn mòn xảy ra. Khi có mặt chất

điện li như NaCl, FeCl<sub>2</sub> được tạo thành ở anode và NaOH ở cathode. Các hợp chất này tan trong nước, khó bị oxy hóa, và do đó có thể di chuyển khỏi bề mặt chất nền để tạo Fe(OH)<sub>2</sub> theo phản ứng (8), tiếp theo đó Fe(OH)<sub>2</sub> phản ứng với O<sub>2</sub> theo phản ứng (9) sinh sản phẩm Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O còn được gọi là gỉ.



Để ngăn chặn dòng điện giữa anode và cathode, do đó ngăn chặn sự ăn mòn, phản ứng anode hoặc cathode phải được triệt tiêu hoặc làm chậm lại bằng cách chèn một điện trở ion giữa hai phản ứng [4]. Kim loại có cấu trúc không đồng nhất, tùy theo điều kiện chế tạo khác nhau mà tồn tại các pha kim loại khác nhau trong cùng một khối kim loại. Mỗi pha kim loại có điện thế khác nhau nghĩa là thế điện cực đo được cũng khác nhau. Vậy nên, trong môi trường điện li, chúng tạo thành các cặp pin tế vi và gây ăn mòn kim loại.

Các yếu tố ảnh hưởng đến ăn mòn điện hóa bao gồm các yếu tố bên trong là thành phần, tổ chức, trạng thái bề mặt, ứng suất trong kim loại và một số yếu tố bên ngoài như tác động của môi trường như nhiệt độ, áp suất, không khí bụi và vi sinh. Các yếu tố này làm phá hủy lớp bảo vệ, tăng cường ngưng tụ ẩm, tạo điều kiện thuận lợi cho kim loại tiếp xúc với oxy hòa tan, làm tăng tốc quá trình ăn mòn.

### ***1.1.2. Các phương pháp bảo vệ kim loại***

Hiệu quả bảo vệ bề mặt kim loại của màng sơn là sự kết hợp của một hoặc nhiều cơ chế bảo vệ khác nhau tùy thuộc vào các yếu tố như: loại nhựa nền, chất độn, chất tạo màu hay thậm chí là chất ức chế ăn mòn [1, 2, 5]. Nhìn chung, phương pháp bảo vệ phổ biến nhất vẫn là phương pháp phủ che chắn. Do hầu hết các loại nhựa nền đều có độ bám dính bề mặt nhất định và bản chất che phủ tốt nhờ mạch phân tử dài, tạo cấu trúc lưới chắn dày dặn, cản trở dòng khuếch tán của các yếu tố tham gia phản ứng ăn mòn.

#### ***1.1.2.1. Phương pháp phủ bảo vệ***

Phương pháp này sử dụng một lớp vật liệu che phủ trên bề mặt kim loại nên nhằm ngăn sự tiếp xúc giữa kim loại với môi trường ngoài. Các vật liệu được sử dụng làm lớp phủ khác nhau sẽ có phương pháp chế tạo khác nhau và được phân loại gồm:

– *Phương pháp phủ kim loại*: thường được thực hiện bằng cách nhúng chi tiết kim loại vào dung dịch kim loại lỏng khác, kết tủa điện hóa từ dung dịch điện li hoặc bằng

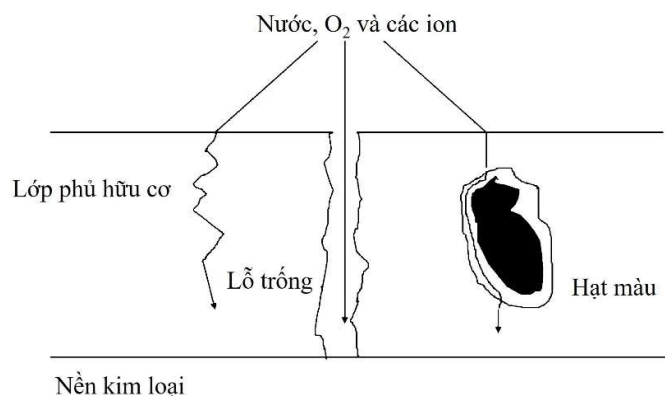
phương pháp thấm kim loại. Lớp phủ chống ăn mòn có điện thế chênh lệch với điện thế phá hủy của kim loại nền. Lớp phủ có điện thế dương hơn kim loại nền sẽ bảo vệ lớp nền khỏi môi trường ăn mòn. Với lớp phủ có điện thế âm hơn kim loại nền, sẽ có vai trò bảo vệ vùng cathode.

– *Phương pháp phủ vô cơ*: là các lớp men thủy tinh, men sứ được phủ trên bề mặt kim loại nhờ các phản ứng hóa học trực tiếp xảy ra trên bề mặt kim loại hoặc các phản ứng điện hóa. Lớp phủ có độ sít chặt cao và bám chặt với lớp nền, có tính chất bảo vệ cao ở cả nhiệt độ thường và nhiệt độ cao, chịu được môi trường kiềm và acid. Tuy nhiên nhược điểm là rất nhạy cảm với tác động cơ học và dễ nứt khi có va đập.

– *Phương pháp sơn phủ màng hữu cơ*: gồm các loại sơn màu và các loại polymer có khả năng tạo màng che phủ. Sơn phủ chất hữu cơ có ưu điểm linh động trong xử lý các sự cố ăn mòn cũng như xử lý bảo vệ bề mặt chống ăn mòn chi tiết trước khi đưa vào sử dụng. Lớp phủ sơn không thích hợp bảo vệ các chi tiết đặt trong đất do khó ngăn ngừa tác động cơ học làm hỏng lớp sơn.

#### ❖ *Cơ chế của phương pháp bảo vệ che chắn.*

Phản ứng ăn mòn tại cathode cần  $O_2$ ,  $H_2O$  và  $e^-$ . Hầu hết các nhà nghiên cứu cho là tốc độ khuếch tán các phân tử  $H_2O$  và  $O_2$  xuyên qua lớp phủ hữu cơ nhanh hơn nhiều so với tốc độ tiêu thụ, và do đó không được coi là yếu tố xác định tốc độ ăn mòn trong hầu hết các lớp phủ hữu cơ [6].



Hình 1.2. Mô tả đường khuếch tán của các yếu tố  $H_2O$ ,  $O_2$  và các ion thấm thấu qua màng sơn đến bề mặt kim loại [7].

Một số hệ nhựa nền thực sự thể hiện bản chất che chắn oxy, đặc biệt đối với các lớp nhựa nền được phối trộn nhiều chất màu có tính chất che chắn. Lớp phủ đóng vai

trò như một rào cản vật lý lý tưởng chống lại sự khuếch tán của nước, khí và các ion tại bề mặt tiếp xúc kim loại/lớp phủ. Những loại này có các đường khuếch tán khác nhau trong một lớp phủ (Hình 1.2).

Quá trình khuếch tán xuyên qua lớp nhựa nền phụ thuộc vào độ linh động của các phân tử polymer.

- Khuếch tán qua các lỗ rỗng hoặc các khuyết tật tương tự trong lớp phủ.

- Khuếch tán giữa các mặt, tại mặt tiếp xúc kim loại/lớp phủ hoặc chất màu/chất kết dính

Để giảm sự khuếch tán của các chất ăn mòn qua những con đường này về cơ bản có hai phương pháp khác nhau:

- Thứ nhất, nhựa nền được cấu tạo bởi các phân tử lớn có cấu trúc cứng hoặc mật độ liên kết ngang cao hoặc có loại có cấu trúc tinh thể. Tuy nhiên, cấu trúc cứng và độ cứng là nguyên nhân làm giòn lớp nhựa nền, và làm suy giảm các đặc tính cơ học.

- Thứ hai, sự hiện diện của phụ gia giúp cản trở, kéo dài đường khuếch tán của các yếu tố xâm nhập; điều này là do hình dạng hình học, hình thái dạng phiến hoặc lớp (sợi thủy tinh, lá nhôm, oxide sắt). Để có được hiệu ứng này, đòi hỏi cần có một lượng lớn phụ gia phân tán trong sơn.

#### 1.1.2.2. Phương pháp sử dụng chất chống ăn mòn

Chất chống ăn mòn là một hợp chất dùng để trộn vào chất lỏng hoặc chất khí, làm giảm tốc độ ăn mòn của vật liệu kim loại hoặc hợp kim. Chất chống ăn mòn hoạt động theo cơ chế phản ứng với các tác nhân có trong môi trường tại bề mặt tiếp xúc kim loại để hình thành một lớp bao phủ, thường là một lớp thụ động (trơ) đối với môi trường ăn mòn, ngăn cản sự xâm nhập của chất ăn mòn vào kim loại [7].

#### 1.1.2.3. Phương pháp sử dụng chất ức chế ăn mòn

Đây là phương pháp bảo vệ kim loại phổ biến do các chất ức chế thường dễ ứng dụng và có thể ứng dụng liên tục, khá thuận lợi. Chất ức chế ăn mòn kim loại là chất chống lại sự ăn mòn khi được thêm vào môi trường làm việc của kim loại với nồng độ nhỏ nhưng có tác dụng giảm đáng kể tốc độ ăn mòn [8, 9]. Phản ứng ức chế ăn mòn xảy ra liên tục và là phản ứng thuận nghịch, do đó mà phải đảm bảo kiểm soát được nồng độ tối thiểu của chất ức chế để duy trì lớp màng chất ức chế trên tại bề mặt kim

loại. Chất ức chế có thể được sử dụng độc lập hoặc kết hợp dạng hỗn hợp hai hay nhiều chất ức chế để tăng hiệu quả bảo vệ.

#### 1.1.2.4. Phương pháp bảo vệ điện hóa:

Phương pháp bảo vệ điện hóa hoạt động theo hai cơ chế chính gồm:

##### ❖ Cơ chế thu dòng anode

Kim loại được bảo vệ hiệu quả khi mà điện thế ăn mòn dịch về phía dương hơn, nằm trong vùng thụ động hóa. Kim loại được thụ động hóa bằng cách áp một dòng điện ăn mòn với cường độ vượt qua giá trị tới hạn  $I_{th}$  rất lớn rồi mới giảm đến cường độ trạng thái thụ động  $I_{td}$ . Bảo vệ anode khác với bảo vệ cathode ở chỗ dù tốc độ ăn mòn rất nhỏ nhưng không bao giờ bằng không. Bảo vệ anode chỉ thực hiện đối với kim loại và hợp kim có thể bị thụ động hóa với dòng  $I_{td}$  thấp.

##### ❖ Cơ chế bảo vệ cathode

Cơ chế tạo dòng điện di chuyển trên bề mặt kim loại và ở đó chỉ xảy ra các quá trình cathode. Có hai phương pháp là sử dụng dòng điện ngoài và dùng anode hy sinh. Hiệu quả bảo vệ cathode  $Z$  được xác định tương quan theo tốc độ ăn mòn kim loại ở trạng thái tĩnh và lúc bị phân cực và được tính theo công thức:

$$Z(\%) = \frac{i_{corr} - i_p}{i_p} \times 100 \quad (10)$$

Trong đó  $i_{corr}$  và  $i_p$  là mật độ dòng ăn mòn ở trạng thái tĩnh và trạng thái phân cực cathode. Phản ứng anode có thể bị dập tắt nếu lớp nhựa nền có chứa bột màu gốc kim loại kém bền hơn sắt, ví dụ như kẽm (Zn). Khi đó, cơ chế bảo vệ không chỉ đơn thuần theo cơ chế điện hóa vốn dĩ cần phải có lượng phụ gia đủ nhiều phân bố toàn bộ lớp màng sơn, mà cơ chế bảo vệ thể hiện thông qua liên kết giữa hạt-hạt và hạt-chất nền. Ngoài ra, các phản ứng xảy ra trong màng sơn sinh ra các hydroxide và muối carbonate của Zn, Ca hoặc Mg và các phân tử này có thể chặn các lỗ xốp trong màng và trở thành rào cản tốt hơn sau khi mất liên kết kim loại-kim loại.

Đối với từng loại vật liệu trong ứng dụng chống ăn mòn sẽ hoạt động theo cơ chế riêng so với các cơ chế trình bày như trên. Mỗi cơ chế cho hiệu quả đặc trưng khác nhau và cũng có những hạn chế nhất định. Vậy nên sử dụng riêng từng loại vật liệu hay hoạt chất sẽ không đạt hiệu quả chống ăn mòn cao. Để cải thiện hiệu quả bảo vệ tốt hơn thì màng sơn cần có một cơ chế hỗn hợp, tức là sự phối hợp các cơ chế khác nhau dựa trên các thành phần vật liệu đưa vào màng sơn. Trong nghiên cứu này, bước đầu tổng hợp

vật liệu composite trên nền tảng kết hợp giữa polyaniline và vật liệu lai hóa từ graphene oxide GO–hydrotalcite (G–HT) và GO–ZnO (G–ZnO). Một số tổng quan về GO, HT, ZnO và PAN sẽ được đề cập chi tiết ở mục tiếp theo.

## 1.2. Graphene oxide và các vật liệu lai hóa ứng dụng bảo vệ kim loại

### 1.2.1. Khái quát về graphene oxide

Graphene oxide (GO) là tiền chất để tổng hợp graphene bằng phương pháp hóa học và có dạng thù hình hoàn toàn giống graphene với có cấu trúc mạng lục giác hình thành từ các nguyên tử carbon như Hình 1.3 [10].



Hình 1.3. Cấu trúc mạng lục giác của các tấm mỏng graphene oxide.

Graphene được biết đến nhiều bởi các tính chất đặc trưng như độ trong suốt quang học cao, dẫn nhiệt tốt nhất và có độ linh hoạt cao nhất trong số các vật liệu nano [11–14]. Graphene lần đầu tiên được phát hiện bằng phương pháp bóc tách cơ học từ tinh thể graphite 3D để thu được một lớp graphene duy nhất bằng băng Scotch. Từ đó, graphene đã được nghiên cứu rộng rãi hơn về các tính chất cũng như tổng hợp bằng các phương pháp khác nhau. GO có các tính chất gần giống với graphene và nhờ các nhóm chức trên bề mặt, GO còn có độ phân cực thay đổi linh động. Tùy thuộc vào mục đích ứng dụng mà có thể biến tính, gắn các nhóm chức cần thiết trên cấu trúc GO để đáp ứng các tính chất theo yêu cầu. Vì vậy mà GO được sử dụng phổ biến hơn so với graphene.

Để tổng hợp GO, trước tiên oxy hóa graphite bằng chất oxy hóa mạnh (chẳng hạn như acid sulfuric) bằng các phương pháp phổ biến như phương pháp Brodie, phương pháp Staudenmaier hay phương pháp Hummers và Offeman [15]. Sóng siêu âm hỗ trợ oxy hóa graphite, gắn các nhóm chức chứa O trên bề mặt, giúp graphite oxide phân tán được trong nước đồng thời hỗ trợ tách cơ học cấu trúc lớp graphite. Sau đó, graphite oxide được bóc tách thành GO đa lớp hay thậm chí là đơn lớp.

Đặc biệt, có thể tổng hợp GO từ than chì (với giá thành thấp) bằng các phương pháp hóa học khác nhau, hiệu suất cao và hiệu quả vượt trội. Đặc điểm thứ hai là GO tuy khó phân tán trong dung môi nhưng lại khá dễ phân tán trong nước và có thể tạo thành chất keo nước ổn định để liên kết các cấu trúc vĩ mô với chi phí thấp hơn. Mặc dù bề mặt của các tấm GO có một số khuyết tật, nhưng về cấu trúc tổng quát vẫn rất giống với graphene.

### ***1.2.2. Ứng dụng và cơ chế bảo vệ kim loại của GO***

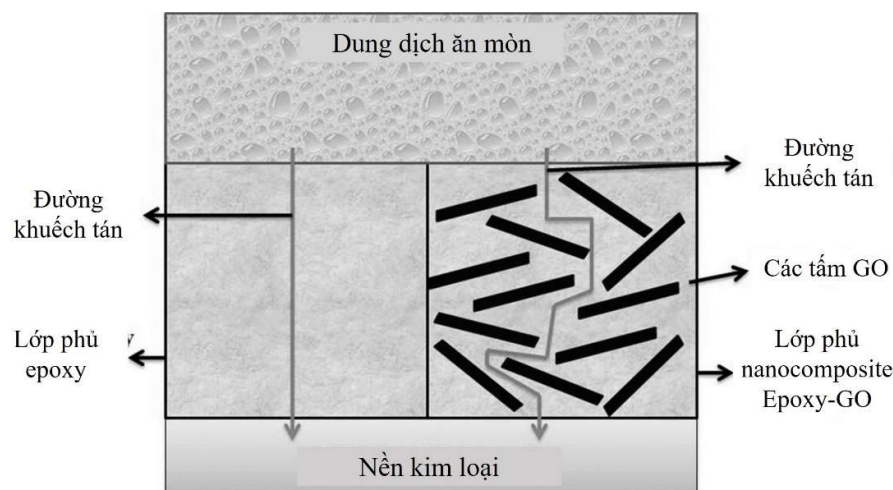
Do ứng dụng của graphene vẫn còn hạn chế không chỉ bởi chi phí sản xuất graphene còn rất cao, mà còn bởi khó phân tán trong dung môi và có xu hướng bị kết tụ khi sử dụng trong hệ composite. Nên GO là vật liệu thay thế hoàn toàn hiệu quả cho graphene bởi các tính chất vật lý, hóa học đều đạt tương đương với graphene trong khi điều kiện tổng hợp lại đơn giản hơn rất nhiều. Bên cạnh đó, GO lại dễ phân tán trong các dung môi hơn so với graphene nên phạm vi ứng dụng GO rộng rãi hơn và được xem là vật liệu nano tiềm năng cho ứng dụng tạo màng bảo vệ và là đối tượng nghiên cứu mới có giá trị trong lĩnh vực bảo vệ và chống ăn mòn kim loại.

### ***1.2.3. Màng GO chống ăn mòn và bảo vệ kim loại***

GO được sử dụng làm nguyên liệu chế tạo màng bảo vệ bề mặt kim loại bằng các phương pháp tiên tiến bao gồm phương pháp lắng đọng điện di (EPD), phương pháp lắng đọng hơi hóa học (CVD), phương pháp nhúng, xoay phủ và phun phủ [10, 16].

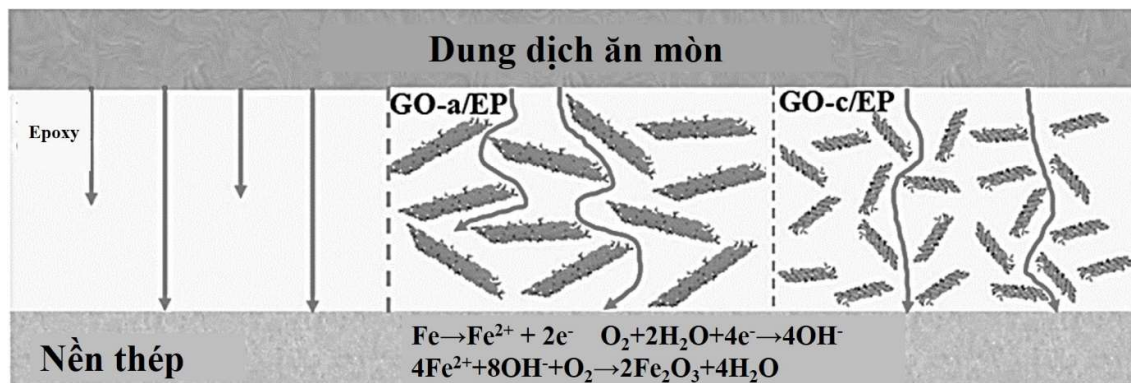
### ***1.2.4. Màng sơn chứa GO và GO biến tính ứng dụng bảo vệ kim loại***

Để tăng hiệu quả chống ăn mòn của sơn có thành phần GO, cần phải tăng tính chất điện, độ dẫn điện của GO cũng như độ tương hợp của GO trong hệ sơn. Biện pháp hiệu quả và được quan tâm nghiên cứu nhất là tổng hợp các composite từ GO với một số oxide kim loại hay polymer nền. Trong thời gian gần đây đã có nhiều công bố chứng minh GO được sử dụng trong hệ sơn thể hiện được hiệu quả chống ăn mòn kim loại.



Hình 1.4. Mô hình thể hiện cơ chế bảo vệ kim loại của GO trong màng sơn [16].

Cơ chế chống ăn mòn của GO trong nền sơn được Pourhashem cùng cộng sự chứng minh chủ yếu là cơ chế che chắn nhờ cấu trúc 2D dạng tấm của vật liệu GO thể hiện ở Hình 1.4 [16]. GO ở hàm lượng 0,3 và 0,5% có hiện tượng bị kết tụ, hình thành các lỗ xộp kích thước micro trong cấu trúc màng sơn, nhờ đó mà các yếu tố gây ăn mòn có thể di chuyển đến tiếp xúc nền kim loại và phản ứng ăn mòn sẽ xảy ra tại bề mặt tiếp xúc này. Ngược lại, 0,1% GO được xác định là hàm lượng phù hợp nhất, các tấm GO phân tán đồng nhất trong nền sơn epoxy, tăng mật độ nổi ngang, giảm mật độ bọt khí kích thước micro và tăng cường khả năng che chắn của lớp sơn, chống lại tác động của  $H_2O$ ,  $O_2$  và  $Cl_2$ , kéo dài thời gian sử dụng màng sơn.



Hình 1.5. Mô tả vai trò bảo vệ thép của GO trong sơn epoxy với GO có mức độ oxy hóa cao (GO-a/EP) và thấp (GO-c/EP) [17].

Mức độ oxy hóa GO có ảnh hưởng đến khả năng chống ăn mòn màng sơn epoxy [17]. Với cùng hàm lượng 0,1% so với sơn epoxy, GO có mức độ oxy hóa càng cao,



kích thước tấm GO càng lớn, mật độ nhóm chức trên tấm GO cũng cao hơn và tăng hiệu quả che chắn của màng sơn (Hình 1.5).

Màng epoxy chứa GO (EP-GO) và GO khử (EP-rGO) được chế tạo và nghiên cứu trong môi trường nước muối, với thời gian phơi mẫu là 24 giờ [18]. Màng sơn được phủ lên tấm thép và ngâm trong dung dịch NaCl nồng độ khối lượng 3,5%. Sau 24 giờ ngâm, màng EP-GO bền môi trường hơn so với màng EP-rGO với thành phần nguyên tố Fe tại điểm ăn mòn của mẫu EP-GO chỉ 22,2%, trong khi với mẫu EP-rGO có tới 50,9% nguyên tố Fe.

#### 1.2.4.1. Biến tính GO với các hợp chất vô cơ, hữu cơ

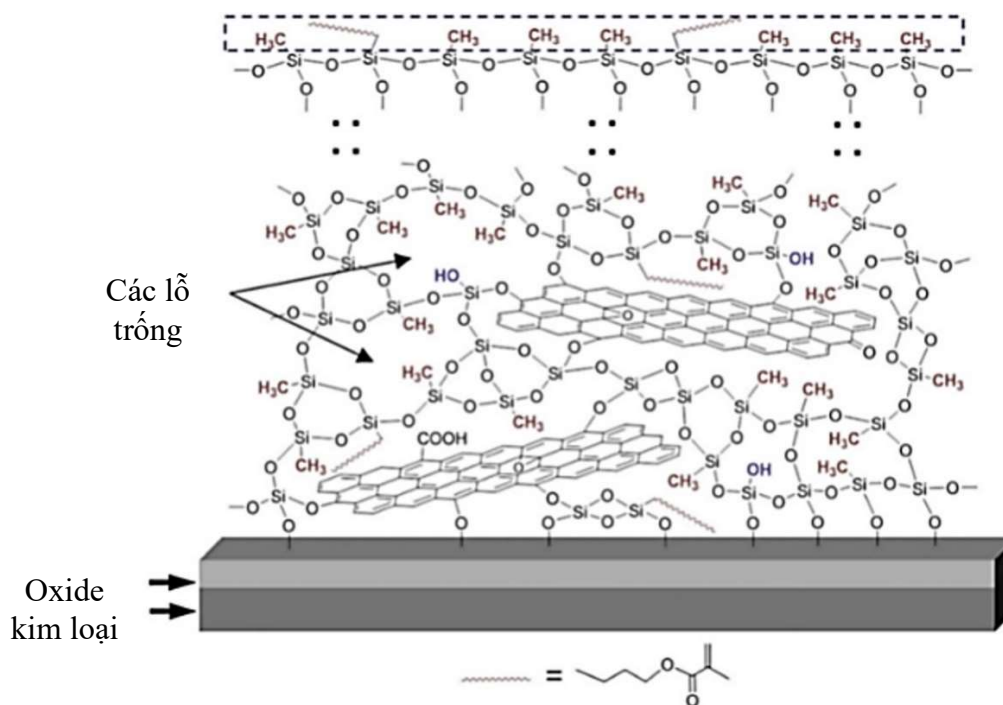
Những nghiên cứu biến tính bề mặt GO đã cải thiện đáng kể các tính chất cơ lý, tính chất nhiệt của vật liệu GO, trong khi đó liên kết  $\pi$  giữa các tấm GO không bị ảnh hưởng và do đó tính chất bề mặt GO không thay đổi. Bên cạnh đó, GO còn được nghiên cứu biến tính không hóa trị nhằm chuyển hóa lai hóa  $sp^2$  thành  $sp^3$ , làm tăng khuyết tật trong cấu trúc tấm GO và có nhiều ảnh hưởng đến tính chất cơ lý của các tấm GO.

Biến tính bề mặt GO với hợp chất vô cơ để tăng tính che chắn và ngăn chặn các tác nhân xâm nhập từ bên ngoài [16]. Như Lv. cùng cộng sự đã chế tạo rGO được bao phủ cả 2 mặt cấu trúc bởi  $ZrO_2$  và sử dụng trong nền sơn EP với các hàm lượng khác nhau [19, 20]. Khi ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%, màng sơn EP chứa 0,5%  $ZrO_2$ -GO cho hiệu quả chống ăn mòn vượt trội với giá trị trở kháng của màng đạt đến 81,8  $G\Omega.cm^2$ . Cũng theo hướng nghiên cứu này, Heng Yuan cùng cộng sự đã biến tính GO với hạt nano Ti tăng cường hiệu quả chống ăn mòn của màng EP [21].

Rekha M Y cùng cộng sự đã nghiên cứu chế tạo lớp phủ composite Zn-GO và đa lớp Zn-GO-Zn bằng phương pháp lắng đọng [22]. Zn đã làm thay đổi vi cấu trúc, hình thái của lớp phủ. GO hạn chế quá trình oxy hóa lớp Zn bên dưới, ức chế quá trình thẩm thấu/xâm nhập của các ion  $OH^-$  và  $Cl^-$ , nhờ đó giảm được tốc độ ăn mòn.

GO còn được nghiên cứu kết hợp với hydroxyapatite (HAP) bởi Xue cùng cộng sự và đã thu được vật liệu GO/HAP có cấu trúc ổn định [23]. GO/HAP có cơ chế chống ăn mòn là sự kết hợp hiệu quả giữa GO có khả năng thu hút tất cả các  $e^-$  sinh ra từ quá trình ăn mòn. Trong khi đó, HAP lại có vai trò cố định các ion  $Cl^-$  di trú trong nền sơn và tạo ra trạng thái chlorapatite ổn định.

GO được biến tính với các hợp chất có chứa nhóm silane như tetraethoxysilan (TEOS) [24], (3-glycidyloxypropyl) trimethoxysilane [25] và aminopropyl triethoxy silane (ATPES) [26], làm tăng độ phân tán của GO trong hệ sơn theo đó cũng tăng hiệu quả bảo vệ nền kim loại như mô tả ở Hình 1.6.



Hình 1.6. Mô phỏng cấu trúc lớp phủ SGO/silan composites trên nền kim loại [24].

GO được biến tính với các hợp chất hữu cơ như polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS-GO) sử dụng trong nền sơn epoxy (EP) ở môi trường biển [27], hoặc biến tính với những nguyên tố đơn giản hơn như nitrogen (N), sulfur (S), phosphate (P) thu được vật liệu NPS-GO sử dụng trong hệ sơn tan trong nước như melamine formaldehyde và urea formaldehyde cho hiệu quả chống ăn mòn cải thiện đáng kể [28].

Cơ chế chống ăn mòn của GO biến tính (MGO) dựa trên khả năng gắn các nguyên tố hay nhóm chức trên bề mặt graphene, khi đó MGO phân tán trong dung dịch dễ dàng tạo lớp màng trên bề mặt kim loại khi tiếp xúc nhờ tính hấp phụ. Trong trường hợp này, GO có vai trò là lớp phủ hỗ trợ đồng thời lưu giữ các chất ức chế khi MGO hấp phụ trên bề mặt kim loại. Do đó mà lớp phủ bảo vệ trở nên dày hơn và bền hơn.

#### 1.2.4.2. Biến tính GO với hợp chất cao phân tử

Bên cạnh các nghiên cứu biến tính GO với hợp chất vô cơ hoặc hữu cơ, nghiên cứu tổng hợp biến tính GO với các hợp chất cao phân tử polymer đã được thực hiện và

công bố hiệu quả chống ăn mòn khi sử dụng trong một số nền sơn. Nhóm vật liệu này có tính chất chống ăn mòn của cả vật liệu cấu trúc nano và polymer. Polymer được sử dụng thường phải có tính bám dính tốt, tương tác hóa trị liên kết với nhiều loại nền khác nhau. Các polymer đã được nghiên cứu như benzoxazine, polyaniline, polyurethane và epoxy đều là những polymer thông dụng trong công nghiệp sơn [29–31].

GO biến tính với polyaniline hay oligo-aniline được sulphonate hóa đã cải thiện độ phân tán, tăng khả năng hòa tan trong dung môi sử dụng trong hệ sơn epoxy. Thử nghiệm ngâm màng sơn epoxy chứa các composite này trong dung dịch NaCl nồng độ 3,5–5% đều cho hiệu quả chống ăn mòn đạt 90–95% [32].

Ngoài polyaniline, polypyrrole (PPy) là polymer dẫn điện được nghiên cứu kết hợp GO và các composite PPy–GO giúp tăng hiệu quả chống ăn mòn cho màng epoxy [33, 34]. Với composite PPy–GO, các tấm nano sắp xếp vuông góc với lớp phủ gây cản trở quá trình khuếch tán của các yếu tố gây ăn mòn và nhờ đó hạn chế quá trình ăn mòn. Ngoài ra, các nhóm chức amine trên mạch chính PPy tạo liên kết ngang trong mạch polymer ảnh hưởng trực tiếp đến lớp phủ epoxy. Mật độ liên kết ngang trong lớp polymer tăng, làm cho các lỗ xốp siêu nhỏ trong lớp phủ giảm và do đó tăng hiệu quả che chắn.

Độ tương hợp của GO với epoxy là yếu tố quan trọng cần quan tâm đối với các phản ứng biến tính GO. Trong số các polymer, polyacrylate (PA) và polystyrene (PS) có độ tương hợp tốt với epoxy, do đó một số nghiên cứu đã thực hiện biến tính GO với PA và PS hay sự kết hợp là poly(styrene–co–acrylate) [35–38]. Các composite này đều tương hợp tốt với nền epoxy và cho hiệu quả chống ăn mòn kim loại vượt trội so với nền epoxy. Tốc độ ăn mòn khi phủ màng epoxy chứa các composite này giảm 3 lần so với nền epoxy, điều này cho thấy các composite này đã tăng cường tính chất chống ăn mòn cho màng sơn.

Tóm lại, theo thống kê ở Bảng 1.1 về các kết quả đạt được đã công bố, GO và GO biến tính có mặt trong sơn đều có giúp cải thiện hiệu suất bảo vệ kim loại đạt trên 70% so với sơn epoxy hoặc các nền sơn khác. Các nghiên cứu trước đây chủ yếu khảo sát với sơn epoxy, chưa có nhiều nghiên cứu khảo sát với sơn PU. Mặt khác, các nghiên cứu đa phần thực hiện biến tính GO với hợp chất vô cơ, hoặc silan hóa bề mặt GO để tăng khả năng phân tán của GO trong dung môi. Với một số hợp chất có khả năng ức chế ăn mòn

và không gây hại môi trường vẫn chưa được nghiên cứu để biến tính GO cũng như hiệu quả chống ăn mòn của chúng. Trong số đó, các vật liệu như ZnO, hydrotalcite có cơ chế ức chế ăn mòn đặc trưng, hay polyaniline ức chế ăn mòn theo cơ chế cộng hợp bởi các cơ chế khác nhau và các nghiên cứu biến tính GO với các hợp chất này vẫn chưa có nhiều công bố cụ thể. Do đó, mục đích của luận án này nhằm thực hiện nghiên cứu tổng hợp các vật liệu lai hóa và composite dựa trên tổ hợp vật liệu GO với hydrotalcite, ZnO và polyaniline và khảo sát hiệu quả bảo vệ kim loại của các vật liệu tổng hợp được.

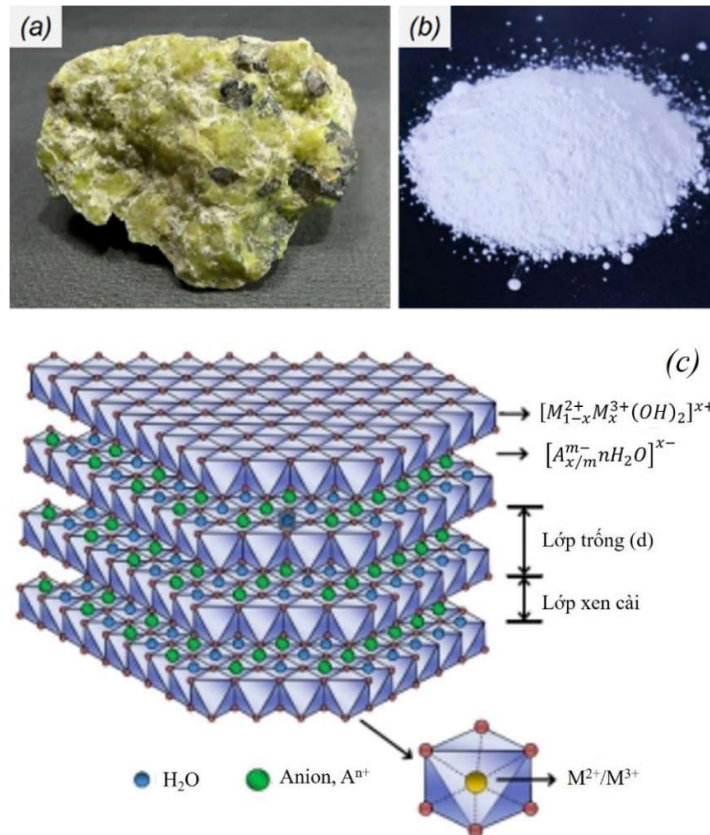
*Bảng 1.1. Ứng dụng của GO và rGO trong màng sơn bảo vệ kim loại.*

<b>Vật liệu</b>	<b>Nhựa nền</b>	<b>Kim loại</b>	<b>Kết quả đạt được</b>	<b>TLTK</b>
GO	Epoxy	Thép	Màng sơn chứa 0,1% GO cho hiệu quả bảo vệ nền thép tốt nhất.	[16, 35]
GO và rGO	Epoxy	Thép	Sau khi ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%, điềm ăn mòn của mẫu EP-GO có 22,2% Fe và mẫu EP-rGO có 50,9% Fe. rGO bảo vệ thép kém hơn GO.	[18]
GO	Epoxy	Thép	Ở mức độ oxy hóa càng cao, GO có kích thước càng lớn, mật độ nhóm chức cao hơn giúp tăng hiệu quả che chắn của màng sơn.	[17]
rGO-ZrO <sub>2</sub>	Epoxy	Thép Q235	Khi ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%, màng sơn EP chứa 0,5% ZrO <sub>2</sub> -GO có hiệu suất chống ăn mòn vượt trội, Z = 81,8 GΩ.cm <sup>2</sup> .	[20]
GO-HAP	Epoxy	Thép	EP-[0,6% GO/HAP] có trở kháng tăng 75,4% so với nền EP.	[23]
GO-(Oligo-aniline-sulphonate)	Epoxy	Thép	Hiệu suất chống ăn mòn 90-95%.	[32]
PA-GO	Epoxy	Thép	Tăng khả năng phân tán trong EP và tăng hiệu quả bảo vệ kim loại.	[35]
GO-PS	PET	Thép	Hiệu suất chống ăn mòn 99,5%	[36]
GO-N, P, S	MF và UF	Thép	Hiệu suất chống ăn mòn của NPS-GO trong UF là 93% và trong MF là 95%.	[37]

### 1.3. Vật liệu lai hóa graphene oxide–hydrotalcite và ứng dụng bảo vệ kim loại.

#### 1.3.1. Khái quát vật liệu hydrotalcite.

Hydrotalcite là một trong những loại hydroxide lớp kép ở dạng khoáng tự nhiên và tổng hợp có hình dạng ngoại quan như ở Hình 1.7(a,b). Trong số các chất rắn vô cơ được dùng điều chế nanocomposite hoặc composite, hydrotalcite là vật liệu tiềm năng có thể được sử dụng để chế tạo composite hydrotalcite/polymer trên nền các polymer khác nhau. Ưu điểm của hydrotalcite là dễ tổng hợp trong phòng thí nghiệm để có độ tinh khiết cao và được ứng dụng rộng rãi trong công nghiệp.



Hình 1.7. Vật liệu hydrotalcite trong tự nhiên (a), dạng tổng hợp (b) và mô hình cấu trúc vật liệu hydrotalcite (c).

Công thức hoá học được biểu diễn như sau:



Trong đó:

Các ion  $M^{2+}$  có thể là  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  hoặc  $Mn^{2+}$ .

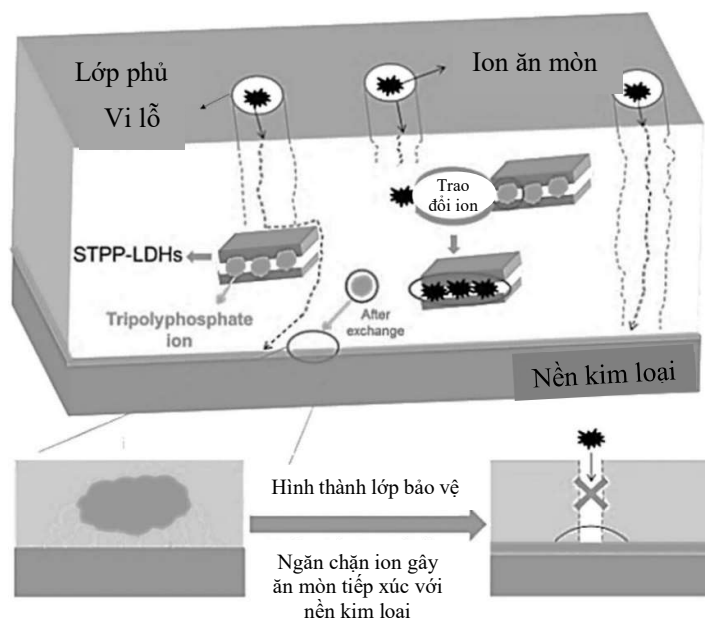
Các ion  $M^{3+}$  có thể là  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  hoặc  $Cr^{3+}$ .

Anion  $A^-$  là  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ .

Cấu trúc hydrotalcite là sự xếp chồng của các lớp điện tích dương xen kẽ với các anion ngậm nước. Các cation kim loại sẽ nằm ở trung tâm của khối bát giác, các nhóm hydroxyl ( $-OH$ ) được đặt ở các đỉnh của chúng (Hình 1.7(c)). Các khối bát giác này có chung các cạnh, tạo thành các lớp ion có điện tích cân bằng, các lớp ion này liên kết chặt chẽ với nhau thông qua các liên kết hydro. Trong cấu trúc này, có sự thay đổi của các cation đồng hình hoá trị III thay cho các cation hoá trị II tạo ra điện tích dương trong các lớp. Do đó các anion phải có mặt giữa các lớp để giúp cân bằng điện tích. Rất nhiều loại anion có thể xen vào giữa cấu trúc của hydrotalcite như: anion hữu cơ, anion vô cơ, anion hữu cơ-vô cơ.

### 1.3.2. Ứng dụng hydrotalcite làm vật liệu chống ăn mòn kim loại

Hydrotalcite rất có hiệu quả chống ăn mòn kim loại nhờ khả năng trao đổi anion linh hoạt. Các nghiên cứu chứng minh khi bề mặt kim loại tiếp xúc với dung dịch ăn mòn có phân tán hydrotalcite, sẽ hình thành lớp màng hydrotalcite nhờ quá trình hấp phụ trên bề mặt của kim loại, khi đó lớp màng hydrotalcite giúp tăng đáng kể khả năng bảo vệ kim loại nhờ cơ chế hạn chế sự xâm nhập của các ion tấn công do đó chống ăn mòn của bề mặt bên dưới.



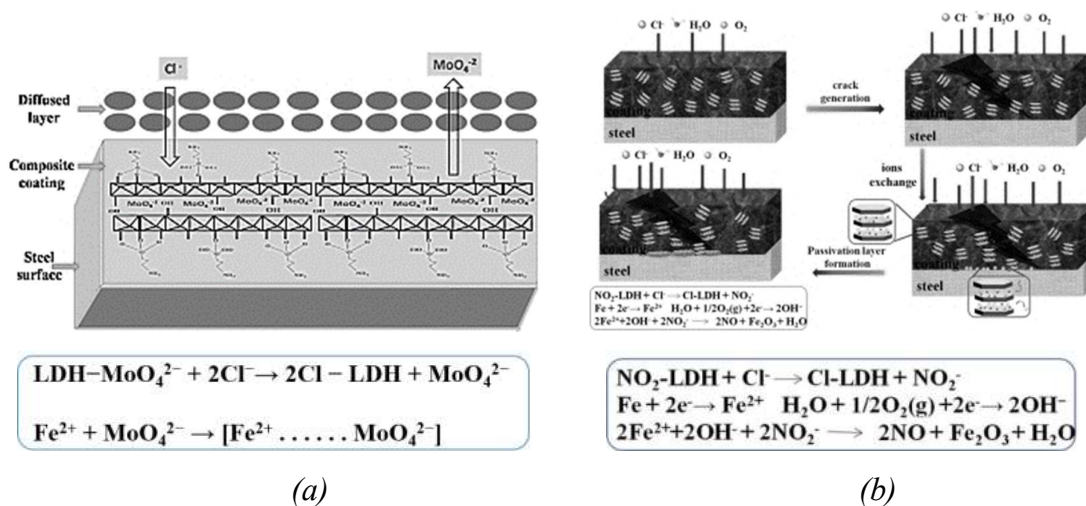
Hình 1.8. Cơ chế chống ăn mòn của màng epoxy chứa STPP-HT [39].

Hydrotalcite được silan hóa bề mặt với tetra- $n$ -isopoxyzirconium (TPOZ) và 3-glycydoxypropyltrimethoxysilane (GPTMS) [40],  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane

(APS) và dodecyl sulfonate (DS) mục đích làm tăng khả năng phân tán [41]. Có thể tăng hiệu quả ức chế ăn mòn bằng cách biến tính hydrotalcite với các hoạt chất ức chế gắn trên bề mặt cấu trúc hydrotalcite thông qua các liên kết vật lý hay chất liên diện, hoặc xen cài vào lớp cấu trúc của hydrotalcite bằng phản ứng trao đổi anion hoặc tái cấu trúc hydrotalcite như thể hiện ở Hình 1.8.

Các ion vanadate được đưa vào lớp xen cài của hydrotalcite hệ Mg/Al hoặc Zn/Al và được giải phóng có kiểm soát vào hệ sơn [42]. Hệ sơn chứa hydrotalcite Zn/Al-vanadate có hiệu quả ức chế ăn mòn trên hợp kim Al-2024 tốt hơn hẳn và có thể so sánh với các hệ ức chế chromate không thân thiện môi trường.

Decavanadate được đưa vào cấu trúc hydrotalcite theo cơ chế trao đổi anion và khi ZnAl-V trong màng sơn, ion vanadate được giải phóng dần vào màng sơn, đóng vai trò ức chế ăn mòn xảy ra trên nền kim loại [43]. Kết quả thử nghiệm mù muối mẫu kim loại được phủ sơn chứa ZnAl-V cho thấy lớp sơn phủ bảo vệ nền kim loại hiệu quả đến 1000 giờ phơi mẫu.



Hình 1.9. Cơ chế bảo vệ thép của lớp sơn phủ có chứa Mo-HT (a) và NO<sub>2</sub>-HT (b) [45, 46].

Dandan Li cùng cộng sự khảo sát điều chế hydrotalcite Mg/Al mang anion WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> và ứng dụng trong màng sơn bảo vệ hợp kim Mg [46]. Mật độ dòng ăn mòn đo được trên mẫu màng sơn epoxy chứa Mg/Al-WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> phủ trên nền hợp kim Mg là 3,042 μA/cm<sup>2</sup>. Kết quả tổng trở EIS cho thấy màng sơn có hiệu quả ức chế ăn mòn tốt trên cả bề mặt hợp kim Mg và các kim loại khác.

Nhóm nghiên cứu của PGS.TS. Tô Thị Xuân Hằng đã có nhiều công bố nghiên cứu biến tính hydrotalcite với chất ức chế ăn mòn 2-benzothiazolythio-succinic acid (BTSA) và benzoate (BZ) [47, 48]. Sau đó, sử dụng trong sơn epoxy, polyurethane và theo dõi tính chất chống ăn mòn sử dụng phương pháp điện hóa.

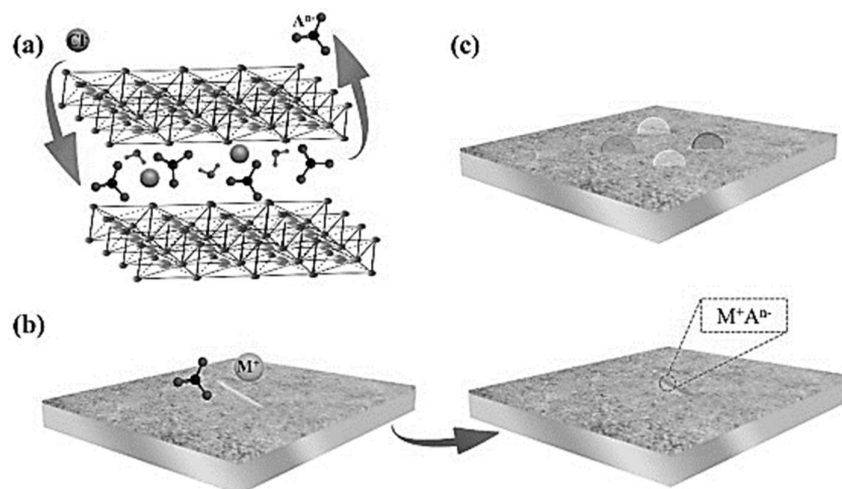
Bên cạnh đó, một loạt các hoạt chất ức chế ăn mòn cũng đã được nghiên cứu xen cài vào cấu trúc của HT theo cả hai phương pháp đồng kết tủa và trao đổi anion như 2-mercaptobenzothiazole (MBT) [38], sodium tripolyphosphate [39], cerium(III) nitrate [44], nitrite [49] và molybdate [45]. Tại phản ứng ăn mòn, anion  $\text{NO}_2^-$  và  $\text{MoO}_4^{2-}$  có xu hướng phản ứng với  $\text{Fe}^{2+}$ , quá trình ức chế theo các phản ứng như Hình 1.9.

### ***1.3.3. Cơ chế chống ăn mòn của hydrotalcite***

Hydrotalcite thường bảo vệ chất nền kim loại theo cơ chế hình thành hàng rào vật lý, cơ chế tự phục hồi nhờ đặc tính trao đổi anion và cơ chế kháng nước. Hydrotalcite có mặt trong màng sơn hoặc lớp phủ lai hóa hữu cơ/vô cơ sẽ có vai trò là lớp bảo vệ vật lý ngăn sự thâm thấu của khí ẩm và oxy, hoặc giải phóng có kiểm soát hoạt chất ức chế ăn mòn. Với cơ chế này, hydrotalcite phân tán trong sơn sẽ cải thiện khả năng che chắn của lớp phủ hữu cơ do làm tăng chiều dài đường khuếch tán của nước và các ion gây ăn mòn đến bề mặt tiếp xúc giữa kim loại và lớp sơn. Cơ chế này của hydrotalcite tương tự với các phụ gia có cấu trúc lớp khác (ví dụ như graphene oxide). Như vậy, bản thân hydrotalcite không thể hiện được tác dụng bảo vệ kim loại mà cần phải biến tính hydrotalcite bằng cách xen cài các anion hoặc hợp chất chống ăn mòn kim loại vào cấu trúc của hydrotalcite. Khi đó hydrotalcite vừa bảo vệ kim loại theo cơ chế che chắn vật lý, vừa tăng hiệu quả bảo vệ kim loại của màng sơn nhờ hiệu ứng trao đổi anion giữa các ion xen trong cấu trúc hydrotalcite với ion trong dung dịch ăn mòn khi khuếch tán qua màng sơn. Bên cạnh các nghiên cứu biến tính hydrotalcite với các hợp chất chống ăn mòn như đã công bố, hydrotalcite còn có thể kết hợp với vật liệu khác tạo composite hoặc vật liệu lai hóa để tăng giá trị sử dụng, nhờ kết hợp với cơ chế chống ăn mòn của hoạt chất hay vật liệu được kết hợp. Tuy nhiên, vẫn còn chưa có nhiều công bố về các nghiên cứu tổng hợp vật liệu lai hóa và composite. Đặc biệt đối với vật liệu lai hóa graphene oxide-hydrotalcite (G-HT) vẫn đang là một vật liệu mới chưa được khai thác nghiên cứu. Trong luận án này, G-HT sẽ được tổng hợp và khảo sát khả năng chống ăn mòn đối với thép CT3 trong môi trường ăn mòn là dung dịch NaCl.



Hydrotalcite có thể trao đổi các anion xen kẽ với ion trong dd ăn mòn, do đó  $\text{Cl}^-$  trao đổi với các anion xen kẽ và được giữ lại trong lớp xen kẽ của hydrotalcite như được thể hiện trong Hình 1.10(a). Lớp đệm này có thể làm tăng khả năng chống ăn mòn của chất nền. Hơn nữa, các anion xen kẽ kết nối với các ion cơ chất được tạo ra do kéo dài và tạo thành các chelate như trong Hình 1.10(b). Các chất chelate này có thể lắng đọng trên bề mặt hydrotalcite và chặn các vị trí đang hoạt động. Chelate được hình thành do sự tương tác của các ion cơ chất và các anion xen kẽ có thể có khả năng tự phục [50, 51]. Sản phẩm của phản ứng giữa các ion trong dd ăn mòn và các anion xen kẽ tạo kết tủa và điền đầy các khuyết tật. Nhờ đó chữa lành các khuyết tật, đồng thời ngăn cản trở sự phát triển tiếp theo của các khuyết tật.



Hình 1.10. Mô phỏng cơ chế chống ăn mòn nhờ trao đổi anion của hydrotalcite [51].

Để có hiệu quả bảo vệ kim loại cao, hydrotalcite được biến tính bằng nhiều phương pháp khác nhau để tăng hiệu quả chống ăn mòn. Các chất ức chế trên nền hydrotalcite được phân thành hai loại chính gồm chất ức chế vô cơ và chất ức chế hữu cơ. Hầu hết hydrotalcite biến tính đều có cơ chế chống ăn mòn nhờ khả năng trao đổi anion của hydrotalcite. Với cơ chế này, các anion trong môi trường ăn mòn (chủ yếu là  $\text{Cl}^-$ ) sẽ trao đổi với các anion trong cấu trúc lớp, các anion này tham gia phản ứng ức chế quá trình ăn mòn.

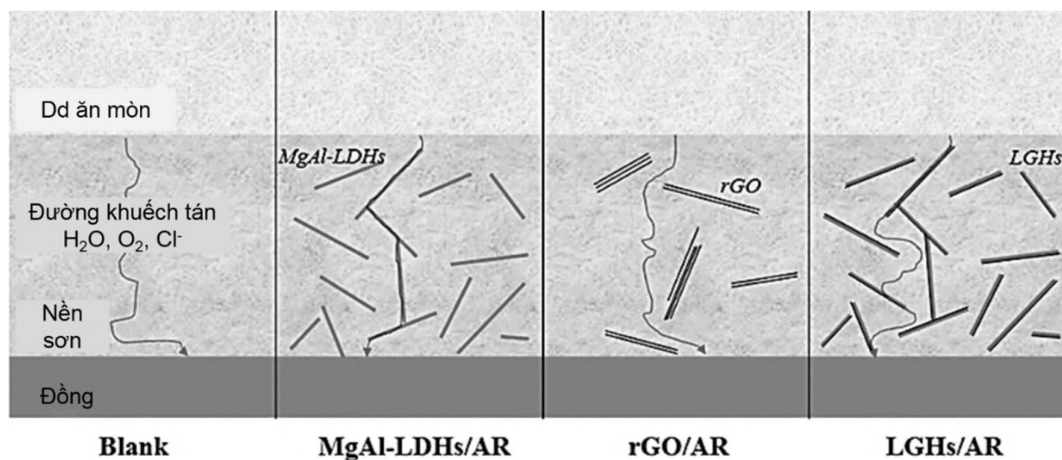
#### 1.3.4. Ứng dụng bảo vệ kim loại của vật liệu lai hóa G-HT

G-HT là vật liệu lai hóa được kết hợp từ vật liệu GO có cấu trúc 2D tấm phẳng vào lớp xen kẽ của cấu trúc lớp kép hydrotalcite bằng phương pháp đồng kết tủa. Vật

liệu lai hóa G-HT được nghiên cứu nhằm cải thiện một số tính chất như tính hấp phụ, độ bền hóa học, bền cơ, hoạt tính xúc tác và khả năng ức chế ăn mòn.

Lonkar SP cùng cộng sự đã điều chế G-HT sử dụng sóng microwave hỗ trợ cho quá trình thủy phân bằng dung dịch urea. Hydrotalcite phát triển trên bề mặt GO, giúp các tấm GO không bị cuộn tròn lại trong không gian [50]. Điện cực NiAl-G-HT phát hiện dopamine với hiệu quả cao hơn 85% so với điện cực bằng vật liệu NiAl-HT, đồng thời có độ ổn định và độ lặp lại tốt [52]. G-HT làm nanofiller cho lớp nền polysulfone để chế tạo màng nano (TFN), đã cải thiện tính chất của PSF như tăng lỗ xốp, tính ưa nước, đường kính lỗ xốp bề mặt và độ bền cơ học [53].

Tinh thể hydrotalcite phát triển trên bề mặt GO, ngăn được hiện tượng kết tụ lại của GO, cải thiện tính chất cơ lý màng PVA/G-HT. Với 0,5% G-HT, độ dẫn dài tăng 59%, và với 1% G-HT, độ truyền oxy giảm 86% [54]. G-HT còn được ứng dụng làm chất chống cháy trong polymer, như NiAl-G-HT trong nền PMMA có hiệu quả ức chế cháy và cải thiện được độ ổn định nhiệt của PMMA [55].



Hình 1.11. Sơ đồ mô phỏng đường khuếch tán của  $H_2O$ ,  $O_2$  và  $Cl^-$  trong màng sơn AR, MgAl-HT/AR, rGO/AR và LGHs/AR [56].

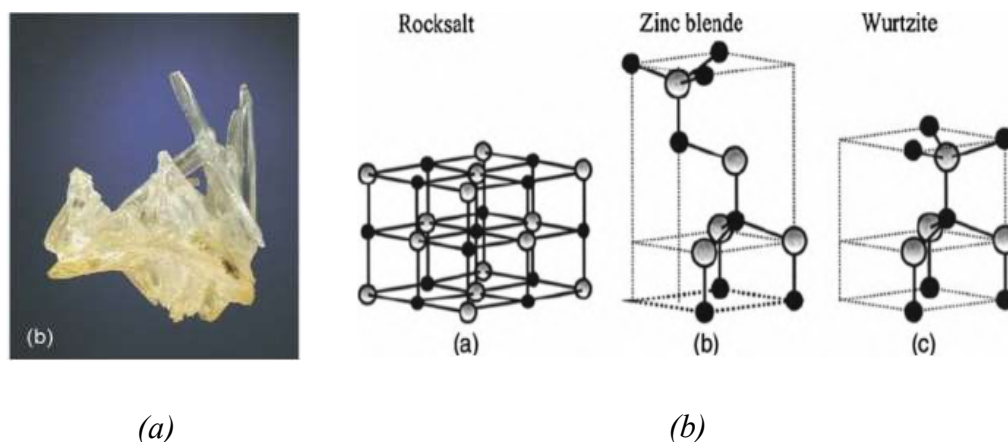
G-HT bước đầu được quan tâm nghiên cứu chế tạo lớp màng phủ trực tiếp trên nền kim loại và cả làm vật liệu chống ăn mòn phân tán trong nền sơn. Xiaohu Luo đã chế tạo màng G-HT trên bề mặt hợp kim Al-6N01 để bảo vệ chống  $H_2O$ ,  $O_2$  và ion  $Cl^-$  là những yếu tố phá hủy hợp kim này [57]. Màng G-HT ngâm trong dung dịch NaCl 3,5–5% trong 7 ngày đã cải thiện đáng kể hiệu quả che chắn nước, khí  $O_2$  và ion  $Cl^-$ . Cơ chế bảo vệ được mô phỏng như ở Hình 1.11.

Đa phần các nghiên cứu chủ yếu biến tính G-HT bằng cách xen cài các anion có chứa các nguyên tố N, P, S là những nguyên tố tham gia chống ăn mòn hiệu quả cao. Vật liệu G-HT xen cài ion  $-\text{PO}_4^{3-}$  mục tiêu cải thiện khả năng ức chế ăn mòn và khả năng bảo vệ, tự liền vết nứt màng sơn EP gốc nước [28]. Sự phân bố của hydrotalcite trên bề mặt GO giữ cho cấu trúc tấm của GO không bị cuộn lại một lần nữa được công nhận qua nghiên cứu của Wan Sun cùng cộng sự [56]. Wan Sun cũng đã khảo sát khả năng bảo vệ kim loại của G-HT trong màng acrylic (LGHS/AR) cho hiệu quả vượt trội hơn so với HT/AR và rGO/AR nhờ sự kết hợp thuận lợi giữa khả năng phân tán tốt của HT và tính không thấm nước của rGO.

#### 1.4. Vật liệu lai hóa graphene oxide-ZnO và ứng dụng bảo vệ kim loại

##### 1.4.1. Khái quát vật liệu ZnO

Kẽm oxide (ZnO) là hợp chất oxide trong tự nhiên có tên là zincite, là các tinh thể có cấu trúc lục giác wurzite [59, 60]. Khoáng zincite thường có màu đỏ hoặc cam như Hình 1.12(a) do bị nhiễm Mn. Tinh thể zincite có nhiều định hướng mặt tinh thể. Các mặt quan trọng là  $(0\ 0\ 0\ 1)$  và  $(0\ 0\ 0\ -1)$  (mặt cơ bản),  $(1\ 0\ -1\ 0)$  và  $(1\ 1\ -2\ 0)$  đại diện cho mặt prism, và mặt  $(1\ 1\ -2\ 1)$  là mặt tứ diện. Về nguyên tắc, mặt  $(0\ 0\ 0\ 1)$  có các nút mạng là Zn, còn mặt  $(0\ 0\ 0\ -1)$  có nút mạng là O. Với kết quả nhiễu xạ tia X như trên, tinh thể ZnO có cấu trúc wurzite (với  $a = 0,325\ \text{nm}$  và  $c = 0,521\ \text{nm}$ ). Ngoài cấu trúc wurzite, ZnO còn có dạng thù hình “rocksalt” và “zinc blend” như ở Hình 1.12(b).

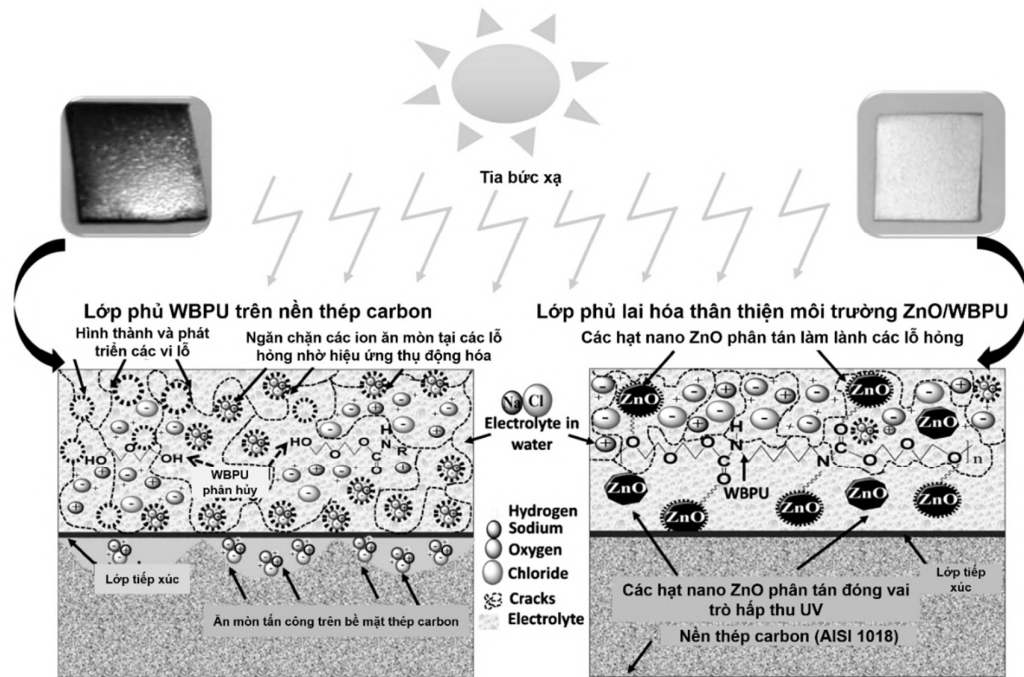


Hình 1.12. Trạng thái tự nhiên (a) và các kiểu cấu trúc (b) của ZnO [60].

Ngày nay, đã có thể sản xuất bột kẽm oxide (ZnO) với lượng lớn theo quy mô công nghiệp và được sử dụng nhiều trong ngành cao su, hóa chất, sử dụng trong nền sơn, trong nông nghiệp và ceramic.

#### 1.4.2. Ứng dụng ZnO làm vật liệu bảo vệ, chống ăn mòn kim loại

Bên cạnh những ứng dụng làm xúc tác [58], vật liệu quang [59], kháng khuẩn [60], ZnO còn được sử dụng làm chất ức chế, chống ăn mòn, hoặc sử dụng như phụ gia trong sơn phủ kim loại. A. Loto cùng cộng sự đã nghiên cứu sử dụng ZnO để ức chế ăn mòn của các kết cấu bê tông cốt thép, hiệu quả ức chế đạt 41,2% trong dung dịch NaCl 3,5% và đạt 41,0% trong dung dịch H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 M [62, 63]. A.P.I Popoola cùng cộng sự đã nghiên cứu mạ Zn trên thép, sau đó khảo sát khả năng chống ăn mòn khi sử dụng trong môi trường HCl với nồng độ từ 0,1 M đến 0,5 M [61]. Kết quả nghiên cứu cho thấy lớp mạ kẽm sau khi thử nghiệm tiếp xúc với dung dịch ăn mòn có chứa các sản phẩm ăn mòn không tan. Lớp sản phẩm ăn mòn này đóng vai trò là lớp phủ ngăn chặn quá trình ăn mòn do môi trường acid (H<sup>+</sup>).



Hình 1.13. Mô phỏng cơ chế chống ăn mòn của ZnO [62].

ZnO được nghiên cứu sử dụng kết hợp với các hệ sơn để chế tạo lớp màng phủ sơn/ZnO và khảo sát khả năng chống ăn mòn của màng sơn. Khi đó, ZnO có vai trò như

một lớp che chắn sự thâm nhập của môi trường ăn mòn [63], hấp thu UV và hợp chất kỵ nước [62]. ZnO còn được biến tính, gắn các nhóm chức trên cấu trúc ZnO như biến tính với poly(*o*-toluidine) [64], hay tổng hợp vật liệu lai hóa với dầu hạt thevetia peruviana [65] nhằm cải thiện khả năng chống ăn mòn cho màng composite sơn/ZnO với cơ chế chống ăn mòn như ở Hình 1.13.

Nano ZnO được tổng hợp trong dung dịch chiết xuất Myrrh được ứng dụng như hoạt chất xanh ức chế ăn mòn thép trong dung dịch acid đạt hiệu quả ức chế ăn mòn là 92% và kết quả phân tích điện hóa cho thấy hợp chất ức chế này là chất ức chế cathode [63]. Nanocomposite ZnO được tổng hợp trong dung dịch chiết xuất lá Convolvulus arvensis cho hiệu quả ức chế đạt 91% ở nhiệt độ 298 K và giảm còn 89% khi thử nghiệm ở 333 K [66]. Cơ chế ức chế của nano ZnO này được xác định là do các nano ZnO hấp phụ trên bề mặt thép, tạo lớp phủ che chắn bảo vệ thép trong môi trường ăn mòn.

Muna Ibrahim cùng cộng sự đã nghiên cứu chế tạo nanocomposit ZnO–NiO và kết hợp màng sơn epoxy nhằm tăng cường hiệu quả bảo vệ thép [67]. Nanocomposite từ ZnO và polymer cũng được nghiên cứu sử dụng làm phụ gia của màng sơn chống ăn mòn như nanocomposite poly(*o*-phenylenediamine-co-aniline)/ZnO có hiệu quả chống ăn mòn bề mặt điện cực thép không rỉ [68].

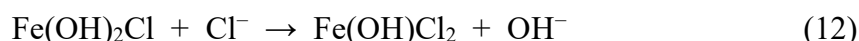
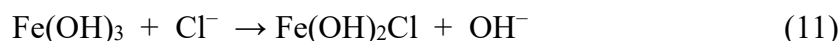
Bảng 1.2. Ứng dụng ZnO trong màng sơn bảo vệ kim loại.

	Hệ sơn	Kim loại	Môi trường ăn mòn	$E_{corr}$ (V)	$I_{corr}$ (A)	TLTK
7% ZnO–poly( <i>o</i> -toluidine)	PU	Thép	NaCl 3,5%	-0,695	$7,30 \times 10^{-1}$	[64]
0,3% ZnO	PU	Thép		-0,678	$2,24 \times 10^0$	[69]
6% ZnO, 673 K	PU	Thép		-0,692	$5,85 \times 10^{-5}$	[62]
6% ZnO, 1073 K	PU	Thép		-0,371	$6,05 \times 10^{-5}$	
1,8% ZnO–NiO	EP	Thép		-0,68	$5,37 \times 10^0$	[67]
ZnO	Poly( <i>o</i> phenylenediamin ecoaniline)	Thép không rỉ Ni thấp	0,5 M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-0,230	$8,00 \times 10^{-3}$	[68]

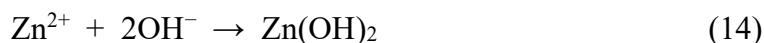
### 1.4.3. Cơ chế chống ăn mòn của ZnO

Cơ chế chống ăn mòn của ZnO được biết đến chủ yếu là do sự tạo lớp màng khóa ngăn cách nền thép với dung dịch ăn mòn. Phương trình chuyển hóa cho cơ chế chống ăn mòn được Aboozar Golgoon cùng cộng sự trình bày như sau [70]:

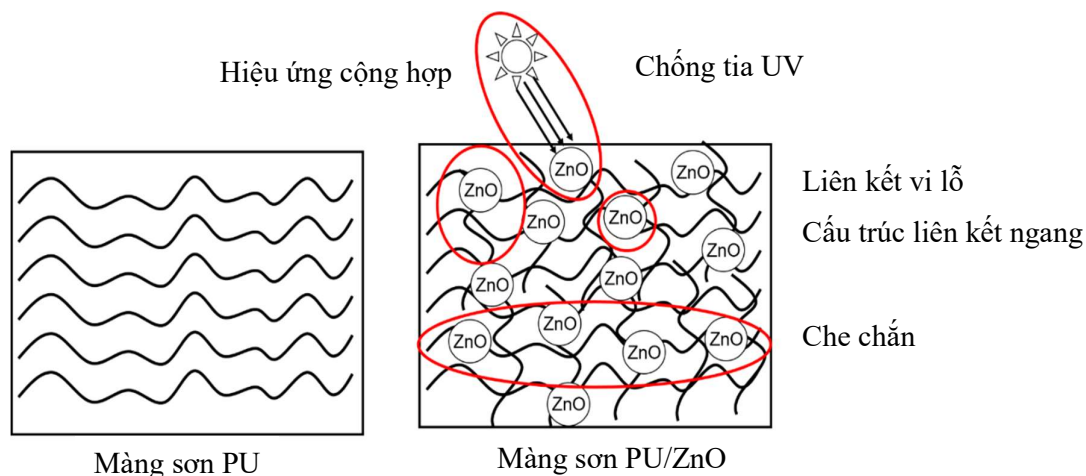
Tại bề mặt tiếp xúc của nền thép với dung dịch ăn mòn ngấm vào màng sơn, hình thành các sản phẩm không ổn định  $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{Cl}$ ,  $\text{FeCl}_3$  và  $\text{Fe}(\text{OH})\text{Cl}_2$ , những hợp chất này là sản phẩm của các phản ứng:



Tại đây đồng thời có mặt của ZnO nên tiếp tục xảy ra phản ứng



$\text{Zn}(\text{OH})_2$  sinh ra tạo lớp màng che chắn bảo vệ nền thép.



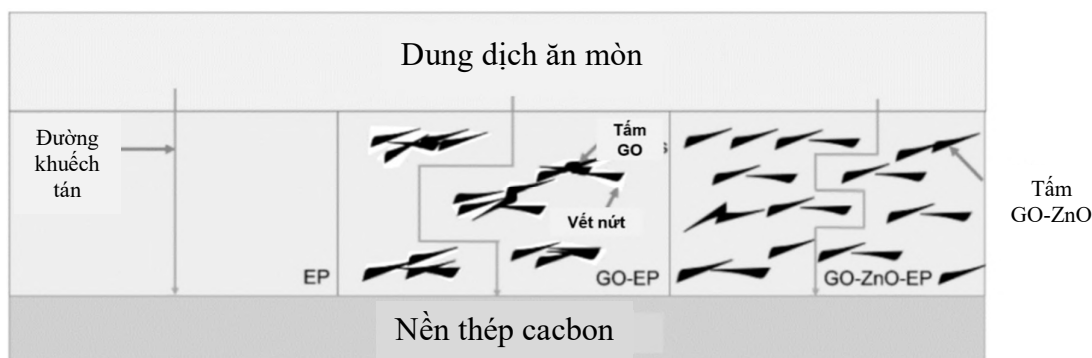
Hình 1.14. Tổng hợp các cơ chế bảo vệ kim loại của ZnO trong màng sơn.

Ngoài ra, ZnO cũng có chống ăn mòn theo các cơ chế thể hiện ở Hình 1.14, cụ thể như sau:

- Cải thiện khả năng kháng UV [71],
- Tăng hiệu quả che chắn nhờ hình thành các cấu trúc bền và liên kết ngang [65],
- Hiệu ứng cộng giữa các nhóm chức biến tính trên bề mặt ZnO [64],
- Tăng tính kỵ nước [62],
- Là chất điền đầy [69] và tương tác hóa học.

#### 1.4.4. Ứng dụng bảo vệ kim loại của vật liệu lai hóa G-ZnO

G-ZnO được nghiên cứu nhiều trong ứng dụng làm vật liệu hấp phụ và xúc tác quang [72], điện cực anode cho tế bào quang điện nhạy màu nhuộm [73], hay làm điện cực cho tụ điện [74] và siêu tụ điện. Những năm gần đây, nhiều nhóm nghiên cứu đã khảo sát sử dụng G-ZnO vào màng sơn và khảo sát khả năng ức chế ăn mòn. Sự có mặt của G-ZnO làm tăng hiệu quả ức chế ăn mòn của màng sơn acrylic thông qua sự chênh lệch trở kháng màng sơn có/không có chứa vật liệu [75]. Trở kháng tăng từ  $150 \text{ KWcm}^2$  (màng sơn acrylic) lên  $380 \text{ KWcm}^2$  (màng sơn có chứa vật liệu).



Hình 1.15. Sơ đồ mô phỏng đường khuếch tán của  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  và  $\text{Cl}^-$  trong màng sơn EP, GO/EP và GO-ZnO/EP [76].

Trong cấu trúc G-ZnO thì ZnO và GO được liên kết với nhau bằng liên kết vật lý, hóa học hoặc có sử dụng các chất liên diện như (3-aminopropyl)triethoxysilane [76], ZnO xen kẽ giữa các lớp GO, làm tăng khoảng cách giữa các lớp GO và giúp các lớp GO không bị cuộn lại mà vẫn giữ được cấu trúc lớp và mặt xếp chặt (003). Nhờ đó, màng G-ZnO/EP (epoxy chứa G-ZnO) có chống thấm nước tốt, đồng thời cải thiện khả năng chống ăn mòn hơn so với màng epoxy và GO/EP (màng epoxy chứa GO). Sự phân tán đồng đều của GO ngăn chặn khả năng xâm nhập của dung dịch gây ăn mòn do tăng mật độ liên kết ngang và giảm bọt khí trong nền epoxy (Hình 1.15). Thông thường, GO có tính ưa nước do có nhiều nhóm chức trên bề mặt GO. Các hạt nano ZnO phân bố trên các tấm GO làm giảm tính ưa nước, cải thiện đáng kể hiệu ứng che chắn của GO trong màng sơn. Bên cạnh đó, tăng khả năng tương hợp của G-ZnO vào epoxy làm giảm bọt khí trong lớp sơn phủ và tăng chiều dài đường khuếch tán của các tác nhân gây ăn mòn.

G-ZnO được sử dụng trong màng ceramic để bảo vệ ăn mòn cho thép không gỉ AlSi304L [77] đã cải thiện được độ cứng và khả năng kháng ăn mòn nhờ cấu trúc của

GO đã cải thiện bề mặt màng sơn. ZnO trên bề mặt GO phản ứng với liên kết Al-dihydrogen phosphate, hỗ trợ tăng liên kết giữa GO và nền sơn.

Nhờ tính phản quang của ZnO, vật liệu G-ZnO đã được nghiên cứu chế tạo màng epoxy photo-cleaning hay tổng hợp polymer quang hóa. Mehdi Sharif cùng cộng sự đã chế tạo màng EP/G-ZnO sử dụng quá trình polymer hóa mở vòng cation nhờ năng lượng quang [78]. Màng EP/G-ZnO có khả năng tự làm sạch và tính chất nhiệt được cải thiện khi màng được phơi ngoài ánh sáng.

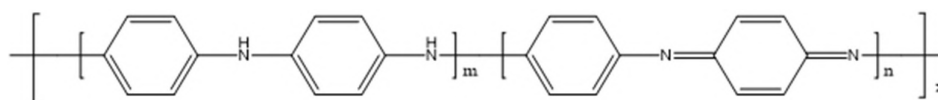
## 1.5. Polyaniline và ứng dụng bảo vệ kim loại

### 1.5.1. Khái quát về polyaniline (PAN)

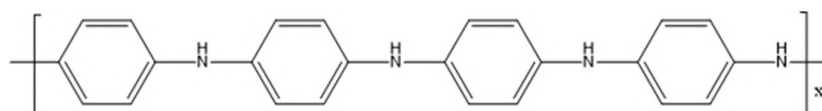
Trong hai thập kỷ qua, polymer dẫn điện đã được chú ý nhiều nhờ tính thân thiện với môi trường cũng như cơ chế ức chế ăn mòn đặc trưng đối với kim loại [34, 80]. Trong đó, polyaniline là polymer dẫn điện chống ăn mòn tốt nhất nhờ đặc tính oxy hóa-khử của polyaniline, ổn định với môi trường, ngoài ra còn hình thành lớp oxide thụ động giữa kim loại và lớp phủ, ngăn chặn các yếu tố ăn mòn tác động đến kim loại [80].

#### 1.5.1.1. Khái niệm và cấu trúc

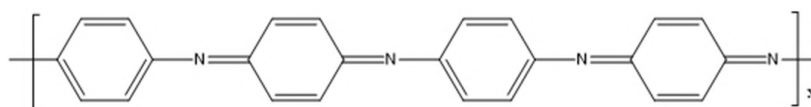
Polyaniline là một homopolymer với cấu trúc phân tử là các vòng benzenoid, quinonoid hoặc cả hai với tỉ lệ khác nhau. Polyaniline có thể tồn tại ở nhiều trạng thái oxy hoá khác nhau. Vì vậy cấu trúc của polyaniline có khả năng thay đổi đa dạng về hình dạng, kích thước và cấu trúc tinh thể. Polyaniline có nhiều dạng thù hình bao gồm tinh thể, thanh, bông, dây và ống.



*Trạng thái emeraldine*



*Trạng thái leucoemeraldine*



*Trạng thái pernigraniline*

*Hình 1.16. Cấu tạo phân tử của polyaniline ở các trạng thái khác nhau.*



Ở trạng thái khử toàn phần Leucoemeraldine, phân tử polyaniline có dạng benzenoid (B) với các nguyên tử H được gắn vào các nguyên tử N. Ngược lại, ở trạng thái oxy hoá toàn phần Pernigraniline, phân tử polyaniline có dạng Quinonoid (Q) với các nguyên tử H không được gắn vào nguyên tử N. Trạng thái oxy hoá hoặc khử của polyaniline phụ thuộc vào tỉ lệ m và n trong công thức của polyaniline (Hình 1.16).

– Trạng thái khử và oxy hoá một phần Emeraldine: tỉ lệ benzenoid và quinonoid là  $m:n = 1:1$ . Trạng thái dẫn điện tốt nhất của polyanilin ở dạng muối emeraldine và có 2 loại: muối emeraldine base (PAN-EB) và muối emeraldine salt (PAN-ES)

+ PAN-EB có thù hình là các tinh thể hình bông nên khả năng lan truyền điện tử kém, nên khả năng dẫn điện rất thấp.

+ PAN-ES có thù hình là các sợi, nên điện tử có thể lan truyền dọc theo chiều dài của sợi, vì vậy mà PAN-ES có khả năng dẫn điện tốt.

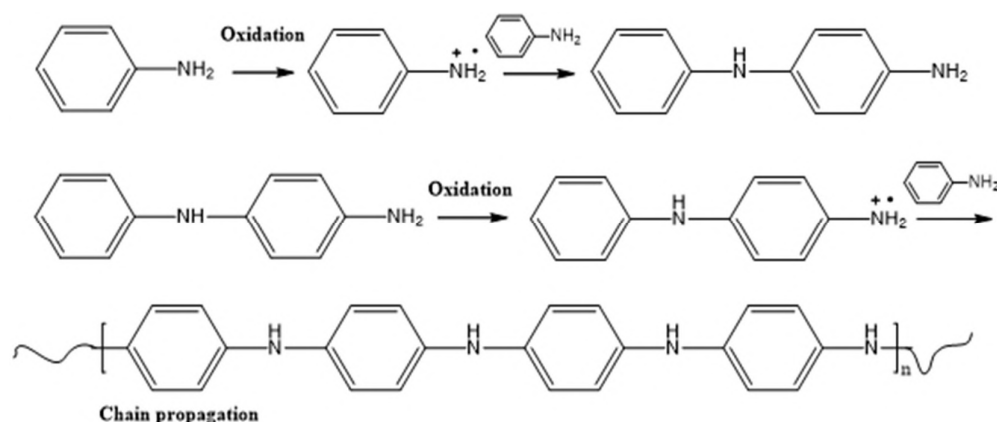
Trạng thái khử toàn phần Leucoemeraldine: tỉ lệ benzenoid và quinonoid là  $m:n = 1:0$ . Ở trạng thái này polyaniline có màu vàng nhạt và không dẫn điện. Trạng thái leucoemeraldine có thể bị oxy hoá trong môi trường acid tạo thành dạng muối emeraldine.

Trạng thái oxy hoá toàn phần Pernigraniline: tỉ lệ benzenoid và quinonoid là  $m:n = 0:1$ . Ở trạng thái này polyaniline có màu tím và không dẫn điện.

Để đạt hiệu suất phản ứng theo yêu cầu thì phải cân bằng giữa tỉ lệ benzenoid và quinonoid bằng cách dựa vào tỉ lệ cường độ dao động trong phổ hồng ngoại FT-IR ứng với nhóm benzenoid dao động ở bước sóng  $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$  và nhóm quinonoid dao động ở bước sóng  $\sim 1560 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 1.5.1.2. Các phương pháp tổng hợp polyaniline

Polyaniline được tổng hợp từ monomer aniline sử dụng phản ứng oxy hóa khử với các tác chất oxy hóa như amonium peroxydisulfate (APS), potassium persulfate (KPS),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  và  $\text{FeCl}_3$ . Thế oxy hoá của APS ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  và  $\text{FeCl}_3$  lần lượt là 1,94; 1,23; 1,78; 1,72 và 0,72 V, nên vì vậy chọn APS nhằm phá vỡ các liên kết trong monomer tốt hơn. Cơ chế tổng hợp của polyaniline được biểu diễn như Hình 1.17.



Hình 1.17. Cơ chế của phản ứng tổng hợp polyaniline.

Có nhiều phương pháp để tổng hợp polyaniline và được chia thành hai loại:

- *Tổng hợp polyaniline bằng phương pháp điện hoá:*

Phương pháp này cho phép tổng hợp polyaniline có độ tinh khiết rất cao, do tất cả các quá trình hóa học chỉ xảy ra trên bề mặt điện cực và không sử dụng chất oxy hóa. Cơ chế phản ứng của phương pháp này như sau: khuếch tán và hấp phụ aniline, oxy hóa aniline, hình thành polymer trên bề mặt điện cực, ổn định màng polymer, cuối cùng là oxy hóa màng và pha tạp.

- *Tổng hợp polyaniline bằng phương pháp hoá học:*

**Trùng hợp oxy hoá:** là phương pháp sử dụng phổ biến nhất sử dụng chất oxy hóa trong môi trường acid. Dung dịch chuyển dần từ màu xanh dương sang màu xanh lá cây. Trong quá trình phản ứng, polyaniline bị pha tạp một phần acid trong môi trường phản ứng. Tuy nhiên với các chất oxy hoá có gốc persulfate, các ion này có thể được pha tạp vào cấu trúc của polyaniline cùng với các thành phần khác trong môi trường.

**Trùng hợp vi nhũ tương:** phương pháp này sử dụng hai chất lỏng có độ phân cực khác nhau trong quá trình trùng hợp. Chất hoạt động bề mặt được dùng để tăng khả năng phân tán của dung môi.

**Tổng hợp ở pha rắn:** phương pháp này sử dụng muối của aniline như aniline sulfate hoặc aniline hydrochloride với vai trò là monomer. Phản ứng này được thực hiện trong máy nghiền bi hoặc trong cối chày để tăng diện tích tiếp xúc để cho các chất dễ tác dụng với nhau.

**Trùng hợp bề mặt tiếp xúc:** polyaniline được tổng hợp tại bề mặt tiếp xúc của hai dung môi khác nhau. Hòa tan aniline vào các dung môi hữu cơ như toluene hoặc

chloroform, dung dịch có chất oxy hoá và acid sẽ được thêm từ từ vào dung dịch aniline trước đó. Tại bề mặt phân chia pha của hai dung dịch, polyaniline dần được hình thành ở dạng sợi nano sau đó aniline bắt đầu phân tán vào pha nước và di chuyển ra khỏi khu vực phản ứng và các sợi nano polyaniline mới lại tiếp tục được tạo thành.

Trong các loại polymer dẫn, tính dẫn điện của polyaniline được đánh giá cao nên polyaniline được sử dụng làm vật liệu cho các điện cực, hoặc chất ức chế ăn mòn cho chất bán dẫn trong các tổ hợp quang điện hóa và trong vi điện tử. Phản ứng điện và điện hóa của polyaniline thay đổi theo nhiệt độ và pH nên polyaniline được sử dụng cho các loại cảm biến khác nhau như cảm biến khí, cảm biến sinh học, cảm biến pH, cảm biến nhiệt độ.

Polyaniline còn được nghiên cứu cho ứng dụng bảo vệ bề mặt của kim loại nhờ có độ bám dính cao, điện thế dương nên màng polyaniline có khả năng chống ăn mòn cao. Cơ chế chống ăn mòn của polyaniline là kết hợp của các cơ chế bao gồm cơ chế bảo vệ cathode, cơ chế che chắn và cơ chế ức chế. Và đối với polyaniline–pernigranilin màu xanh thẫm có khả năng chống ăn mòn cao nhất.

### ***1.5.2. Ứng dụng và cơ chế bảo vệ kim loại của polyaniline.***

Milica Gvozdenović<sup>1</sup> cùng cộng sự chế tạo màng sơn epoxy và sơn alkyl có chứa polyaniline, thử nghiệm kháng ăn mòn trên thép và kết quả đạt hiệu quả ức chế ăn mòn tốt [81]. Trước đó, polyaniline đã được nghiên cứu dope các ion camphorsulphonate hoặc phenylphosphonate và trộn hợp với poly(methyl methacrylate), và ứng dụng trong màng sơn acrylic với vai trò chất ức chế ăn mòn [82]. Kết quả cho thấy vật liệu này có cơ chế bảo vệ hai lớp. Trước hết, xảy ra phản ứng oxy hóa–khử giữa Fe và polyaniline dẫn đến khử polyaniline và phóng thích các anion nhiễm. Sau đó, các cation Fe tạo hệ phức thụ động với polyaniline có dope anion, đồng thời hoạt động như một lớp che chắn vật lý thứ hai để ngăn sự khuếch tán của các ion. Từ đó có thể thấy rằng polyaniline là một nguồn chứa anion, có thể giải phóng anion khi có hư hỏng trên bề mặt của lớp phủ.

Nhiều nhóm nghiên cứu đã thực hiện tổng hợp composite từ polyaniline với các hợp chất khác nhau nhằm tăng hiệu quả chống ăn mòn. Composite polyaniline–polyacrylic acid (PAN–PAA) được tổng hợp bằng phương pháp polymer hóa 1 bước. Composite có hiệu quả ức chế trên thép không rỉ 316 trong môi trường HCl 0,5 M đạt 91,7%, với nồng độ composite 200 ppm [83]. Polyaniline được trộn hợp với

nylon 6-6 tạo composite PAN/Ny [84]. Khảo sát ức chế ăn mòn được thực hiện đối với cả màng sơn và trên thép trong môi trường dung dịch NaCl và HCl, kết quả cho thấy màng composite PAN/Ny có tốc độ ăn mòn thấp hơn từ 10 đến 15 lần so với thép trần. Mohd Rashid cùng cộng sự đã nghiên cứu trộn hợp polyaniline với dầu cọ (PAN/PO) và thử nghiệm chống ăn mòn trên thép ở môi trường nước biển, hiệu quả ăn mòn được thể hiện qua sự suy giảm dòng điện ăn mòn khi có mặt PAN/PO [85]. N. Pirhady Tavandashiti cùng cộng sự đã tổng hợp polyaniline cấu trúc nano làm capsule cho màng sơn tự lành bảo vệ chống ăn mòn [86]. Kết quả cho thấy, capsule polyaniline chứa chất ức chế 2-mercaptobenzothiazole (MBT) trong màng sơn epoxy ester trên nền AA2024-T3 cho hiệu quả tự lành rất tốt trong quá trình ăn mòn chỉ với hàm lượng capsule là 1%.

Bên cạnh các hợp chất hữu cơ, polyaniline cũng được nghiên cứu tổng hợp composite với các khoáng vô cơ, hay hợp chất vô cơ cho ứng dụng ức chế ăn mòn như màng sơn epoxy với composite PAN/magnetite-clay, composite PAN/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hay composite PAN/ $\gamma$ -Al, kết quả nghiên cứu đã chứng minh màng sơn tạo thành đáp ứng tính chất của màng sơn thông minh kháng ăn mòn hiệu quả cao [81].

Yuetao Yi cùng cộng sự đã điều chế polyaniline pha tạp với chitosan sulfonate (S-CTS-PAN) và khảo sát ức chế ăn mòn thép trong môi trường acid HCl 1 M [87]. Kết quả cho thấy S-CTS-PAN ức chế ăn mòn vượt trội, hiệu quả ức chế đạt trên 92,3% với hàm lượng 40 mg/L. Shi Fuhua cùng cộng sự khảo sát khả năng ức chế ăn mòn thép trong môi trường acid HCl 1 M bằng copolymer poly(aniline-co-o-anthranilic acid) [88]. Cơ chế ức chế được xác định do copolymer hấp phụ Langmuir trên bề mặt thép, hình thành lớp màng bảo vệ bề mặt kim loại.

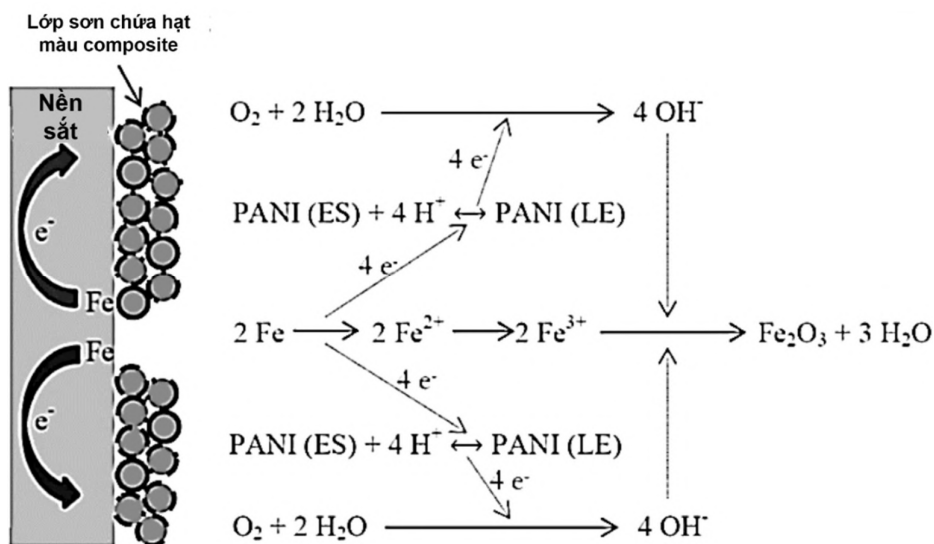
### ***1.5.3. Cơ chế bảo vệ kim loại của polyaniline.***

Từ tổng quan các nghiên cứu về polyaniline trong sơn chống ăn mòn kim loại cho thấy polyaniline có khả năng bảo vệ kim loại theo các cơ chế chính bao gồm:

#### ***1.5.3.1. Cơ chế bảo vệ anode***

Màng sơn chứa polyaniline cho phép bảo vệ kim loại dễ bị oxy hóa nhờ đặc tính điện hóa của polyaniline. Trong màng sơn, polyaniline đóng vai trò là chất oxy hóa vừa phản ứng với ion kim loại hình thành lớp thụ động bề mặt ngay dưới lớp sơn phủ, vừa

ngăn chặn ăn mòn cục bộ khi có khoi mào do các phá hủy nhỏ hay những vùng cực nhỏ trên bề mặt kim loại tiếp xúc với môi trường ăn mòn.



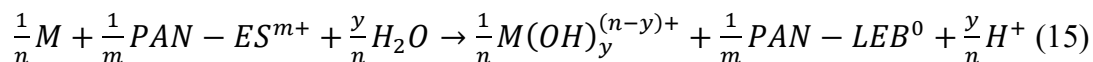
Hình 1.18. Cơ chế bảo vệ anode của PAN trong màng sơn (PAN-LE = leucoemeraldine, PAN-ES = emeraldine).

Cơ chế bảo vệ anode của polyaniline nhờ vào khả năng duy trì kim loại ở trạng thái thụ động và bản chất oxy hóa–khử giúp polyaniline tự chuyển trạng thái từ LE về lại trạng thái ES của polyaniline [89] như thể hiện ở Hình 1.18 [81]. Cơ chế này đã được thử nghiệm kiểm chứng và được giải thích như sau:

- Polyaniline có thể duy trì thế OCP của bề mặt tiếp xúc kim loại–điện môi ở giá trị anode trong vùng thụ động, tạo lớp oxide kim loại bảo vệ bề mặt kim loại. Tại đây xảy ra phản ứng khử và polyaniline chuyển trạng thái từ ES thành LE;

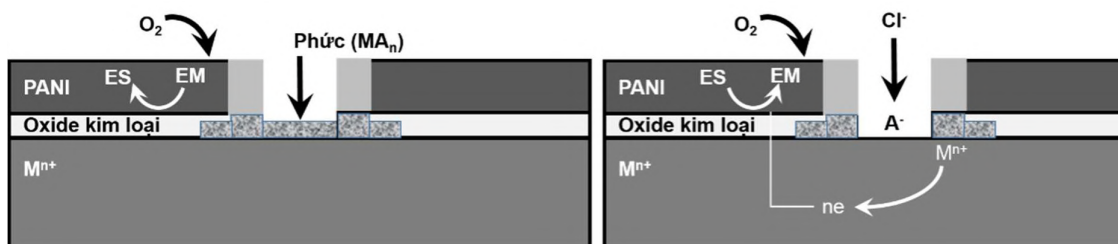
- Mặt khác tại vị trí tiếp xúc dung dịch ăn mòn hoặc sự tiếp xúc với  $O_2$  thẩm thấu vào màng sơn sẽ xảy ra phản ứng oxy hóa và tại đây polyaniline chuyển trạng thái từ LE thành ES.

Nhờ cơ chế này giúp khống chế dòng  $e^-$  tự do di chuyển trong màng sơn, ngăn chặn được phản ứng ăn mòn xảy ra. Quá trình oxy hóa – khử trên mạch phân tử polyaniline liên tục trong màng sơn được thể hiện cụ thể qua phản ứng sau:



### 1.5.3.2. Cơ chế giải phóng chất ức chế có kiểm soát

Cơ chế này thể hiện ở polyaniline được pha tạp các ion của chất ức chế ăn mòn. Ở điều kiện thuận lợi, hoạt chất ức chế sẽ được giải phóng từ phản ứng khử polyaniline khi có sự hòa tan  $e^-$  kim loại tại vết ăn mòn điểm như thể hiện ở Hình 1.19 hoặc do quá trình trao đổi ion [90].



Hình 1.19. Cơ chế giải phóng chất ức chế có kiểm soát của lớp phủ polyaniline pha tạp với ion chất ức chế [90].

Các anion này đồng thời hình thành rào chắn ngăn sự di chuyển của các thành phần gây ăn mòn và ức chế quá trình khử oxy. Màng sơn chứa polyaniline còn được gọi là màng sơn thông minh do các hoạt chất ức chế chỉ được giải phóng khi màng bị phá hủy dẫn đến xuất hiện ăn mòn kim loại và xảy ra phản ứng khử với polyaniline (phản ứng (15) và (16)). Bên cạnh sự hình thành oxide, các phức chất giữa chất ức chế và các ion kim loại tạo ra lớp bảo vệ anode bổ sung.

### 1.5.3.3. Cơ chế bảo vệ cathode

Polyaniline bảo vệ nên thép theo cơ chế bảo vệ cathode nhờ cơ chế “chuyển vùng” [90]. Khi kim loại tiếp xúc với polyaniline tạo ra điện trường hạn chế dòng  $e^-$  từ kim loại đến các tác nhân oxy hóa ( $H_2O$ ,  $O_2$ ), nhờ đó ngăn hoặc giảm được tốc độ ăn mòn.

### 1.5.3.4. Cơ chế bảo vệ che chắn

Tương tự với các màng hữu cơ thông thường, polyaniline cũng bảo vệ kim loại theo cơ chế che chắn, khả năng tạo màng với mật độ lỗ xốp thấp, ngăn chặn sự thâm nhập của các tác nhân oxy hóa ( $O_2$ ,  $H_2O$ ) tiếp xúc nền kim loại tạo phản ứng oxy hóa và hòa tan kim loại vào môi trường gây ăn mòn kim loại.

Nhìn chung, polyaniline là một polymer dẫn bảo vệ kim loại hiệu quả với đầy đủ các cơ chế bảo vệ anode, bảo vệ cathode, cơ chế giải phóng chất ức chế có kiểm soát và cơ chế che chắn. Tuy nhiên, hạn chế của polyaniline trong ứng dụng chống ăn mòn là màng sơn chứa polyaniline thường chỉ được sử dụng làm lớp sơn lót, nếu màng loại này

mà không có lớp phủ bên trên sẽ có khả năng xảy ra phản ứng phân hủy cathode ở bề mặt kim loại–màng polyaniline, khi đó màng polyaniline bị tách lớp khỏi bề mặt kim loại do pH tại bề mặt tiếp xúc tăng. Do đó cần phải có lớp phủ bề mặt để hạn chế tối đa sự thâm thấu của  $O_2$  và  $H_2O$ . Do đó, cần nghiên cứu biến tính polyaniline hoặc kết hợp với các vật liệu khác để chế tạo composite nhằm cải thiện những hạn chế của polyaniline.

### **1.6. Vật liệu composite tổng hợp từ polyaniline kết hợp với G-HT và G-ZnO.**

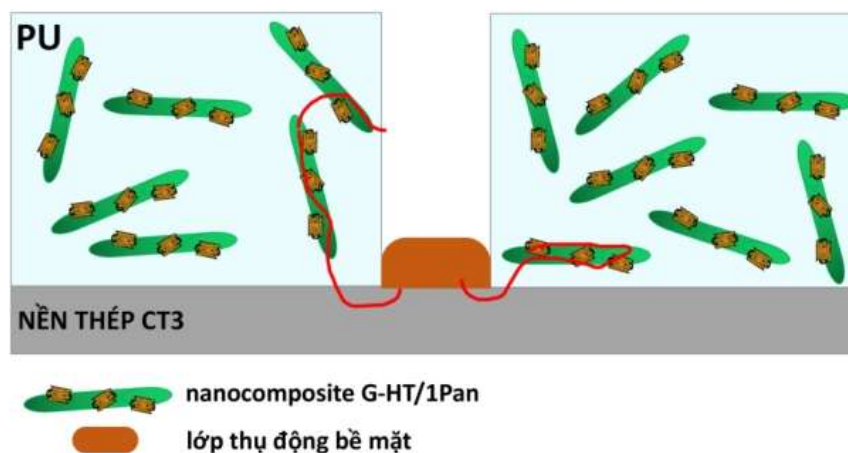
Từ tổng quan về các vật liệu và ứng dụng bảo vệ kim loại như đã trình bày ở mục trên, nghiên cứu này thực hiện tổng hợp vật liệu composite từ vật liệu lai hóa G-ZnO và G-HT kết hợp với polyaniline nhằm tăng tính dẫn điện cho vật liệu lai hóa G-ZnO và G-HT. Đồng thời, composite G-ZnO/PAN và G-HT/PAN có khả năng phân tán, tính chất nhiệt và hiệu quả chống ăn mòn và bảo vệ kim loại được cải thiện.

Các kết quả nghiên cứu trong và ngoài nước cho thấy, G-HT và G-ZnO cho hiệu quả bảo vệ kim loại tốt hơn so với HT, ZnO và GO nhờ sự kết hợp thuận lợi các ưu điểm của từng loại vật liệu. Một hiệu ứng của GO để bảo vệ kim loại theo xu hướng bảo vệ dòng cathode nhờ cấu trúc 2D với mật độ nhóm chức phân bố trên bề mặt cao giúp “bẫy” các  $e^-$  tạo ra trong phản ứng hòa tan kim loại, hạn chế tốc độ dòng ăn mòn. Tuy nhiên, các vật liệu lai hóa này chủ yếu bảo vệ kim loại dựa trên cơ chế che chắn, cản trở dòng khuếch tán của tác nhân ăn mòn ( $Cl^-$ ,  $O_2$  và  $H_2O$ ). Để tăng hiệu quả bảo vệ kim loại, các nghiên cứu tập trung khảo sát biến tính hoặc tổng hợp composite từ các vật liệu HT, ZnO, GO và vật liệu lai hóa với các hoạt chất ức chế ăn mòn. Các composite này bảo vệ kim loại theo cơ chế trao đổi ion, giải phóng chất ức chế tạo lớp oxide kim loại thụ động hóa bề mặt tiếp xúc giữa nền sơn và kim loại.

Trong khi đó, polyaniline là một polymer dẫn điện có khả năng bảo vệ kim loại nhờ đặc tính tự chuyển trạng thái oxy hóa – khử làm ức chế phản ứng ăn mòn xảy ra, nhờ đó bảo vệ và chống ăn mòn kim loại. Mặc dù polyaniline được biết đến là một polymer khó hòa tan trong dung môi, những nghiên cứu gần đây cũng cho thấy tùy vào cấu trúc của hợp chất sử dụng pha tạp vào cấu trúc polyaniline đã cải thiện được tính hòa tan của polymer này. Do đó, polyaniline có thể được xem là một chất chống ăn mòn xanh có hiệu quả bảo vệ kim loại đang được quan tâm hiện nay.

Trong nghiên cứu này định hướng tăng hiệu quả bảo vệ kim loại của các vật liệu lai hóa trên cơ sở GO bao gồm G-HT và G-ZnO bằng cách kết hợp với polyaniline tạo

vật liệu composite G-HT/PAN và G-ZnO/PAN. Composite này sẽ có hiệu quả bảo vệ kim loại theo các cơ chế được thể hiện ở Hình 1.20 cụ thể bao gồm các cơ chế sau: (1) tạo màng che chắn vật lý ngăn chặn sự xâm nhập của hơi nước (GO, polyaniline ở trạng thái LE), (2) cản trở dòng khuếch tán tác nhân gây ăn mòn (ZnO, LDH) và (3) hình thành lớp oxide kim loại thụ động bề mặt, “bẫy” các  $e^-$  sinh ra khống chế dòng ăn mòn (GO, polyaniline ở trạng thái ES).



Hình 1.20. Sơ đồ mô phỏng cơ chế bảo vệ kim loại của composite G-HT/PAN.

### 1.7. Phân tích tính chất chống ăn mòn kim loại bằng phương pháp điện hóa

Sử dụng phương pháp điện hóa để phân tích tính chất chống ăn mòn có ưu điểm là cho phép xác định nhanh tốc độ ăn mòn kim loại với độ chính xác cao. Để rút ngắn thời gian thử nghiệm mẫu như trong điều kiện tự nhiên, thì khi sử dụng phương pháp này có thể xác định tốc độ ăn mòn kim loại trong điều kiện gia tốc [1, 91, 92].

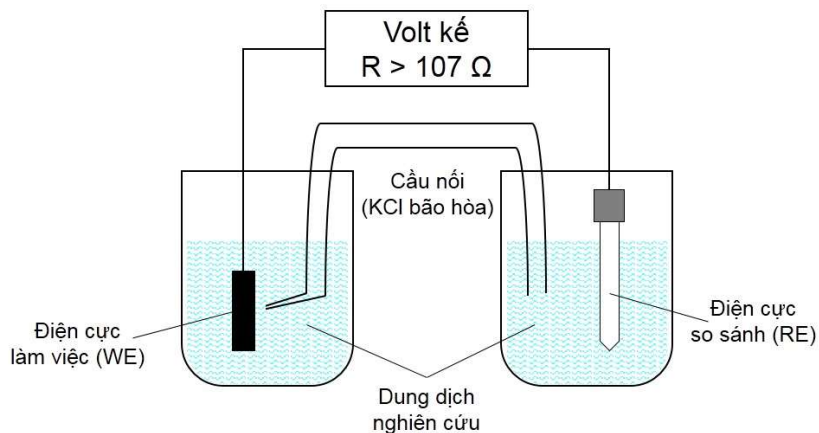
#### 1.7.1. Xác định thế ăn mòn $E_{corr}$

Thế ăn mòn  $E_{corr}$  của một mẫu được xác định là thế của mẫu khi mẫu tiếp xúc với dung dịch ăn mòn và không nối với một thiết bị nào. Tại  $E_{corr}$ , trên mặt mẫu tồn tại cả hai dòng anode và cathode, nhưng có độ lớn bằng nhau nên tổng dòng đo được là bằng 0.  $E_{corr}$  có thể được định nghĩa là thế tại đó tốc độ quá trình oxy hóa bằng tốc độ quá trình khử.

❖ Mô tả phương pháp xác định thế ăn mòn: Thả một dây (hoặc thanh, tấm) Pt vào môi trường và kết nối với điện cực so sánh (thường là điện cực Ag/AgCl, điện cực calomen bão hòa) tạo thành một hệ pin điện và đo được suất điện động của pin (Hình 1.21). Từ đó tính điện thế oxy hóa khử của dung dịch. So sánh giá trị thế ăn mòn  $E_{corr}$



đo được với giá trị thể trên đồ thị điện thế (E) và pH của Pourbaix để suy đoán khả năng xảy ra ăn mòn.



Hình 1.21. Sơ đồ thí nghiệm đo điện thế ăn mòn.

Dựa vào kết quả đo theo phương pháp này, xác định được giá trị chênh lệch của điện thế tại điện cực làm việc so với điện cực so sánh và được gọi là điện thế ăn mòn. Điện thế ăn mòn được đo trên điện cực làm việc trong môi trường ăn mòn có và không có chất ức chế. Từ những sai khác giữa các giá trị điện thế ăn mòn này cũng có thể phân tích được quá trình ức chế ăn mòn:

- Nếu điện thế ăn mòn có giá dương hơn, gọi là phân cực anode, khi đó các phản ứng anode bị kìm hãm và các phản ứng cathode trở nên dễ dàng hơn.
- Nếu điện thế ăn mòn có giá trị âm hơn, gọi là phân cực cathode, khi đó các phản ứng cathode bị kìm hãm.

### 1.7.2. Xác định tốc độ ăn mòn bằng phương pháp đo điện trở phân cực

Ở trạng thái cân bằng, thế cathode và thế anode là tương đương tại bề mặt kim loại. Sự lệch ra khỏi thế cân bằng này gọi là sự phân cực. Sự phân cực thường gây ra bởi dòng điện ngoài, được gọi là quá thế. Phân cực điện trở là sự sụt thế giữa chất điện li qua điện cực hoặc qua màng sản phẩm tạo phản ứng trên bề mặt kim loại hoặc cả hai. Phân cực điện trở được viết là:

$$\eta_k = RI = \gamma_i \quad (17)$$

Trong đó:

R là điện trở màng bề mặt điện cực (Ohm).

I là cường độ dòng điện (A).

$\gamma$  là điện trở màng trên 1 đơn vị diện tích ( $\Omega/\text{cm}^2$ ).

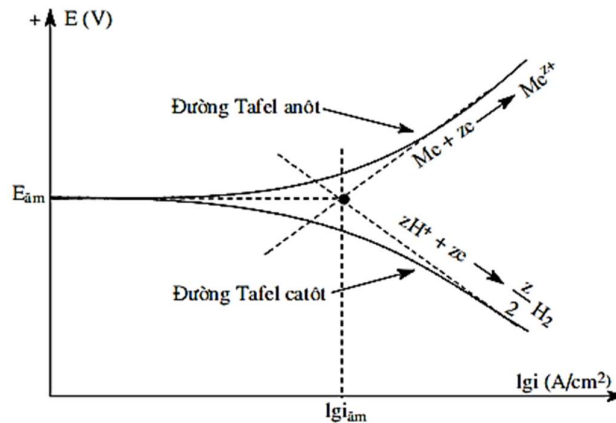
$i$  là mật độ dòng ( $\text{A}/\text{cm}$ ).

Kỹ thuật điện hóa đo điện trở phân cực được dùng để đo tốc độ ăn mòn tuyệt đối. Từ nhiều kết quả nghiên cứu cho thấy, có mối quan hệ hợp lý giữa kết quả đo ăn mòn bằng đo điện trở phân cực và theo phương pháp tổn hao khối lượng.

Đo điện trở phân cực là phương pháp đo nhanh để đánh giá tốc độ ăn mòn. Ở tốc độ quét thế 0,1 mV/s, với khoảng thế 50 mV cần chưa đến 10 phút. Việc đo nhanh cũng giúp phép đo điện trở phân cực rất hữu ích cho thực nghiệm như đánh giá định tính các chất ức chế. Vì điện thế áp vào không vượt khỏi thế ăn mòn nên mẫu không bị phá hủy trong quá trình đo, do đó mẫu có thể sử dụng cho các nghiên cứu khác. Để chính xác hơn, các hằng số Tafel  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  cần được xác định độc lập từ đường Tafel.

### 1.7.2.1. Đường Tafel

Kỹ thuật điện hóa ngày càng trở nên phổ biến để sử dụng cho nghiên cứu ăn mòn. Các phương pháp nghiên cứu ăn mòn trước đây như xác định tổn hao trọng lượng, thường cần phải được kéo dài vài ngày hoặc vài tuần, trong khi các thực nghiệm điện hóa chỉ cần vài giờ.



Hình 1.22. Đường Tafel thực nghiệm.

Cách tính hằng số Tafel được miêu tả trên Hình 1.22 và được dùng để tính tốc độ ăn mòn. Đường Tafel anode và cathode được miêu tả bằng phương trình:

$$\eta = \beta \cdot \log (I/I_{\text{corr}}) \quad \Leftrightarrow \quad \eta = \beta(\log I - \log I_{\text{corr}}) \quad (18)$$

Trong đó  $\eta$  là hiệu giữa thế của mẫu và thế ăn mòn và được gọi là quá thế,  $\beta$  là hằng số Tafel,  $I$  là dòng tại quá thế  $\eta$ , đo bằng  $\mu\text{A}$ .

Đường  $\eta - \log I$  là đường thẳng có độ dốc  $\beta$ .

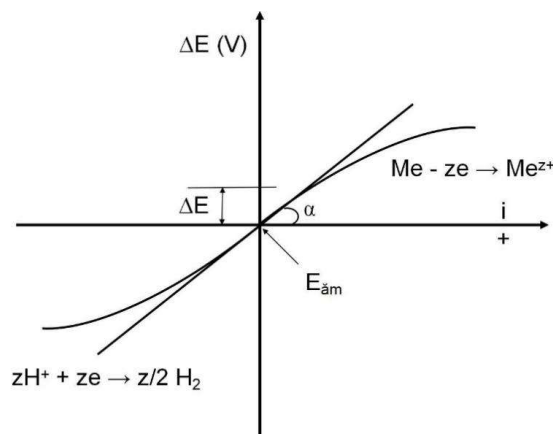
Khi  $\eta = 0$  (tại  $E_{\text{corr}}$ ),  $\log I/I_{\text{corr}} = 0$  hay  $I = I_{\text{corr}}$ .

Các hằng số Tafel  $\beta_a, \beta_c$  cần được tính toán cho cả hai phần cathode và anode của đường Tafel. Phương pháp thế tĩnh rất tiện lợi cho việc nghiên cứu và đánh giá tốc độ ăn mòn, khả năng ức chế của các chất ức chế đối với kim loại, nó cho phép xác định được vùng thụ động trên đường phân cực  $i - f(E)$ . Từ đó có thể đánh giá được khả năng thụ động hóa của các hoạt chất khi thêm vào môi trường sử dụng.

### 1.7.2.2. Lý thuyết ăn mòn điện hóa và đường Tafel

Tương ứng với thuyết thế hỗn hợp, bất kỳ một phản ứng điện hóa nào cũng có thể chia làm hai hay nhiều phản ứng oxy hóa-khử và không có sự tích tụ điện tích trong quá trình phản ứng. Trong một hệ ăn mòn, tại thế ăn mòn, tốc độ oxy hóa kim loại (ăn mòn) và tốc độ khử của các phần tử trong dung dịch là như nhau và tổng dòng đo được là bằng không:

$$I_{\text{do}} = I_r - I_o = 0 \quad (19)$$



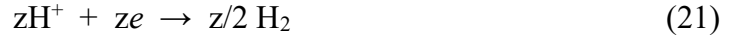
Hình 1.23. Đường cong phân cực  $\Delta E - f(i)$ .

Khi một kim loại hay một hợp kim tiếp xúc với dung dịch, kim loại sẽ có một điện thế gọi là thế mở hay thế ăn mòn. Giá trị này phụ thuộc vào kim loại và bản chất dung dịch.  $E_{\text{corr}}$  có thể đo bằng thiết bị đo điện thế. Dòng khử và dòng oxy hóa tại thế ăn mòn là bằng nhau và khác 0, dòng tổng tại thế đó bằng 0, tương ứng với phương trình (20). Đối với khảo sát ăn mòn, đường phân cực  $E-f(i)$  như ở Hình 1.23 mô tả đồng thời trạng thái của hai phản ứng như sau:

Trên anode xảy ra phản ứng hòa tan kim loại Me:



Đồng thời, trên cathode có xảy ra phản ứng khử:



Giả sử, thí nghiệm sử dụng điện cực có diện tích 1 cm<sup>2</sup>, thì tại thế phân cực ΔE rất nhỏ so với E<sub>corr</sub>, ΔE = ± 10 mV, ΔE và mật độ dòng có quan hệ tuyến tính:

$$R_P = \left[ \frac{d(\Delta E)}{di} \right]_{E_{corr}} = \frac{B}{i_{corr}} \quad (22)$$

Giá trị B ở công thức (25) được tính toán theo công thức

$$B = \frac{\beta_H \times \beta_{Me}}{2,3 \times (\beta_H + \beta_{Me})} \quad (23)$$

Trong đó:

– β<sub>H</sub>: là độ dốc của đoạn thẳng Tafel của quá trình cathode xảy ra phản ứng khử, b<sub>H</sub> = 0,06 V ÷ ∞;

– β<sub>Me</sub>: là độ dốc của đoạn thẳng Tafel của quá trình anode xảy ra phản ứng hòa tan kim loại, β<sub>Me</sub> = 0,06 ÷ 12 V.

Từ phương trình (23) ta có:  $i_{corr} = B/R_P$  (24)

Như vậy, để xác định tốc độ ăn mòn kim loại thông qua giá trị của mật độ dòng ăn mòn i<sub>am</sub>, trước hết cần phải xác định B dựa trên b<sub>H</sub> và b<sub>Me</sub> của các đường Tafel cathode và anode. R<sub>P</sub> được xác định theo đồ thị Hình 1.23 với R<sub>P</sub> = tan α. Sau đó sử dụng công thức (24) tính toán được mật độ dòng ăn mòn i<sub>corr</sub>. Nếu điện trở phân cực R<sub>P</sub> lớn hơn rất nhiều so với điện trở dung dịch R<sub>Ω</sub>, thì B xấp xỉ 0,026. Ngoài ra, dựa vào giá trị R<sub>P</sub> có thể đánh giá được độ bền chống ăn mòn vật liệu.

### 1.7.3. Phân tích độ bền của màng sơn bằng phương pháp đo tổng trở (EIS)

Trong nghiên cứu ăn mòn thường sử dụng phương pháp đo tổng trở do hiệu quả cao, đặc biệt khi có mặt của các lớp phủ cách điện [93, 94]. Phương pháp này hạn chế các sai số của phương pháp điện trở phân cực khi dung dịch ăn mòn có điện trở lớn. Đồng thời, phương pháp này còn xác định nhiều thông số động học và dự đoán các cơ chế chống ăn mòn.

#### 1.7.3.1. Nguyên lý của phổ tổng trở điện hóa

Khi áp một điện thế xoay chiều hình sin U<sub>0</sub>, có giá trị nhỏ, tần số góc ω = 2πf vào một hệ điện hóa (Hình 1.24), trong mạch sẽ xuất hiện một dòng điện đáp ứng hình sin có giá trị I<sub>0</sub> cùng tần số góc ω nhưng lệch pha một góc φ so với điện thế đưa vào.

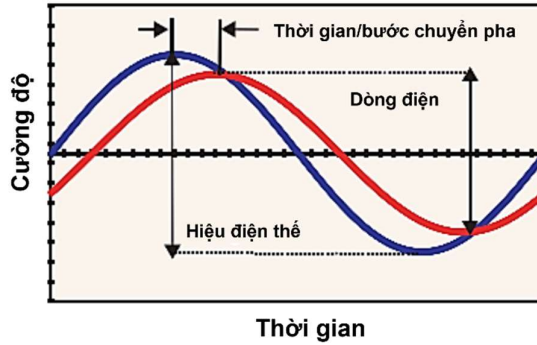
$$E(t) = E_0 \sin(\omega t) \quad (25)$$

$$I(t) = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad (26)$$

$$\omega = 2\pi f \quad (27)$$

Với  $\omega$  là tần số góc,  $t$  là thời gian,  $\varphi$  là góc lệch pha,  $E$  là điện thế ăn mòn và  $I$  là dòng ăn mòn.

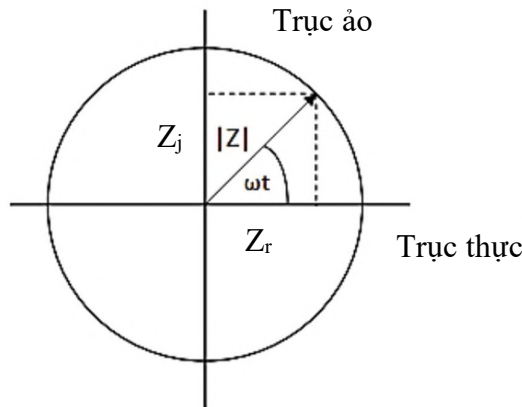
$$Z(\omega) = \frac{E(t)}{I(t)} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (28)$$



Hình 1.24. Dòng điện hình sin đáp ứng với thế xoay chiều [94].

Để có thể biểu diễn các giá trị của dòng điện xoay chiều, trở kháng cần phải được biểu diễn trong một mặt phẳng phức với các trục là phần thực và phần ảo. Hình 1.25 minh họa mặt phẳng phức của trở kháng.

$$Z = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0(\cos\varphi + j\sin\varphi) \quad (29)$$



Hình 1.25. Biểu diễn hình học phần thực và phần ảo của tổng trở  $Z$ .

Trong mặt phẳng phức, trở kháng  $Z$  đại diện cho một vector, được đặc trưng bởi module  $|Z|$  và góc lệch pha  $\varphi$ .  $Z$  có thể được biểu diễn dưới dạng tổng vector của phần thực  $Z_r$  và phần ảo  $Z_j$ :

$$Z(\omega) = Z_r + jZ_j \quad (30)$$

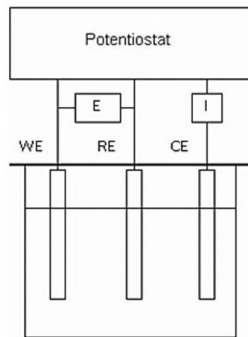
$$Z_r(\omega) = |Z(\omega)| \cos\varphi \quad (31)$$

$$Z_j(\omega) = |Z(\omega)| \sin\varphi \quad (32)$$

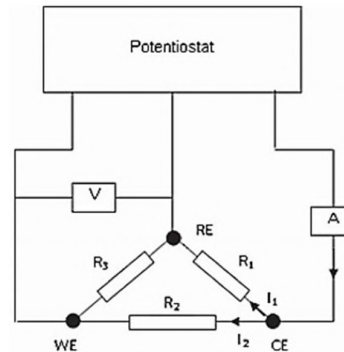
Tổng trở  $Z$  của một hệ điện hóa là tổng của các thành phần gồm: tổng trở Faraday  $Z_f$ , điện dung lớp kép  $C_d$  và điện trở dung dịch  $R_{dd}$ . Các giá trị  $C_d$ ,  $R_{\Omega}$ ,  $Z_f$ ,  $R_p$ ... và các thông số động học của hệ điện hóa ( $i_o$ ,  $k_o$ ,  $D$ ...) được tính toán bằng phần mềm toán học. Giá trị  $R_p$  và  $i_{corr}$  được sử dụng để theo dõi tốc độ ăn mòn.

### 1.7.3.2. Phương pháp xác định tổng trở điện hóa với hệ ba điện cực

Phổ tổng trở điện hóa được nghiên cứu trên hệ ba điện cực nhúng trong dung dịch ăn mòn (Hình 1.26), hệ này bao gồm: điện cực làm việc WE được chuẩn bị bằng vật liệu bị ăn mòn cần nghiên cứu; điện cực đối CE thường bằng vật liệu platinum hoặc graphite; và điện cực so sánh RE (điện cực calomel bão hòa KCl ( $Hg/Hg_2Cl_2/KCl_{bh}$ ) hoặc  $AgCl/KCl_{bh}$ ).



Hình 1.26. Hệ điện hóa.



Hình 1.27. Sơ đồ mạch điện của hệ điện hóa.

Thiết bị potentiostat cung cấp dòng điện đi qua điện cực làm việc WE và điện cực đối CE thông qua dung dịch điện ly. Điện cực so sánh có thể tiêu chuẩn không đổi đóng vai trò như điện cực chuẩn để xác định điện thế của điện cực làm việc. Sơ đồ mạch điện của hệ điện hóa 3 điện cực được thể hiện như ở Hình 1.27. Để xác định tổng trở điện hóa cần thực hiện xác định các thông số điện hóa như sau:

#### a. Điện trở dung dịch $R_{dd}$

Trên thực tế, thường tồn tại dòng điện rất nhỏ  $I$  qua RE và WE, do đó điện thế  $E_i$  ghi nhận trên thiết bị đo không bằng điện thế thực  $E$  của WE. Khi đó:

$$E_i = E + R_3 \times I_1 \quad (33)$$

Với ( $R_3 \times I_1$ ) đặc trưng cho sụt thế Ohm.

Trên sơ đồ mạch điện Hình 1.28, ta có:

$$I = I_1 + I_2 \quad (34)$$

$$(R_3 + R_1) I_1 = R_2 I_2 \quad (35)$$

$$\rightarrow I_1 = I R_2 / (R_1 + R_2 + R_3) \quad (36)$$

$$\rightarrow E_i = E + I R_2 R_3 / (R_1 + R_2 + R_3) \quad (37)$$

$$\rightarrow \text{điện trở dung dịch: } R_{dd} = R_2 R_3 / (R_1 + R_2 + R_3) \quad (38)$$

$$\rightarrow \text{với } (R_{dd} I) \text{ được gọi là sụt thế Ohm thì: } E_i = E + R_{dd} I \quad (39)$$

Điện trở dung dịch  $R_{dd}$  được xác định dựa trên tổng trở điện hóa.

*b. Điện dung lớp kép  $C_d$*

Dòng điện đi qua hệ điện hóa bao gồm 2 thành phần:

– Dòng điện Faraday ( $I_f$ ): là dòng điện sinh ra do phản ứng điện hóa tại WE.

– Dòng điện dung ( $I_c$ ): là dòng điện được hình thành do có mặt điện dung lớp kép  $C_d$  (từ  $10 \div 100 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ) và giá trị của điện dung  $C_d$  phụ thuộc vào điện thế áp đặt, bản chất của WE và nồng độ các chất hoạt động trên bề mặt điện cực. Gọi  $q$  là điện tích của tụ điện thì điện dung lớp kép  $C_d$  và dòng điện dung  $I_d$  có mối quan hệ tuyến tính theo công thức (40).

$$I_c = dq/dt = C_d dE/dt \quad (40)$$

*c. Xác định tổng trở điện hóa ( $Z$ ) và tổng trở Faraday ( $Z_f$ )*

$$\text{Ta có tổng trở điện hóa: } Z = \Delta E_i / \Delta I \quad (41)$$

Tổng trở Faraday  $Z_f$  phụ thuộc vào các đại lượng liên quan đến quá trình điện hóa.

Với dòng Faraday là  $I_f$  và điện thế thực của WE là  $E$ , ta có:

$$Z_f = \Delta E / \Delta I_f \quad (42)$$

Dòng điện tổng  $I$  đi qua bình điện hóa gồm:  $I_f$  và  $I_c$

$$I = I_f + I_c \quad (43) \quad \rightarrow \quad I = I_f + C_d dE/dt \quad (44)$$

Khai triển phương trình này bằng phương pháp biến đổi Laplace, ta có:

$$\Delta I = \Delta I_f + I \omega C_d \Delta E \quad (45)$$

$$\Delta I = \Delta E / Z_f + I \omega C_d \Delta E = \Delta E [(1/Z_f) + i \omega C_d]$$

Điện thế  $E$  trong phương trình trên là điện thế thực của điện cực và đo điện thế áp đặt ở điện cực  $E_i$ , ta có:

$$E_i = E + R_e I \quad (46) \quad \rightarrow \quad E = E_i - R_e I \quad (47)$$

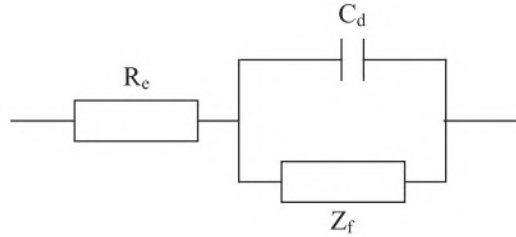
Thay thế  $E$  vào phương trình trên ta có:

$$\Delta I = (\Delta E_i - R_e \Delta I) [(1/Z_f) + I \omega C_d] \quad (48)$$

$$1 = (\Delta E_i / \Delta I - R_e) [(1/Z_f) + I \omega C_d] \quad (49)$$

$$\rightarrow Z + \Delta E_i/\Delta I = R_e + 1/[(1/Z_f) + I\omega C_d] \quad (50)$$

Thể hiện tổng trở này dưới dạng mạch điện tương đương cho thấy tổng trở  $Z$  bao gồm điện trở dung dịch  $R_{dd}$  mắc nối tiếp với hệ tổng trở Faraday  $Z_f$  mắc song song với điện dung lớp kép  $C_d$  (Hình 1.28).

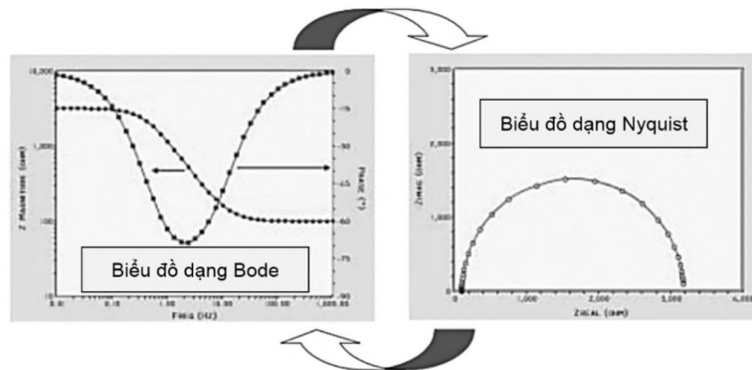


Hình 1.28. Sơ đồ mạch điện tương đương của bình điện hóa hệ ba điện cực.

Điện trở dung dịch  $R_{dd}$  được xác định từ giản đồ tổng trở ở vùng tần số cao.  $Z_f$  không phụ thuộc vào  $R_{dd}$  và  $C_d$  mà chỉ liên quan đến quá trình điện hóa. Có thể thể hiện  $Z_f$  theo phương trình động học hoặc phân tích thành các thành phần trên mạch điện. Từ đó, suy ra phương trình tổng trở điện hóa  $Z$  và mạch điện tương đương với mục đích giải thích các cơ chế phản ứng chống ăn mòn.

### 1.7.3.3. Các dạng biểu đồ biểu diễn kết quả

Dữ liệu thu được từ các phép đo tổng trở được tạo thành từ phần thực và phần ảo và thường được trình bày trong biểu đồ Nyquist hoặc Bode (Hình 1.29).



Hình 1.29. Biểu đồ dạng Bode và dạng Nyquist của phổ tổng trở [94].

Biểu đồ Nyquist biểu diễn dữ liệu trong mặt phẳng phức, với phần thực  $Z_r$  của tổng trở trên trục x và phần ảo  $Z_i$  trên trục y ( $-Z_j = f(Z_r)$ ), cung cấp các dữ liệu để phân tích định tính. Nếu hệ điện hóa phù hợp sơ đồ Randles thì tổng trở sẽ tính theo công thức:

$$Z = R_{dd} + \frac{1}{j\omega C_d + [R_{ct} + (1-j)\delta\omega^{-1/2}]^{-1}} \quad (51)$$



$$Z = Z' - j Z'' \quad (52)$$

Tách phần thực  $Z_r$  và phần ảo  $Z_j$  ở phương trình tổng trở (52), ta có:

$$Z_r = R_{dd} + \frac{R_{ct} + \delta\omega^{-1/2}}{(\delta\omega^{1/2}C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \delta\omega^{-1/2})^2} \quad (53)$$

$$Z_j = \frac{\omega C_d (R_{ct} + \delta\omega^{-1/2})^2 + \delta^2 C_d + \delta\omega^{-1/2}}{(\delta\omega^{1/2}C_d + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \delta\omega^{-1/2})^2} \quad (54)$$

Biểu đồ Nyquist là đường biểu diễn  $Z_r$  theo  $Z_j$ , khi tần số  $\omega \rightarrow 0$  thì:

$$Z_r = R_{dd} + R_{ct} + \delta\omega^{-1/2} \quad (55)$$

$$\text{Và} \quad Z_j = -\delta\omega^{-1/2} - 2\delta^2 C_d \quad (56)$$

Ở tần số thấp, đồ thị là đường thẳng với độ dốc bằng 1 cắt trục thực  $Z_r$  tại  $(R_{dd} + R_{ct} - 2\delta^2 C_d)$ , tương đương với không chế quá trình khuếch tán.

Khi  $\omega \rightarrow \infty$ : Ở tần số cao phản ứng chỉ bị không chế động học và  $R_{ct} \gg Z_w$

$$Z_r = R_{dd} + R_{ct}/(1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2) \quad (57) ; \quad Z_j = \omega C_d R_{ct}^2 / (1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2) \quad (58)$$

$$\text{Và} \quad (Z_r - R_{dd} - R_{ct}/2)^2 + (Z_j)^2 = (R_{ct}/2)^2 \quad (59)$$

Có thể biểu diễn phương trình trên là một vòng tròn bán kính  $R_{ct}/2$  cắt trục  $Z_r$  tại  $R_{dd}$  khi  $\omega \rightarrow \infty$  và tại  $(R_{dd} + R_{ct})$  khi  $\omega \rightarrow 0$ .

Dựa trên biểu đồ này có thể tính trực tiếp được điện trở dung dịch  $R_{dd}$ , điện trở phân cực  $R_p$ , điện dung lớp kép  $C_d$ . Như vậy, ở tần số cao chỉ có giá trị tổng trở chính là  $R_{dd}$  trên trục  $Z_r$ , còn ở tần số thấp thì giá trị tổng trở chính là  $R_p$  trên trục  $Z_r$ . Tuy nhiên,  $R_{dd}$  gần như không đổi trong tổng trở tại mọi tần số. Nên điều này phù hợp với thực tế rằng  $R_p$  cũng có thể đo được bằng kỹ thuật DC trong khi  $R_{dd}$  thì không.

Biểu đồ Bode biểu diễn kết quả theo mối quan hệ của  $\log|Z|$  và  $\log\omega$  (Hình 1.29). Biểu đồ Bode thay thế cho biểu đồ Nyquist nhằm rút ngắn thời gian tính toán kết hợp với xác định  $R_p$  ở tần số thấp, ngoại suy các kết quả ở tần số cao hiệu quả hơn đồng thời cho phép kiểm tra trị tuyệt đối của tổng trở và độ lệch pha tính theo phương trình:

$$|Z| = \sqrt{(Z_r)^2 + (Z_j)^2} \quad (60) \quad \text{và} \quad \tan \varphi = Z_j/Z_r \quad (61)$$

#### 1.7.3.4. Biểu diễn tổng trở điện hóa của màng sơn phủ bảo vệ kim loại

Đối với một kim loại được sử dụng làm đối tượng nghiên cứu bảo vệ và chống ăn mòn, thì sự hiện diện của màng sơn không dẫn điện sẽ hạn chế sự chuyển dịch của dòng điện dẫn đến thay đổi tổng trở của điện cực. Màng sơn phủ bảo vệ và chống ăn mòn kim loại chủ yếu theo cơ chế cách ly kim loại khỏi môi trường có các tác nhân gây ăn mòn. Vì vậy, màng sơn lý tưởng phải cách điện hoàn toàn và không chứa các hợp chất có khả

năng tác dụng với dung dịch điện ly. Khi đó để diễn tả trên sơ đồ mạch điện, vai trò của màng sơn là một tụ điện thuần dung, đặc trưng bởi điện dung của màng sơn  $C_C$ . Sơ đồ mạch điện tương đương gồm  $R_{dd}$  mắc nối tiếp với một tụ điện.

- Điện trở dung dịch  $R_{dd}$ : tại tần số cao ( $f \rightarrow \infty$ ),  $Z_f \rightarrow R_{dd}$

Giá trị điện trở dung dịch  $R_{dd}$  chính là giá trị phần thực của tổng trở tại tần số cao.

$$\text{Điện dung màng: } (C_C): C_C = 1/(2\pi f_{max} \cdot R_C) \quad (62)$$

Tuy nhiên, màng sơn thông thường luôn có các khuyết tật hoặc các lỗ xốp do bọt khí tạo ra, nên theo thời gian dung dịch ăn mòn có thể khuếch tán qua lớp sơn tới tiếp xúc với bề mặt kim loại. Khi đó, trên sơ đồ mạch điện tương đương được bổ sung thêm một cụm yếu tố mắc song song gồm điện trở màng  $R_C$  và điện dung màng  $C_C$ . Giá trị của  $R_C$  và  $C_C$  được xác định như sau:

- Điện trở màng  $R_C$ : khi tần số  $f \rightarrow 0$ ,  $Z_f \rightarrow (R_e + R_C)$ ,  $R_C$  được tính bằng bán kính bán cung trên biểu đồ Nyquist.
- Điện dung màng  $C_C$ : tại tần số  $f_{max}$  (tương đương với tần số tại đó  $Z_i$  cực đại, tương ứng với bán kính bán cung trên giản đồ Nyquist), ta có:

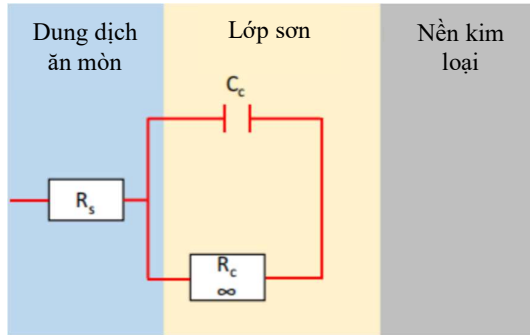
$$C_C = 1/(\omega \cdot Z_i) = 1/(2\pi f \cdot Z_i) \quad (63)$$

Khi kim loại bị ăn mòn dưới tác dụng của dung dịch điện ly theo thời gian, ngoài điện trở và điện dung đặc trưng cho màng sơn, xuất hiện thêm các đại lượng tổng trở Faraday và điện dung của lớp kép, đặc trưng cho quá trình ăn mòn xảy ra tại giao diện giữa kim loại. Trong trường hợp này, thông thường giản đồ tổng trở sẽ xuất hiện ít nhất thêm một bán cung tương đương với quá trình Faraday diễn ra trên bề mặt kim loại.

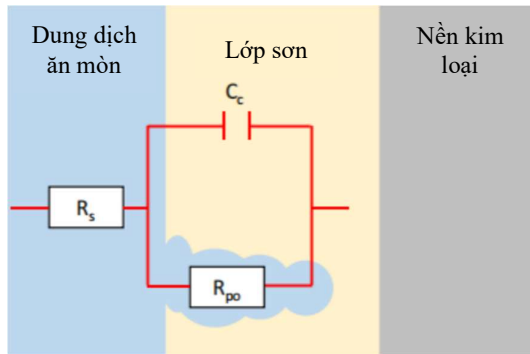
#### 1.7.3.5. Các dạng mạch điện tương đương mô tả phổ tổng trở

Trong trường hợp lớp phủ còn nguyên vẹn, với khả năng che chắn cao thì mạch điện tương đương tương ứng bao gồm điện trở của dung dịch ( $R_{dd}$ ) mắc nối tiếp với điện dung của màng sơn ( $C_C$ ).

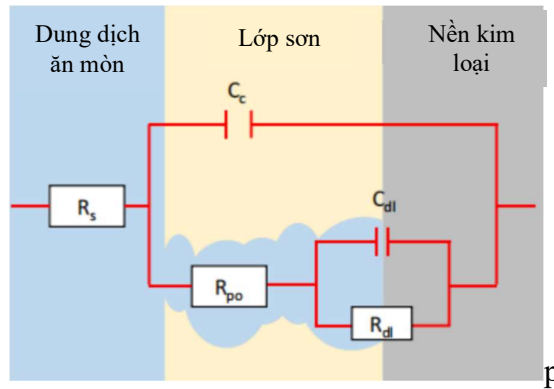
Điện trở của màng sơn ( $R_C$ ) là vô hạn, song song với điện dung  $C_C$  (Hình 1.30). Khi tiếp xúc với dung dịch ăn mòn, màng sơn bắt đầu hấp thụ nước, dung dịch ăn mòn đi vào các lỗ của lớp phủ. Mạch điện tương đương mô tả hệ thống này được biểu diễn trên Hình 1.31. Khi khuếch tán qua các lỗ trống, dung dịch ăn mòn làm giảm giá trị  $R_{po}$ .



Hình 1.30. Mạch tương đương hệ nền kim loại có màng sơn che chắn tốt [93].

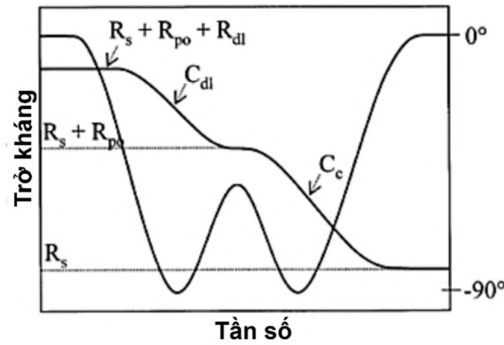


Hình 1.31. Mạch tương đương của hệ có màng sơn bị dd ăn mòn xâm nhập [93].



Hình 1.32. Sơ đồ mô tả mặt cắt ngang màng sơn bị xâm nhập và mạch điện tương đương tương ứng [93].

Sơ đồ biểu diễn mặt cắt của lớp phủ bị xâm nhập và mạch điện tương ứng được thể hiện Hình 1.32.  $R_{dl}$  là điện trở của dung dịch ăn mòn và  $C_m$  là điện dung của màng sơn.  $R_{po}$  là điện trở của các lỗ trống.  $R_{dl}$  và  $C_{dl}$  là điện trở và điện dung lớp kép tại bề mặt tiếp xúc giữa kim loại và dung dịch ăn mòn. Đối với màng sơn bị xâm nhập, các giá trị điện trở và 2 hằng số thời gian được thể hiện theo biểu đồ Bode (Hình 1.33).



Hình 1.33. Biểu đồ Bode của mẫu màng bị xâm nhập và các yếu tố trên mạch tương đương [31].

Điều này có thể được giải thích bằng các phương trình sau:

- Ở tần số thấp, tổng trở là tổng của điện trở dung dịch, điện trở lỗ trống và điện trở lớp kép, được xác định như sau:

$$\lim_{f \rightarrow 0} |Z| = R_{dd} + R_{po} + R_{dl} \quad (64)$$

- Ở tần số cao, xác định được một điện trở tương ứng với điện trở dung dịch  $R_{dd}$ :

$$\lim_{f \rightarrow \infty} |Z| = R_{dd} \quad (65)$$

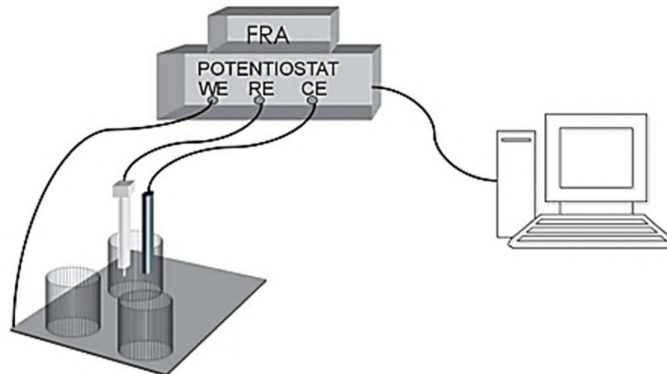
Hằng số thời gian ở tần số cao có liên quan đến màng bảo vệ hữu cơ.

$$\tau_1 = R_{po} \cdot C_c \quad (66)$$

Hằng số thời gian thứ hai ở tần số thấp (phương trình 64) tương ứng với các hiện tượng ăn mòn diễn ra ở vùng tiếp xúc với kim loại và xuất hiện ở tần số thấp.

$$\tau_2 = R_{dl} \cdot C_{dl} \quad (67)$$

Các phép đo điện hóa thường được thực hiện với hệ ba điện cực ngâm trong dung dịch ăn mòn (Hình 1.35): điện cực làm việc, điện cực đối và điện cực so sánh.



Hình 1.34. Sơ đồ hệ nghiên cứu phổ tổng trở màng sơn [93].

## CHƯƠNG 2: THỰC NGHIỆM

### 2.1. Nguyên vật liệu, dụng cụ, thiết bị nghiên cứu

#### 2.1.1. Hóa chất, nguyên vật liệu

Các hóa chất dùng cho nghiên cứu bao gồm: graphite, potassium permanganate ( $\text{KMnO}_4$ ), sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), phosphoric acid ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), zinc nitrate hexahydrate ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), zinc citrate ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ), aluminum nitrate nonahydrate ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), sodium hydroxyde ( $\text{NaOH}$ ), sodium chloride ( $\text{NaCl}$ ), hydrochloric acid ( $\text{HCl}$ ), aniline ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ), ammonium persulphate ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), tartaric acid ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ ) đều là dạng tinh khiết  $\geq 99\%$ , loại sử dụng cho tổng hợp và được mua của hãng Merck (Đức).

Nước sử dụng cho tất cả các phản ứng tổng hợp vật liệu là nước de-ion.

Nhựa polyurethane hai thành phần gồm polyol acrylic, chất đóng rắn aliphatic polyisocyanate của hãng Nippon Polyurethane Industry (NPU).

Thép CT3 là vật liệu kim loại nền được dùng để chế tạo điện cực và khảo sát quá trình ăn mòn trong nghiên cứu này. Bề điện cực thép và tấm thép được tiền xử lý bằng phương pháp mài bằng giấy mài với độ mịn hạt đá mài tăng dần 180, 400, 1000 và 2000.

#### 2.1.2. Dụng cụ, thiết bị nghiên cứu

Các dụng cụ cần sử dụng để thực hiện các thí nghiệm cho nghiên cứu này bao gồm: cân phân tích, máy đo pH, máy khuấy từ có gia nhiệt, bình cầu, bộ ống sinh hàn hồi lưu, cốc thủy tinh, bình tam giác, pipet thủy tinh và các dụng cụ khác.

Các hệ thống, thiết bị nghiên cứu được sử dụng cho các thí nghiệm bao gồm: hệ thống sấy thăng hoa của Eyela FDU 1110, tủ sấy chân không Eyela; hệ ổn định nhiệt khoảng nhiệt độ từ  $-20 \div 40$  °C; thiết bị đo độ dẫn 4 kim và thiết bị đo độ dày màng mỏng bằng sóng siêu âm.

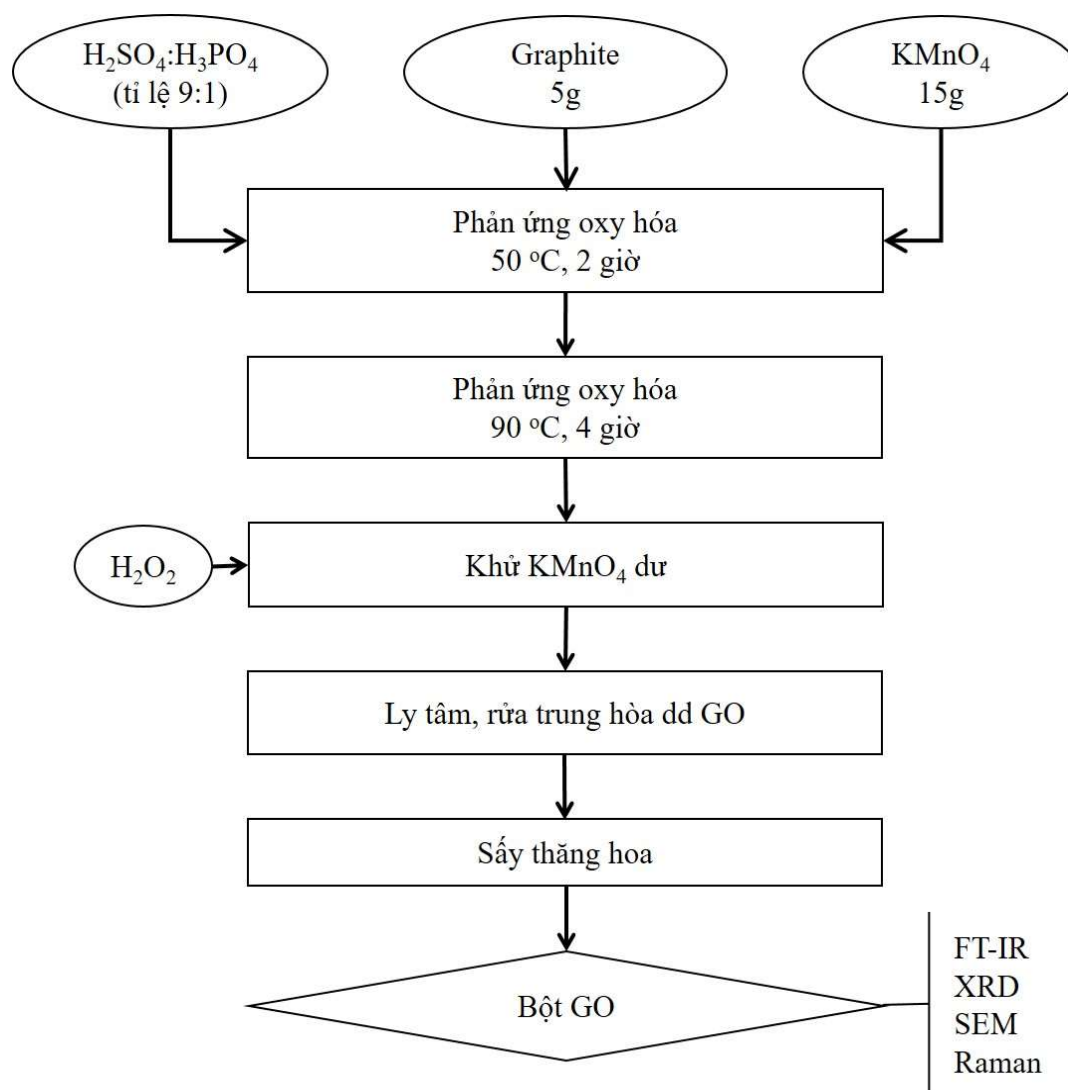
### 2.2. Ứng dụng GO vào màng sơn polyurethane chống ăn mòn thép

#### 2.2.1. Tổng hợp GO

Trong nghiên cứu này, GO được tự tổng hợp bằng phương pháp Hummer biến tính theo quy trình tổng hợp của Zaaba cùng cộng sự [95] (Hình 2.1), tóm tắt như sau:

Cân 5 g graphite cho vào 120 mL hỗn hợp (hh) acid  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : $\text{H}_3\text{PO}_4$  (tỉ lệ 9:1), khuấy mạnh để graphite phân tán đều trong hh acid. Thêm từ từ 15 g  $\text{KMnO}_4$  vào hh phản ứng,

gia nhiệt và duy trì phản ứng ở 50 °C trong 2 giờ, dd phản ứng có màu xanh rêu đậm. Sau đó, đun hoàn lưu dd phản ứng ở 90 °C trong 4 giờ, dd chuyển sang màu nâu đen. Hạ nhiệt độ phản ứng về nhiệt độ phòng, thêm 1÷2 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> để khử KMnO<sub>4</sub> dư, phản ứng trong trong 2 giờ, thu được graphite oxide. Graphite oxide được tách lớp bằng sóng siêu âm 300 KHz trong bể siêu âm, thời gian 2 giờ, tạo dd GO. Rửa trung hòa dd GO với nước cất và sấy thăng hoa thu được bột GO. Tính chất và đặc trưng cấu trúc của GO được phân tích chi tiết qua các phương pháp FT-IR, XRD, SEM và Raman.



Hình 2.1. Quy trình tổng hợp graphene oxide (GO) từ graphite bằng phương pháp Hummer cải tiến [95].

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

Quy trình chế tạo màng sơn polyurethane chứa GO như sau: phân tán GO trong dung môi tạo dung dịch đồng nhất, sau đó cho lượng PU thích hợp vào trộn tốc độ cao tạo thành hỗn hợp PU/GO. Thêm chất đóng rắn vào hỗn hợp PU/GO, khuấy mạnh và đều tạo hỗn hợp đồng nhất, lọc qua lưới để lắng bột và tiến hành tạo màng.

Trong nghiên cứu này, kim loại được sử dụng là mẫu thép CT3 có kích thước  $70 \times 100 \times 1$  mm. Trước tiên, rửa sạch dầu mỡ trên mẫu thép bằng xà phòng, lau và sấy khô. Sau đó, đánh gỉ có trên bề mặt mẫu thép bằng chổi kim loại. Tiếp theo, đánh bóng mẫu bằng giấy nhám có độ mịn 400. Cuối cùng, rửa sạch lại bằng nước cất, tráng cồn tuyệt đối và sấy khô. Màng sơn được tạo trên mẫu thép bằng phương pháp tráng phủ. Màng sơn phủ trên bề mặt mẫu thép sau khi khô sẽ có độ dày là  $15 \pm 0,5$   $\mu\text{m}$ .

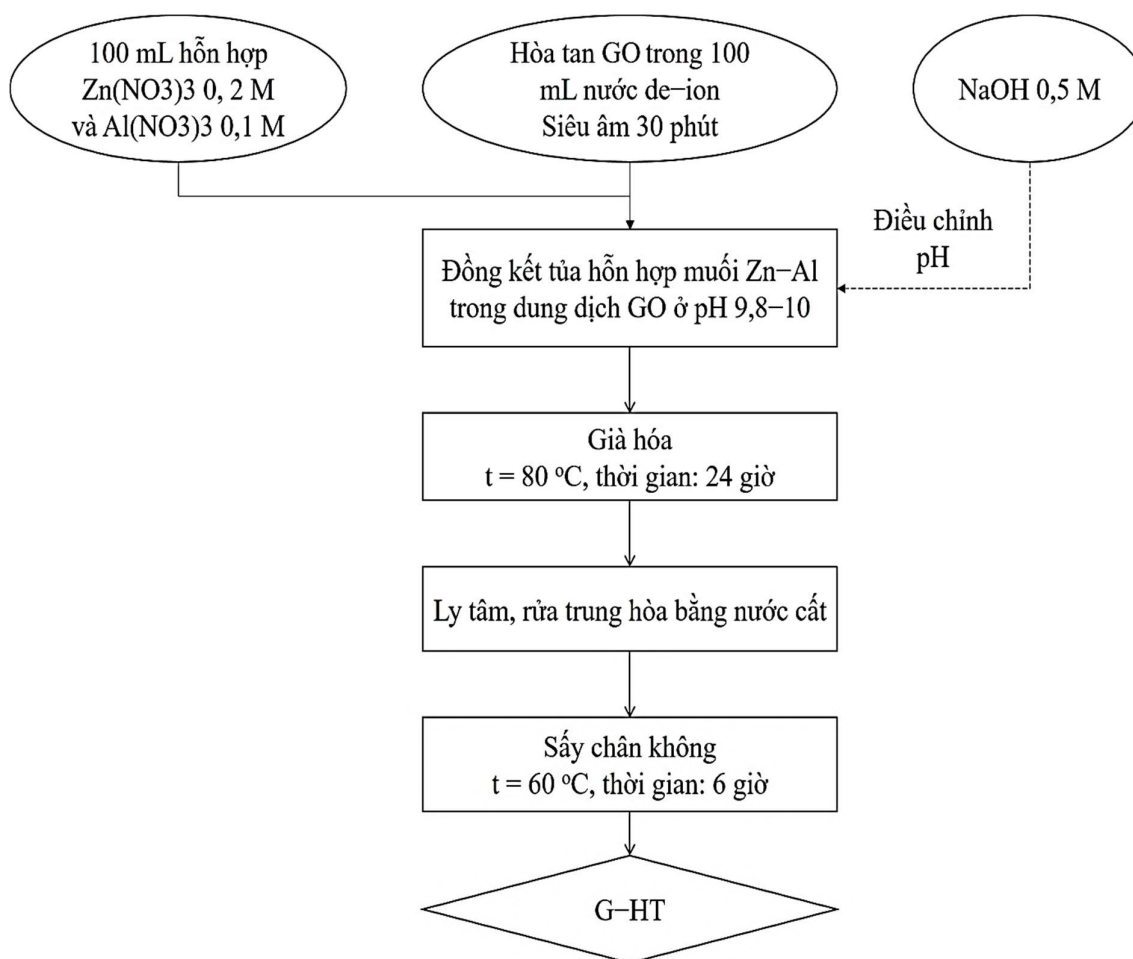
### 2.3. Vật liệu lai hóa từ GO và composite với polyaniline ứng dụng trong sơn polyurethane chống ăn mòn thép

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

Vật liệu G-HT được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa hỗn hợp dung dịch hai muối  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  và  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  trong dung dịch GO (Hình 2.2) và tóm tắt như sau:

Phân tán GO vào 100 mL nước de-ion, đồng hóa dung dịch bằng sóng siêu âm để tạo dd GO đồng nhất. Dung dịch muối Zn-Al là hỗn hợp dung dịch hai muối sao cho nồng độ lần lượt là  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  0,2 M và  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  0,1 M. Ổn định dung dịch GO ở pH 9,5, đồng kết tủa dung dịch muối Zn-Al vào dung dịch GO với tốc độ dòng 2 mL/phút. Duy trì pH của dung dịch phản ứng ở 9,5–10 bằng NaOH 0,5 M. Sau khi đồng kết tủa, già hóa hỗn hợp phản ứng ở 80 °C trong 24 giờ. Ly tâm thu sản phẩm đồng kết tủa, lọc rửa với nước cất để trung hòa pH, sau đó sấy chân không ở 60 °C trong 6 giờ, thu được graphene oxide-hydroxide lớp kép và từ đây ký hiệu là G-HT. Tính chất và đặc trưng cấu trúc của vật liệu G-HT được phân tích bằng các phương pháp FT-IR, XRD, SEM và Raman.

Trong nội dung này, vật liệu G-HT được tổng hợp với các tỉ lệ  $m_{\text{HT}}/m_{\text{GO}}$  khác nhau, hiệu suất tổng hợp các vật liệu này được thể hiện ở Bảng 2.1. Tính chất chống ăn mòn thép CT3 thử nghiệm ngâm trong dung dịch NaCl nồng độ 3,5% được khảo sát bằng phương pháp tổn hao khối lượng và phương pháp điện hóa. Các thí nghiệm tổng hợp G-HT được phân bố thí nghiệm như ở Bảng 2.1.



Hình 2.2. Sơ đồ quy trình điều chế vật liệu G-HT bằng phương pháp đồng kết tủa.

Bảng 2.1. Phân bố thí nghiệm tổng hợp vật liệu G-HT với tỉ lệ  $m_{HT}/m_{GO}$  khác nhau; đồng kết tủa ở pH 9,5, già hóa ở nhiệt độ 80 °C trong 24 giờ.

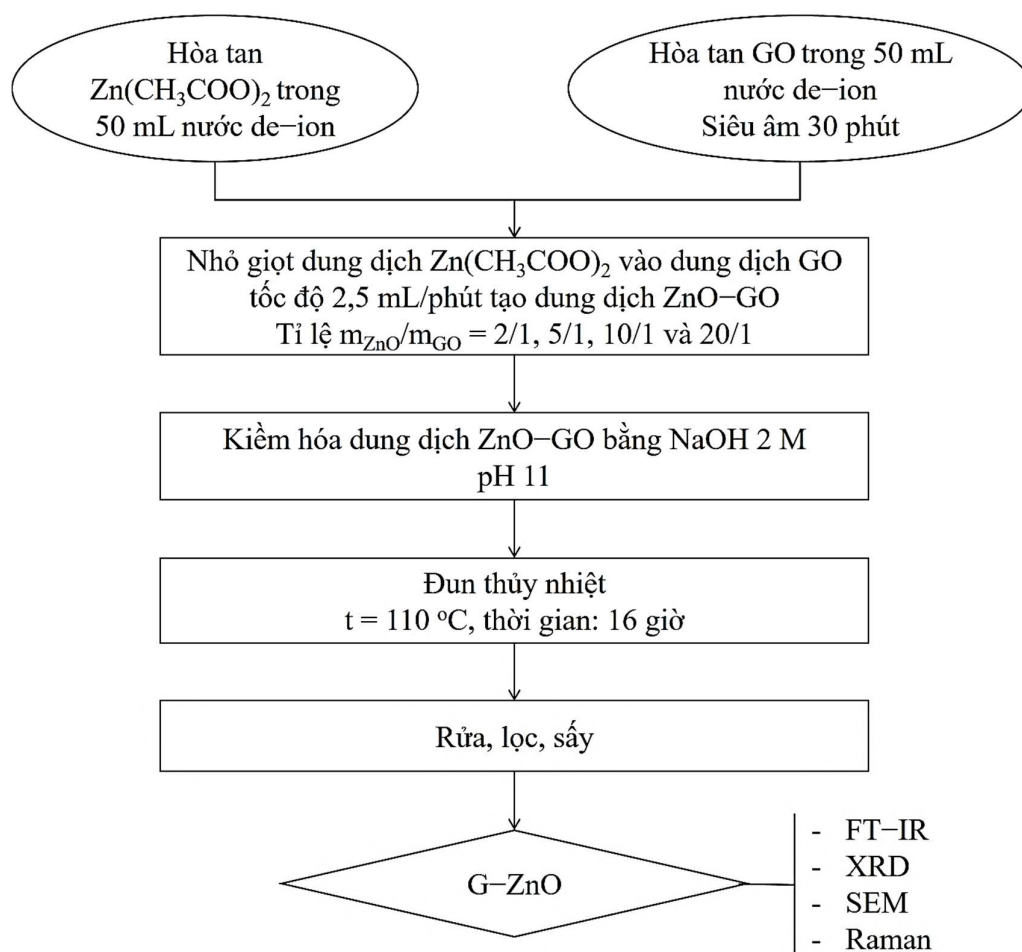
Ký hiệu mẫu	$m_{HT}/m_{GO}$	$m_{GO}$ (g)	Hỗn hợp dung dịch $Zn(NO_3)_2$ 0,2 M và $Al(NO_3)_3$ 0,1M			Hiệu suất (%)
			$V_{dd}$ (ml)	$m_{Zn(NO_3)_2}$ (g)	$m_{Al(NO_3)_3}$ (g)	
G-2HT	2/1	0,5	33,5	2,0	1,3	$85 \pm 0,5$
G-5HT	5/1	0,2	33,5	2,0	1,3	$85 \pm 0,5$
G-10HT	10/1	0,2	67,0	4,0	2,5	$90 \pm 1,1$
G-20HT	20/1	0,2	134,0	8,0	5,0	$90 \pm 1,2$
G-30HT	30/1	0,2	201,0	12,0	7,6	$90 \pm 3,2$



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

Vật liệu lai hóa G-ZnO được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa muối Zn trong dung dịch GO, phản ứng tổng hợp theo quy trình ở Hình 2.3, và được tóm tắt như sau:

Phân tán GO trong 50 mL nước de-ion, đồng hóa dd bằng sóng siêu âm tạo dung dịch GO đồng nhất. Hòa tan  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  trong nước de-ion được dung dịch  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  0,5 M. Nhỏ giọt dung dịch  $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  vào dung dịch GO với tốc độ dòng 3 mL/phút, sau đó kiềm hóa hỗn hợp phản ứng đến pH 11 bằng NaOH 2 M, thu được hỗn hợp G-ZnO. Đun thủy nhiệt hỗn hợp G-ZnO ở 110 °C trong thời gian 16 giờ. Kết tủa G-ZnO sau đun thủy nhiệt được rửa với nước cất đến trung hòa bằng phương pháp ly tâm, sấy chân không ở 60 °C trong 8 giờ thu được sản phẩm G-ZnO. Các vật liệu G-ZnO được phân tích tính chất và đặc trưng cấu trúc bằng các phương pháp FT-IR, XRD, SEM và Raman.



Hình 2.3. Quy trình điều chế vật liệu lai hóa G-ZnO bằng phương pháp kết tủa.

Trong nội dung này, vật liệu G–ZnO được tổng hợp với các tỉ lệ  $m_{ZnO}/m_{GO}$  lần lượt là 2/1, 5/1, 10/1, 20/1 và 30/1, hiệu suất tổng hợp vật liệu G–ZnO ở các điều kiện đều đạt 90% (Bảng 2.2). Tính chất chống ăn được khảo sát bằng phương pháp tổn hao khối lượng như trình bày ở mục 2.4.2.1. G–ZnO có hiệu quả chống ăn mòn tốt nhất sẽ được phân tích đặc trưng cấu trúc và phân tích chống ăn mòn bằng phương pháp điện hóa. Các thí nghiệm tổng hợp G–ZnO được phân bố thí nghiệm như ở Bảng 2.2.

*Bảng 2.2. Phân bố thí nghiệm tổng hợp vật liệu G–ZnO với tỉ lệ  $m_{ZnO}/m_{GO}$  khác nhau; kết tủa ở pH 11, phản ứng thủy nhiệt ở 110 °C trong 16 giờ.*

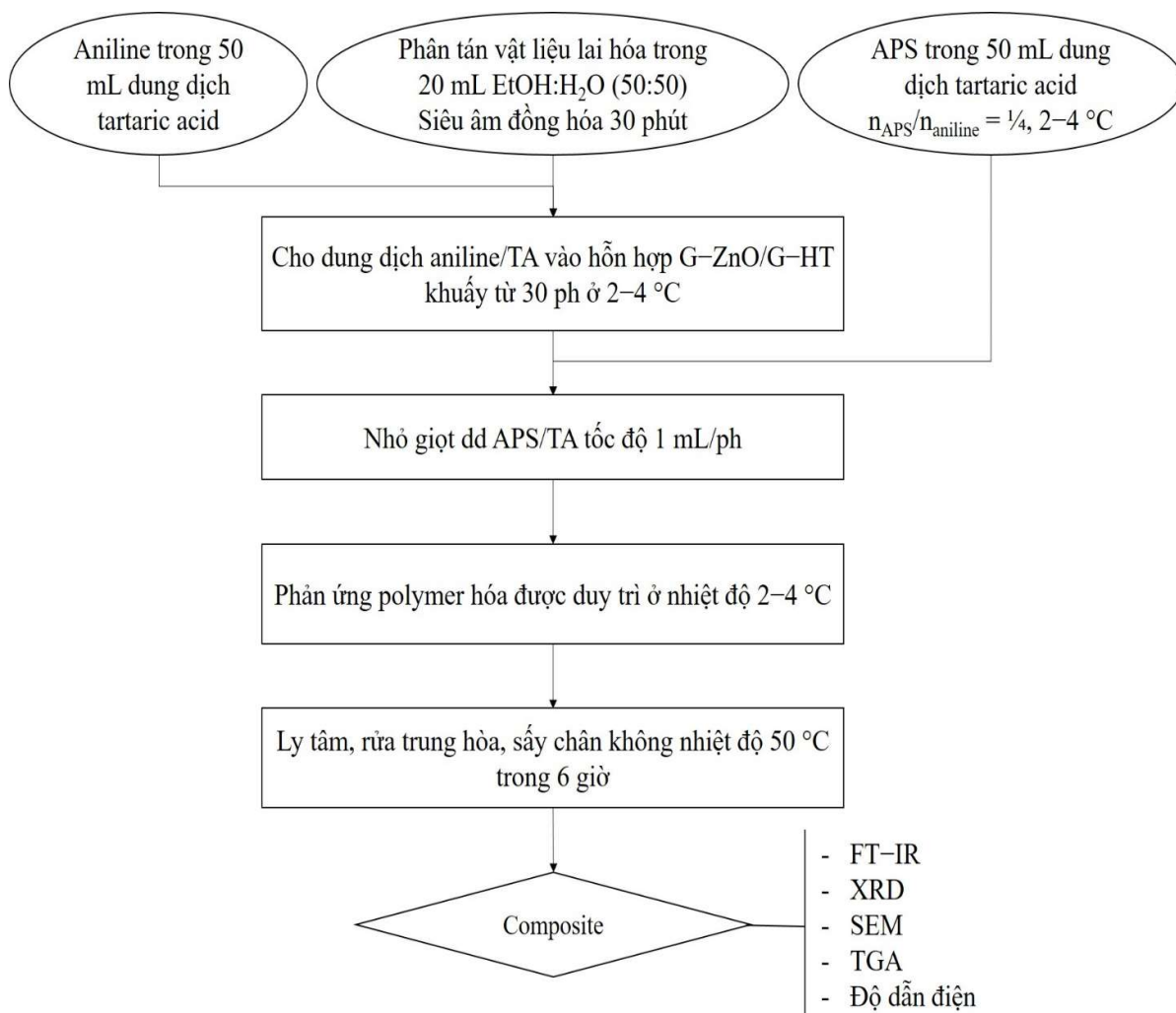
Ký hiệu mẫu	$m_{ZnO}/m_{GO}$	$m_{GO}$ (g)	Dung dịch $ZnCH_3(COO)_2$ 0,1 M		Hiệu suất (%)
			$V_{dd}$ (mL)	$m_{ZnCH_3(COO)_2}$ (g)	
G–2ZnO	2/1	0,2	10,0	0,9	$90 \pm 0,5$
G–5ZnO	5/1	0,1	12,5	1,1	$90 \pm 0,5$
G–10ZnO	10/1	0,1	24,5	2,3	$90 \pm 0,5$
G–20ZnO	20/1	0,1	49,5	4,5	$90 \pm 1,5$
G–30ZnO	30/1	0,1	74,0	6,8	$90 \pm 2,1$

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

G–HT/PAN và G–ZnO/PAN được điều chế bằng cách tổng hợp PAN trực tiếp trong môi trường có G–HT hoặc G–ZnO. Phản ứng polymer hóa theo cơ chế oxy hóa sử dụng tác nhân ammonium persulphate (APS). Khảo sát điều chế thực hiện theo sơ đồ quy trình ở Hình 2.4 và tóm tắt như sau:

Phân tán G–HT (hoặc G–ZnO) vào 100 mL hỗn hợp EtOH:H<sub>2</sub>O (tỉ lệ 50:50), đồng hóa bằng sóng siêu âm trong 30 phút. Hòa tan aniline trong 50 mL dung dịch acid tartaric được dung dịch aniline/TA và nhỏ giọt vào dung dịch G–HT (hoặc dung dịch G–ZnO) được dung dịch aniline–G–HT (hoặc aniline–G–ZnO). Hòa tan APS vào 50 mL dung dịch acid tartaric được dung dịch APS/TA. Ổn định dung dịch aniline–G–HT (hoặc aniline–G–ZnO) và dung dịch APS/TA ở nhiệt độ 2–4 °C trong 30 phút. Nhỏ giọt dung dịch APS/TA vào dung dịch aniline–G–HT (hoặc aniline–G–ZnO), thực hiện phản ứng polymer hóa ở nhiệt độ 2÷4 °C trong 8 giờ. Thu sản phẩm phản ứng bằng phương pháp ly tâm, rửa và trung hòa pH với nước de-ion, sấy ở nhiệt độ 60 °C, thu được vật liệu

G–ZnO/PAN (hoặc G–HT/PAN). Tính chất và đặc trưng cấu trúc của các composite được phân tích bằng các phương pháp FT–IR, XRD, SEM, TGA và xác định độ dẫn điện bằng đầu dò 4 điểm.



Hình 2.4. Quy trình tổng hợp composite G–ZnO/PAN và G–HT/PAN.

Trong nội dung này sẽ khảo sát ảnh hưởng của nồng độ tartaric acid đến hiệu suất tổng hợp composite G–HT/PAN với các phân bố thí nghiệm như ở Bảng 2.3. Nồng độ tartaric acid cho hiệu suất phản ứng cao nhất sẽ được sử dụng làm điều kiện để tổng hợp các composite G–HT/PAN với tỉ lệ  $m_{G-HT}/m_{PAN}$  khác nhau. Sau đó khảo sát khả năng chống ăn mòn thép CT3 của các composite này trong môi trường dung dịch NaCl 3,5% bằng phương pháp tổn hao khối lượng như trình bày ở mục 2.4.2.1.

**Bảng 2.3. Phân bố thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng nồng độ acid tartaric đến hiệu suất tổng hợp composite G-HT/PAN.**

$m_{G-HT} : m_{PAN} = 1:2, n_{APS}/n_{aniline} = 1/4, \text{ nhiệt độ } 4\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{ thời gian } 8 \text{ giờ}$			
Kí hiệu mẫu	$C_{TA}$ (M)	$m_{TA}$ (g)	$m_{aniline}$ (g)
2,5TA-G-HT/PAN	0,025	0,188	0,05
5TA-G-HT/PAN	0,05	0,375	0,05
10TA-G-HT/PAN	0,1	0,750	0,05
25TA-G-HT/PAN	0,2	1,875	0,05

Composite G-HT/PAN cho hiệu quả chống ăn mòn tốt nhất được phân tích đặc trưng cấu trúc và nghiên cứu tính chất chống ăn mòn bằng phương pháp điện hóa. Đồng thời, tỉ lệ này cũng được sử dụng để tổng hợp composite G-ZnO/PAN và đánh giá khả năng chống ăn mòn bằng phương pháp điện hóa. Các phân bố thí nghiệm được thể hiện cụ thể như trong Bảng 2.4.

**Bảng 2.4. Phân bố thí nghiệm tổng hợp composite G-HT/PAN.**

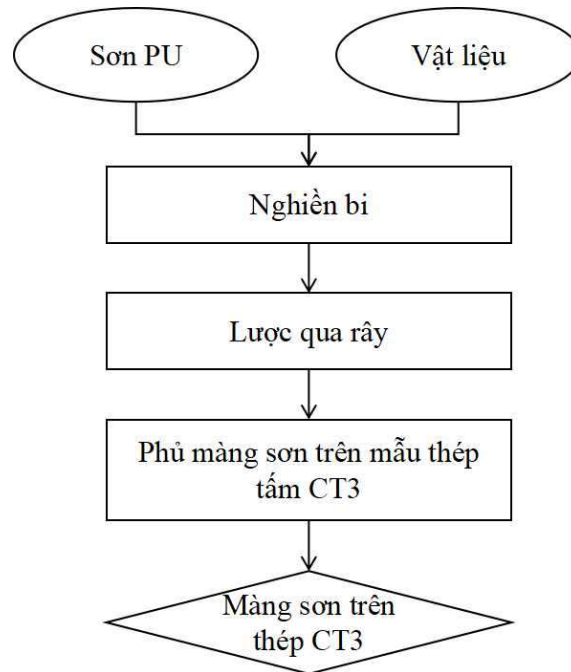
$n_{APS}/n_{aniline} = 1/4, \text{ nhiệt độ } 4\text{ }^{\circ}\text{C}, \text{ thời gian } 8 \text{ giờ}$			
Ký hiệu mẫu	$m_{G-HT}/m_{PAN}$	$m_{G-HT}$ (g)	$m_{aniline}$ (g)
G-HT/0,25PAN	4/1	0,5	0,125
G-HT/0,5PAN	2/1	0,5	0,250
G-HT/1PAN	1/1	0,5	0,500
G-HT/2PAN	1/2	0,5	1,000
G-HT/5PAN	1/5	0,5	2,500

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

Mẫu thép CT3 kích thước  $70 \times 100 \times 1$  mm được chuẩn bị theo các bước sau:

- (1) Rửa sạch dầu, mỡ bám trên bề mặt bằng xà phòng;
- (2) Sử dụng giấy mài kích thước hạt 400 đánh sạch gỉ sét bề mặt;
- (3) Rửa sạch bằng nước cất, tráng mẫu với cồn tuyệt đối và sấy khô.

Các mẫu thép đã chuẩn bị được lưu trữ trong tủ hút ẩm để tránh ảnh hưởng của tác động môi trường.



Hình 2.5. Quy trình chế tạo màng sơn trên mẫu tấm thép CT3.

Vật liệu tổng hợp được kết hợp vào hệ sơn PU tạo màng để khảo sát khả năng ứng dụng của vật liệu cho hiệu quả chống ăn mòn theo quy trình ở Hình 2.5. Phân tán vật liệu trong dung môi bằng thiết bị đồng hóa cơ học tốc độ cao và sóng siêu âm xen kẽ trong thời gian 1 giờ. Hàm lượng vật liệu trong sơn là 0,5% khối lượng. Trộn dung dịch chứa vật liệu với PU bằng thiết bị đồng hóa tốc độ cao trong 30 phút thu được hỗn hợp Vật liệu/PU. Màng sơn được tạo bằng phương pháp tráng phủ. Độ dày của màng sau khô là  $15 \pm 0,5 \mu\text{m}$  và được đo bằng máy đo độ dày MINITest 600 của ERICHEN.

#### 2.3.4.1. Khảo sát tính chất chống ăn mòn thép của màng sơn bằng phương pháp phun mù muối

Tính chất chống ăn mòn của các mẫu màng sơn được thử nghiệm bằng phương pháp ngoại quan là phương pháp phun mù muối theo TCVN 12640:2021 [96]. Theo đó, mẫu được thử nghiệm trong môi trường ăn mòn để theo dõi độ bền ăn mòn tương đối của các mẫu kim loại và kim loại có lớp phủ được thử nghiệm và nhằm đánh giá tuổi thọ của thép trong môi trường ăn mòn.

Sau khi tạo màng trên thép, dùng một dụng cụ chuyên dụng rạch nhẹ hai đường để một phần bề mặt kim loại tiếp xúc với môi trường ngoài trước khi thử nghiệm. Sau đó, đặt mẫu vào buồng phun mù muối với dung dịch NaCl 5% trong nước cất. Nhiệt độ

buồng phun tương ứng với nhiệt độ phòng và duy trì trong vòng 7 ngày. Các mẫu đặt trong buồng được để thẳng đứng và để gần với vòi phun. Lưu lại hình của các mẫu theo các mốc thời gian 1, 3 và 7 ngày. So sánh độ ăn mòn thay đổi theo thời gian và xác định phần trăm khối lượng bị ăn mòn trên thép.

#### 2.3.4.2. Khảo sát tính chất chống ăn mòn thép của màng sơn bằng phương pháp đo tổng trở điện hóa.

Phương pháp đo tổng trở điện hóa màng sơn cho phép theo dõi và phân tích theo từng giai đoạn của quá trình ăn mòn điện hóa xảy ra trên bề mặt tiếp xúc kim loại và màng sơn. Đây là phương pháp hiện đại cho kết quả có độ tin cậy cao, giúp xác định được đầy đủ các thông số điện hóa của màng sơn (điện trở màng  $R_C$ , điện dung màng  $C_C$ ), không cần phá hủy mẫu, cho kết quả đánh giá đúng và kịp thời tình trạng của mẫu cũng như dự đoán được quá trình ăn mòn.

Composite ức chế ăn mòn dựa trên khả năng che chắn, cản trở dung dịch ăn mòn khuếch tán qua màng sơn đến tiếp xúc với nền thép. GO có khả năng che chắn tốt, sự kết hợp với HT và ZnO chế tạo vật liệu lai hóa G-HT và G-ZnO giúp giữ cho các tấm GO không bị cuộn lại trong không gian, các nhóm chức trên bề mặt giúp GO có hiệu ứng “bẫy” các  $e^-$  sinh ra do phản ứng hòa tan kim loại nền, polyaniline trong màng sơn liên tục phản ứng với  $e^-$  tự do chuyển trạng oxy hóa sang khử và ngược lại, hạn chế được tốc độ ăn mòn nền kim loại.

## **2.4. Các phương pháp phân tích**

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

Trong luận án này, đặc trưng cấu trúc và tính chất của các vật liệu nghiên cứu tổng hợp được phân tích bằng một số các phương pháp hiện đại bao gồm FT-IR, XRD, SEM, TGA và Raman, các điều kiện và phương pháp được thực hiện cụ thể như sau:

- Phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier FT-IR được sử dụng để phân tích tính chất và liên kết hóa học trong cấu trúc của các vật liệu tổng hợp được. Mẫu vật liệu tổng hợp được sấy khô tối đa để hạn chế ảnh hưởng của lượng ẩm trong mẫu đến kết quả phân tích. Sau đó mẫu được trộn với KBr (tỉ lệ khối lượng mẫu 0,1%  $m_{KBr}$ ), nghiền mịn và ép viên bằng máy ép thủy lực với lực ép 500 KN. Phép đo được thực hiện trong khoảng số sóng từ 400–4000  $cm^{-1}$ , bước quét 8  $cm^{-1}$ , 64 lần quét.

Phương pháp này được thực hiện trên thiết bị FT-IR Tensor 27 (Bruker, Đức) tại Viện Công nghệ Hóa học.

- Phương pháp XRD được sử dụng để phân tích cấu trúc của vật liệu dựa trên hiện tượng nhiễu xạ tia X trên mạng lưới tinh thể. Trong nghiên cứu này, mẫu vật liệu phải được nghiền mịn, sấy và bảo quản trong bình hút ẩm trước khi phân tích, khối lượng mẫu cần sử dụng từ 0,5–0,8 g. Thông số vận hành: góc nhiễu xạ  $2\theta = 2-70^\circ$ , bước quét  $2^\circ/\text{phút}$ . Phương pháp này được thực hiện trên thiết bị Bruker Advance D8 (Đức) tại Trường Đại học Bách Khoa thành phố Hồ Chí Minh.

- Kính hiển vi điện tử quét (SEM) được sử dụng để quan sát chi tiết bề mặt vật mẫu với độ phóng đại cao khác nhau. Mẫu được nghiền mịn, phủ lớp mỏng trên đế carbon dẫn điện, sau đó phủ lớp nano Pt trên bề mặt. Hình thái cấu trúc vật liệu được quan sát trên thiết bị kính hiển vi điện tử quét SEM Jeol 6400 (Nhật) tại Viện Công nghệ Hóa học và Thermo Scientific (Mỹ) tại Trường Đại học Tài nguyên Môi trường.

- Để nghiên cứu các dao động và thay đổi trên cấu trúc của GO và vật liệu lai hóa trên nền GO, luận án này sử dụng phương pháp quang phổ Raman với thông số vận hành là: dòng kích thích 532 nm (25 mW), dải đo từ  $100 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ . Thiết bị quang phổ Raman thuộc Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng.

- Tính chất nhiệt và độ giảm khối lượng do nhiệt của các mẫu vật liệu lai hóa và composite được phân tích bằng phương pháp TGA. Điều kiện phân tích mẫu bao gồm: khối lượng mẫu phân tích dao động 5–8 mg, khoảng nhiệt độ phân tích  $28-800^\circ\text{C}$  với tốc độ gia nhiệt  $10 \text{ K/phút}$ . Phương pháp này được thực hiện trên thiết bị phân tích nhiệt trọng DSC – TGA Setaram (Pháp) tại Trường Đại học Sư phạm TP Hồ Chí Minh.

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

Khả năng bảo vệ và chống ăn mòn thép CT3 của các mẫu vật liệu tổng hợp được khảo sát dựa trên phương pháp tổn hao khối lượng và phương pháp điện hóa.

##### ***2.4.2.1 Phương pháp tổn hao khối lượng***

Mẫu thép CT3 sử dụng để thử nghiệm có kích thước  $\Phi 8 \times 20 \text{ mm}$ , khối lượng trung bình là  $8,5 \pm 0,25 \text{ g}$ . Trước khi thử nghiệm, tất cả các mẫu đều được tiền xử lý bằng phương pháp mài cơ học, với thứ tự giấy mài lần lượt là #180, #320, #800, #1200 và cuối cùng là #2000. Các mẫu thép phải được rửa sạch lại bằng nước cất 2 lần, tráng lại bằng ethanol (hoặc acetone) và sấy khô, lưu trữ trong tủ hút ẩm.

Các bước tiến hành thử nghiệm bằng phương pháp tổn hao khối lượng như sau: đầu tiên, đo đạc chính xác kích thước mẫu để tính diện tích  $S$  là diện tích bề mặt mẫu tiếp xúc với dung dịch ăn mòn; cân mẫu bằng cân 04 số xác định khối lượng mẫu trước thử nghiệm  $m_0$ ; sau thời gian  $t$  ngâm mẫu trong dung dịch ăn mòn, lấy mẫu ra và rửa sạch các gỉ hóa học trên bề mặt mẫu; tráng lại mẫu bằng nước cất, ethanol sau đó sấy khô và bảo quản trong bình hút ẩm 24 giờ trước khi cân khối lượng mẫu còn lại  $m_s$ . Mức độ tổn hao khối lượng theo thời gian được tính toán theo công thức (68) dưới đây.

$$V = (m_0 - m_s)/S.t \quad (\text{g/cm}^2.\text{ngày}) \quad (68)$$

Như vậy, hiệu suất chống ăn mòn được xác định theo công thức

$$H = V_s/V_0 \times 100 \quad (69)$$

Trong đó:

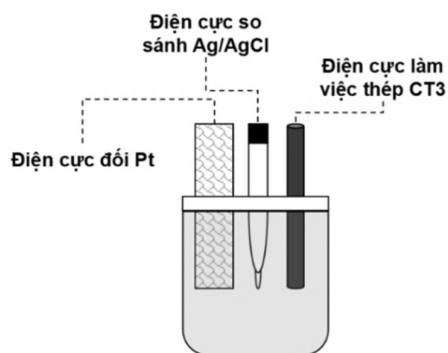
- $H$  là hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn, %.
- $V_0$  là mức độ tổn hao khối lượng của mẫu thép CT3 trong dung dịch NaCl 3,5% tại thời điểm lấy mẫu, tính bằng  $\text{g/cm}^2.\text{ngày}$ .
- $V_s$  là mức độ tổn hao khối lượng của mẫu thép CT3 trong dung dịch NaCl 3,5% có chứa vật liệu nghiên cứu tại thời điểm lấy mẫu, tính bằng  $\text{g/cm}^2.\text{ngày}$ .

#### 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 kim loại của vật liệu tổng hợp

Đo điện trở phân cực là phương pháp đo nhanh để đánh giá tốc độ ăn mòn cũng như đánh giá định tính các chất ức chế. Ở tốc độ quét thế 0,1 mV/s, với khoảng thế 50 mV cần chưa đến 10 phút. Vì điện thế áp vào không xa khỏi thế ăn mòn nên mẫu không bị phá hủy trong quá trình đo, do đó mẫu có thể sử dụng cho các nghiên cứu khác. Để chính xác hơn, các hệ số góc Tafel  $\beta_a$ ,  $\beta_c$  cần được xác định độc lập bằng phương pháp ngoại suy Tafel.

Thí nghiệm đo điện trở phân cực được thực hiện trên hệ 3 điện cực được nối với máy Biologic VSP-300. Hệ 3 điện cực gồm: điện cực làm việc là mẫu thép có bọc epoxy và diện tích mặt cắt tiếp xúc với dd ăn mòn là 50,24 mm<sup>2</sup>, điện cực so sánh là điện cực Ag/AgCl/KCl bão hòa, điện cực đối là điện cực platinum. Bề mặt điện cực làm việc được mài bằng giấy nhám SiC đến độ mịn 1200, sau đó làm sạch bằng ethanol, nước cất và sấy khô.





Hình 2.6. Sơ đồ hệ điện hóa thử nghiệm tính chất chống ăn mòn của vật liệu trong dung dịch NaCl 3,5%, nhiệt độ 25 °C.

Để khảo sát khả năng chống ăn mòn thép của vật liệu, ngâm điện cực trong dung dịch NaCl 3,5% chứa vật liệu nghiên cứu trong thời gian 2 giờ. Sau đó, lắp điện cực vào hệ đo điện hoá và tiến hành các phương pháp đo. Hàm lượng của các vật liệu trong dung dịch NaCl 3,5% là 1 g/L. 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. Phương pháp xác định góc tiếp xúc giọt nước

Phương pháp này được sử dụng để so sánh khả năng che chắn, ngăn thấm ướt của các loại màng sơn thông qua góc tiếp xúc của giọt nước trên bề mặt màng. Để thực hiện phương pháp này, nhỏ 50  $\mu$ L nước trên bề mặt màng theo phương thẳng đứng. Hình ảnh giọt nước được ghi nhận bằng kính hiển vi kỹ thuật số có tích hợp camera (G1000, Trung Quốc), độ phóng đại 50–100 lần và sau đó, hình ảnh được xử lý bằng phần mềm ImageJ để tính toán giá trị của góc tiếp xúc.

#### 2.4.3.2. Thử nghiệm phun mù muối

Thử nghiệm phun mù muối là phương pháp đánh giá độ gỉ, độ rộp của màng sơn phủ trên nền thép sau thời gian thử nghiệm đặt trong tủ mù muối. Các điều kiện thí nghiệm của 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. Vết rạch trên mẫu được tạo bằng dao rạch mẫu màng chuyên dụng (Trung Quốc). Mẫu thử nghiệm đặt trong buồng với góc nghiêng so với phương thẳng đứng trong khoảng 15–25°. Điều kiện thử nghiệm: (1) Nhiệt độ:  $35 \pm 2$  °C; (2) dd NaCl nồng độ  $50 \pm 5$  g/L.

### 2.4.3.3. Phương pháp EIS đo phổ tổng trở màng sơn

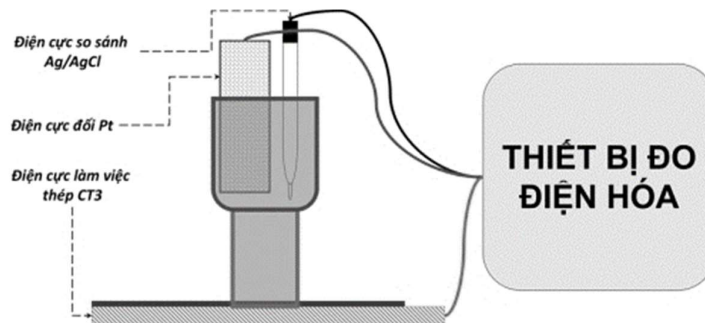
Phương pháp đo tổng trở được sử dụng khá hiệu quả trong nghiên cứu ăn mòn, đặc biệt khi có mặt của các lớp phủ cách điện. Phương pháp này cải thiện khả năng mắc phải sai số của phương pháp xác định điện trở phân cực trong trường hợp điện trở dung dịch lớn. Đồng thời, phương pháp này còn cung cấp nhiều thông tin hữu ích về động học và cơ chế quá trình.

#### ***Ưu điểm của phương pháp đo tổng trở:***

– Vì phương pháp này không cần quét thế, nên có thể thực hiện trong những dung dịch có độ dẫn rất thấp.

– Phương pháp đo tổng trở sử dụng một điện thế kích thích rất nhỏ, thường chỉ 5 đến 10 mV, điện thế kích thích của dòng điện này chỉ có thể gây ra các điểm nhiễu rất nhỏ, do đó giảm được sai số khách quan.

– Phân tích kết quả phổ tổng trở có thể xác định được đầy đủ các thông số điện hóa như các giá trị điện trở, điện dung tụ điện hay dự đoán quá trình dịch chuyển điện tích, nên có thể mô phỏng được cấu trúc mạch điện tương đương của các thành phần hình thành trên mẫu.



Hình 2.7. Mẫu thử nghiệm tổng trở màng sơn phủ trên thép tấm CT3

Sử dụng phương pháp đo EIS có nhiều thuận lợi hơn so với các phương pháp đo dòng trực tiếp. Do phương pháp này có độ nhạy cao, thường không đòi hỏi các yếu tố gia tốc để thử nghiệm như nhiệt độ, nồng độ môi trường ăn mòn. Điều kiện khó khăn thường gặp khi lựa chọn sử dụng phương pháp này là do các thiết bị sử dụng cho phương pháp đo này có giá trị cao với chi phí vận hành khá lớn. Hơn nữa, việc phân tích các kết quả đo được còn khá phức tạp, cần nắm vững lý thuyết chuyên sâu về điện hóa và hóa lý, và cần xây dựng được mô hình mạch điện tương đương phù hợp với cấu trúc của mẫu màng sơn phủ trên kim loại.

Để nghiên cứu thử nghiệm màng sơn chống ăn mòn bằng phương pháp đo tổng trở, mẫu nghiên cứu là các mẫu thép được phủ màng sơn trên bề mặt và tiếp xúc với dung dịch điện ly theo mô hình thiết kế như Hình 2.8. Khi này, các mẫu tấm thép có/không phủ màng đóng vai trò là điện cực làm việc.

Phổ tổng trở của các mẫu màng sơn phủ trên tấm thép 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. Sơ đồ đo tổng trở là hệ 3 điện cực bao gồm:

- Điện cực làm việc: là mẫu thép phủ màng sơn có gắn ống PVC chứa 50 mL dung dịch NaCl 3,5%, diện tích tiếp xúc của bề mặt mẫu với môi trường ăn mòn là  $572 \text{ mm}^2$ ;
- Điện cực so sánh: là điện cực Ag/AgCl/KCl bão hòa;
- Điện cực đối: là tấm lưới platinumium.

Đường cong phân cực và phổ tổng trở màng sơn được phân tích trên thiết bị Biologic VSP tại Viện Kỹ thuật Nhiệt đới và tại Đại học Khoa học Tự nhiên thành phố Hồ Chí Minh.

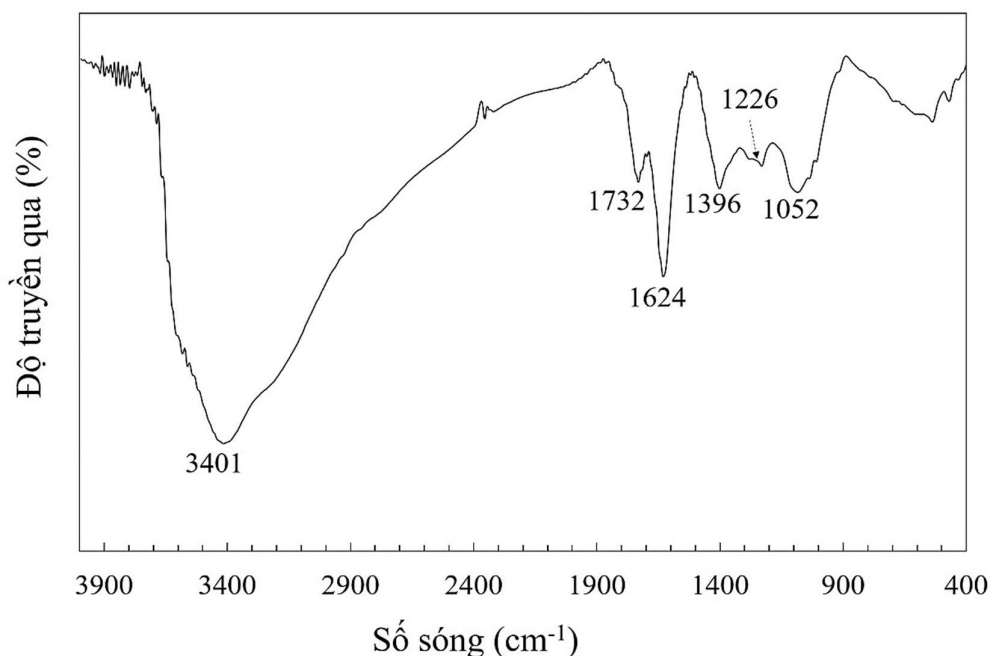
## CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ – THẢO LUẬN

### 3.1. Nghiên cứu ứng dụng GO trong màng sơn poyurethane 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

Vật liệu GO được sử dụng xuyên suốt trong luận án này là GO tự tổng hợp bằng phương pháp Hummer cải tiến [95] theo quy trình như ở Hình 2.1 và có cấu trúc hóa học được phân tích bằng phổ hồng ngoại với kết quả như ở Hình 3.1.



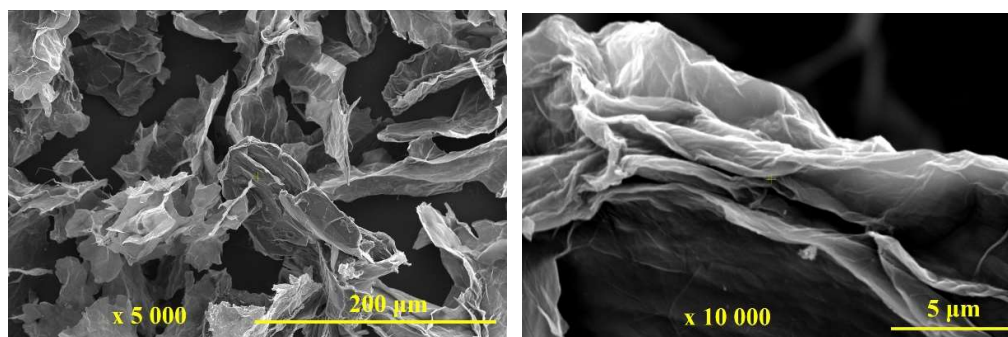
Hình 3.1. Phổ FT-IR của vật liệu GO tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến.

Phổ hồng ngoại của GO (Hình 3.1) cho thấy sự tồn tại các nhóm chức chứa oxy trong cấu trúc GO, bao gồm các peak tại  $3401\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động giãn dài của nhóm  $\text{-OH}$ , peak tại  $1732\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động giãn dài của liên kết  $\text{C=O}$  trong các nhóm carbonyl, peak tại  $1226$  và  $1052\text{ cm}^{-1}$  lần lượt được đặc trưng cho vị trí dao động giãn dài của nhóm  $\text{C-O-C}$  và  $\text{C-O}$  [13]. Ngoài ra trong phổ hồng ngoại của GO còn có peak tại vị trí  $1624\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho các dao động giãn dài của liên kết  $\text{C-C}$  trong cấu trúc graphite chưa bị oxy hóa hoàn toàn.

Bảng 3.1. Các dao động hồng ngoại đặc trưng của vật liệu GO tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến.

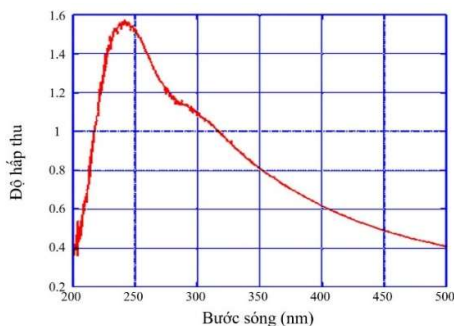
Dao động	Nhóm chức	Đặc trưng [13]
3435	—OH	Nhóm OH trong H <sub>2</sub> O và COOH
1732	—C=O	Nhóm chức —COOH
1624	—C=C—	Vòng thơm mạng lưới graphene
1396	C—OH	Dao động giãn dài của nhóm carboxyl
1226	C—O—C	Dao động giãn dài
1063	C—O	Dao động giãn dài

Hình thái của GO được quan sát bằng ảnh SEM như trên Hình 3.2, cho thấy GO có dạng tấm mỏng, kích thước khoảng 1–10  $\mu\text{m}$ , độ dày của tấm khoảng 50–100 nm.



Hình 3.2. Hình ảnh quan sát trên kính hiển vi SEM của vật liệu GO tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến.

Khả năng hấp thụ UV của vật liệu GO được đánh giá bằng phổ UV–Vis và phổ UV–Vis của GO phân tán trong nước cất được thể hiện ở Hình 3.3. Kết quả phân tích cho thấy GO có peak hấp thụ tại 248 nm, cho thấy GO có hấp thụ bức xạ UV.

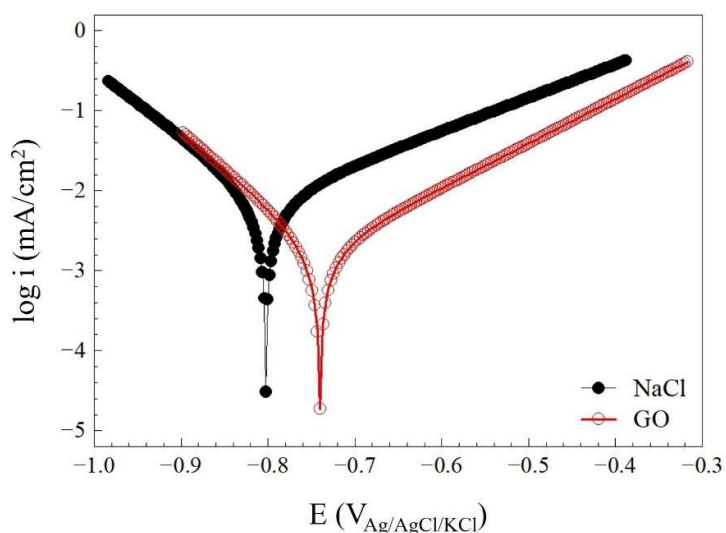


Hình 3.3. Phổ UV–Vis của vật liệu GO tổng hợp được phân tán trong nước cất.

Các kết quả phân tích tính chất và đặc trưng của GO như trên phù hợp với công bố của nhóm Prem Anandi Senthilvasan [97] với nghiên cứu khảo sát khả năng ức chế ăn mòn của GO đối với thép trong dung dịch NaCl 3,5%.

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

Khảo sát khả năng chống ăn mòn thép trong dung dịch NaCl 3,5% của GO được thực hiện thông qua các thí nghiệm xác định đường cong phân cực thể động đo trên điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% không có (mẫu trắng) và có chứa GO (nồng độ 1 g/L) (Hình 3.4). Thế ăn mòn đo được trên điện cực thép trong dung dịch mẫu trắng là  $-802 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}}$ , còn trong dung dịch NaCl có chứa GO, thế ăn mòn có giá trị dương hơn là  $-740 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}}$ . Chất ức chế ăn mòn được phân loại gồm chất ức chế anode hoặc cathode khi mức độ dịch chuyển của  $E_{\text{corr}}$  lớn hơn 85 mV [98]. Giá trị  $E_{\text{corr}}$  đo được trên điện cực trong dung dịch NaCl có GO dịch chuyển so với khi không có GO là 62 mV (dưới 85 mV), nên GO hoạt động như một chất ức chế kiểu hỗn hợp. Có nghĩa là khi có mặt GO trong dung dịch NaCl làm hạn chế phản ứng hòa tan anode của thép và làm chậm quá trình giải phóng  $\text{H}^+$  ở cathode.



Hình 3.4. Đường phân cực thể động đo trên điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% không có GO và có GO.

Mật độ dòng anode đo được trên điện cực trong dung dịch NaCl chứa GO thấp hơn giá trị đo trong dung dịch không có GO. Sự giảm giá trị mật độ dòng cathode là do GO hấp phụ trên bề mặt điện cực thép, tạo một lớp màng GO che chắn bề mặt điện cực, ngăn chặn dòng điện tạo ra giữa dung dịch NaCl và điện cực. Nhờ đó đã tăng điện thế ăn mòn,

hạn chế dòng ăn mòn, làm giảm tốc độ ăn mòn. Hiệu quả chống ăn mòn trên điện cực thép của GO trong dung dịch NaCl được xác định theo công thức sau:

$$E (\%) = \frac{i_{corr}^0 - i_{corr}}{i_{corr}^0} \times 100 \quad (10)$$

Trong công thức (10) trên,  $i_{corr}^0$  là mật độ dòng ăn mòn qua điện cực thép trong dung dịch NaCl được gọi là mẫu trắng và  $i_{corr}$  là mật độ dòng ăn mòn qua điện cực thép trong dung dịch NaCl có chứa GO. Các thông số điện hóa tính toán bằng phương pháp ngoại suy Tafel được trình bày trong Bảng 3.2. Kết quả cho thấy hiệu suất chống ăn mòn của GO là 77,5%. Prem Anandi Senthilvasan cùng cộng sự cũng khảo sát khả năng ức chế ăn mòn của GO đối với thép trong dung dịch NaCl và đạt hiệu suất 61%. Như vậy, GO được tổng hợp trong luận án này có hiệu quả chống ăn mòn cao hơn so với kết quả nghiên cứu đã được công bố trước đây [97].

*Bảng 3.2. Thông số điện hóa xác định bằng ngoại suy Tafel đường phân cực thế động đo trên điện cực thép CT3 sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl không có/có vật liệu GO nồng độ 1 g/L, nhiệt độ khảo sát 25 °C.*

Vật liệu	$E_{corr}$ mV <sub>Ag/AgCl/KCl</sub>	$i_{corr}$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$\beta_a$ mV/Dec	$-\beta_c$ mV/Dec	H %
Thép CT3 (mẫu trắng)	-802	$27,71 \pm 0,0385$	204	120	-
GO	-740	$6,24 \pm 0,0145$	180	109	77,48
Thép CT3	-693 (*)	68,8 (*)	-	-	-
GO	-648 (*)	26,9 (*)	-	-	61,00 (*)

(\*) Kết quả nghiên cứu của Prem Anandi Senthilvasan cùng cộng sự [97].

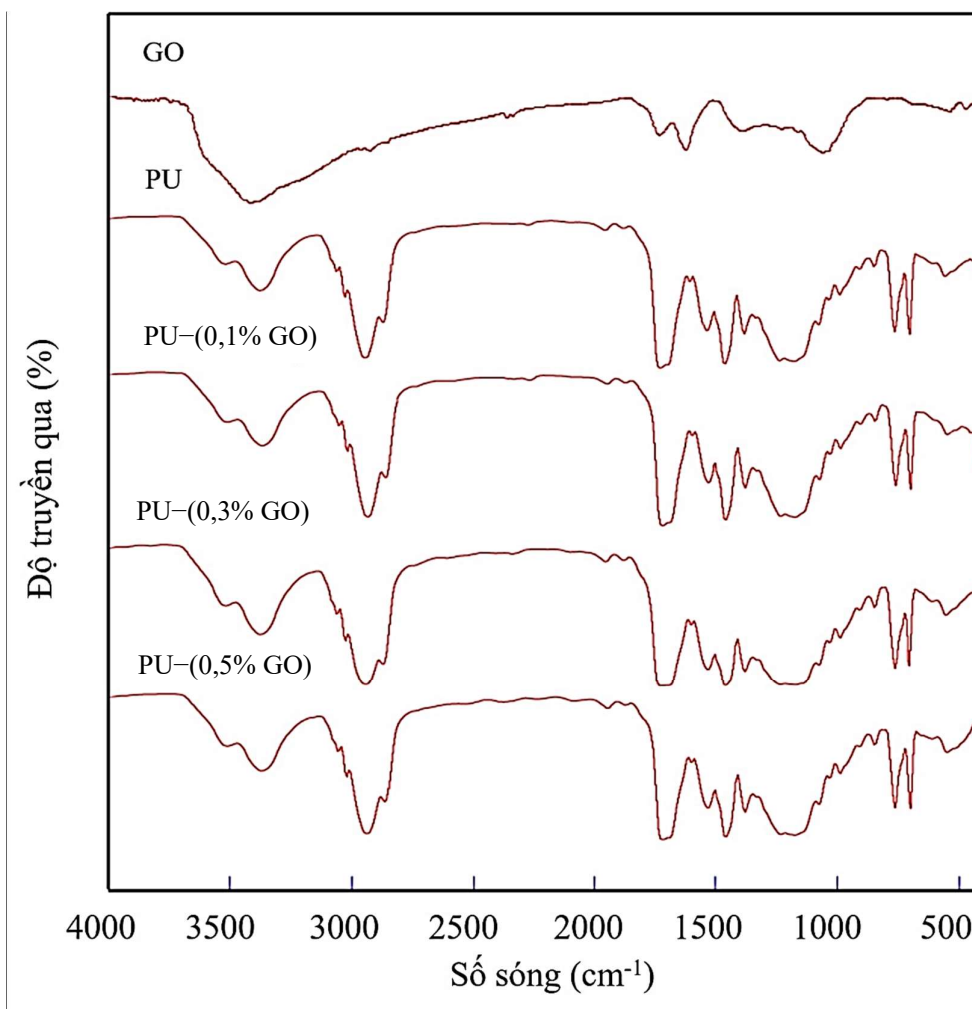
Như vậy, trong luận án này, GO được tổng hợp bằng phương pháp Hummer cải tiến có các đặc trưng cấu trúc phù hợp với các công bố nghiên cứu về GO và có hiệu quả ức chế ăn mòn đạt 77,5% với hàm lượng 1 g/L trong dung dịch NaCl 3,5%.

### **3.1.2. Hiệu quả chống ăn mòn của màng polyurethane chứa GO**

#### **3.1.2.1. Phân tích cấu trúc của màng PU chứa GO**

Cấu trúc hóa học của màng PU và các màng PU có GO với nồng độ khác nhau được phân tích bằng dựa trên phổ FT-IR (Hình 3.5). Phổ FT-IR của GO có các peak tại  $3401 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của nhóm -OH, peak tại  $1720 \text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho

dao động của nhóm C=O của các nhóm carbonyl, peak tại 1226 và 1052  $\text{cm}^{-1}$  lần lượt được đặc trưng cho vị trí dao động của nhóm epoxy và C-O.

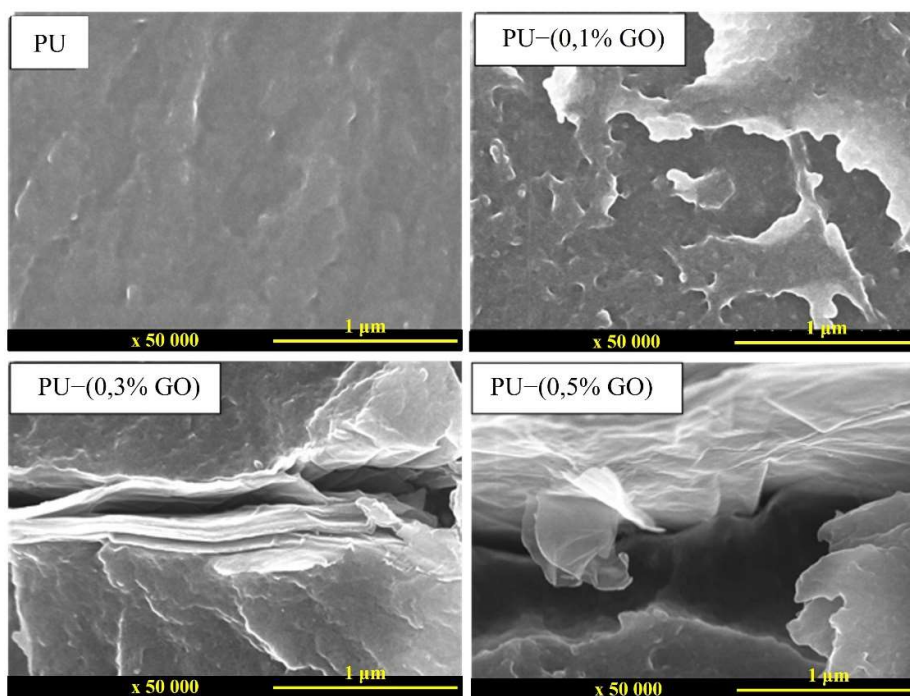


Hình 3.5. Phổ FT-IR của màng PU và các màng PU chứa GO với nồng độ 0,1, 0,3 và 0,5% tương ứng PU-(0,1% GO), PU-(0,3% GO) và PU-(0,5% GO).

Trên phổ FT-IR của màng PU, các peak tại 1534  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm -CN, peak tại 1725  $\text{cm}^{-1}$  là dao động của nhóm -CO, peak tại 2925  $\text{cm}^{-1}$  và 2853  $\text{cm}^{-1}$  là dao động của nhóm carbohydrate, và peak tại 3399  $\text{cm}^{-1}$  là dao động của nhóm -OH. Trên phổ FT-IR của màng sơn PU chứa GO có các dao động đặc trưng cho các nhóm chức của màng PU tại 3404  $\text{cm}^{-1}$  là dao động của nhóm -OH, peak tại 1725  $\text{cm}^{-1}$  là dao động của nhóm -CO, peak tại 1535  $\text{cm}^{-1}$  là dao động của nhóm -CN, peak tại 2925  $\text{cm}^{-1}$  và 2853  $\text{cm}^{-1}$  là dao động của nhóm -CH<sub>2</sub> và -CH=. Như vậy sự có mặt của GO không ảnh hưởng đến cấu trúc của màng PU.



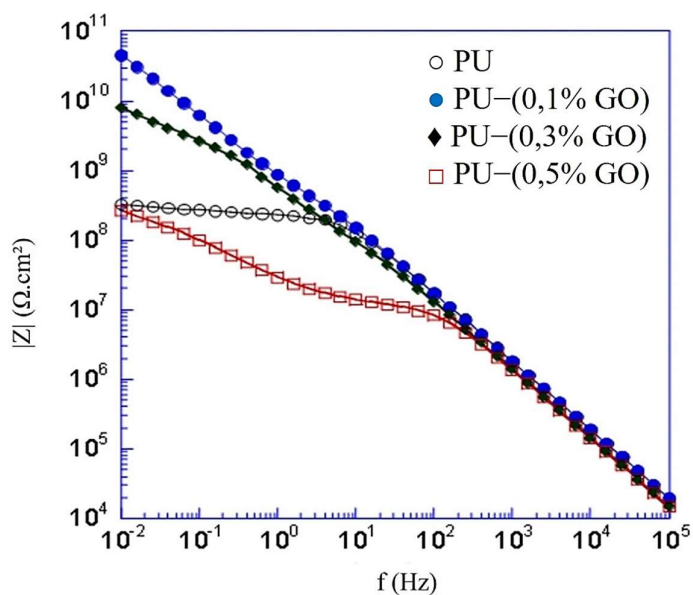
Hình thái cấu trúc của vật liệu GO, màng PU không có GO và màng có GO được quan sát qua hình ảnh SEM (Hình 3.6). Dựa trên hình ảnh SEM cho thấy màng PU không chứa GO có cấu trúc mịn, màng PU-(0,1% GO) có các cấu trúc của GO phân tán đều trong màng. Trong khi đó, màng PU-(0,3% GO) và PU-(0,5% GO) có sự co cụm của các lớp GO. Đặc biệt, màng PU-(0,5% GO) có các khoảng trống giữa GO và nhựa nền. Các kết quả này tương tự với công bố của Pourhashem cùng cộng sự [16, 38].



Hình 3.6. Hình ảnh SEM tại vị trí mặt gãy của màng PU và các màng PU chứa GO với nồng độ 0,1, 0,3 và 0,5%.

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

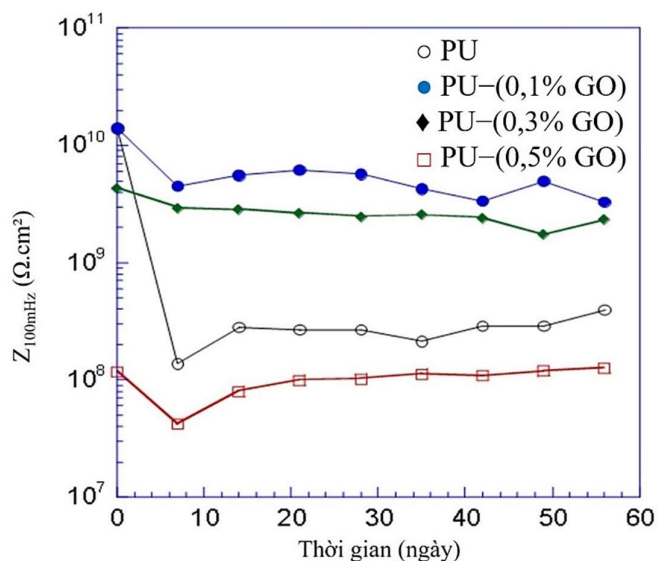
Khả năng chống ăn mòn của màng sơn được đánh giá dựa trên phổ tổng trở điện hóa đo được sau các khoảng thời gian ngâm mẫu màng sơn phủ trên thép trong dung dịch NaCl 3,5%. Phổ tổng trở của các mẫu sau 21 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% được thể hiện ở Hình 3.7. Sau 21 ngày thử nghiệm, biểu đồ Bode phổ tổng trở của màng PU-(0,1% GO) và màng PU-(0,3% GO) chỉ có 1 hằng số thời gian, trong khi phổ của mẫu PU và PU-(0,5% GO) đã có 2 hằng số thời gian. Giá trị tổng trở của màng PU-(0,1% GO) là cao nhất, tiếp theo là của màng PU-(0,3% GO). Màng PU-(0,5% GO) và màng PU có giá trị tổng trở gần bằng nhau và thấp hơn hẳn hai mẫu trên. Kết quả này cho thấy với nồng độ GO 0,1% và 0,3% thì màng PU.



Hình 3.7. Biểu đồ Bode phổ tổng trở của các mẫu PU, PU-(0,1% GO), PU-(0,3% GO) và PU-(0,5% GO) sau 21 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%, nhiệt độ khảo sát 25 °C.

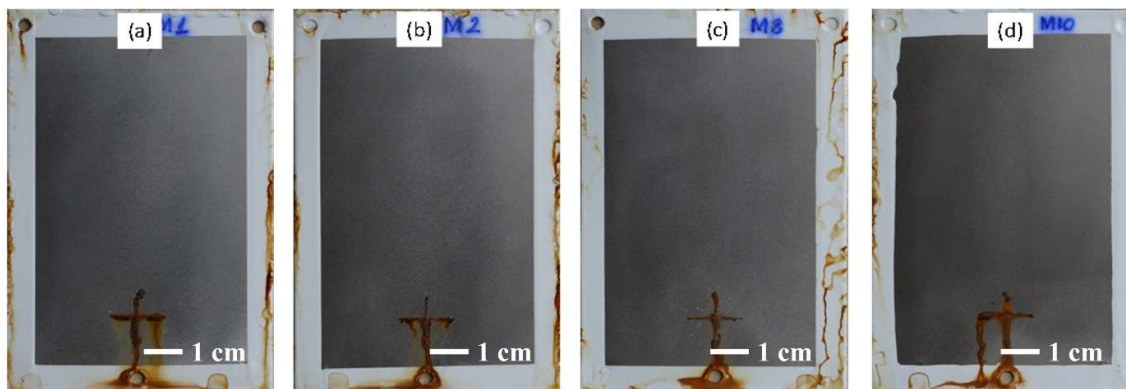
Giá trị tổng trở ở vùng tần số thấp tại 100 mHz ( $Z_{100 \text{ mHz}}$ ) được xác định từ phổ tổng trở và sử dụng để đánh giá định tính độ bền ăn mòn của màng sơn [98] với kết quả được thể hiện ở Hình 3.8. Sau 1 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%,  $Z_{100 \text{ mHz}}$  của mẫu PU-(0,5% GO) thấp hơn các mẫu còn lại.  $Z_{100 \text{ mHz}}$  của mẫu PU và mẫu PU-(0,1% GO) gần nhau và cao hơn mẫu PU-(0,3% GO).  $Z_{100 \text{ mHz}}$  tại thời điểm 7 ngày ngâm của các mẫu đều giảm, mà  $Z_{100 \text{ mHz}}$  của mẫu PU là giảm mạnh nhất.

Tất cả các mẫu màng được tiếp tục ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% và định kỳ đo lại tổng trở sau mỗi 7 ngày. Quá trình khảo sát kết thúc sau 49 ngày và trong khoảng thời gian đó,  $Z_{100 \text{ mHz}}$  của các mẫu thay đổi không nhiều. Sau 49 ngày,  $Z_{100 \text{ mHz}}$  của mẫu PU-(0,1% GO) vẫn ở mức cao hơn mẫu PU hơn 10 lần, và gần bằng với  $Z_{100 \text{ mHz}}$  của mẫu PU-(0,3% GO). Trong khi đó,  $Z_{100 \text{ mHz}}$  thấp nhất là của mẫu PU-(0,5% GO), thấp hơn cả mẫu PU không chứa GO. Từ những kết quả trên cho thấy GO phân tán trong màng PU với hàm lượng thấp từ 0,1–0,3% sẽ làm tăng hiệu quả chống ăn mòn của màng PU. Với hàm lượng GO là 0,5%, hiệu quả chống ăn mòn của màng giảm mạnh. Điều này được giải thích là do ảnh hưởng của mức độ phân tán GO trong nền PU đến cấu trúc của màng sơn, từ đó ảnh hưởng đến hiệu quả chống ăn mòn của màng sơn.



Hình 3.8.  $Z_{100\text{mHz}}$  tại thời gian ngâm mẫu khác nhau của các mẫu PU, PU-(0,1% GO), PU-(0,3% GO) và PU-(0,5% GO), nhiệt độ khảo sát 25 °C.

Độ bền ăn mòn của các mẫu màng PU được đánh giá bằng phương pháp thử nghiệm mù muối. Hình ảnh chụp bề mặt các mẫu sau 240 giờ thử nghiệm trong tủ mù muối được thể hiện ở Hình 3.9. Đánh giá độ bền ăn mòn và độ rộp tại vùng không có vết rạch, không có ăn mòn hay rộp trên bề mặt của tất cả các mẫu. Đánh giá độ bền ăn mòn của các lớp phủ tại vết rạch, mẫu PU bị ăn mòn nhiều nhất, kể đến là mẫu PU-(0,5% GO). So sánh các vết ăn mòn xảy ra dọc theo vết rạch trên bề mặt mẫu thì mẫu PU-(0,1% GO) chỉ có một ít các vết ăn mòn nhỏ, mẫu PU-(0,3% GO) có các vết ăn mòn nhiều và lớn hơn so với PU-(0,1% GO), tuy nhiên vẫn ít hơn so với mẫu PU và mẫu PU-(0,5% GO). Các kết quả này làm sáng tỏ vai trò che chắn của GO tại vết rạch và hoàn toàn phù hợp với kết quả đo tổng trở.



Hình 3.9. Ảnh chụp bề mặt màng sơn sau 240 giờ thử nghiệm mù muối của các mẫu PU (a), PU-(0,1% GO) (b), PU-(0,3% GO) (c) và PU-(0,5% GO) (d).

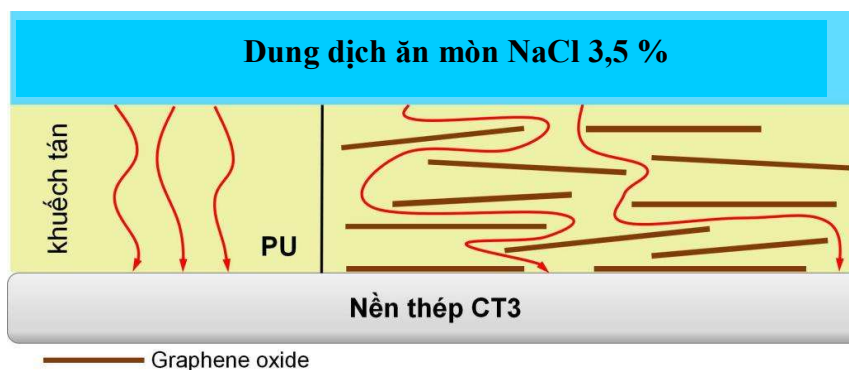
**Kết luận:** GO được tổng hợp bằng phương pháp Hummer cải tiến có dạng tấm mỏng (cấu trúc 2D), kích thước khoảng 1–10  $\mu\text{m}$ , độ dày của tấm khoảng 50–100 nm. GO ở nồng độ 1 g/L có khả năng chống ăn mòn thép trong dung dịch NaCl 3,5% với hiệu suất đạt 77,5%. Sự có mặt của GO với hàm lượng thấp cải thiện đáng kể hiệu quả chống ăn mòn của màng PU. Hiệu quả gia cường của GO phụ thuộc vào nồng độ của GO trong lớp phủ và màng PU–(0,1% GO) có hiệu quả bảo vệ cao nhất.

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

Cơ chế bảo vệ kim loại, chống ăn mòn của GO đã được nghiên cứu và chứng minh là một hoặc nhiều cơ chế khác nhau, phụ thuộc vào đặc trưng cấu trúc và các biến tính trên cấu trúc GO. Một số cơ chế đặc trưng bao gồm: cơ chế che chắn, cơ chế bảo vệ anode, cơ chế bảo vệ cathode và một số cơ chế khác vẫn đang được nghiên cứu. Và các kết quả này tương đồng với những công bố trước đây nghiên cứu sử dụng GO trong màng sơn bảo vệ kim loại [16, 18, 38].

#### 3.1.3.1. Cơ chế che chắn

Các tấm GO hoạt động như một rào cản vật lý ngăn chặn các loài ăn mòn, như minh họa trong Hình 3.10. Bề mặt kim loại được bảo vệ khỏi quá trình oxy hóa trong môi trường ăn mòn là dung dịch NaCl 3,5%. Cấu trúc tấm mỏng bao gồm các lai hóa  $\text{sp}^2$  của các vòng lục giác của GO tạo ra một rào cản vững chắc ngăn chặn sự tương tác giữa nền kim loại và dung dịch ăn mòn. Vì vậy, hạn chế được các phản ứng ăn mòn xảy ra tại bề mặt tiếp xúc của nền thép CT3 và dung dịch ăn mòn.



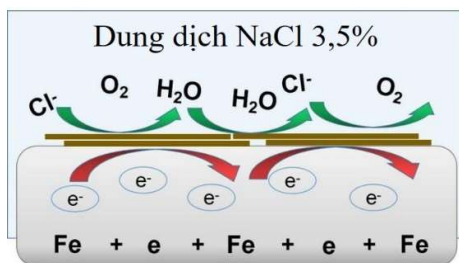
Hình 3.10. Sơ đồ mô tả cơ chế che chắn của vật liệu GO phân tán trong màng sơn PU bảo vệ nền thép CT3 [38].

Mặt khác, khi phân tán trong nền sơn PU, các tấm GO sắp xếp có hoặc không theo thứ tự đều đóng vai trò gây cản trở dòng khuếch tán của môi trường ăn mòn. Với nền

son PU trắng, dung dịch ăn mòn dễ dàng khuếch tán len lỏi qua các lỗ hổng kích thước vi sai, thấm thấu qua màng sơn đến tiếp xúc với bề mặt nền thép và tại đó xảy ra phản ứng ăn mòn. Sự có mặt của GO đã làm cản trở, gia tăng độ dài đường khuếch tán của dung dịch ăn mòn, làm chậm tốc độ ăn mòn. Như vậy, GO làm tăng hiệu quả chống ăn mòn của các lớp phủ polymer bằng cách: (1) tăng tính kỵ nước của các lớp phủ; (2) tăng tính chất bám dính của các lớp phủ.

### 3.1.3.2. Cơ chế bảo vệ anode và cathode

Với một lượng nhỏ GO (0,1–0,3%) đã cải thiện đáng kể hiệu quả chống ăn mòn của các lớp phủ polymer. Bên cạnh hiệu quả che chắn, sự hiện diện của một lượng nhỏ GO trong nền polymer làm tăng điện trở nhiệt và điện trở hóa học của chúng.



Hình 3.11. Cơ chế bảo vệ anode và cathode của vật liệu GO.

Các nghiên cứu điện động lực học đã chứng minh GO là một chất ức chế và chống ăn mòn với cơ chế hỗn hợp vì GO làm chậm cả phản ứng Tafel anode và cathode (Hình 3.11). Ngoài ra, GO còn đóng vai trò như một lớp cách điện với điện trở lớn, tăng cường điện trở nhiệt và điện trở suất hóa học của các lớp phủ polymer, làm hạn chế dòng di chuyển điện tử tự do sinh ra ở bề mặt thép đi vào môi trường ăn mòn, nhờ đó hạn chế quá trình ăn mòn điện hóa.

### 3.1.3.3. Bảo vệ kim loại nhờ tính dẫn nhiệt tốt

Ngoài vai trò ngăn chặn và hạn chế quá trình ăn mòn điện hóa xảy ra, đặc tính dẫn nhiệt và độ trong suốt của GO đơn lớp cũng góp phần tăng hiệu quả chống ăn mòn. Do tính dẫn nhiệt cao nên các lớp GO cũng là các lớp tản nhiệt, làm giảm sự đốt nóng cục bộ của nền kim loại, vốn là nguyên nhân dẫn đến ăn mòn hoặc oxy hóa, quan trọng hơn ở những vùng có nhiệt độ cao hơn. Bên cạnh đó, GO càng ít lớp thì càng trong suốt nên việc kiểm tra trực quan ảnh hưởng của sự ăn mòn kim loại mà không cần các phương pháp gián tiếp như các thử nghiệm điện hóa.

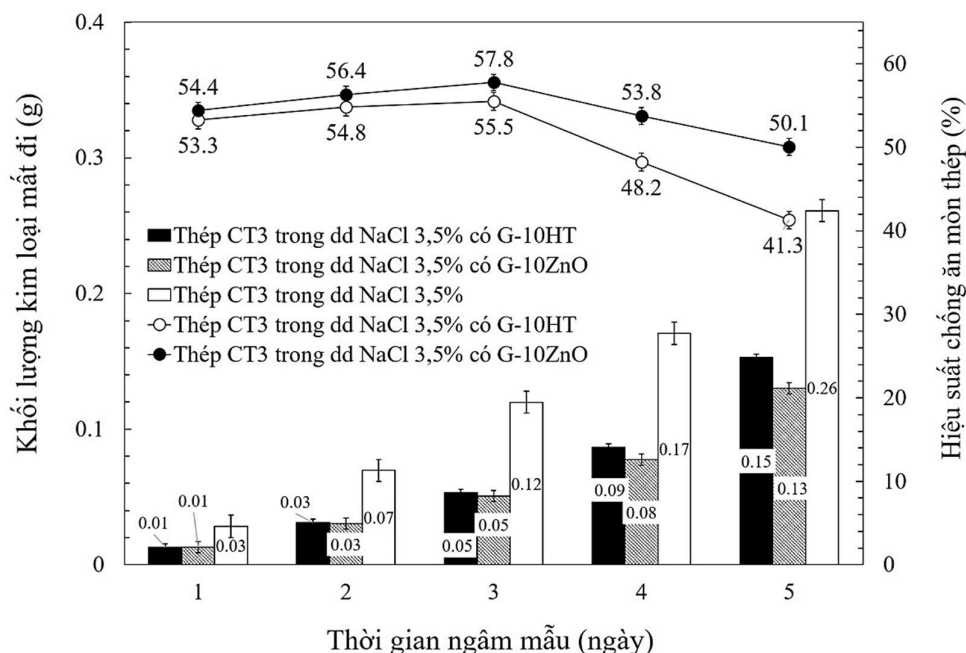
### 3.2. Tổng hợp vật liệu lai hóa G-HT và G-ZnO và khảo sát hiệu quả chống ăn mòn kim loại

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

Hiệu suất bảo vệ thép của các vật liệu lai hóa G-HT và G-ZnO được khảo sát bằng phương pháp tổn hao khối lượng với các yếu tố ảnh hưởng bao gồm: thời gian ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3,5% chứa vật liệu lai hóa, nồng độ vật liệu nghiên cứu và các vật liệu nghiên cứu có tỉ lệ tổng hợp khác nhau. Mẫu thép ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% không chứa vật liệu tổng hợp gọi là Mẫu trắng và được sử dụng để xác định hiệu suất chống ăn mòn của các vật liệu.

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

Trong nội dung này, vật liệu G-10HT và G-10ZnO được sử dụng để khảo sát hiệu quả chống ăn mòn thép CT3 sau các khoảng thời gian tiếp xúc với môi trường ăn mòn. Hiệu suất chống ăn mòn của các vật liệu lai hóa đối với thép ngâm trong dung dịch NaCl sau các khoảng thời gian 1, 3, 5, 7 và 10 ngày (nồng độ vật liệu là 0,5 g/L) được thể hiện ở Hình 3.12.



Hình 3.12. Tổn thất khối lượng theo thời gian của thép ngâm trong dung dịch NaCl và dd NaCl có chứa G-10HT và G-10ZnO nồng độ 0,5 g/L, khảo sát ở nhiệt độ 25 °C; hiệu suất chống ăn mòn thép của G-10HT và G-10ZnO.



Vật liệu lai hóa đã hạn chế mức độ tổn thất khối lượng mẫu do ăn mòn. Mẫu thép ngâm trong dung dịch NaCl chứa G-10HT có độ giảm khối lượng xấp xỉ 50% so với mẫu thép ngâm trong dd NaCl. Trong 5 ngày đầu khảo sát, hiệu quả chống ăn mòn tăng dần, cụ thể sau 1, 3 và 5 ngày hiệu suất bảo vệ đạt được tương ứng là 53,3; 54,8 và 55,5%. Khi ngâm lâu hơn, giá trị này có chiều hướng giảm, cụ thể hiệu suất bảo vệ sau 7 ngày là 48,2% và sau 10 ngày là 41,3%.

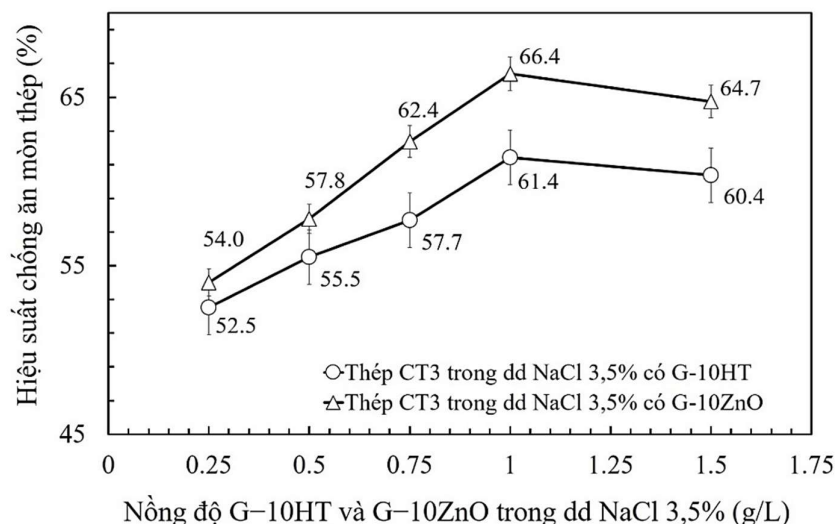
Tương tự với vật liệu G-10HT, G-10ZnO cũng hạn chế tốc độ ăn mòn thép CT3 khi ngâm trong dung dịch NaCl. Mẫu thép ngâm trong dung dịch NaCl chứa G-10ZnO có độ giảm khối lượng chỉ bằng một nửa so với mẫu thép ngâm trong dung dịch NaCl. Hiệu suất chống ăn mòn tăng dần sau 1, 3 và 5 ngày tương ứng là 54,4; 56,4 và 57,8%. Các mẫu ngâm ở thời gian lâu hơn, giá trị này có chiều hướng giảm, cụ thể hiệu suất chống ăn mòn sau 7 ngày là 53,8% và sau 10 ngày là 50,1%.

Kết quả nghiên cứu này cho thấy vật liệu lai hóa hạn chế mức độ giảm khối lượng khá tốt trong thời gian ngâm mẫu ngắn. Do đó, đề tài chọn thời gian 5 ngày là thời gian ngâm mẫu phù hợp để thực hiện các khảo sát tiếp theo.

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

Phân tán vật liệu G-10HT và G-10ZnO trong dung dịch NaCl 3,5% với các nồng độ lần lượt là 0,25; 0,5; 0,75; 1 và 1,5 g/L, sau đó ngâm mẫu thép CT3 trong các dung dịch nghiên cứu này và xác định độ mất khối lượng mẫu do ăn mòn sau 5 ngày khảo sát. Kết quả khảo sát ở Hình 3.13 cho thấy hiệu suất chống ăn mòn tăng khi tăng hàm lượng vật liệu từ 0,25 đến 1 g/L, với hàm lượng 1,5 g/L thì giá trị này có xu hướng giảm. Cụ thể, mẫu thép CT3 ngâm trong dung dịch NaCl chứa G-10HT với nồng độ lần lượt 0,25; 0,5; 0,75; 1 và 1,5 g/L có hiệu suất chống ăn mòn tương ứng là 52,5; 55,5; 57,7; 61,4 và 60,4%. Còn đối với dung dịch NaCl chứa G-10ZnO ở các nồng độ lần lượt như trên, hiệu suất chống ăn mòn tương ứng là 54,0; 57,8; 62,4; 66,4 và 64,7%.

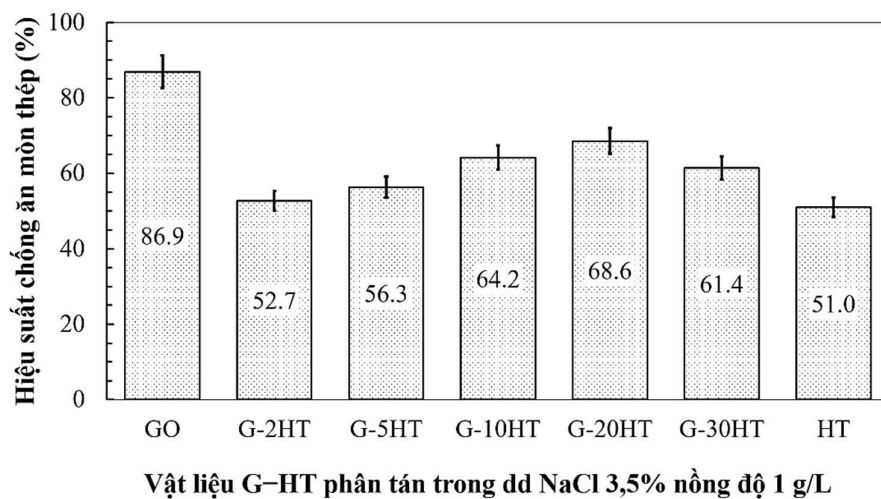
Từ kết quả khảo sát trên cho thấy cả G-HT và G-10ZnO phân tán trong dd NaCl ở một nồng độ phù hợp sẽ cho hiệu quả chống ăn mòn tốt nhất, nếu vượt quá giới hạn này không có tác dụng cải thiện mà ngược lại còn làm hạn chế, làm giảm hiệu quả chống ăn mòn. Vì vậy, trong đề tài này, nồng độ vật liệu lai hóa 1 g/L được chọn sử dụng cho khảo sát tiếp theo.



Hình 3.13. Ảnh hưởng của nồng độ vật liệu G-10HT hoặc G-10ZnO đến hiệu suất chống ăn mòn thép trong dung dịch NaCl 3,5%, ở nhiệt độ 25 °C trong 5 ngày.

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

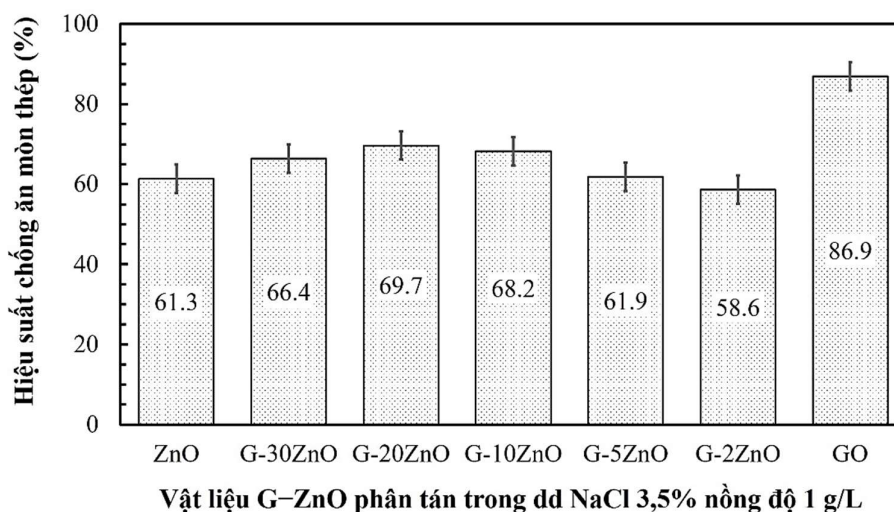
Tỉ lệ khối lượng  $m_{HT}/m_{GO}$  và  $m_{ZnO}/m_{GO}$  ảnh hưởng đến tính chất của vật liệu lai hóa cũng như khả năng chống ăn mòn. Để khảo sát khả năng chống ăn mòn thép, các mẫu vật liệu lai hóa tổng hợp trên được phân tán trong dung dịch NaCl với nồng độ 1 g/L. Một loạt các mẫu thép được ngâm trong các dung dịch nghiên cứu này ở nhiệt độ 25 °C, trong thời gian 5 ngày. Sau đó, các mẫu thép được thu hồi, rửa để loại các sản phẩm quá trình ăn mòn, tráng bằng nước cất, acetone, cuối cùng sấy khô và cân lại mẫu, ghi nhận kết quả hiệu suất chống ăn mòn như ở Hình 3.14 và Hình 3.15.



Hình 3.14. Ảnh hưởng của tỉ lệ  $m_{HT}/m_{GO}$  đến hiệu suất chống ăn mòn của vật liệu G-HT, nồng độ 1 g/L, khảo sát ở nhiệt độ 25 °C.



Kết quả từ đồ thị Hình 3.14 cho thấy, hiệu suất chống ăn mòn của GO tốt hơn so với cả HT và ZnO. Khi kết hợp HT hoặc ZnO với GO tạo vật liệu lai hóa G-HT và G-ZnO, đã làm thay đổi hiệu suất chống ăn mòn. Hiệu suất chống ăn mòn của G-2HT thấp hơn nhiều so với GO, do HT liên kết trên bề mặt GO làm suy giảm tính chất hấp phụ của GO, nên cũng làm giảm mật độ các tấm GO hấp phụ trên bề mặt mẫu thép.



Hình 3.15. Ảnh hưởng của tỉ lệ  $m_{ZnO}/m_{GO}$  đến hiệu suất chống ăn mòn của vật liệu G-ZnO, nồng độ 1 g/L, khảo sát ở nhiệt độ 25 °C.

Tuy nhiên khi hàm lượng HT càng cao, hiệu quả chống ăn mòn được cải thiện nhờ cơ chế chống ăn mòn của HT bao gồm cơ chế che chắn và cơ chế trao đổi hấp phụ ion  $Cl^-$  vào cấu trúc lớp kép [51]. Cụ thể khi ngâm các mẫu thép trong các dung dịch NaCl có chứa G-2HT, G-5HT, G-10HT và G-20HT, hiệu suất chống ăn mòn lần lượt là 52,7; 56,3; 64,2 và 68,6%. Nhưng với dd G-30HT, hiệu suất chống ăn mòn giảm chỉ còn 61,4%.

Tương tự, với G-2ZnO, hiệu quả chống ăn mòn chỉ đạt 58,6%. Vật liệu có thành phần ZnO cao hơn có hiệu suất chống ăn mòn cao hơn nhờ cơ chế bảo vệ cathode của ZnO, cụ thể khi ngâm các mẫu thép trong các dung dịch NaCl chứa 1 g/L các vật liệu G-2ZnO, G-5ZnO, G-10ZnO và G-20ZnO, hiệu suất chống ăn mòn là 58,6; 61,9; 68,2 và 69,7%. Tuy nhiên, với G-30ZnO, hiệu quả chống ăn mòn giảm chỉ còn 66,4%.

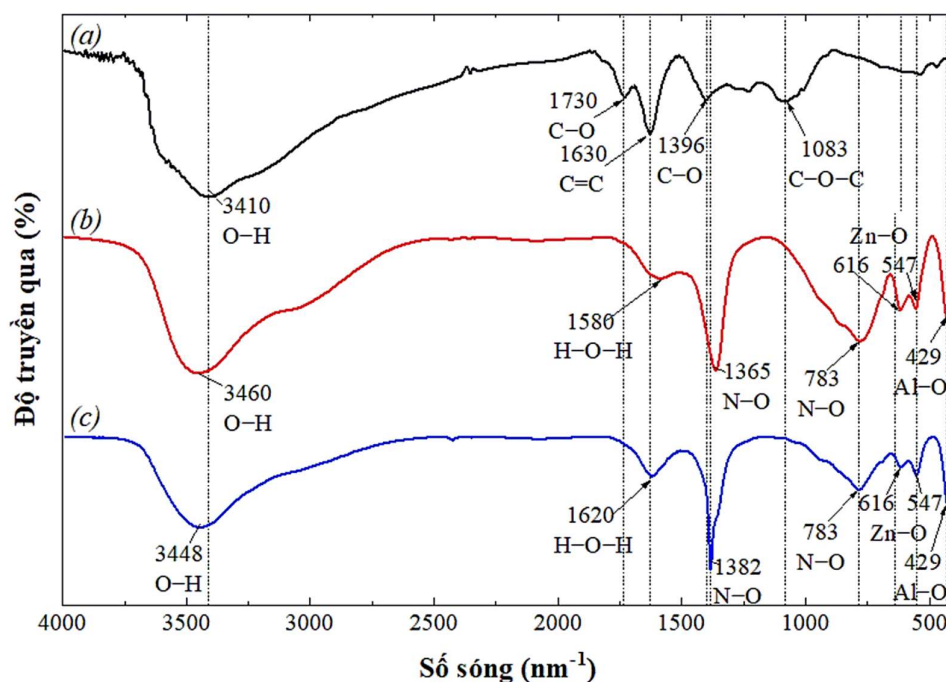
**Kết luận:** Từ những kết quả nghiên cứu trên cho thấy, với tỉ lệ  $m_{HT}/m_{GO}$  hoặc  $m_{ZnO}/m_{GO}$  là 20/1 thì cả hai nhóm vật liệu lai hóa đều có hiệu quả chống ăn mòn tốt nhất trong nhóm vật liệu lai hóa. Các đặc trưng cấu trúc, tính chất của G-20HT và G-20ZnO

sẽ được phân tích, tính chất chống ăn mòn của vật liệu này cũng được nghiên cứu bằng phương pháp điện hóa phân cực thể động.

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

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

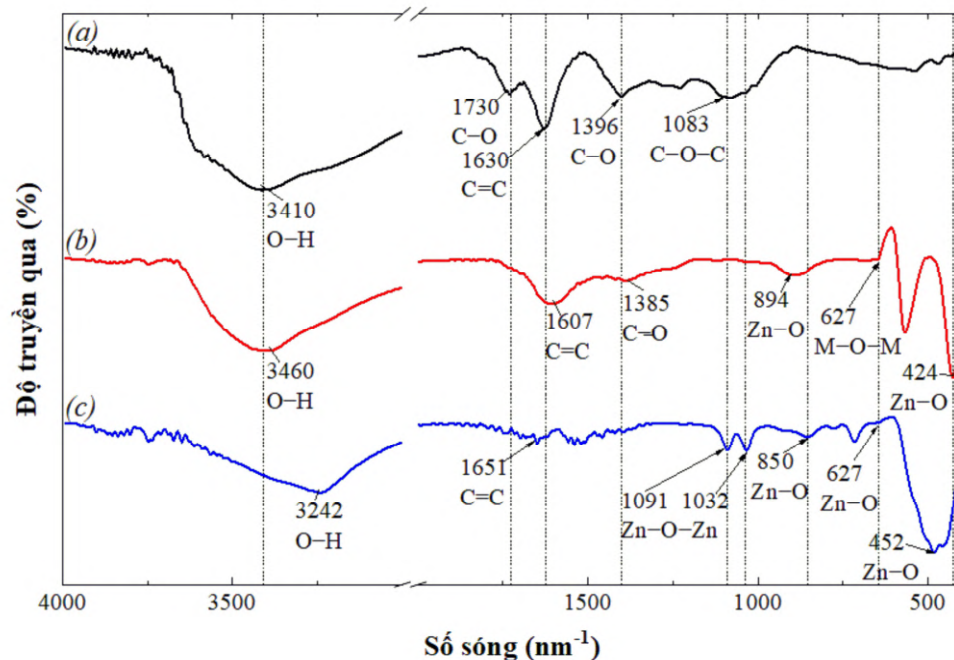
Tương tác giữa GO và HT, giữa GO và ZnO được khảo sát bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại FT-IR. Như đã phân tích ở mục 3.1.1.1, phổ FT-IR của GO có các đỉnh hấp thụ mạnh tại 3410, 1731 và 1630  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với liên kết  $\text{-O-H}$ ,  $\text{-C=O}$  trong nhóm  $\text{-C-OH}$ ,  $\text{-COOH}$  và liên kết  $\text{-C=C-}$ / $\text{-C-C-}$  trong vòng thơm. Đỉnh hấp thụ tại 1396  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động kéo căng nhóm epoxy  $\text{C-O-C}$  và alkoxy  $\text{C-O}$ .



Hình 3.16. Phổ FT-IR của vật liệu GO tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến (a), G-20HT (b) và HT (c) tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa.

Trong phổ FT-IR của HT và G-HT tổng hợp được ở Hình 3.16, vùng hồng ngoại 4000–1800  $\text{cm}^{-1}$  là vùng dao động giãn dài của liên kết  $\text{-OH}$  trong các nhóm hydroxyl ở phân tử nước hấp phụ, liên kết  $\text{-OH}$  trong cấu trúc của HT và trong nhóm carboxyl (3422  $\text{cm}^{-1}$ ) trên mạng lưới GO. Đặc trưng của HT được thể hiện qua dao động của phân tử nước  $\text{H}_2\text{O}$  là peak tại 1640  $\text{cm}^{-1}$ , các peak tại 616 và 429  $\text{cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động kéo căng của liên kết kim loại tương ứng Zn-O và Al-O [48]. Ngoài ra, các peak tại 1382 và 783  $\text{cm}^{-1}$  là đặc trưng cho các dao động của nhóm nitrate ( $\text{-N-O}$ ).

Phổ FT-IR của G-20HT có các dao động đặc trưng của GO dịch chuyển về vùng tử ngoại với bước dịch chuyển nhỏ. Các dao động đặc trưng của vật liệu lai hóa G-HT được thống kê cụ thể tại Bảng 3.3. Cường độ dao động tại  $1064\text{ cm}^{-1}$  giảm do liên kết alkoxy giãn dài, đồng thời các dao động kéo căng C=O và C-O hoàn toàn biến mất. So với phổ của HT, peak tại  $1622\text{ cm}^{-1}$  trên phổ của G-HT có cường độ tăng khi tăng GO. Bên cạnh đó, vẫn có mặt các dao động của liên kết kim loại Zn-O và Al-O thể hiện qua peak dao động tại bước sóng tương ứng  $616$  và  $429\text{ cm}^{-1}$ . Kết quả phân tích cho thấy GO với cấu trúc tấm có liên kết tốt với các vảy HT tạo cấu trúc lai hóa G-HT. Cấu trúc liên kết này làm giảm độ linh động của các nhóm chức trên bề mặt GO và kết quả là các peak hấp phụ trên phổ IR dịch chuyển về phía bước sóng ngắn hoặc biến mất. Kết quả này phù hợp với công bố của W.Yang cùng cộng sự và P.Lu cùng cộng sự [53, 54].



Hình 3.17. Phổ FT-IR của vật liệu tổng hợp GO (a) tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến, G-20ZnO (b) và ZnO (c) tổng hợp theo phương pháp kết tủa.

Tương tự, tương tác giữa GO và ZnO được khảo sát bằng phương pháp quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FT-IR) và phổ đồ thể hiện ở Hình 3.17. Phổ FT-IR của các vật liệu G-ZnO có đầy đủ các dao động đặc trưng của GO, đồng thời có peak rộng tại vùng  $481\text{ cm}^{-1}$ , là dao động đặc trưng của liên kết Zn-O. Các dao động này cho thấy O trên bề mặt GO thuộc các nhóm carbonyl và epoxy [53, 54, 75]. Vùng hấp thụ tại  $3345\text{ cm}^{-1}$  là dao động kéo căng của nhóm OH trên bề mặt GO và phân tử nước hấp phụ

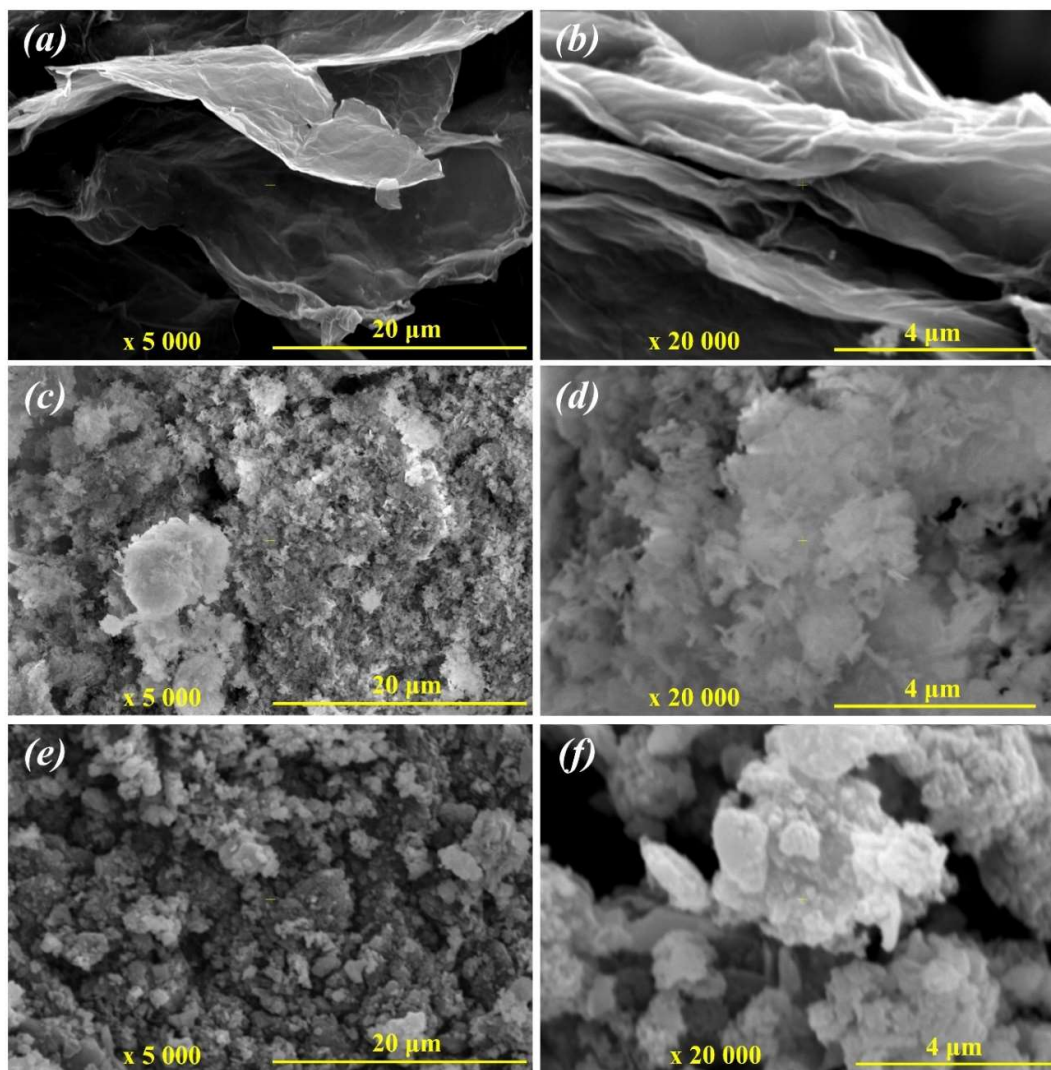
trên GO. Với phổ của vật liệu G-ZnO, cường độ peak của nhóm OH và epoxy giảm đáng kể do tương tác giữa GO và ZnO. Các phổ của tất cả G-ZnO đều có peak mạnh ở bước sóng  $417\text{ cm}^{-1}$ , là dao động kéo căng liên kết Zn-O. Kết quả này phù hợp với kết quả của N. H. Othman cùng cộng sự nghiên cứu tổng hợp vật liệu lai hóa G-ZnO và sử dụng trong sơn epoxy [76].

*Bảng 3.3. Đặc trưng dao động hồng ngoại FT-IR của vật liệu G-20HT và G-20ZnO tổng hợp.*

Vật liệu	Dao động	Nhóm chức	Đặc trưng [53, 54, 75]
G-20HT	3500-3000	-OH	H <sub>2</sub> O trong cấu trúc
	3422	-OH của -COOH	Nhóm chức trên bề mặt GO [53]
	1730	-C=O	Nhóm chức -COOH [53]
	1630	-C=C-	Vòng thơm mạng lưới graphene [53, 54]
	616	Zn-O	Liên kết kim loại M-O-M và M-O của HT
	429	Al-O	
G-20ZnO	3345	-OH của -COOH	Nhóm chức trên bề mặt GO [75]
	1624	C=O	Nhóm chức trên bề mặt GO [75]
	1400	-C=C-	Vòng thơm mạng lưới graphene
	570	Zn-O-Zn	Liên kết kim loại M-O-M
	432	Zn-O	Liên kết kim loại M-O

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

Hình thái cấu trúc của vật liệu GO, G-20HT và G-20ZnO tổng hợp được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét SEM cho hình ảnh như ở Hình 3.18. Vật liệu G-20HT là dạng tấm có các tinh thể vảy phân bố trên bề mặt GO với mật độ dày. Hình ảnh quan sát qua kính hiển vi xác minh sự hình thành cấu trúc liên kết giữa HT và GO tạo vật liệu lai hóa có mật độ lỗ xốp cao. Bên cạnh đó, hình thái của G-20ZnO gồm các cấu trúc vảy tròn này gắn trên bề mặt GO với mật độ lớn. Như vậy, HT và ZnO giúp ổn định cấu trúc tấm GO không bị kết tụ lại, phù hợp với kết quả XRD của các vật liệu lai hóa này với kết quả phân tích dưới đây.



Hình 3.18. Hình SEM của vật liệu tổng hợp GO (a,b), G-20HT (c,d) và G-20ZnO (e,f) ở độ phóng đại  $\times 5000$  và  $\times 20000$ .

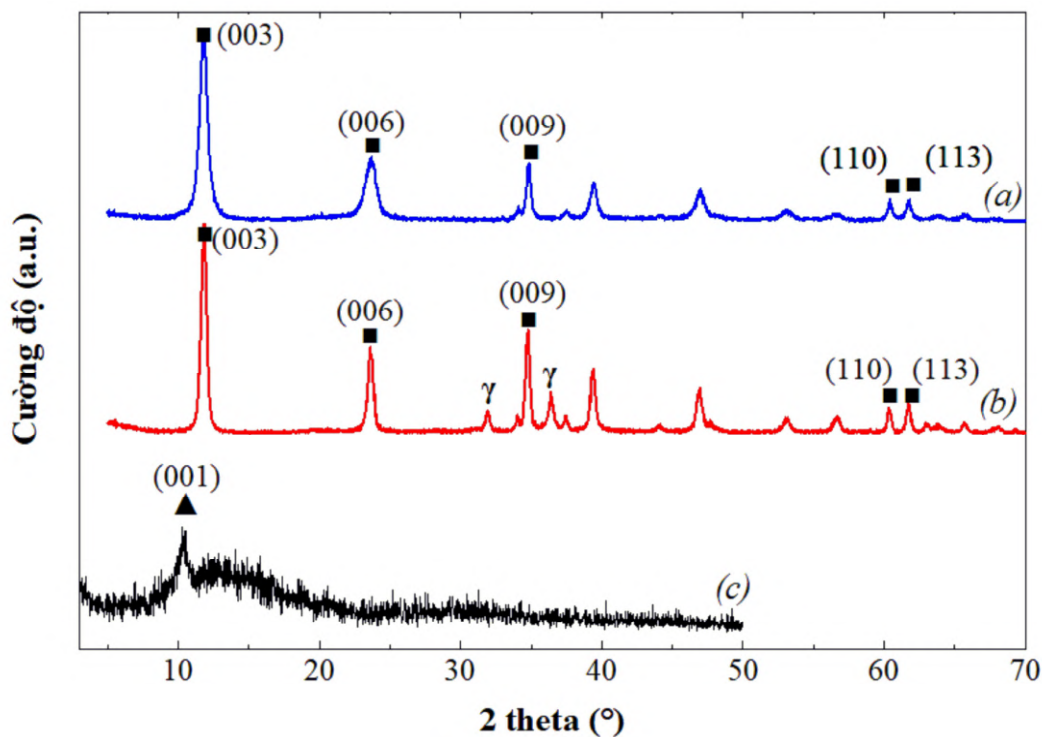
### 3.2.2.3. Phân tích cấu trúc G-HT và G-ZnO bằng nhiễu xạ tia X

Đặc trưng cấu trúc của vật liệu GO, HT và G-HT được phân tích trên giản đồ nhiễu xạ tia X tại Hình 3.19. GO có peak nhiễu xạ nhọn tại  $10^\circ$  đặc trưng nhiễu xạ mặt phẳng (100), là mặt phẳng GO có cấu trúc 2D; peak nhiễu xạ rộng từ  $11-17^\circ$  là nhiễu xạ của vật liệu vô định hình; đồng thời vùng nhiễu xạ góc nhỏ tại  $2-5^\circ$  cho thấy GO có kích thước vật liệu nano, do GO có cấu trúc tấm mỏng, bề dày các tấm GO đạt được kích thước nano.

Kết quả ở Bảng 3.4 trình bày thứ tự các mặt nhiễu xạ, đặc trưng của HT có nhiễu xạ tại  $60$  và  $62^\circ$  tương ứng với 2 mặt phẳng lớp kép (110) và (113). G-20HT có thứ tự



nhiều xạ phù hợp với nhiễu xạ của vật liệu HT, đỉnh nhiễu xạ đầu tiên tại  $2\theta = 11^\circ$ , cho thấy các tinh thể HT có định và phát triển trên tấm GO. Đồng thời, HT trên bề mặt các tấm GO có kích thước lớn hơn sẽ có nhiễu xạ trùng với nhiễu xạ mặt (100) của GO [50].



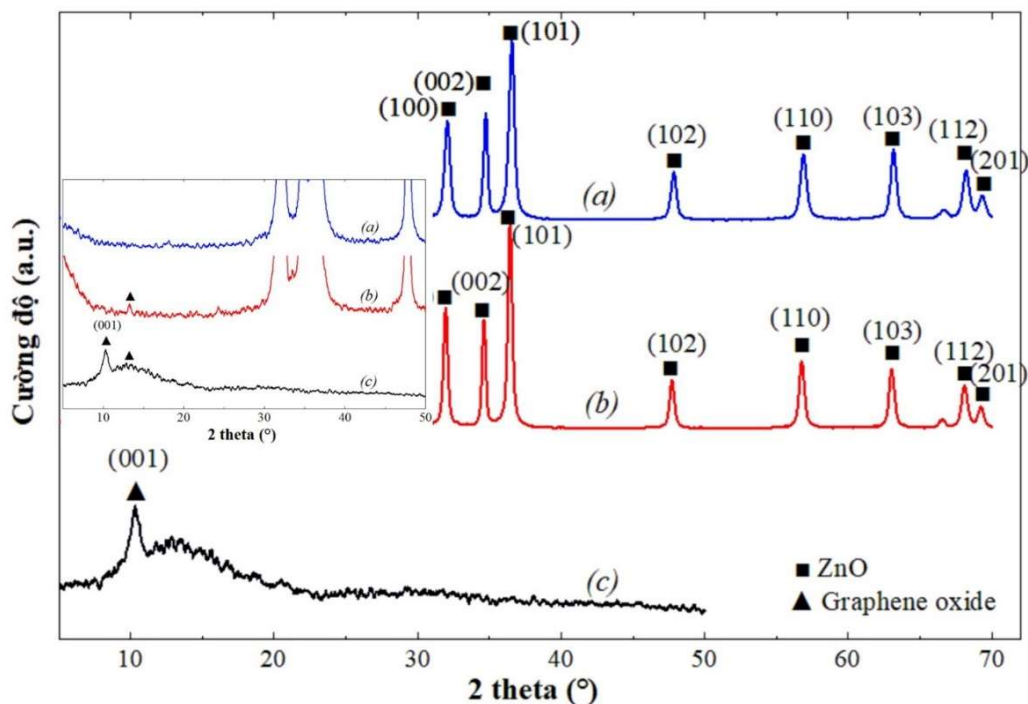
Hình 3.19. Giản đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu HT (a), G-20HT (b) tổng hợp theo phương pháp đồng kết tủa và GO (c) tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến.

Bảng 3.4. Đặc trưng nhiễu xạ tia X cấu trúc vật liệu lai hóa G-HT

Vật liệu	Góc nhiễu xạ $2\theta$ ( $^\circ$ )				
	(003)	(006)	(009)	(110)	(113)
HT	11	24	35	60	62
G-20HT	11	23	35	60	62

Giản đồ XRD của ZnO, GO và vật liệu lai hóa G-ZnO ở Hình 3.20 cho thấy, G-ZnO có cấu trúc tinh thể của ZnO do thành phần ZnO gắn trên bề mặt tấm GO. Thứ tự nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc của ZnO được trình bày ở Bảng 3.5 cụ thể như sau, tại 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) (JCPDS số 36-1451) [99]. Giản đồ XRD của các vật liệu G-ZnO thể hiện đủ nhiễu xạ các mặt phẳng đặc trưng của vật liệu ZnO. Bên cạnh xuất hiện vùng nhiễu xạ vô định hình tại góc  $5^\circ$  đặc trưng cho cấu trúc vô định

hình của GO, nhiễu xạ mặt (001) của GO đã biến mất, cho thấy ZnO gắn trên bề mặt lớp GO, làm phá liên kết và tách các lớp GO.



Hình 3.20. Giảm đồ XRD của vật liệu ZnO (a), G-20ZnO (b) tổng hợp theo phương pháp kết tủa và GO (c) tổng hợp theo phương pháp Hummer cải tiến.

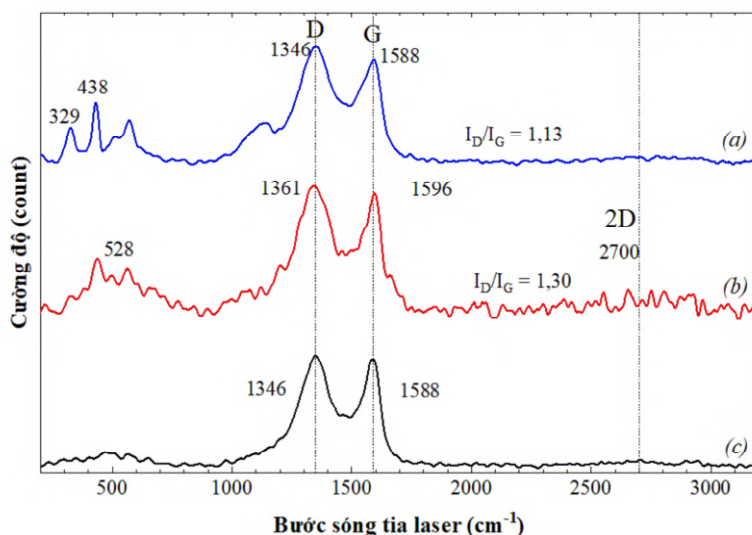
Bảng 3.5. Đặc trưng nhiễu xạ tia X cấu trúc vật liệu lai hóa G-ZnO

Vật liệu	Góc nhiễu xạ $2\theta$ ( $^{\circ}$ )							
	(100)	(002)	(101)	(102)	(110)	(103)	(112)	(201)
ZnO	32	35	37	48	57	63	68	69
G-20ZnO	32	35	37	47	56	63	67	69

Vật liệu G-ZnO có nhiễu xạ đặc trưng hoàn toàn của ZnO cho thấy cấu trúc của G-ZnO được hình thành bởi các phần tử ZnO liên kết trên bề mặt tấm GO. Nhiễu xạ của các tinh thể ZnO cho cường độ mạnh hơn rất nhiều so với nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc 2D của GO. Mẫu G-20ZnO có các nhiễu xạ tia X ở góc  $2\theta$  nhỏ hơn, do kích thước tinh thể lớn hơn giúp các tấm GO không bị kết tụ lại, tăng diện tích bề mặt tiếp xúc, là điều kiện thích hợp cho ứng dụng kháng ăn mòn [54, 56].

### 3.2.2.4. Phân tích liên kết giữa GO và HT, ZnO bằng phổ Raman

Phổ Raman của GO (Hình 3.21) cho thấy có 2 đỉnh nhọn với cường độ mạnh ở  $1346, 1588 \text{ cm}^{-1}$  và 1 đỉnh có cường độ rất yếu ở  $2700 \text{ cm}^{-1}$  được đặc trưng tương ứng cho đỉnh D, đỉnh G, và đỉnh 2D. Đỉnh G yếu hơn đỉnh D vì phản ứng oxy hóa gắn các nhóm chức phân cực trên bề mặt GO từ các liên kết ban đầu trong mạng tinh thể graphite làm tăng số lượng liên kết  $\text{C-sp}^3$  so với liên kết  $\text{C-sp}^2$ . Tỷ số cường độ tương đối của đỉnh D với đỉnh G là  $I_D/I_G = 1,04$  cho thấy graphite được oxy hóa thành GO [50].



Hình 3.21. Phổ Raman của vật liệu tổng hợp G-20ZnO (a), G-20HT (b) và GO (c).

Phổ Raman của mẫu G-HT thể hiện rõ đỉnh D và đỉnh G lần lượt ở  $1361$  và  $1596 \text{ cm}^{-1}$ . Tỷ lệ cường độ tương đối của hai đỉnh này tăng lên, cụ thể là  $I_D/I_G = 1,30$  là kết quả của việc giảm kích thước liên kết  $\text{sp}^2$  trong cấu trúc của GO. Từ đó hình thành các khuyết tật cấu trúc trong mạng GO cũng như phản ứng khử các nhóm O trong cấu trúc GO [50]. Ngoài ra, vật liệu G-HT cũng có các đặc trưng của vật liệu HT trong vùng  $582 \text{ cm}^{-1}$  và vùng  $1092-1116 \text{ cm}^{-1}$ . Các kết quả phổ Raman này phù hợp với các kết quả được công bố của Xiaohu Luo [57] và Ningning Hong [55].

Trong khi đó, phổ Raman của mẫu G-ZnO thể hiện rõ đặc trưng của GO (2 đỉnh D và G) lần lượt tại  $1346, 1596 \text{ cm}^{-1}$  và đặc trưng của ZnO tại  $329$  và  $438 \text{ cm}^{-1}$  [77]. Cả hai đỉnh D và G đều có cường độ mạnh và tỷ lệ  $I_D/I_G = 1,13$ . Tỷ lệ  $I_D/I_G$  của vật liệu lai hóa ZnO-GO cao hơn so với tỷ lệ này của GO là do liên kết giữa GO với ZnO, nếu giá trị tỷ lệ này thấp cho thấy sự hiện diện của các lớp GO nhiều chiếm ưu thế hơn.



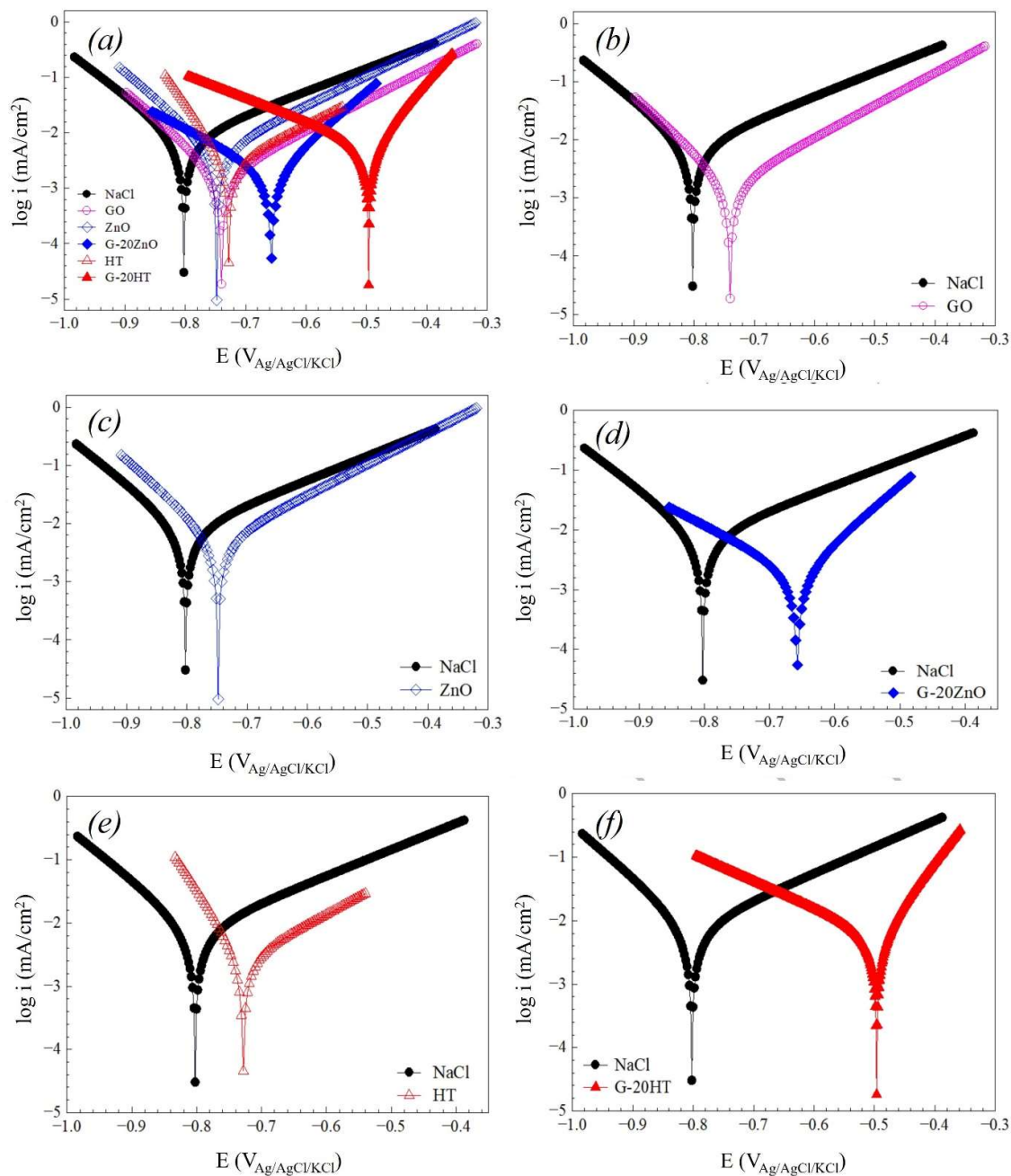
### 3.2.3. Nghiên cứu tính chất chống ăn mòn của vật liệu G-HT và G-ZnO

Khả năng chống ăn mòn thép CT3 trong dung dịch NaCl 3,5% của các vật liệu GO, G-20HT và G-20ZnO được nghiên cứu bằng phương pháp đo đường phân cực thể động của điện cực thép trong dung dịch NaCl có mặt các vật liệu trên với nồng độ 1 g/L. Đường cong phân cực thể động của thép sau 2 giờ ngâm trong các dung dịch nghiên cứu được thể hiện ở Hình 3.22. Các thông số điện hóa xác định bằng phương pháp ngoại suy Tafel bao gồm điện thế ăn mòn ( $E_{\text{corr}}$ ), mật độ dòng điện ăn mòn ( $i_{\text{corr}}$ ) và hệ số góc Tafel nhánh cathode và anode ( $\beta_c$  và  $\beta_a$ ) được trình bày ở Bảng 3.6.

Kết quả Hình 3.22 cho thấy đường phân cực thể động của thép trong các dung dịch nghiên cứu có mặt các vật liệu với cùng nồng độ so với trong mẫu trắng đều có sự dịch chuyển sang vùng mật độ dòng thấp và điện thế dương hơn. Theo O. L. Rigg, Jr, chất ức chế được chia thành 3 loại theo sự dịch chuyển của thế ăn mòn là loại anode, loại cathode và loại hỗn hợp [100]. Nếu chênh lệch  $E_{\text{corr}}$  đo được khi có mặt các vật liệu nghiên cứu hoặc chất ức chế so với  $E_{\text{corr}}$  đo trong dung dịch ăn mòn thấp hơn 85 mV thì chất ức chế thuộc nhóm hỗn hợp. Như vậy, từ kết quả Hình 3.22 và Bảng 3.6 cho thấy đường phân cực của thép trong dung dịch NaCl có mặt GO, HT và ZnO có  $E_{\text{corr}}$  dịch chuyển không đáng kể so với trong mẫu trắng. Chênh lệch của  $E_{\text{corr}}$  đo được ở thép trong dung dịch NaCl có mặt GO, HT và ZnO lần lượt là -740; -749 và -748 mV<sub>Ag/AgCl/KCl</sub> so với mẫu trắng ( $E^0_{\text{corr}} = -802$  mV<sub>Ag/AgCl/KCl</sub>) đều nhỏ hơn 85 mV, nên GO, HT và ZnO đều là chất ức chế ăn mòn hỗn hợp. Trong khi đó,  $E_{\text{corr}}$  của thép trong dung dịch NaCl chứa G-20HT và G-20ZnO có mức độ dịch chuyển khá lớn, giá trị lần lượt là -496 và -658 mV<sub>Ag/AgCl/KCl</sub>. Mức dịch chuyển so với  $E^0_{\text{corr}}$  trên 85 mV, do đó G-20HT và G-20ZnO hoạt động với vai trò là chất ức chế anode.

Hệ số góc  $\beta_c$  và  $\beta_a$  tính từ đường phân cực thay đổi với mức độ khác nhau khi có mặt các vật liệu trong dung dịch NaCl. Theo Sudhish Kumar Shukla, hệ số  $\beta_c$  thay đổi cho thấy ảnh hưởng của chất ức chế đến động học của phản ứng thoát H<sub>2</sub>. Giá trị  $\beta_a$  thay đổi có thể do phản ứng hấp phụ phân tử chất ức chế hoặc ion Cl<sup>-</sup> trên bề mặt kim loại [101]. Kết quả ngoại suy Tafel ở Bảng 3.6 cho thấy, đường phân cực của thép trong dung dịch NaCl có mặt GO và ZnO có hệ số  $\beta_c$  và  $\beta_a$  giảm trong khoảng 20–30 mV/Dec. Điều này cho thấy GO và ZnO có tác động đến phản ứng tại cả hai vùng cathode và anode với mức độ như nhau. Do đó, GO và ZnO hoạt động như chất ức chế hỗn hợp,

nghĩa là GO và ZnO vừa hấp phụ trên bề mặt kim loại, tạo lớp màng bảo vệ anode không hòa tan vào dung dịch điện li, vừa kiểm soát được phản ứng sinh  $H_2$  ở cathode [101].



Hình 3.22. Đường phân cực thế động của điện cực thép CT3 trong dung dịch NaCl 3,5% khi không có mặt và có mặt GO (b), ZnO (c), G-20ZnO (d), HT (e) và G-20HT (f); thời gian khảo sát 2 giờ, nhiệt độ 25 °C.

Trong khi đó, hệ số Tafel đo trong dung dịch NaCl có mặt HT, G-20HT và G-20ZnO thay đổi rất nhiều, với  $\beta_a$  xác định được lần lượt là 112, 93 và 120 mV/Dec,

tức là giảm một nửa so với trong dung dịch NaCl. Trong khi đó, hệ số  $\beta_c$  của cả 3 mẫu đều tăng. Kết quả này được giải thích bởi HT, G-20HT và G-20ZnO hấp phụ trên bề mặt kim loại tạo lớp bảo vệ, tại đây lớp vật liệu này đồng thời hấp phụ  $\text{Cl}^-$  trong dung dịch và ngăn ion  $\text{Cl}^-$  tiếp xúc bề mặt kim loại [51]. Như vậy, trong dung dịch NaCl thì HT, G-20HT và G-20ZnO là chất ức chế anode [76, 102, 103].

*Bảng 3.6. Thông số điện hóa xác định bằng ngoại suy Tafel đường phân cực thể động đo trên điện cực thép CT3 sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl không có/có vật liệu GO, G-20HT và G-20ZnO nồng độ 1 g/L; nhiệt độ khảo sát 25 °C.*

Vật liệu	$E_{\text{corr}}$ mV <sub>Ag/AgCl/KCl</sub>	$i_{\text{corr}}$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$\beta_a$ mV/Dec	$-\beta_c$ mV/Dec	H %
Mẫu trắng	-802	$27,71 \pm 0,0385$	204	120	–
GO	-740	$6,24 \pm 0,0145$	180	109	77,48
HT	-744	$13,92 \pm 0,1385$	112	158	49,77
G-20HT	-496	$7,77 \pm 0,0635$	93	243	71,96
ZnO	-748	$14,11 \pm 0,0125$	187	109	49,08
G-20ZnO	-658	$6,71 \pm 0,0105$	120	143	75,78

Kết quả ở Bảng 3.6 cũng cho thấy, khi có mặt các vật liệu GO, HT, G-20HT, ZnO và G-20ZnO, mật độ dòng giảm đáng kể. Cụ thể, mật độ dòng ăn mòn đo trên mẫu trắng (dung dịch NaCl 3,5% không chứa vật liệu nghiên cứu) là  $i_{\text{corr}}^0 = 27,7 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , mật độ dòng ăn mòn trên thép khi có mặt GO, HT, G-20HT, ZnO và G-20ZnO lần lượt là 6,24; 13,92; 7,77; 14,11 và 6,71  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Dựa trên giá trị  $i_{\text{corr}}$  xác định được hiệu suất chống ăn mòn thép của GO, G-20HT và G-20ZnO lần lượt là 77,48; 71,96 và 75,78%. Nhánh anode của các đường cong phân cực của điện cực sau khi được ngâm trong dung dịch NaCl có GO, G-20HT và G-20ZnO đều thấp hơn so với sau khi ngâm trong mẫu trắng, cho thấy các vật liệu này bảo vệ thép CT3 theo cơ chế ức chế anode [102–104].

**Kết luận:** Mật độ dòng ăn mòn  $i_{\text{corr}}$  của điện cực thép trong dung dịch 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  $-496 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$ . Trong khi đó,  $E_{\text{corr}}$  của điện cực thép trong dung dịch NaCl có vật liệu G-20ZnO cao hơn so với GO và  $i_{\text{corr}}$  thấp hơn so với G-20HT nên cho hiệu quả chống ăn mòn cao hơn nhưng không đáng kể. Để nghiên cứu

hiệu quả chống ăn mòn của các composite với polyaniline, đề tài sử dụng G-20HT và G-20ZnO cho nghiên cứu tiếp theo tổng hợp composite với polyaniline.

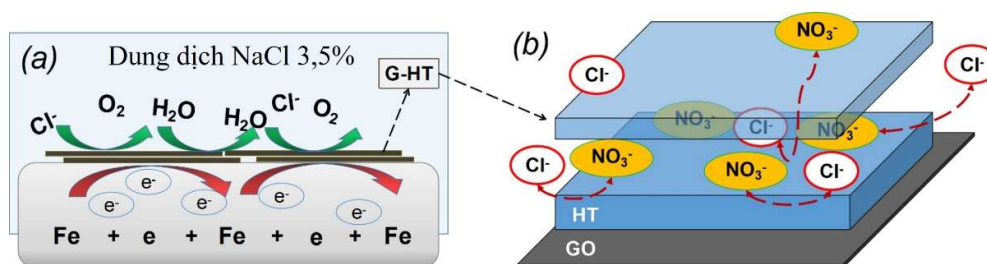
### 3.2.4. Cơ chế bảo vệ thép của vật liệu lai hóa trong dung dịch NaCl

Cơ chế bảo vệ kim loại của vật liệu lai hóa G-HT là sự kết hợp giữa cơ chế che chắn của GO và cơ chế trao đổi anion, bẫy các ion  $\text{Cl}^-$  là nguyên nhân chủ yếu để phản ứng ăn mòn xảy ra trong dung dịch NaCl [54, 56]. Như vậy, G-HT chống ăn mòn kim loại trong dd NaCl theo hai cơ chế chính là cơ chế che chắn và cơ chế trao đổi anion.

#### 3.2.4.1. Cơ chế chống ăn mòn thép của G-HT trong dung dịch NaCl

##### a. Cơ chế che chắn

Vật liệu lai hóa G-HT chống ăn mòn tại bề mặt kim loại trong môi trường ăn mòn là dung dịch NaCl theo cơ chế che chắn nhờ tính chất hấp phụ của G-HT lên trên bề mặt thép CT3. Nếu như GO được khử hoàn toàn, thu được sản phẩm rGO có đặc tính trơn bề mặt, khó hòa tan trong nước và phân lớn các dung môi thông dụng, đồng thời dễ kết tụ và khó bám dính trên bề mặt kim loại. So với rGO thì vật liệu G-HT với các phần tử hydrotalcite gắn trên các tấm GO lại có tính hấp phụ tốt trên bề mặt kim loại [54, 56]. Như mô phỏng cơ chế ở Hình 3.23(a), G-HT trên bề mặt thép CT3 tạo thành một lớp bảo vệ, ngăn chặn sự tiếp xúc của các tác nhân gây ăn mòn (như  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_2$  và  $\text{Cl}^-$ ) đối với bề mặt thép làm xảy ra phản ứng ăn mòn trên bề mặt thép.



Hình 3.23. Cơ chế bảo vệ điện cực thép CT3 của vật liệu lai hóa G-HT.

##### b. Cơ chế trao đổi anion

Vật liệu lai hóa G-HT có tính chất đặc trưng trao đổi anion rất tốt và đạt hiệu quả tốt hơn so với hydrotalcite với kết quả đã được chứng minh ở nhiều công bố nghiên cứu về hấp phụ anion trên chất mang hydrotalcite này [44–46]. Theo đó, trong dung dịch NaCl, G-HT sẽ hấp phụ anion  $\text{Cl}^-$  và giữ lại trong cấu trúc như thể hiện ở Hình 3.23(b),

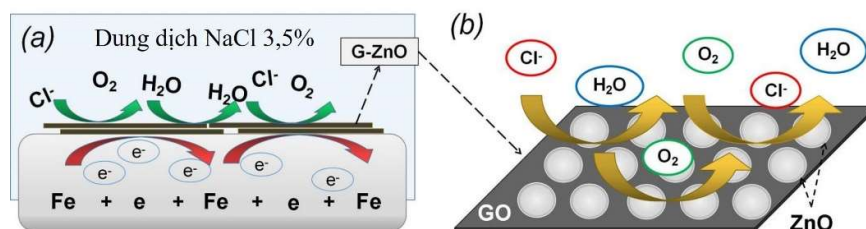
làm giảm tốc độ hòa tan kim loại Fe vào trong dd ăn mòn. Quá trình này được thể hiện qua chuỗi phản ứng sau:



Kết quả của chuỗi phản ứng trên, ngoài lớp màng G-HT tạo thành trên bề mặt điện cực thép CT3, quá trình phản ứng điện hóa đã hình thành một lớp màng oxide sắt  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  trên bề mặt điện cực được gọi là lớp thụ động bề mặt, ngăn chặn sự tiếp xúc của điện cực với môi trường ngoài. Do đó mà G-HT đã cải thiện được hiệu quả bảo vệ thép CT3 hơn so với GO.

#### 3.2.4.2. Cơ chế chống ăn mòn thép của G-ZnO trong dung dịch NaCl

Vật liệu G-ZnO có vai trò bảo vệ điện cực thép CT3 chủ yếu theo cơ chế che chắn nhờ tính kỵ nước của thành phần ZnO [76]. Tương tự với vật liệu lai hóa G-20HT, G-20ZnO cải thiện khả năng phân tán của rGO trong dung dịch NaCl do cấu trúc gồm các phân tử ZnO gắn kết trên bề mặt tấm GO (Hình 3.24). Khi ngâm điện cực thép CT3 trong dd G-20ZnO, sau một thời gian, G-20ZnO hấp phụ vật lý trên bề mặt điện cực, hình thành lớp màng vật lý che chắn, ngăn được các tác nhân gây ăn mòn tiếp xúc của đến bề mặt điện cực. Mặt khác, ZnO có tính kỵ nước cao nên độ bền của màng cũng như khả năng che chắn của màng G-ZnO được cải thiện rõ rệt hơn so với màng GO, hình thành lớp màng cách điện tốt hơn, mật độ dòng ăn mòn  $i_{\text{corr}}$  điện cực thu được nhờ vậy cũng nhỏ hơn so với GO và G-20HT.



Hình 3.24. Cơ chế bảo vệ điện cực thép CT3 của vật liệu lai hóa G-ZnO.

Tuy nhiên, theo kết quả phân tích điện hóa cho thấy, mặc dù theo lý thuyết và một số công trình nghiên cứu đã chứng minh G-ZnO và ZnO bảo vệ thép theo nhiều cơ chế khác nhau, bao gồm cả khả năng chống UV, tăng tính thấm ướt. Nhưng khi phân tán

trong dung dịch NaCl, G-20ZnO thể hiện khả năng bảo vệ bề mặt điện cực thép CT3 chỉ theo cơ chế che chắn, ngoài ra chưa thể hiện được cơ chế chống ăn mòn bằng những phản ứng hóa học với các yếu tố gây ăn mòn. Vì vậy mà  $E_{\text{corr}}$  của điện cực thép CT3 khi ngâm trong dung dịch NaCl có G-20ZnO ( $-658 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$ ) dù có dịch chuyển dương hơn so với trong  $E_{\text{corr}}^0$  ( $-802 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$ ) và cả khi có GO ( $-740 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$ ), nhưng vẫn thấp hơn so với  $E_{\text{corr}}$  với vật liệu G-20HT ( $-496 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$ ). Điều này cho thấy, G-20ZnO có hiệu quả bảo vệ kim loại tốt nhưng chưa hiệu quả so với G-20HT.

### 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

Trong ứng dụng chống ăn mòn, polyaniline được sử dụng làm chất ức chế ăn mòn hoặc làm lớp phủ bảo vệ trực tiếp. Trên cấu trúc mạch phân tử polyaniline có các nhóm chức C=N nên polyaniline dễ dàng hấp phụ được trên bề mặt kim loại. Polyaniline hòa tan được hấp thụ trên kim loại hạn chế phản ứng ở anode hoặc cathode [89]. Trong nhiều trường hợp, polyaniline được sử dụng làm lớp phủ bảo vệ, khi đó polyaniline lắng đọng điện hóa bảo vệ thép theo cơ chế bảo vệ anode, polyaniline đã được nghiên cứu để bảo vệ thép không gỉ, sắt, thép, đồng, nhôm và kẽm [81].

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

##### 3.3.1.1. Ảnh hưởng của nồng độ acid tartaric đến hiệu suất tổng hợp G-HT/PAN

Nồng độ acid tartaric có ảnh hưởng đến lượng composite G-HT/PAN thu được với kết quả được thể hiện ở Bảng 3.7. Theo đó, khối lượng composite thu được tăng tỉ lệ thuận với nồng độ acid tăng dần từ 0,025; 0,05 và 0,1 M tương ứng  $m_{\text{G-HT/PAN}}$  thu được là 0,923; 0,994 và 1,172 g.

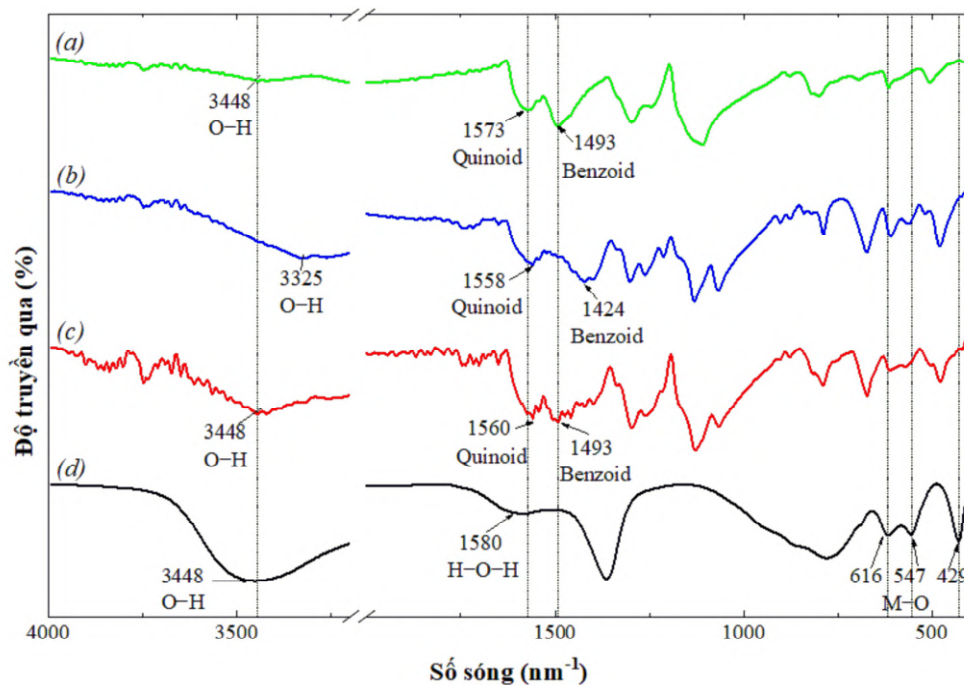
Bảng 3.7. Ảnh hưởng của nồng độ acid tartaric đến hiệu suất phản ứng.

	$C_{\text{TA}}$ (M)	$m_{\text{G-HT}}$ (g)	$m_{\text{aniline}}$ (g)	$m_{\text{G-HT/PAN}}$ (g)
2,5TA-G-HT/PAN	0,025	0,5	0,5	$0,923 \pm 0,021$
5TA-G-HT/PAN	0,050	0,5	0,5	$0,994 \pm 0,008$
10TA-G-HT/PAN	0,100	0,5	0,5	$1,172 \pm 0,011$
25TA-G-HT/PAN	0,250	0,5	0,5	$1,136 \pm 0,013$

Với nồng độ acid tartaric 0,25 M,  $m_{G-HT/PAN}$  thu được chỉ 1,136 g, do nồng độ acid cao, phân tử acid tartaric công kênh gây cản trở không gian, polyaniline hình thành các oligomer sớm và sự nổi mạch tạo các polymer mạch dài khó khăn hơn. Đồng thời, phản ứng ở điều kiện này không ổn định, khối lượng sản phẩm thu được sau phản ứng có sai số cao hơn hẳn so với các điều kiện phản ứng còn lại. Vì vậy, nồng độ acid tartaric được sử dụng cho những khảo sát tiếp theo là 0,1 M.

### 3.3.1.2. 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

Phổ hồng ngoại của vật liệu G-HT, polyaniline và các composite G-HT/PAN với các tỉ lệ khối lượng  $m_{G-HT}/m_{PAN}$  khác nhau được thể hiện ở Hình 3.25. G-HT có peak hấp thụ dải rộng, mạnh ở  $3390\text{ cm}^{-1}$  là dao động giãn dài của liên kết kim loại -OH và lớp xen giữa liên kết hydro  $H_2O$  bao quanh anion xen kẽ. Dải hấp thụ yếu ở  $1573\text{ cm}^{-1}$  là dao động uốn H-O-H của các phân tử nước xen kẽ. Các đỉnh cường độ cao ở  $1361$  và  $775\text{ cm}^{-1}$  là do 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 các dao động của kim loại bao gồm M-O, O-M-O và M-O-M của G-HT [50, 103].



Hình 3.25. Phổ FT-IR của vật liệu polyaniline tổng hợp (a),  $G-HT/1PAN$  (b),  $G-HT/2PAN$  (c), và  $G-HT$  (d).

Polyaniline có các peak đặc trưng ở 1515 và 1481  $\text{cm}^{-1}$  là các biến dạng giãn dài của vòng benzenoid và quinoid. Ngoài ra, các peak ở 1296, 1116 và 798  $\text{cm}^{-1}$  tương ứng với dao động kéo căng C–N, C–H thom trong mặt phẳng và dao động uốn cong ngoài mặt phẳng của vòng benzene [85].

*Bảng 3.8. Các dao động hồng ngoại đặc trưng của G–HT, G–HT/PAN và PAN*

Nhóm chức đặc trưng	G–HT [50]	G–HT/1PAN	G–HT/2PAN	Polyaniline [85]
	Số sóng dao động ( $\text{nm}^{-1}$ )			
N–H trên mạch PAN	–	3405	3394	3261
C=N Quinoid	–	1556	1575	1583
C=C Benzenoid	–	1458	1498	1494
Q/B	–	0,96	0,94	0,75
C–N trên mạch PAN	–	1280	1286	1296
C=O mạch GO	1624	1575	1575	–
Zn–O–Zn	570	735	736	–
Zn–O	432	487	487	–

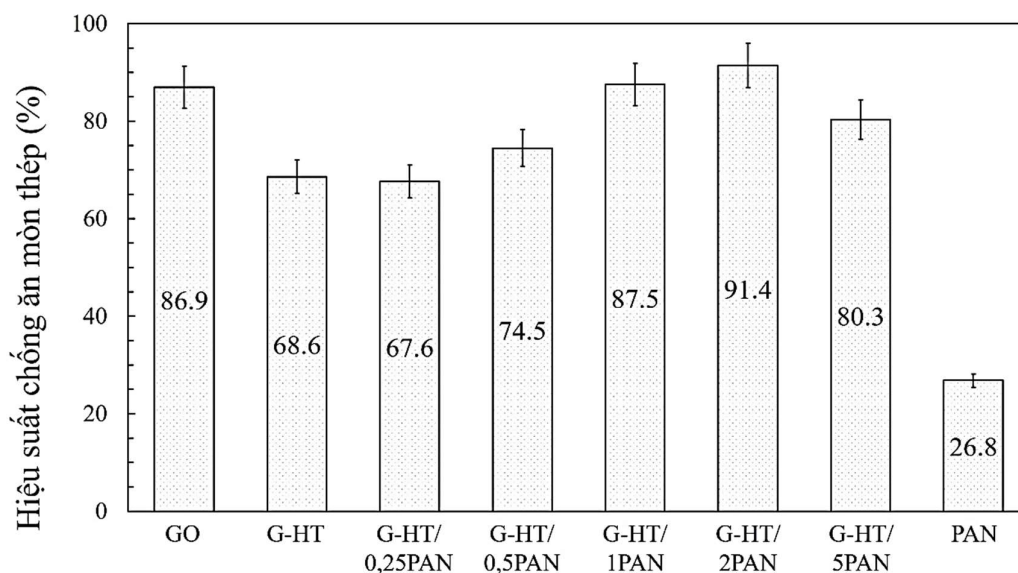
Với vật liệu G–HT/PAN, peak đặc trưng của polyaniline dịch chuyển về vùng hồng ngoại tại 1578 và 1458–1490  $\text{cm}^{-1}$ . Điều này cho thấy HT liên kết trên bề mặt polyaniline, kéo dẫn liên kết vòng benzenoid và quinoid, năng lượng dao động của các liên kết này tăng.

### 3.3.1.3. Khảo sát tính chất chống ăn mòn thép của composite G–HT/PAN bằng phương pháp tổn hao khối lượng

Hiệu suất chống ăn mòn của composite G–HT/PAN có  $m_{G-HT}/m_{PAN}$  khác nhau ở Hình 3.26 cho thấy, composite G–HT/PAN cải thiện tính chất chống ăn mòn thép trong dung dịch NaCl, khi hàm lượng polyaniline trong composite tăng thì hiệu quả chống ăn mòn tăng. Cụ thể hiệu suất chống ăn mòn thép của G–HT/0,25PAN, G–HT/0,5PAN, G–HT/1PAN và G–HT/2PAN trong dung dịch NaCl lần lượt là 67,6; 74,5; 87,5 và 91,4%. Tuy nhiên, G–HT/5PAN có hàm lượng polyaniline cao hơn lại có hiệu quả chống ăn mòn giảm đi và chỉ đạt 80,3%. So với GO, vật liệu G–HT/1PAN và



G-HT/2PAN có hiệu quả chống ăn mòn cao hơn. Như vậy, composite G-HT/PAN chống ăn mòn tốt hơn so với cả polyaniline và G-HT, điều này chứng tỏ ngoài tính chất chống ăn mòn theo cơ chế riêng của mỗi vật liệu, G-HT/PAN sẽ chống ăn mòn theo cơ chế hỗn hợp để đạt hiệu quả tốt hơn.



Vật liệu G-HT/PAN phân tán trong dung dịch NaCl 3,5% nồng độ 1 g/L

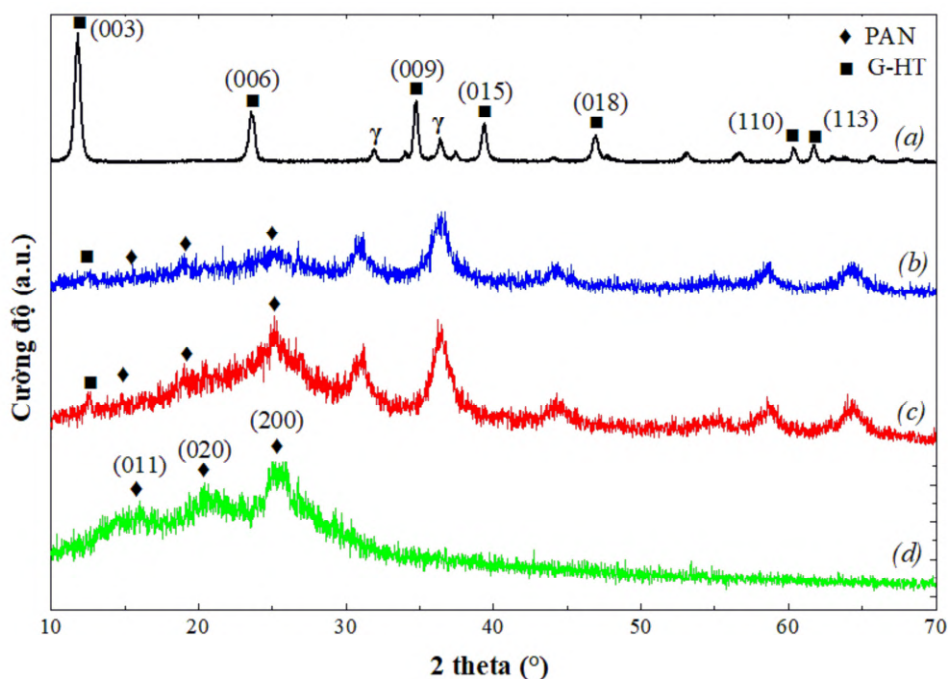
Hình 3.26. Hiệu suất chống ăn mòn của các composite G-HT/PAN với tỉ lệ  $m_{G-HT}/m_{PAN}$  khác nhau, nồng độ 1 g/L, khảo sát ở 25 °C trong 5 ngày.

**Kết luận:** Qua phương pháp thử nghiệm tổn hao khối lượng do ăn mòn, G-HT/1PAN và G-HT/2PAN thể hiện hiệu quả chống ăn mòn cao. Đặc trưng cấu trúc và tính chất hóa học cũng như tính chống ăn mòn phân tích bằng phương pháp điện hóa sẽ được thể hiện ở mục sau.

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

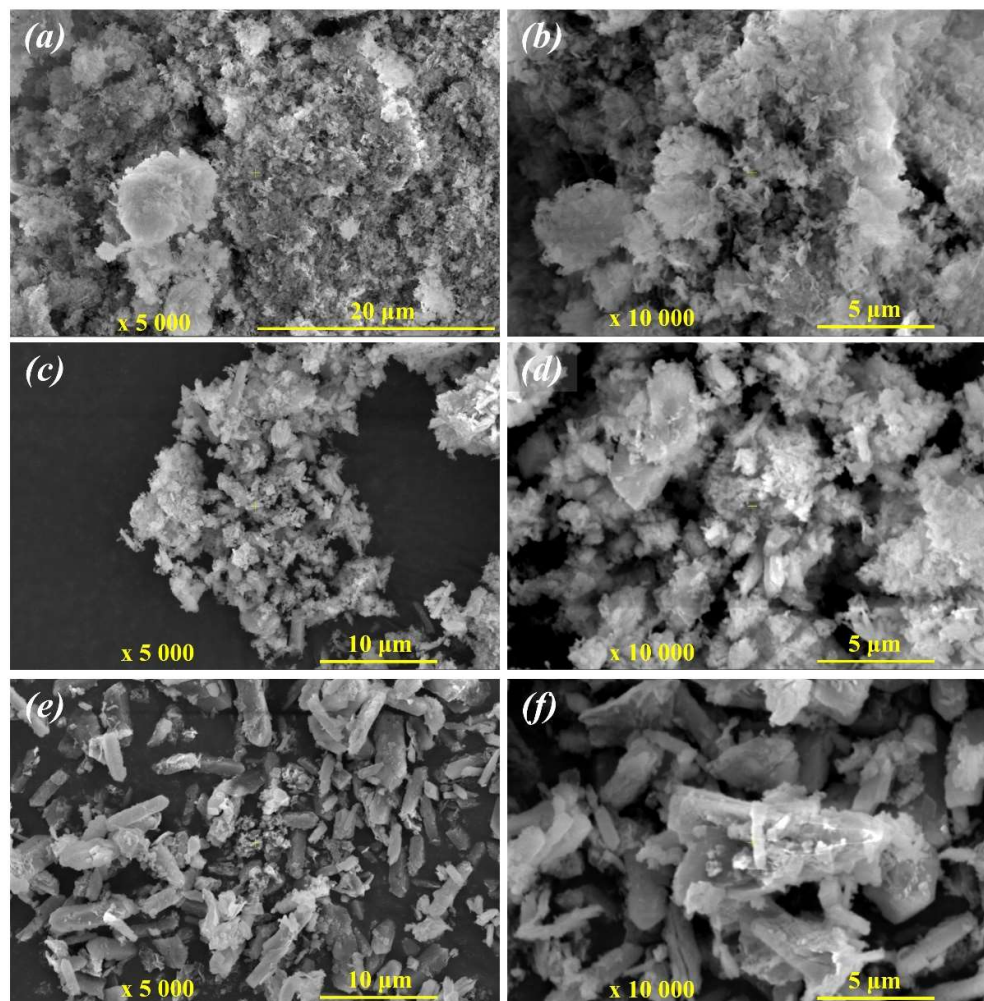
Cấu trúc của composite được xác định bằng nhiễu xạ tia X, giản đồ XRD được thể hiện ở Hình 3.27. G-HT có các nhiễu xạ tại  $2\theta$  là 12, 24, 35, 40, 47, 60 và 62° tương ứng các mặt tinh thể (003), (006), (009), (012), (018), (110) và (113), có cấu trúc là các vảy hydrotalcite trên bề mặt các tấm GO. Cấu trúc tinh thể của polyaniline có peak tại 16, 20 và 25° tương ứng nhiễu xạ tại mặt tinh thể (011), (020) và (200) của polyaniline. Điều này chứng minh acid tartaric đã định hướng polyaniline phát triển tinh thể với độ tinh thể cao.

Giản đồ XRD của composite G-HT/PAN có đầy đủ các peak nhiễu xạ đặc trưng của cả G-HT và polyaniline. Peak nhiễu xạ đặc trưng cho mặt tinh thể (003) của hydrotalcite tại  $13^\circ$  có tín hiệu thấp. Các peak nhiễu xạ tại  $17, 19$  và  $25^\circ$  đặc trưng cho mặt nhiễu xạ (011), (020) và (200) của tinh thể polyaniline cũng có mặt trong phổ của các composite G-HT/PAN, và cường độ của các peak này tăng khi tăng hàm lượng của polyaniline. Tỷ lệ tinh thể polyaniline và G-HT có thể xác định dựa trên tỉ lệ giữa hai peak nhiễu xạ cực đại của hai vật liệu này.



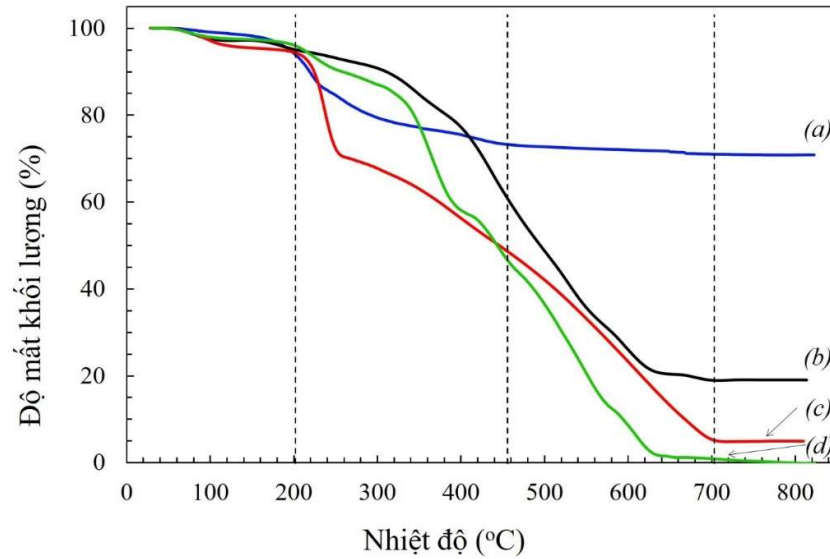
Hình 3.27. Giản đồ XRD của các vật liệu tổng hợp G-HT (a), G-HT/1PAN (b), G-HT/2PAN (c) và Polyaniline (d).

Hình thái của các vật liệu G-HT, G-HT/1PAN và G-HT/2PAN được quan sát trên kính hiển vi điện tử quét cho hình ảnh ở Hình 3.28. Hình thái của G-HT là các tấm GO với các tinh thể hydrotalcite phân bố trên bề mặt. Khi kết hợp tạo composite G-HT/PAN, các tinh thể này liên kết với các tinh thể polyaniline là các tinh thể hình kim. Cấu trúc composite G-HT/PAN có dạng chung của tinh thể polyaniline với các tinh thể hydrotalcite bao phủ bề mặt. Với G-HT/1PAN, polyaniline có dạng là những thanh tinh thể ngắn, những cụm G-HT bao phủ với mật độ dày đặc. G-HT/2PAN, những thanh tinh thể polyaniline nhiều hơn xen kẽ với các cụm tinh thể G-HT.



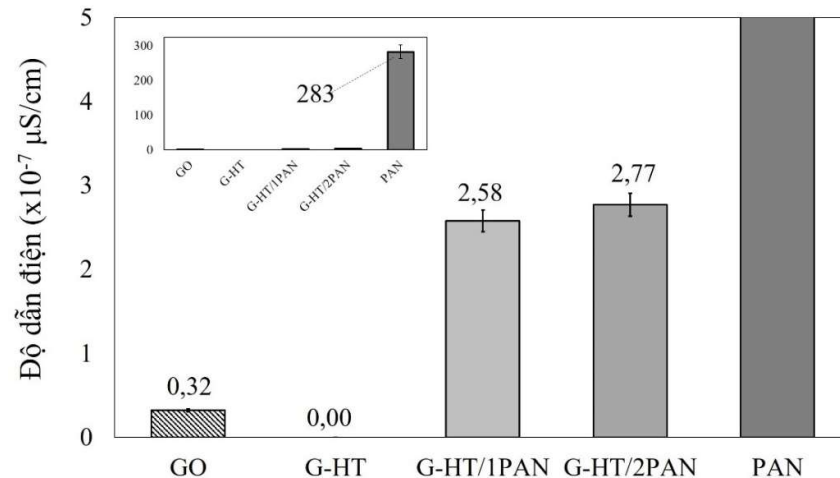
Hình 3.28. Hình SEM của các vật liệu tổng hợp G-HT/1PAN (a,b), G-HT/2PAN (c,d) và G-HT (e,f) ở độ phóng đại  $\times 5000$  và  $\times 10.000$ .

Tính chất nhiệt của các vật liệu G-HT, PAN, G-HT/1PAN và G-HT/2PAN được phân tích bằng phương pháp TGA với giản đồ nhiệt như ở Hình 3.29. Tất cả các đường cong nhiệt đều có độ giảm khối lượng trong khoảng nhiệt độ 28–180 °C, được xác định là quá trình bay hơi nước trong cấu trúc vật liệu [105]. Độ mất khối lượng này lần lượt là 1,2; 2,5; 1,8 và 4,6% tương ứng với các vật liệu G-HT, PAN, G-HT/1PAN và G-HT/2PAN. Đối với G-HT, bước giảm khối lượng thứ hai ở vùng nhiệt độ 200 – 380 °C và độ mất khối lượng là 21,3% được xác định là phản ứng loại các nhóm chức O. Ở nhiệt độ trên 380 °C, G-HT có bước giảm nhiệt do quá trình dehydroxide hóa và decarbonate hóa các tấm hydrotalcite với độ mất khối lượng là 3,9%.



Hình 3.29. Giảm đồ nhiệt TGA của vật liệu tổng hợp G-HT (a), G-HT/IPAN (b), G-HT/2PAN (c) và polyaniline (d).

Vật liệu composite G-HT/PAN đều có thêm hai bước giảm khối lượng do các quá trình nhiệt bao gồm: quá trình chuyển trạng thái của polyaniline xảy ra trong khoảng nhiệt độ 250 °C và quá trình phân hủy nhiệt của polyaniline xảy ra ở nhiệt độ trên 250 °C. Độ mất khối lượng tương ứng với hai quá trình nhiệt của G-HT/IPAN lần lượt là 45,3 và 38,6%, của G-HT/2PAN lần lượt là 44,1 và 46,2%. Kết quả TGA đã chứng minh G-HT và polyaniline đều tham gia hình thành cấu trúc của composite G-HT/PAN.

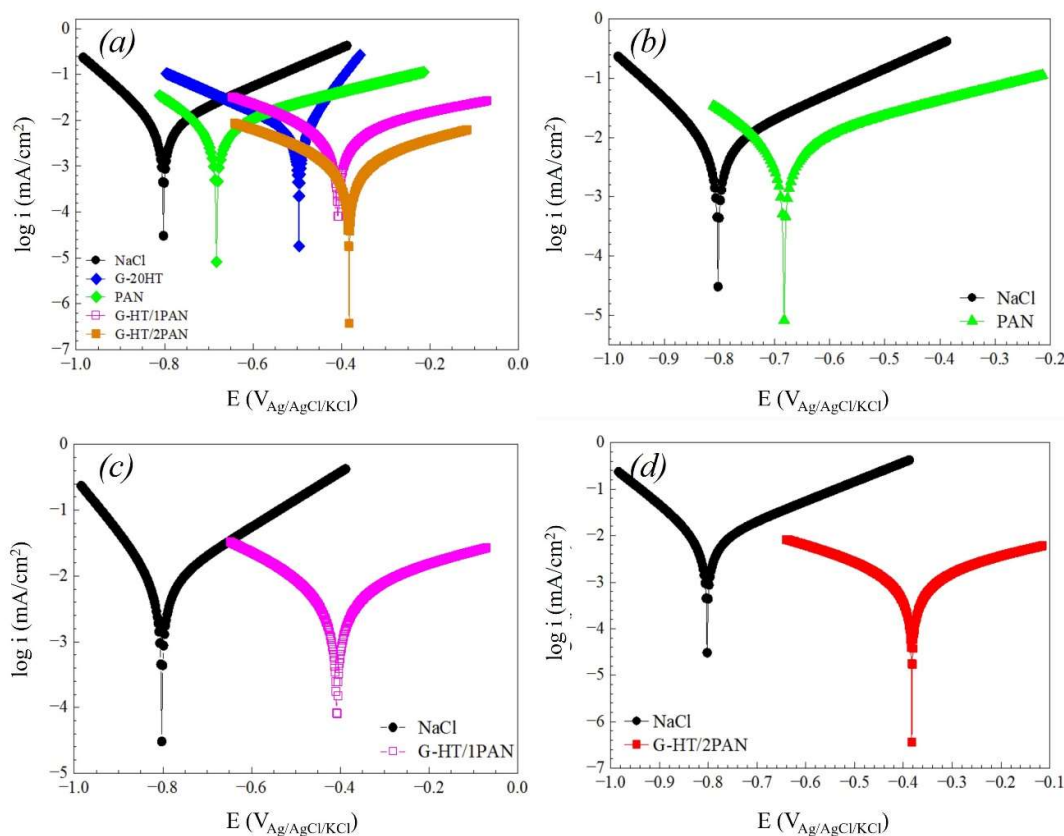


Hình 3.30. Độ dẫn điện của vật liệu tổng hợp G-HT, G-HT/IPAN, G-HT/2PAN và polyaniline.

Độ dẫn điện của vật liệu composite G-HT/PAN thể hiện trạng thái của polyaniline trong cấu trúc vật liệu. Độ dẫn điện của các vật liệu được đo bằng thiết bị đo điện trở bốn điểm và kết quả được trình bày ở biểu đồ Hình 3.30. Polyaniline có độ dẫn điện là  $2,8 \times 10^{-5} \mu\text{S/cm}$ , GO có độ dẫn điện thấp là  $3,2 \times 10^{-8} \mu\text{S/cm}$ , vật liệu lai hóa G-HT hầu như không dẫn điện và khi kết hợp với polyaniline, G-HT/1PAN và G-HT/2PAN có tính dẫn điện lần lượt là  $2,6 \times 10^{-7}$  và  $2,8 \times 10^{-7} \mu\text{S/cm}$ . Điều này chứng minh được trạng thái polyaniline có mặt trong G-HT/2PAN ở trạng thái ES có tính dẫn điện.

### 3.3.1.5. Khảo sát hiệu suất chống ăn mòn thép của G-HT/PAN bằng điện hóa

Hiệu quả bảo vệ thép của vật liệu tổng hợp polyaniline (PAN), G-HT/1PAN và G-HT/2PAN cũng được nghiên cứu bằng phương pháp điện hóa thông qua phương pháp đo đường cong phân cực thể động của điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%, có mặt lần lượt các vật liệu trên với nồng độ 1 g/L, nhiệt độ khảo sát 25 °C. Các thông số điện hóa được trình bày ở Bảng 3.9.



Hình 3.31. Đường cong phân cực thể động của điện cực thép CT3 sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl không có/có vật liệu polyaniline (b), G-HT/1PAN (c) và G-HT/2PAN (d) nồng độ 1 g/L, nhiệt độ khảo sát 25 °C.



Kết quả Hình 3.31 cho thấy đường phân cực thể động của thép trong các dung dịch nghiên cứu có mặt các vật liệu với cùng nồng độ so với trong dung dịch NaCl đều có sự dịch chuyển sang vùng mật độ dòng thấp và điện thế dương hơn. Điện thế ăn mòn của thép trong dung dịch NaCl có mặt polyaniline, 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>. Sự dịch chuyển này có chênh lệch rất nhiều về phía cực anode so với  $E^0_{\text{corr}}$ , do đó mà cả polyaniline, G-HT/1PAN và G-HT/2PAN có tác dụng chống ăn mòn theo cơ chế của chất ức chế anode [106, 107].

*Bảng 3.9. Thông số điện hóa xác định bằng ngoại suy Tafel đường phân cực thể động đo trên điện cực thép CT3 sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl không có/có vật liệu GO, G-HT, polyaniline, G-HT/1PAN và G-HT/2PAN nồng độ 1 g/L; nhiệt độ khảo sát 25 °C.*

Vật liệu	$E_{\text{corr}}$ mV <sub>Ag/AgCl/KCl</sub>	$i_{\text{corr}}$ $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	$\beta_a$ mV/Dec	$-\beta_c$ mV/Dec	H %
Mẫu trắng	-802	$27,71 \pm 0,0385$	123	240	-
GO	-740	$6,24 \pm 0,0145$	180	107	77,48
G-HT	-495	$7,77 \pm 0,0655$	172	63	71,96
Polyaniline	-683	$6,32 \pm 0,0335$	123	80	77,19
G-HT/1PAN	-407	$3,20 \pm 0,0590$	161	189	88,45
G-HT/2PAN	-382	$1,25 \pm 0,0535$	273	318	95,49

Kết quả ngoại suy Tafel ở Bảng 3.9 cho thấy, so với mẫu trắng, hệ số  $\beta_a$  đường phân cực thể động đo trong dung dịch NaCl có polyaniline hầu như không thay đổi. Trong khi đó hệ số  $\beta_c$  giảm còn 80 mV/dec, chỉ bằng 30% so với  $\beta^0_c$ . Điều này cho thấy, ở nồng độ 1 g/L trong dung dịch NaCl, polyaniline là một chất ức chế anode, nhưng sự có mặt của polyaniline đã khống chế phản ứng ở cathode. Nguyên nhân do polyaniline là một polymer dẫn điện và có khả năng chuyển đổi trạng thái linh hoạt từ trạng thái oxy hóa sang trạng thái khử khi có sự dịch chuyển của điện tử [89]. Polyaniline ở trạng thái khử LE có tính chất che chắn tốt tại mặt tiếp xúc của polyaniline hấp phụ trên bề mặt kim loại, ở vùng cathode, các điện tử sinh ra di chuyển đến các mạch phân tử dẫn điện

của polyaniline dạng muối emeraldine (ES). Do đó, polyaniline–ES đã thu hút điện tử, không chế được phản ứng khử xảy ra ở vùng cathode.

Hệ số góc Tafel đo trong dung dịch NaCl có G–HT/1PAN thay đổi trong khoảng 40–50 mV/Dec so với mẫu trắng. Trong khi đó, sự có mặt của G–HT/2PAN trong dung dịch NaCl làm tăng gấp đôi giá trị hệ số Tafel của đường phân cực. Cụ thể, hệ số  $\beta_a$  và  $\beta_c$  đường phân cực của thép trong dung dịch NaCl có G–HT/1PAN là 161 và 189 mV/Dec và trong dung dịch NaCl có G–HT/2PAN là 273 và 318 mV/Dec. Kết quả này được giải thích bởi G–HT/1PAN và G–HT/2PAN hấp phụ trên bề mặt kim loại tạo lớp bảo vệ, tại đây lớp vật liệu này đồng thời hấp phụ  $\text{Cl}^-$  trong dung dịch và ngăn ion  $\text{Cl}^-$  tiếp xúc bề mặt kim loại [102]. Cả hai vật liệu tổng hợp này đều có độ dẫn điện, chứng tỏ polyaniline trong cấu trúc của vật liệu này ở trạng thái ES [80], do đó mà điện tử sinh ra từ phản ứng ăn mòn cũng có thể di chuyển trên cấu trúc vật liệu. So sánh với mẫu trắng ( $\beta_a^0 = 123$  và  $\beta_c^0 = 240$  mV/Dec), sự có mặt G–HT/2PAN làm cả hệ số  $\beta_a$  và  $\beta_c$  đường phân cực của thép tăng từ 1,5–2 lần. Sự chuyển đổi này cho thấy G–HT/2PAN ảnh hưởng đến quá trình ăn mòn cả nhánh anode và cathode. Cùng một lúc, G–HT/2PAN hấp phụ trên bề mặt thép tạo lớp bảo vệ, ngăn chặn các chất ăn mòn; ion  $\text{Cl}^-$  trong dung dịch NaCl hấp phụ trong cấu trúc xốp vật liệu G–HT/2PAN theo cơ chế trao đổi anion đặc trưng của G–HT; phản ứng chuyển đổi trạng thái của PAN xảy ra do các điện tử tự do di chuyển từ cathode đến lớp vật liệu.

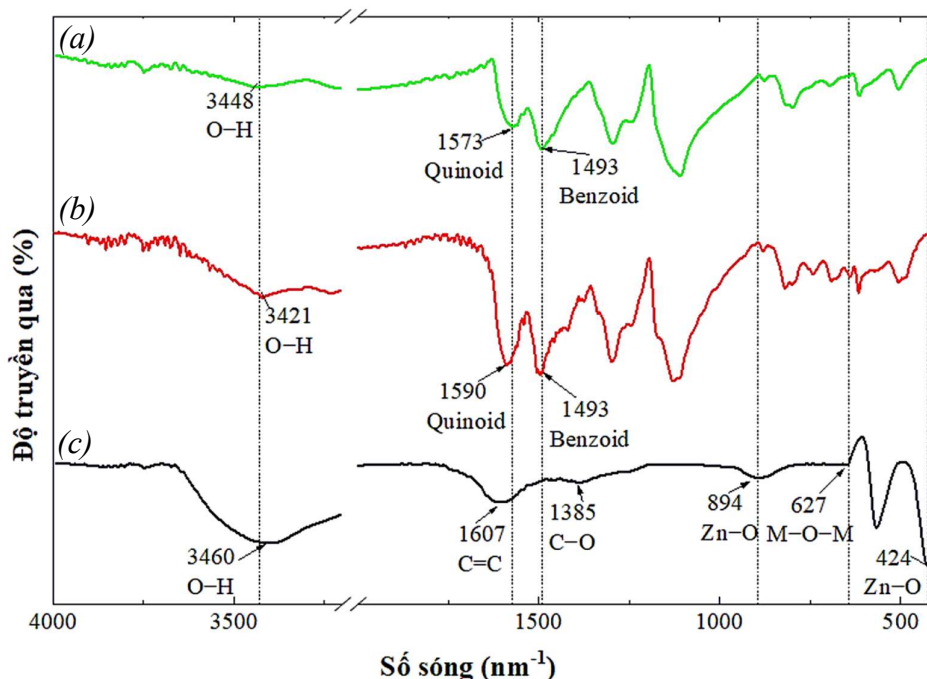
Kết quả ngoại suy Tafel ở Bảng 3.9 cho thấy khi có mặt các vật liệu polyaniline, G–HT/1PAN và G–HT/2PAN, mật độ dòng ăn mòn giảm đáng kể. Cụ thể, dòng ăn mòn trên thép đo trong các dung dịch nghiên cứu có PAN, G–HT/1PAN và G–HT/2PAN lần lượt là 6,32; 3,20 và 1,25  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ , đều giảm nhiều so với  $i_{\text{corr}}^0 = 27,71 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Dựa trên giá trị  $i_{\text{corr}}$  xác định được hiệu suất chống ăn mòn của polyaniline, G–HT/1PAN và G–HT/2PAN lần lượt 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/1PAN và G–HT/2PAN có tính chất chống ăn mòn gần giống nhau. Vì vậy, đề tài sử dụng cả hai composite này để kết hợp trong sơn PU và nghiên cứu cho lớp phủ hữu cơ chống ăn mòn.

### 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 composite G-ZnO/2PAN

Phổ FT-IR của vật liệu polyaniline, G-ZnO và G-ZnO/2PAN tổng hợp được thể hiện ở Hình 3.32. Hai peak đặc trưng của polyaniline tại 1574 và 1492  $\text{cm}^{-1}$  lần lượt đặc trưng cho dao động kéo căng của liên kết C=C của quinoid và benzenoid, chứng minh cấu trúc polyaniline có mặt trong vật liệu G-ZnO/PAN [85]. Vùng kéo căng xuất hiện ở 3447  $\text{cm}^{-1}$ , là đặc trưng cho dao động kéo căng N-H của polyaniline.



Hình 3.32. Phổ FT-IR của vật liệu tổng hợp polyaniline (a), G-ZnO/2PAN (b) và G-ZnO (c).

Kết quả phổ FT-IR ở Hình 3.32 và Bảng 3.10 cho thấy các vật liệu G-ZnO/PAN có các dao động đặc trưng của polyaniline, tuy có sự dịch chuyển nhưng không đáng kể. Với mẫu G-ZnO/2PAN, dao động tại vùng 1550–1600  $\text{cm}^{-1}$  tăng mạnh do trùng lặp của cả hai dao động C=C của GO và C=N trên vòng quinoid của polyaniline. Mặc dù có chuyển vị của dao động kéo căng N-H về vùng số sóng thấp, điều này là do tương tác vật lý giữa -NH trong chuỗi polyaniline và G-ZnO. Các composite đều có dao động của liên kết kim loại Zn-O-Zn và Zn-O tại hai vùng dao động 725–750  $\text{cm}^{-1}$  và 450–550  $\text{cm}^{-1}$  [77].



Dao động N–H dịch chuyển về vùng hồng ngoại (red–shift), bước sóng tăng nghĩa là liên kết N–H có năng lượng dao động giảm, độ dài liên kết ngắn lại, phù hợp với tỉ lệ 2 trạng thái oxy hóa và khử của polyaniline thể hiện qua tỉ lệ cấu trúc Quinoid/Benzenoid (Q/B). Ở trạng thái oxy hóa, liên kết N–H sẽ ngắn hơn so với trạng thái khử. So với polyaniline, liên kết N–H của tất cả composite đều ngắn hơn.

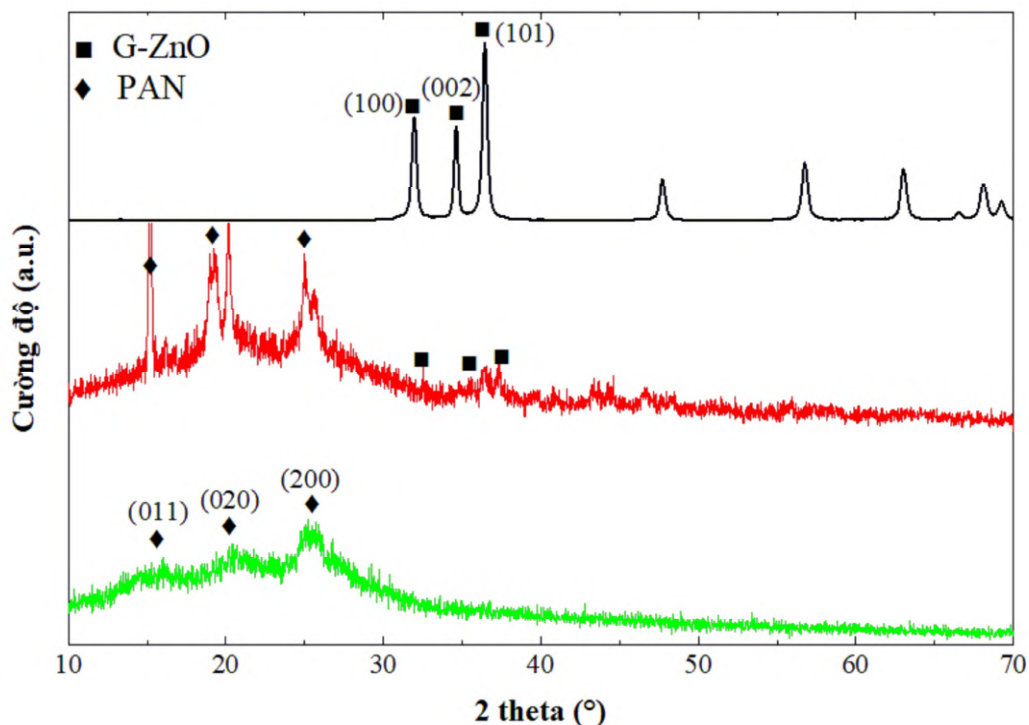
*Bảng 3.10. Đặc trưng dao động nhóm chức từ phổ FT–IR của G–ZnO/PAN.*

Nhóm chức đặc trưng	G–ZnO [77]	G–ZnO/2PAN	Polyaniline [85]
	Số sóng dao động (nm <sup>-1</sup> )		
N–H trên mạch PAN	–	3394	3261
C=N Quinoid	–	1575	1583
C=C Benzenoid	–	1498	1494
Q/B	–	0,94	0,75
C–N trên mạch PAN	–	1296	1296
C=O mạch GO	1624	1575	–
Zn–O–Zn	570	736	–
Zn–O	432	487	–

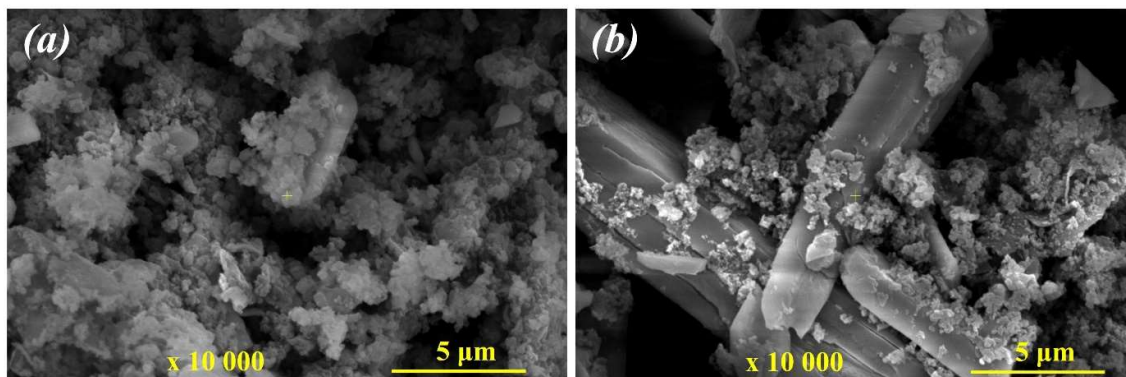
Đồng thời, có tương tác giữa polyaniline và GO thể hiện qua thay đổi tương quan giữa các dao động đặc trưng của polyaniline và GO ở hai vùng 3200–3500 cm<sup>-1</sup> cho liên kết N–H và vùng 1400 cm<sup>-1</sup> cho liên kết C=C trên GO. Polyaniline có xu hướng thu hút điện tử di chuyển trên mạch polyaniline (tính dẫn điện). GO lại có cấu trúc 2D, khi bề mặt GO được khử, các điện tử có xu hướng di chuyển tự do giữa các lỗ trống mạng lưới graphene. Khi polyaniline liên kết với GO, tạo hiệu ứng truyền điện tử giữa GO và mạch polyaniline, kết quả kéo dẫn liên kết C=C trên mạch GO.

Cấu trúc của G–ZnO/PAN được xác định bằng nhiễu xạ tia X, giản đồ XRD được thể hiện ở Hình 3.33. Cấu trúc của polyaniline có nhiễu xạ đặc trưng tại góc 2θ là 16, 20 và 25° tương ứng với các mặt phẳng (011), (020) và (200) của tinh thể polyaniline. Mẫu G–ZnO/2PAN có nhiễu xạ mạnh tại góc 15, 19 và 25° tương ứng với các mặt nhiễu xạ đặc trưng của polyaniline. Các peak nhiễu xạ với cường độ yếu tại 33, 35 và 37° tương ứng với mặt nhiễu xạ (100), (002) và (101) của G–ZnO. Như vậy các peak nhiễu xạ của G–ZnO/PAN thể hiện được đầy đủ cấu trúc wurtzite lục giác của ZnO phù hợp với kết

quả nghiên cứu tổng hợp composite ZnO–PAN của A.Olad cùng cộng sự và V.Talwar cùng cộng sự đã công bố [108, 109]. Ngoài ra, G–ZnO/PAN có các nhiễu xạ đặc trưng của G–ZnO xuất hiện với cường độ thấp hơn so với các peak nhiễu xạ đặc trưng cho tinh thể polyaniline. Như vậy, hình thái của G–ZnO/PAN là những cấu trúc G–ZnO phân bố trên các tinh thể polyaniline, mà tinh thể polyaniline có kích thước lớn hơn.

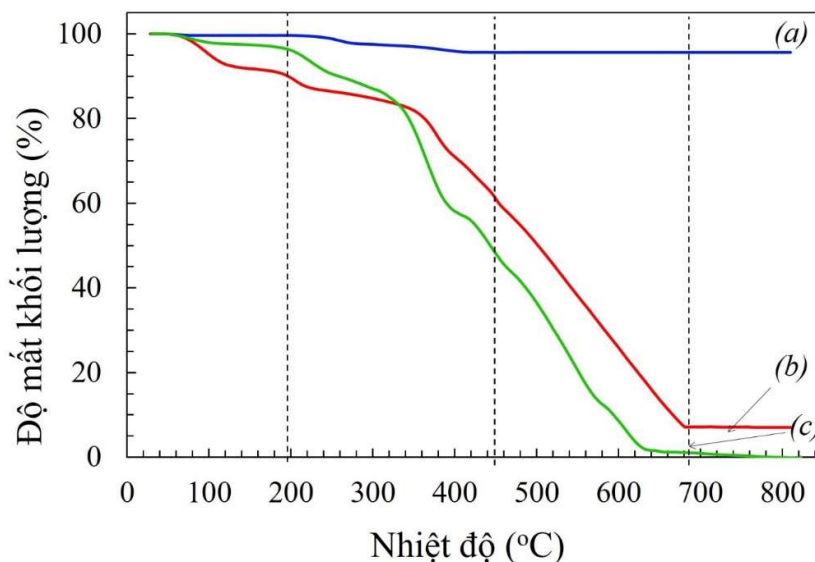


Hình 3.33. Giải đồ nhiễu xạ tia X của vật liệu tổng hợp G–ZnO (a), G–ZnO/2PAN (b) và polyaniline (c).



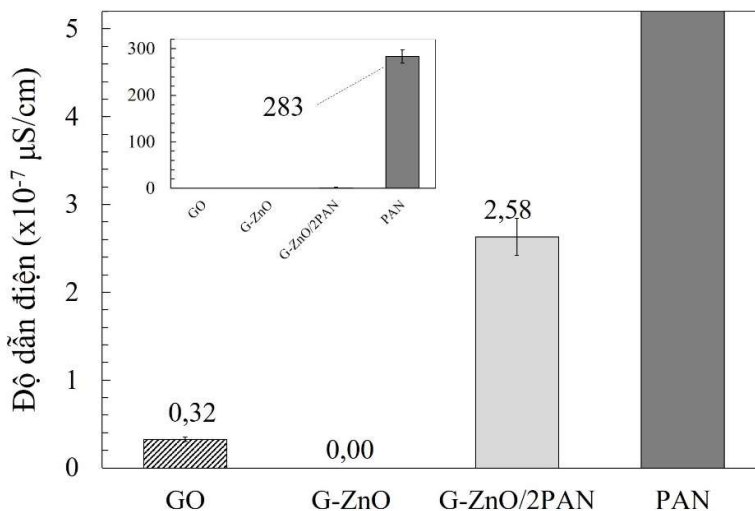
Hình 3.34. Hình ảnh SEM của vật liệu tổng hợp G–ZnO (a) và G–ZnO/2PAN (b) quan sát ở độ phóng đại  $\times 10000$ .

Hình thái cấu trúc của composite G–ZnO/PAN được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét và cho hình ảnh ở Hình 3.34. Các tinh thể ZnO trên tấm GO liên kết với các tinh thể polyaniline hình kim (do hiệu ứng định hướng phát triển tinh thể của tartaric acid). Tính chất nhiệt của các vật liệu G–ZnO, PAN và G–ZnO/2PAN được phân tích bằng phương pháp TGA với giản đồ nhiệt như ở Hình 3.35.



Hình 3.35. Giản đồ nhiệt TGA của vật liệu tổng hợp G–ZnO (a), G–ZnO/2PAN (b) và polyaniline (c).

Tất cả các đường cong nhiệt đều có độ giảm khối lượng trong khoảng nhiệt độ 28–200 °C, được xác định là quá trình bay hơi nước trong cấu trúc vật liệu [105]. Độ mất khối lượng này lần lượt là 0,4; 2,5 và 6,5% tương ứng với các vật liệu G–ZnO, polyaniline và G–ZnO/2PAN. G–ZnO có độ mất khối lượng là 4,0% trong khoảng nhiệt độ 200–450 °C và sau đó vật liệu bền nhiệt, khối lượng không suy giảm khi gia nhiệt đến 800 °C. Vật liệu composite G–ZnO/PAN sở hữu đặc trưng tính chất nhiệt của polyaniline với bước giảm khối lượng ở khoảng nhiệt độ 200–680 °C. Độ giảm khối lượng của composite ít hơn của polyaniline do tính bền nhiệt của thành phần G–ZnO trong cấu trúc vật liệu composite. G–ZnO/2PAN có diễn biến nhiệt giống polyaniline với độ giảm khối lượng ít hơn so với polyaniline, lần lượt là 95,8 và 84,0% tương ứng với polyaniline và G–ZnO/2PAN.



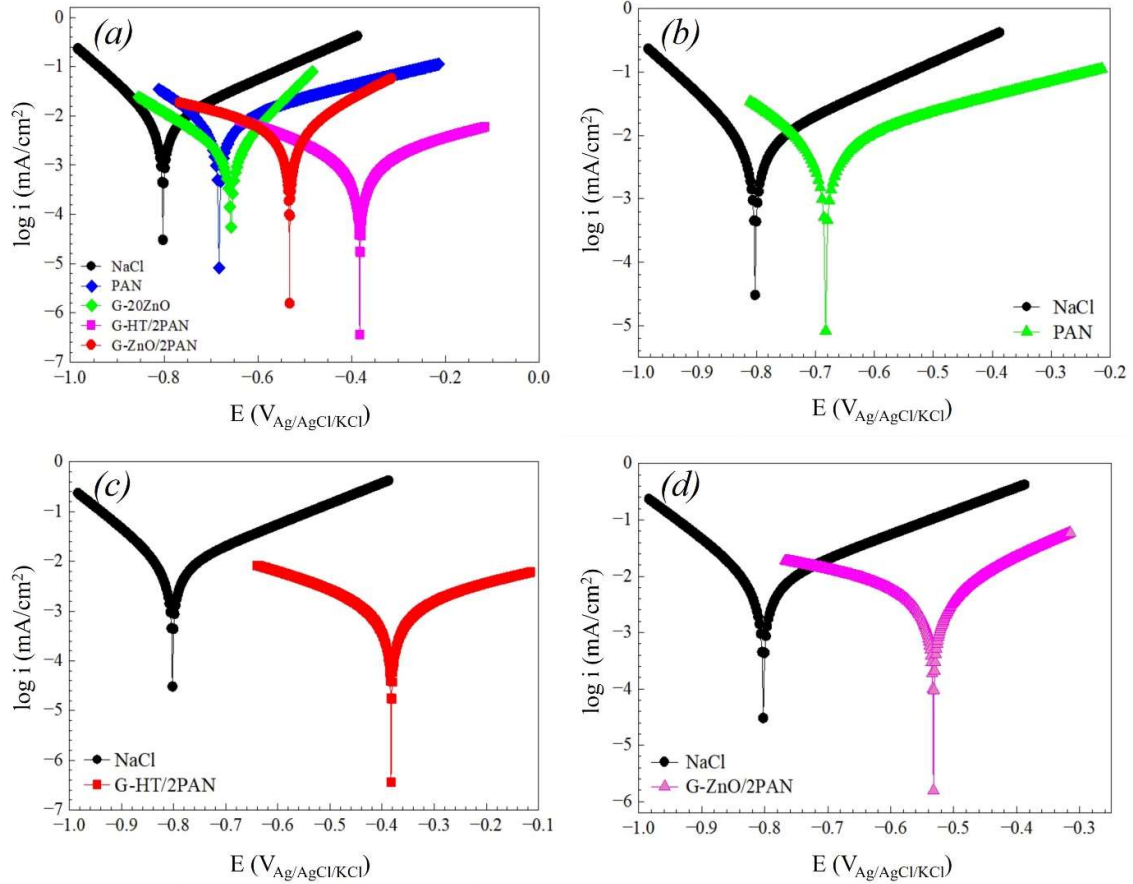
Hình 3.36. Độ dẫn điện của vật liệu tổng hợp GO, G-ZnO, G-ZnO/2PAN và polyaniline.

Độ dẫn điện của các vật liệu được đo bằng thiết bị đo điện trở 4 điểm với kết quả thể hiện ở Hình 3.36. Theo đó, polyaniline có độ dẫn điện là  $283 \times 10^{-7} \mu\text{S/cm}$ , GO có độ dẫn điện thấp là  $0,32 \times 10^{-7} \mu\text{S/cm}$ , vật liệu lai hóa G-ZnO hầu như không dẫn điện và khi kết hợp với polyaniline và G-ZnO/2PAN có tính dẫn điện là  $2,58 \times 10^{-7} \mu\text{S/cm}$ . Điều này chứng minh được trạng thái polyaniline có mặt trong G-ZnO/2PAN ở trạng thái ES có tính dẫn điện.

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

Hiệu quả bảo vệ thép của vật liệu G-ZnO/PAN cũng được nghiên cứu bằng phương pháp điện hóa thông qua phương pháp đo đường cong phân cực thể động của điện cực thép trong dung dịch NaCl 3,5% có mặt G-ZnO/PAN với nồng độ 1 g/L. Đường phân cực thể động của thép sau 2 giờ ngâm trong các dung dịch nghiên cứu được thể hiện ở Hình 3.37 và các thông số điện hóa được trình bày ở Bảng 3.11.

Đường phân cực ở của thép trong dung dịch NaCl có G-ZnO/PAN (1 g/L) so với trong mẫu trắng có sự dịch chuyển sang vùng mật độ dòng thấp và điện thế dương hơn (Hình 3.37). Điện thế ăn mòn của thép đo trong dung dịch có G-ZnO/PAN là  $-532 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$ , chênh lệch rất nhiều về phía cực anode so với mẫu trắng. Như vậy, tương tự với polyaniline, G-HT/PAN và G-ZnO, vật liệu G-ZnO/PAN chống ăn mòn theo cơ chế của chất ức chế anode [106, 110].



Hình 3.37. Đường phân cực thế động đo trên điện cực thép CT3 ngâm trong dung dịch NaCl không và có chứa polyaniline (b), G-HT/2PAN (c) và G-ZnO/2PAN (d), khảo sát ở nhiệt độ 25 °C.

Kết quả ngoại suy Tafel ở Bảng 3.11 cho thấy khi có mặt G-ZnO, G-HT/2PAN và G-ZnO/PAN, mật độ dòng ăn mòn giảm đáng kể và  $i_{\text{corr}}$  lần lượt là 6,71; 1,25 và 4,73  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Dựa trên giá trị  $i_{\text{corr}}$  xác định được hiệu quả bảo vệ điện cực của G-ZnO, G-HT/2PAN và G-ZnO/PAN lần lượt là 75,78; 95,49 và 82,93%.

Hệ số Tafel đường phân cực của thép đo trong dung dịch NaCl có G-ZnO/2PAN tăng 1,5 lần so với mẫu trắng. Cụ thể hệ số  $\beta_a$  và  $\beta_c$  đường phân cực của thép khi có G-ZnO/2PAN là 181,2 và 369,6 mV/Dec. Sự chuyển đổi này cho thấy G-ZnO/2PAN ảnh hưởng đến quá trình ăn mòn cả nhánh anode và cathode. Mặt khác, so sánh hệ số Tafel đo trên vật liệu G-ZnO/2PAN với vật liệu G-HT/2PAN, hệ số  $\beta_a$  thấp hơn ( $\beta_a$ : 181,2 mV/Dec < 273,1 mV/Dec) trong khi hệ số  $\beta_c$  lại cao hơn ( $\beta_c$ : 369,6 mV/Dec > 318,1 mV/Dec). Kết quả này được giải thích G-ZnO/2PAN hấp phụ trên bề mặt kim

loại kém hơn so với G-HT/2PAN. Theo J. Tedim cùng cộng sự, lớp bảo vệ hình thành trên bề mặt kim loại đồng thời ngăn ion  $\text{Cl}^-$  tiếp xúc kim loại và cũng có hấp phụ  $\text{Cl}^-$  trong dung dịch nhưng kém so với G-HT/2PAN [107]. Trong khi đó, các phản ứng trên nhánh cathode xảy ra với sự tham gia của cả PAN và G-ZnO triệt tiêu các điện tử sinh ra trong quá trình ăn mòn. Vật liệu G-ZnO/2PAN này có độ dẫn điện chứng tỏ polyaniline trong cấu trúc của vật liệu này ở trạng thái ES [80], do đó mà điện tử sinh ra từ phản ứng ăn mòn cũng có thể di chuyển trên cấu trúc vật liệu. Như vậy, G-ZnO/2PAN hoạt động như chất ức chế hỗn hợp, nghĩa là thành phần G-ZnO vừa hấp phụ trên bề mặt kim loại, tạo lớp màng bảo vệ anode không hòa tan vào dung dịch điện ly, vừa kiểm soát được phản ứng sinh  $\text{H}_2$  ở cathode [102]; phản ứng chuyển đổi trạng thái của polyaniline xảy ra do các điện tử tự do di chuyển từ cathode đến lớp vật liệu [97].

*Bảng 3.11. Thông số điện hóa xác định bằng ngoại suy Tafel đường phân cực thế động đo trên điện cực thép CT3 sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl không có/có vật liệu G-ZnO, polyaniline, G-ZnO/2PAN và G-HT/2PAN nồng độ 1 g/L; nhiệt độ khảo sát 25 °C.*

Vật liệu	$E_{\text{corr}}$	$i_{\text{corr}}$	$\beta_a$	$-\beta_c$	H
	mV <sub>Ag/AgCl/KCl</sub>	$\mu\text{A}/\text{cm}^2$	mV/Dec	mV/Dec	%
Mẫu trắng	-802	$27,71 \pm 0,0385$	123	240	-
G-ZnO	-658	$6,71 \pm 0,0105$	108	179	75,78
PAN	-683	$6,32 \pm 0,0335$	123	80	77,19
G-ZnO/2PAN	-532	$4,73 \pm 0,1490$	181	370	82,93
G-HT/2PAN	-382	$1,25 \pm 0,0535$	273	318	95,49

**Kết luận:** Vật liệu G-ZnO/2PAN tổng hợp chống ăn mòn theo cơ chế của chất ức chế anode với điện thế đo trên điện cực thép trong dung dịch NaCl có G-ZnO/2PAN là  $-532 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$  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 dung trong sơn PU chống ăn mòn thép ở nội dung nghiên cứu sau.

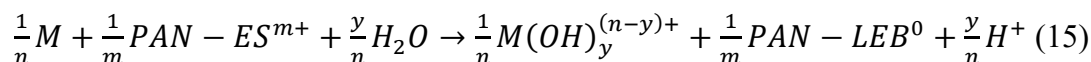
### 3.3.3. Cơ chế bảo vệ kim loại của composite G-HT/PAN và G-ZnO/PAN

#### 3.3.3.1. Cơ chế chống ăn mòn của polyaniline

Polyaniline là một polymer dẫn điện có tính chất bảo vệ kim loại hiệu quả với đầy đủ các cơ chế bảo vệ anode, bảo vệ cathode, cơ chế giải phóng chất ức chế có kiểm soát và cơ chế che chắn.

➤ *Cơ chế bảo vệ anode*

Cơ chế này đã được thử nghiệm kiểm chứng và được giải thích như sau: polyaniline có thể duy trì thế OCP của bề mặt tiếp xúc kim loại – dung dịch ăn mòn ở giá trị anode trong vùng thụ động, tạo lớp oxide kim loại bảo vệ bề mặt kim loại, tại đây xảy ra phản ứng khử và polyaniline chuyển trạng thái từ ES thành LE; mặt khác tại vị trí tiếp xúc điện môi hoặc sự tiếp xúc với O<sub>2</sub> thẩm thấu và màng sơn sẽ xảy ra phản ứng oxy hóa và tại đây polyaniline chuyển trạng thái từ LE thành ES [81]. Nhờ cơ chế này giúp khống chế dòng e<sup>-</sup> tự do di chuyển trong màng sơn, ngăn chặn được phản ứng ăn mòn xảy ra. Quá trình oxy hóa – khử polyaniline liên tục trong màng sơn được thể hiện cụ thể qua phản ứng sau:



➤ *Cơ chế giải phóng chất ức chế có kiểm soát*

Cơ chế này thể hiện ở polyaniline được pha tạp các ion của chất ức chế ăn mòn, khi đó chất ức chế được giải phóng từ phản ứng khử polyaniline khi có sự hòa tan kim loại tại vết ăn mòn điểm hoặc do quá trình trao đổi ion [89]. Các anion này đồng thời hình thành hàng rào ngăn chặn sự di chuyển của các thành phần gây ăn mòn và ức chế quá trình khử oxy. Màng sơn chứa polyaniline còn được gọi là màng sơn thông minh do các chất ức chế chỉ được giải phóng khi cần thiết, hay nói cách khác khi màng bị phá hủy dẫn đến xuất hiện ăn mòn kim loại và xảy ra phản ứng khử với polyaniline (phản ứng (15) và (16)). Bên cạnh sự hình thành oxide, các phức chất giữa chất ức chế và các ion kim loại tạo ra lớp bảo vệ anode bổ sung.

➤ *Cơ chế bảo vệ cathode*

Polyaniline bảo vệ nên thép theo cơ chế bảo vệ cathode nhờ cơ chế “chuyển vùng”. Khi kim loại tiếp xúc với polyaniline tạo ra điện trường hạn chế dòng e<sup>-</sup> từ kim loại đến các tác nhân oxy hóa (H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>), nhờ đó ngăn hoặc giảm được tốc độ ăn mòn.

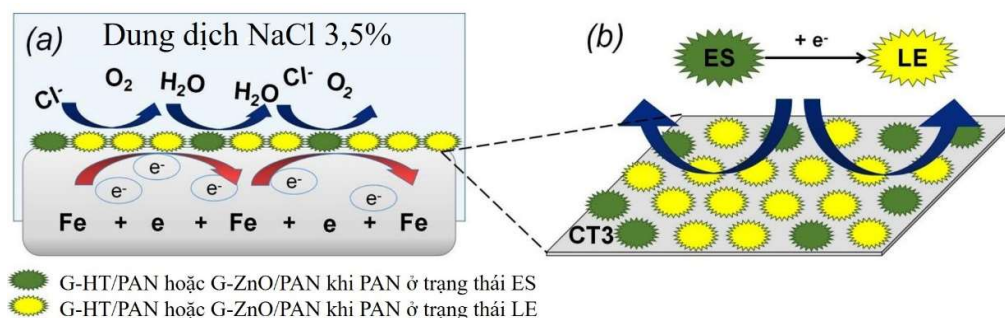
➤ *Cơ chế che chắn*



Tương tự với các màng hữu cơ thông thường, polyaniline cũng bảo vệ kim loại theo cơ chế che chắn, khả năng tạo màng với mật độ lỗ xốp thấp, ngăn chặn sự thâm nhập của các tác nhân oxy hóa ( $O_2$ ,  $H_2O$ ) tiếp xúc nền kim loại tạo phản ứng oxy hóa và hòa tan kim loại vào môi trường gây ăn mòn kim loại.

### 3.3.3.2. Cơ chế chống ăn mòn thép của composite G-HT/PAN và G-ZnO/PAN

Composite có cấu trúc kết hợp các thành phần của GO, hydrotalcite hoặc ZnO và polyaniline, nhờ đó mà cơ chế bảo vệ kim loại của các composite G-HT/PAN và G-ZnO/PAN là sự kết hợp từ các cơ chế đặc trưng của mỗi loại vật liệu trên. Theo đó, ngoài những cơ chế bảo vệ riêng của G-HT và G-ZnO, sự có mặt của polyaniline đã cải thiện thêm nữa hiệu quả bảo vệ kim loại nhờ cơ chế đặc trưng của polyaniline và được mô phỏng như ở Hình 3.38.



Hình 3.38. Cơ chế chống ăn mòn thép CT3 của vật liệu composite G-HT/PAN và G-ZnO/PAN.

Sau khi ngâm trong dd G-HT/PAN và dd G-ZnO/PAN, trên bề mặt điện cực thép CT3 có một lớp màng hình thành từ composite G-HT/PAN hoặc G-ZnO/PAN. Phản ứng điện hóa xảy ra tại đây có tạo ra các  $e^-$  tự do. Các  $e^-$  tự do này di chuyển đến mạch polyaniline (đang ở trạng thái ES có khả năng hấp thu  $e^-$  rất lớn), tham gia phản ứng chuyển trạng thái từ polyaniline-ES (có tính dẫn điện) sang trạng thái khử polyaniline-LE (không dẫn điện). Thành phần polyaniline-LE đã tạo một lớp màng cách điện, che chắn bảo vệ bề mặt điện cực thép. Dòng dịch chuyển  $e^-$  là dòng liên tục nên bất cứ khi nào có sự dịch chuyển  $e^-$ , các  $e^-$  di chuyển trên mạch polyaniline và giải phóng ra môi trường ngoài, thì tại đây lại có sự chuyển đổi trạng thái từ polyaniline-LE về polyaniline-ES [81]. Quá trình chuyển đổi trạng thái của polyaniline được dự đoán là xảy ra liên tục, cùng với cơ chế bảo vệ của G-HT hoặc G-ZnO đã cải thiện được hiệu suất chống ăn mòn trên điện cực thép.

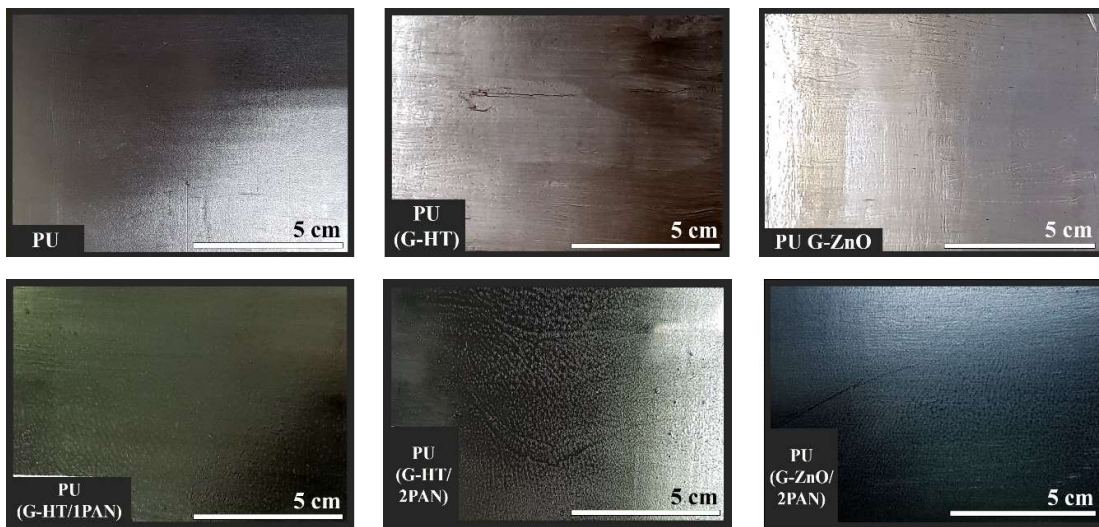


### 3.4. Khảo sát tính chất chống ăn mòn của màng sơn polyurethane chứa composite G-HT/PAN và G-ZnO/PAN

#### 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

##### 3.4.1.1. Tính chất vật lý của màng sơn

Màng sơn polyurethane (PU) với các composite tạo màng PU-(G-HT), PU-(G-HT/1PAN) và PU-(G-HT/2PAN) được chế tạo trên nền thép CT3 có ngoại quan như Hình 3.39. Độ dày và độ cứng màng sơn được trình bày ở Bảng 3.12 cho thấy các composite trong màng sơn không làm ảnh hưởng đến tính chất vật lý của màng sơn.

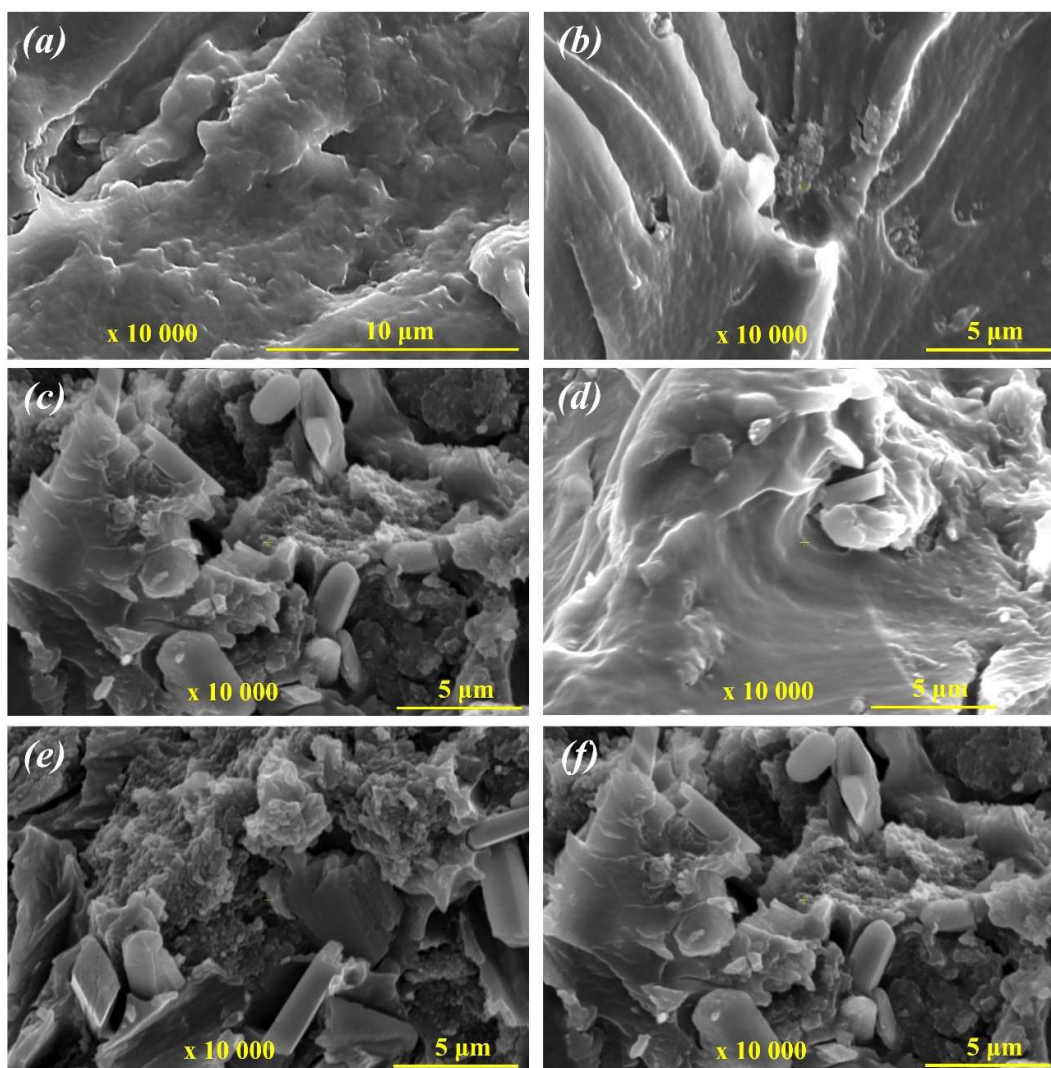


Hình 3.39. Màng sơn PU, PU-(G-HT), PU-(G-HT/1PAN), PU-(G-HT/2PAN), PU-(G-ZnO) và PU-(G-ZnO/2PAN) trên nền thép CT3.

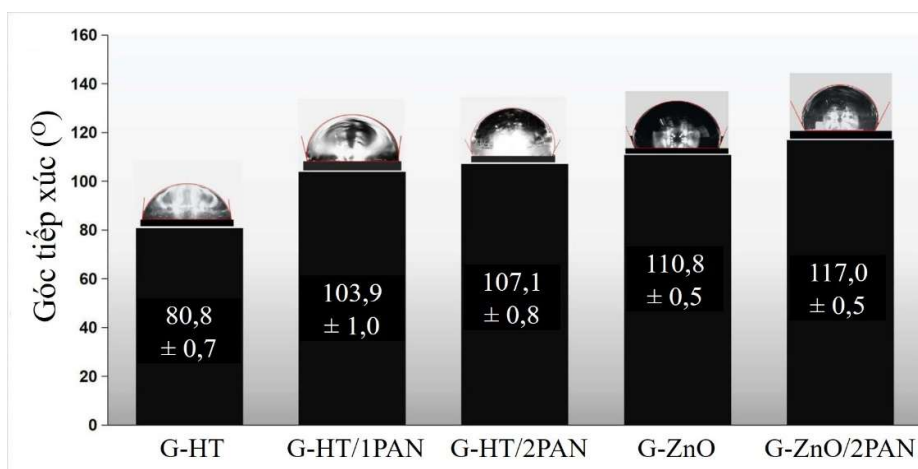
Bảng 3.12. Tính chất vật lý của các màng sơn PU được chế tạo có chứa các vật liệu nghiên cứu, khảo sát ở nhiệt độ 25 °C.

Ký hiệu	Hàm lượng vật liệu	Độ dày	Độ cứng HD
	%	$\mu\text{m}$	H
PU	0	$15 \pm 0,01$	$85,0 \pm 0,05$
PU-(G-HT)	0,5	$15 \pm 0,01$	$90,5 \pm 0,08$
PU-(G-HT/1PAN)	0,5	$15 \pm 0,01$	$83,0 \pm 0,03$
PU-(G-HT/2PAN)	0,5	$15 \pm 0,01$	$86,5 \pm 0,02$
PU-(G-ZnO)	0,5	$15 \pm 0,01$	$83,0 \pm 0,06$
PU-(G-ZnO/2PAN)	0,5	$15 \pm 0,01$	$88,0 \pm 0,03$

Hình ảnh vi cấu trúc của màng PU-(G-HT), PU-(G-HT/IPAN) và PU-(G-HT/2PAN) được quan sát bằng kính hiển vi SEM (Hình 3.40) cho thấy các composite G-HT, G-HT/IPAN và G-HT/2PAN phân tán đều trong màng sơn PU với kích thước 100–300 nm. Tuy nhiên, G-HT, G-HT/PAN có độ phân tán trong nền sơn PU đều hơn, trong khi G-HT/2PAN có hiện tượng kết tụ, phân tán kém hơn. Khả năng phân tán tốt của các composite sẽ giúp tăng hiệu quả bảo vệ của màng PU. Hình ảnh SEM đã giải thích cho tính chất chống ăn mòn thép CT3 của các màng sơn sẽ thực hiện thử nghiệm bằng phương pháp mù muối và đo điện hóa.



Hình 3.40. Ảnh SEM mặt cắt màng sơn PU (a), PU-(G-ZnO) (c), PU-(G-ZnO/2PAN) (e), PU-(G-HT) (b), PU-(G-HT/IPAN) (d) và PU-(G-HT/2PAN) (f) ở độ phóng đại x10000.



Hình 3.41. Góc tiếp xúc của giọt nước với màng sơn PU chứa G-HT, G-HT/1PAN, G-HT/2PAN, G-ZnO và G-ZnO/2PAN, nhiệt độ khảo sát 25 °C.













Sự có mặt của polyaniline làm tăng góc tiếp xúc của bề mặt sơn PU, tăng độ che chắn của lớp phủ và hạn chế quá trình khuếch tán của nước vào lớp phủ. Góc tiếp xúc của giọt nước trên bề mặt của PU-(G-HT), PU-(G-HT/1PAN) và PU-(G-HT/2PAN) lần lượt là 81, 104 và 107°. Do đó, mẫu màng PU-(G-HT/2PAN) được dự đoán là chống ăn mòn hiệu quả nhất và kết quả phân tích điện hóa sẽ minh chứng cho điều này.

Mặt khác, góc tiếp xúc giọt nước trên bề mặt mẫu PU-(G-ZnO) và PU-(G-ZnO/PAN) lần lượt là 111 và 117°. Kết quả này cho thấy nhóm G-ZnO trong PU giúp cho màng sơn chống nước tốt hơn, đồng thời polyaniline có mặt trong G-ZnO/PAN cũng làm tăng che chắn nước cho màng sơn PU.

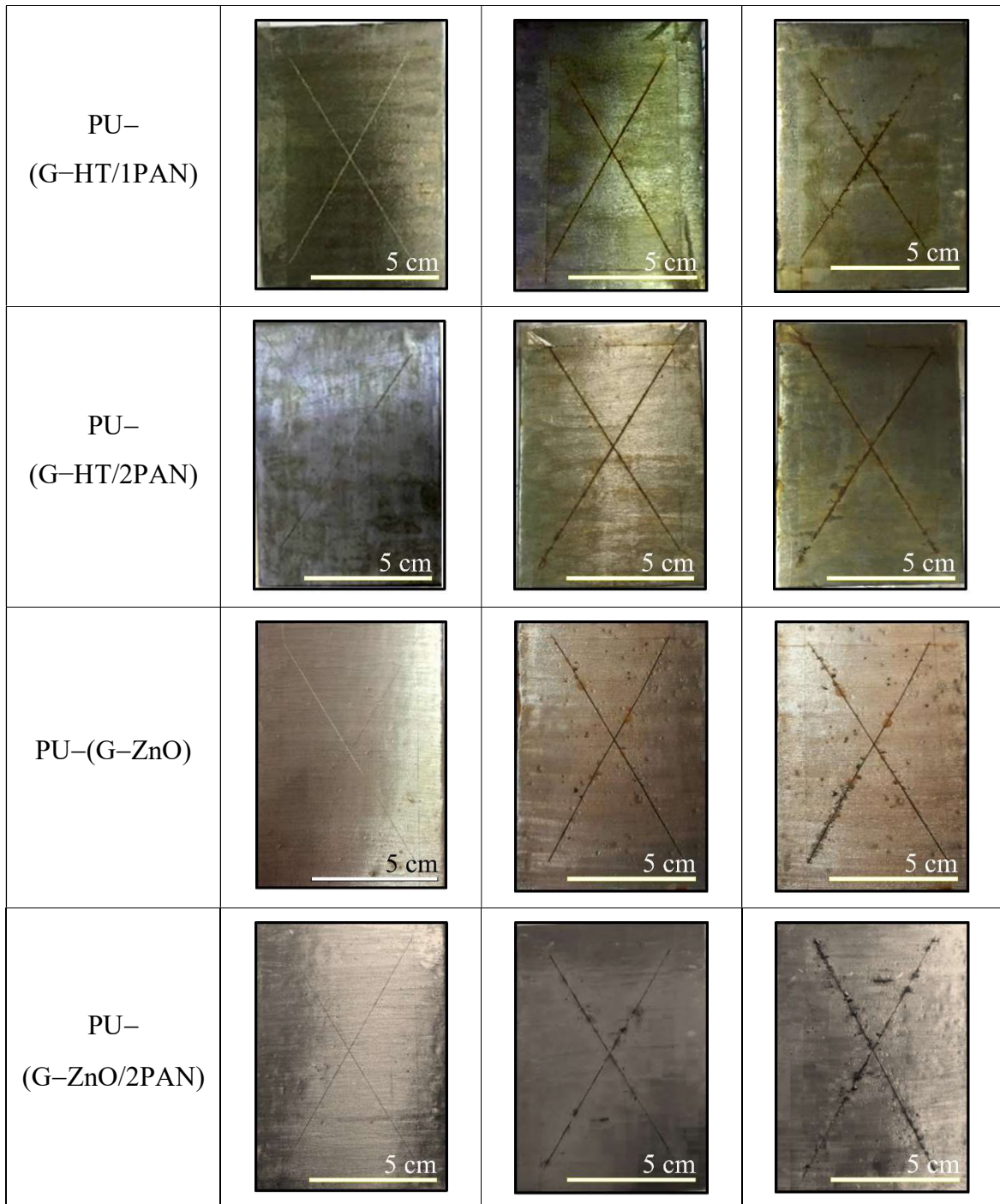
#### 3.4.1.2. Khảo sát tính chất chống ăn mòn thép của màng sơn bằng phương pháp phun mù muối với dung dịch NaCl

Hình ảnh các mẫu màng trước và sau khi thử nghiệm phun mù muối được thể hiện trong Bảng 3.13 cho thấy sau 3 ngày, tất cả các mẫu đã xuất hiện ăn mòn ở vết cắt (chữ X). Màng PU bị ăn mòn nhiều nhất, tiếp đó là màng PU-(HT) cũng bị ăn mòn, vết ăn mòn của 2 mẫu này có xu hướng phát triển bên dưới màng sơn. Màng PU-(GO) và PU-(PAN) cũng đã có ăn mòn ở vết cắt và chưa phát triển thêm. PU-(G-HT/1PAN) và PU-(G-HT/2PAN) có xuất hiện ăn mòn nhẹ ngay bên trong vết cắt. Màng PU-(G-ZnO) và PU-(G-ZnO/2PAN) cũng đã có ăn mòn ở vết cắt và chưa phát triển thêm. PU-(G-ZnO/1PAN) có xuất hiện ăn mòn ngay bên trong vết cắt

Bảng 3.13. Thử nghiệm phun mù muối màng sơn với dung dịch NaCl 5%.

Mẫu thử nghiệm	Thời gian phun mù muối		
	0 ngày	3 ngày	7 ngày
Sơn PU			
PU-(GO)			
PU-(PAN)			
PU-(G-HT)			





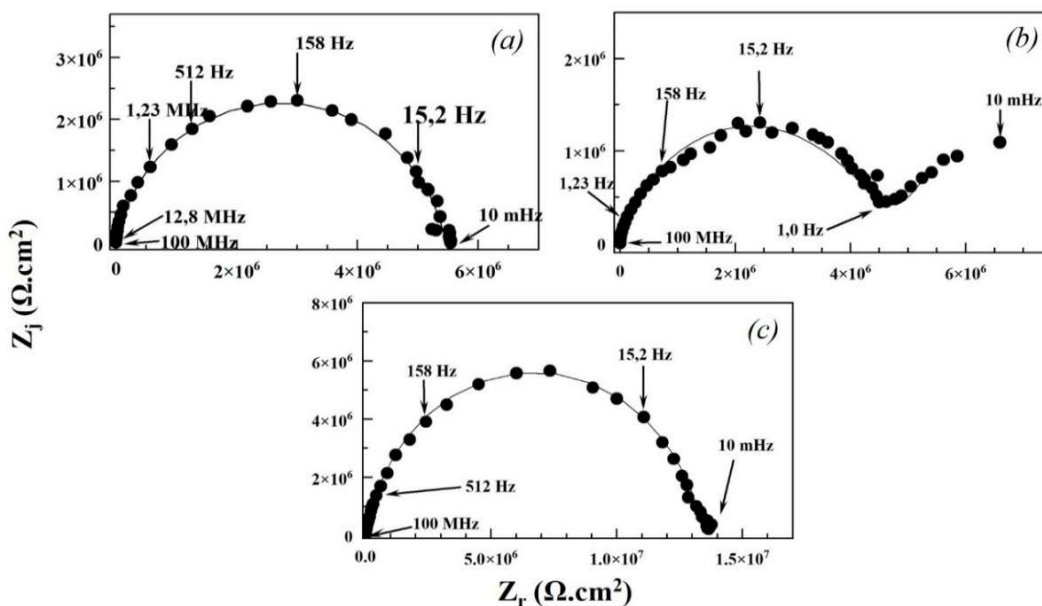
Sau 7 ngày phun mù muối, các mẫu PU, PU-(PAN), PU-(GO), PU-(G-HT) đều bị ăn mòn, vết ăn mòn phát triển mạnh dưới lớp sơn. Mẫu PU-(G-HT/1PAN) và PU-(G-HT/2PAN) cũng có vết ăn mòn ở mức độ thấp. Mẫu PU-(G-ZnO) và PU-(G-ZnO/2PAN) có ăn mòn phát triển dọc theo đường cắt tạo các điểm ăn mòn lớn trên đường cắt, cho thấy G-ZnO và G-ZnO/2PAN ức chế quá trình ăn mòn nhưng ở

mức độ thấp. Mẫu PU-(G-HT/1PAN) bị ăn mòn ít nhất, các vết ăn mòn chỉ phát triển dọc theo vết cắt, chưa phá hủy màng sơn. Kết quả này phù hợp với kết quả phân tích điện hóa bằng phương pháp đo tổng trở màng sơn được phân tích ở nội dung sau.

### 3.4.2. Nghiên cứu tính chất 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

Phổ tổng trở của các màng sơn PU-(GO), PU-(G-HT) và PU-(G-ZnO) được ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% theo thời gian 1, 5, 10 và 30 ngày. Hình 3.42 trình bày giản đồ Nyquist của các màng trên sau 1 ngày khảo sát ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C.

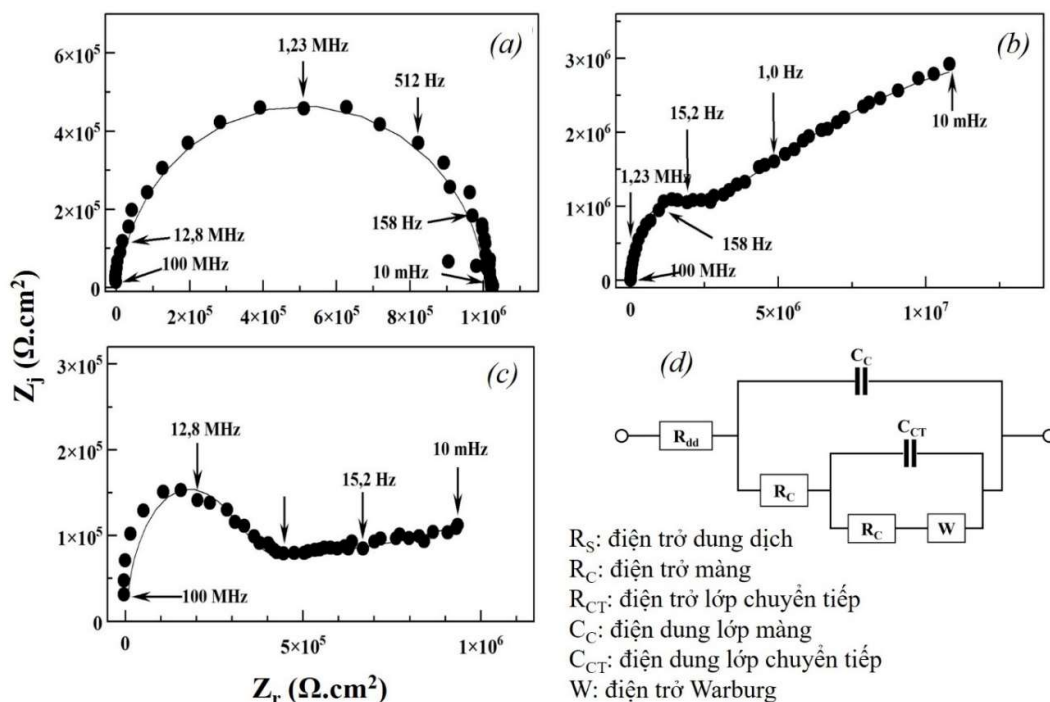


Hình 3.42. Giản đồ Nyquist của các mẫu màng PU-(GO) (a), PU-(G-HT) (b) và PU-(G-ZnO) (c) sau 1 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C.

Kết quả cho thấy giản đồ Nyquist của màng PU-(GO) và PU-(G-ZnO) chỉ có một cung ở tần số cao, màng PU-(GO) và PU-(G-ZnO) có độ che chắn tốt, điện trở đo được là điện trở của màng sơn với tính chất cách điện cao. Trong khi 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 những khuyết tật trong cấu trúc lớp màng nên dung dịch ăn mòn dễ dàng len lỏi qua lớp màng. Như vậy, ngay sau 1

ngày ngâm, điện trở màng PU-(G-HT) bao gồm cả điện trở của màng và điện trở lỗ trống bên trong cấu trúc màng.

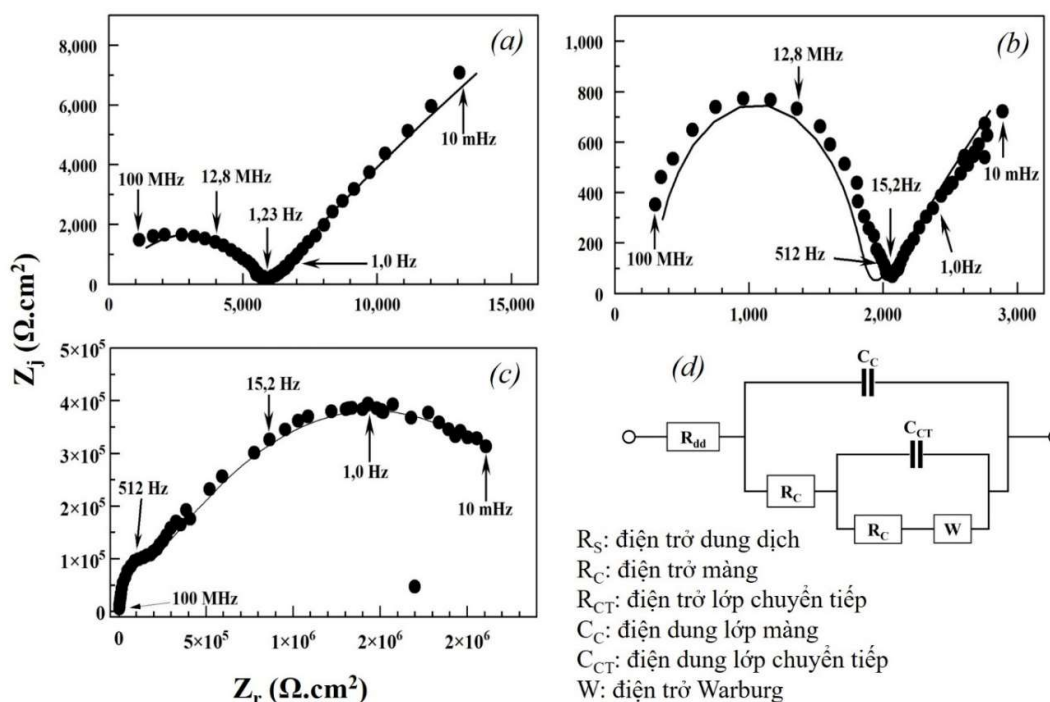
Sau 5 ngày ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3,5%, giản đồ Nyquist của màng PU-(GO) vẫn chỉ có một cung ở vùng tần số cao (Hình 3.43), điều này chứng minh nhờ cấu trúc GO là những tấm phẳng nên khi phân tán trong nền PU, các tấm GO nằm xếp chồng lên nhau tạo những lớp che phủ kín, chắc chắn, nên dung dịch điện ly rất khó khuếch tán hoặc khuếch tán với tốc độ chậm. 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.



Hình 3.43. 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 dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C và sơ đồ mạch điện tương đương (d).

Phổ tổng trở của cả ba mẫu màng đều có xu hướng giảm. Lúc này, dung dịch ăn mòn đã khuếch tán qua lớp màng đến tiếp xúc với bề mặt kim loại và tại đây xảy ra phản ứng ăn mòn. Do G-HT và G-ZnO có thành phần nguyên tố Zn, nên nguyên tố này có tham gia phản ứng ăn mòn, tạo lớp oxide che chắn tại vị trí ăn mòn. Lớp oxide này đóng vai trò là lớp chuyển tiếp như trong sơ đồ mạch điện tương đương ở Hình 3.43(d), gồm

thành phần điện trở lớp chuyển tiếp  $R_{CT}$  mắc song song với một tụ điện  $C_{CT}$ . Như vậy, điện trở màng tại thời điểm này sẽ bao gồm điện trở của màng  $R_C$  nối tiếp với một hệ thống điện trở tại vị trí ăn mòn và cùng song với tụ điện của màng  $C_C$ . Đến ngày thứ 30, giản đồ Nyquist của cả ba mẫu màng đều suy giảm đáng kể và có hai cung rõ ràng (Hình 3.44). Màng PU-(G-ZnO) vẫn thể hiện khả năng che chắn tốt, điều này có thể giải thích do có xảy ra phản ứng giữa Zn với các yếu tố ăn mòn tạo lớp oxide bền, cạnh tranh với phản ứng ăn mòn xảy ra tại bề mặt tiếp xúc giữa lớp màng và nền thép.

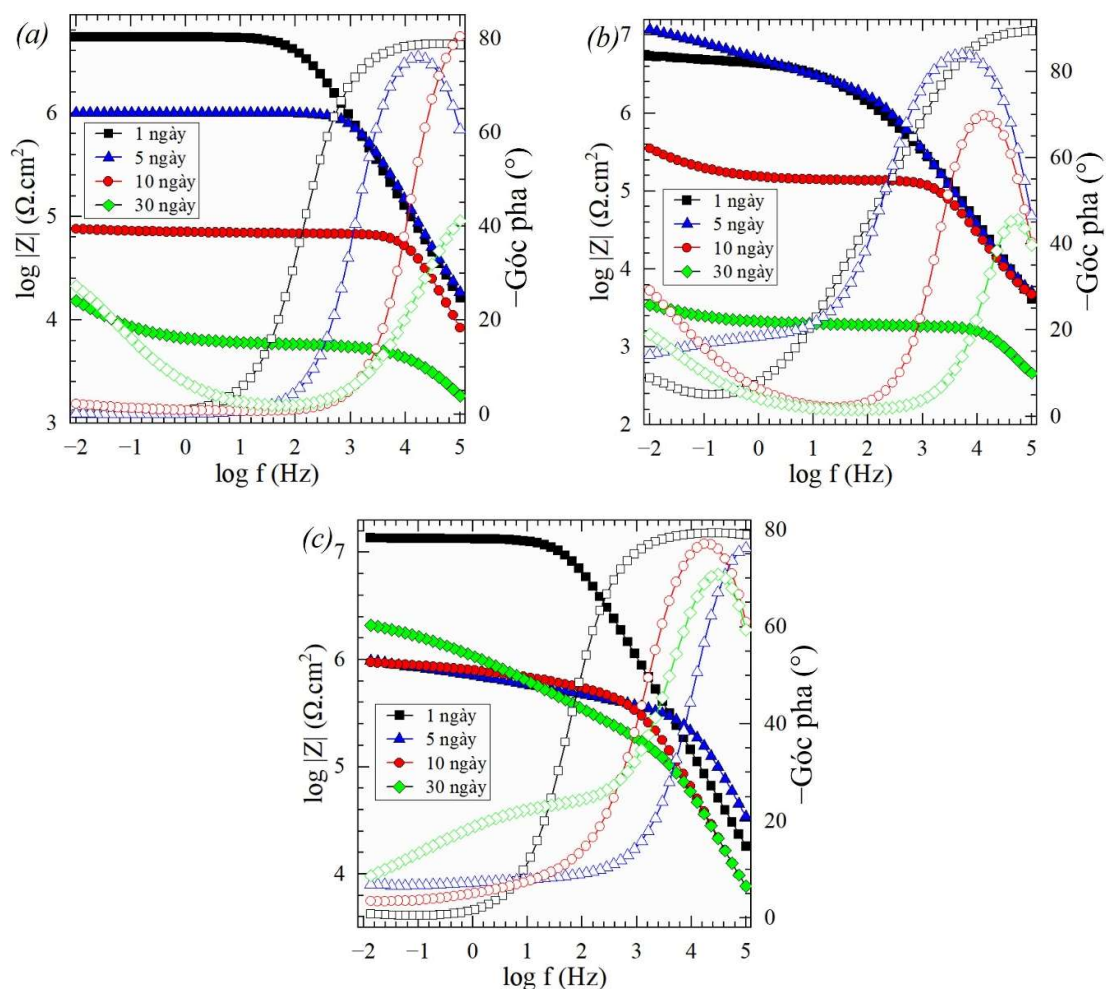


Hình 3.44. Giản đồ Nyquist của các mẫu màng PU-(GO) (a), PU-(G-HT) (b) và PU-(G-ZnO) (c) sau 30 ngày ngâm màng trong dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C và sơ đồ mạch điện tương đương (d).

Giản đồ Bode ở Hình 3.45 chứng minh được màng PU-(GO) kém bền nhất, đường Bode theo thời gian suy giảm rất nhanh với  $Z_{100 \text{ mHz}}$  thấp.  $Z_{100 \text{ mHz}}$  của mẫu màng sau 10 ngày khoảng  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$  và đến ngày 30 thì  $Z_{100 \text{ mHz}}$  giảm còn khoảng  $1,6 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Tương tự với màng PU-(GO), màng PU-(G-HT) cũng có độ bền thấp thể hiện qua giản đồ Bode ở Hình 3.47. Kết quả tính ở Bảng 3.14 cho thấy, trong khoảng thời gian 5 ngày đầu ngâm mẫu, màng PU-(G-HT) có thể hiện được khả năng bảo vệ thép, với giá trị  $Z_{100 \text{ mHz}}$  không suy giảm trong thời gian này và đạt xấp xỉ  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Sau 10 ngày, giá trị  $Z_{100 \text{ mHz}}$  giảm chỉ còn khoảng  $4,0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , đồng thời trên giản đồ xuất hiện hai



điểm uốn, cho thấy màng có dấu hiệu bị phá hủy. Sau 30 ngày, màng PU-(G-HT) đã bị ăn mòn, giá trị  $Z_{100\text{ mHz}}$  của màng giảm chỉ còn khoảng  $3,2 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Kết quả khảo sát cho thấy, khi G-HT tham gia trong màng sơn phủ PU thì có thể hiện được hiệu quả bảo vệ nền thép nhưng chỉ đạt được trong thời gian ngắn. Do bản chất G-HT phân tán khó trong màng sơn, chưa tạo được một lớp màng đồng nhất nên đã có những khuyết tật với kích thước vi sai trong màng sơn. Vì vậy, ở thời gian ngâm mẫu lâu hơn, dung dịch ăn mòn khuếch tán qua lớp màng sơn đến tiếp xúc với nền thép và tại đây xảy ra phản ứng ăn mòn.



Hình 3.45. Giảm đồ Bode của các mẫu màng PU(GO) (a), PU(G-HT) (b) và PU(G-ZnO) (c) ngâm màng trong dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C.

Màng PU(G-ZnO) có tổng trở cao và giảm đồ Bode giảm nhanh sau 10 ngày (Hình 3.45). Tuy nhiên sau đó, đường Bode có giá trị ổn định với  $Z_{100\text{ mHz}}$  đạt trên  $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  sau 30 ngày ngâm mẫu và có một điểm uốn ở vùng tần số cao, cho thấy tác dụng che

chấn của G–ZnO. 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. Nguyên nhân do hình thành lớp thụ động trong quá trình G–ZnO phản ứng với sản phẩm quá trình ăn mòn giúp tăng độ bền của màng sơn.

*Bảng 3.14: Kết quả xác định giá trị các thành phần điện trở và điện dung của màng sơn PU–(GO), PU–(G–HT) và PU–(G–ZnO) sau các khoảng thời gian thử nghiệm ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%, nhiệt độ 25 °C.*

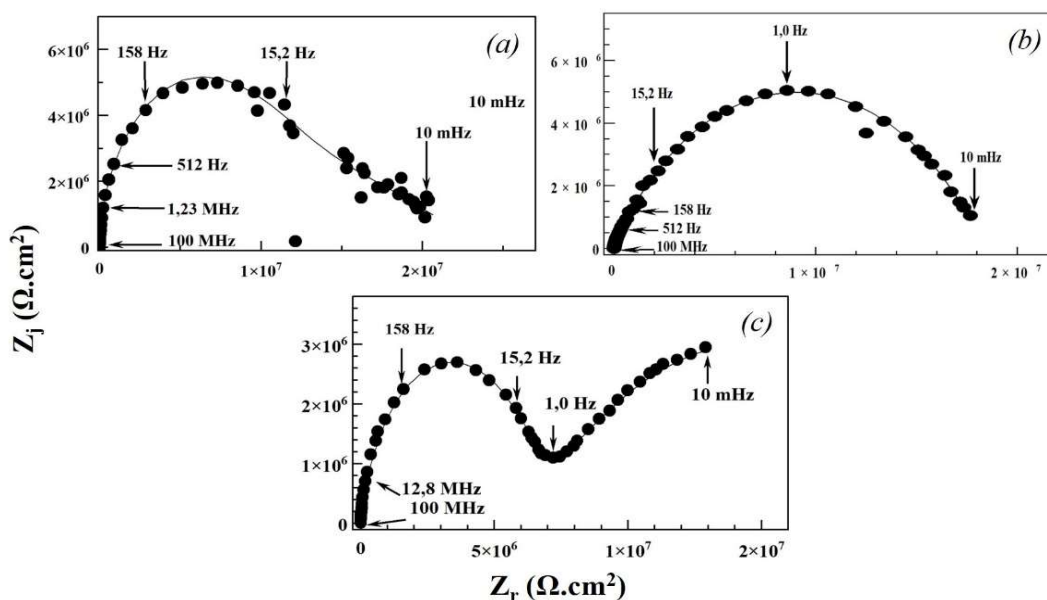
Thời gian ngày	$R_s$ $\Omega.cm^2$	$C_c$ $F.s^n/cm^2$	$R_c$ $\Omega.cm^2$	$C_{dl}$ $F.s^m/cm^2$	$R_{CT}$ $\Omega.cm^2$
PU(GO)					
1	43,4	$2,6 \times 10^{-9}$	$9,5 \times 10^5$	$7,0 \times 10^{-11}$	$0,3 \times 10^2$
5	22,7	$8,6 \times 10^{-10}$	$1,6 \times 10^5$	$1,5 \times 10^{-7}$	$2,6 \times 10^3$
10	45,8	$1,2 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^4$	$7,8 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^3$
30	40,5	$2,9 \times 10^{-7}$	$0,9 \times 10^3$	$5,6 \times 10^{-5}$	$3,4 \times 10^2$
PU(G–HT)					
1	120,2	$1,2 \times 10^{-9}$	$3,8 \times 10^6$	$1,3 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^2$
5	195,6	$4,4 \times 10^{-9}$	$4,0 \times 10^6$	$2,3 \times 10^{-8}$	$1,4 \times 10^5$
10	228,8	$1,8 \times 10^{-8}$	$1,9 \times 10^3$	$1,4 \times 10^{-3}$	$0,3 \times 10^2$
30	220,7	$2,1 \times 10^{-9}$	$0,4 \times 10^3$	$1,2 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^3$
PU(G–ZnO)					
1	46,5	$1,1 \times 10^{-9}$	$2,4 \times 10^6$	$0,1 \times 10^{-9}$	$0,7 \times 10^2$
5	166,1	$0,4 \times 10^{-9}$	$2,1 \times 10^6$	$0,3 \times 10^{-9}$	$4,3 \times 10^3$
10	162,8	$1,8 \times 10^{-9}$	$1,7 \times 10^6$	$27,9 \times 10^{-9}$	$0,3 \times 10^3$
30	176,9	$4,0 \times 10^{-9}$	$0,2 \times 10^6$	$0,4 \times 10^{-6}$	$0,3 \times 10^2$

Bảng 3.14 thể hiện sự thay đổi điện trở màng  $R_c$  của các mẫu theo thời gian ngâm cho thấy, màng PU–(G–ZnO) có tổng trở màng giảm nhanh sau 5 ngày, cụ thể, tổng trở màng thay đổi từ  $2,4 \times 10^6 \Omega.cm^2$  giảm dần  $2,1 \times 10^6$ ;  $1,7 \times 10^6$  và  $0,2 \times 10^6 \Omega.cm^2$  tương ứng sau 1, 5, 10 và 30 ngày.

$R_C$  của màng PU-(G-HT) đã tăng nhẹ trong thời gian đầu, từ  $3,8 \times 10^6 \Omega.cm^2$  (sau 1 ngày ngâm) lên đến  $4,0 \times 10^6 \Omega.cm^2$  (sau 5 ngày ngâm). Đó là do cơ chế chống ăn mòn của vật liệu G-HT trên cơ sở khả năng trao đổi ion của hydrotalcite để bẫy  $Cl^-$  cũng như bẫy điện tử của graphene và làm giảm sự ăn mòn của môi trường [53]. Tuy nhiên, khả năng trao đổi ion  $Cl^-$  của vật liệu G-HT là có giới hạn. Do đó,  $R_C$  của màng PU-(G-HT) giảm xuống  $1,9 \times 10^3 \Omega.cm^2$  và sau đó là  $0,4 \times 10^3 \Omega.cm^2$  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

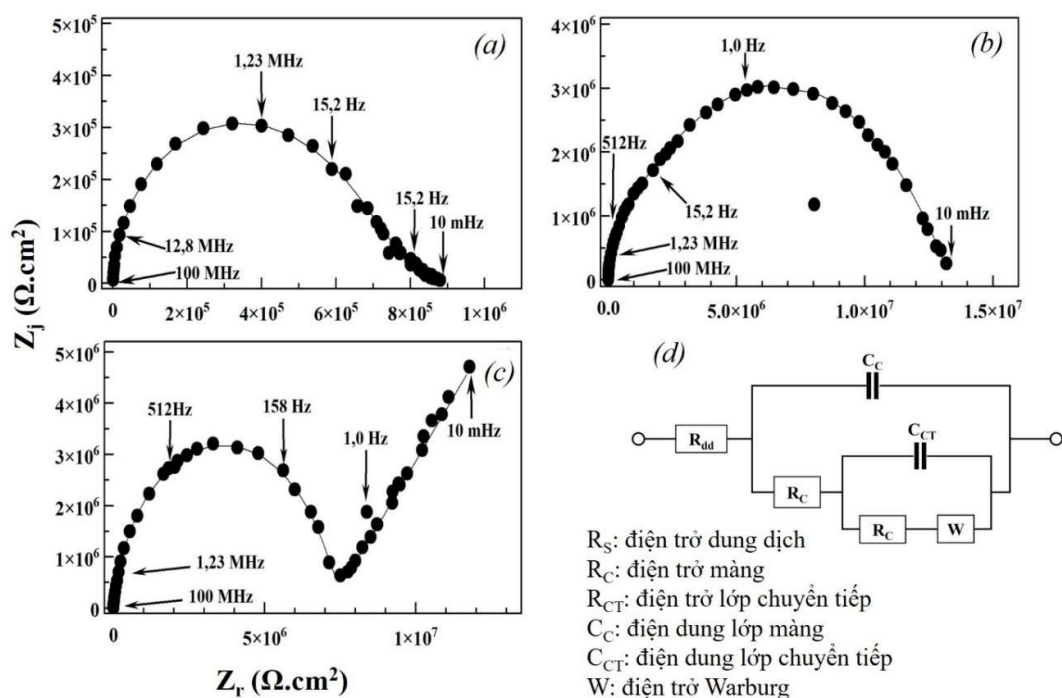
Phổ tổng trở của các màng sơn PU-(G-HT/1PAN), PU-(G-HT/2PAN) và PU-(G-ZnO/2PAN) được theo dõi ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% theo thời gian 1, 5, 10 và 30 ngày. Hình 3.46 thể hiện giản đồ Nyquist của các màng trên sau thời gian 1 ngày khảo sát ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C.



Hình 3.46. Phổ tổng trở EIS thực nghiệm và mô hình theo giản đồ Nyquist của các mẫu màng PU(G-HT/1PAN) (a), PU(G-HT/2PAN) (b) và PU(G-ZnO/2PAN) (c) sau 1 ngày ngâm màng trong dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C.

Theo đó, giản đồ Nyquist của màng PU-(G-HT/2PAN) chỉ có một cung ở tần số cao, cho thấy màng này có độ che chắn tốt, điện trở đo được chủ yếu là điện trở của màng sơn có tính chất cách điện. Trong khi đó giản đồ của màng PU-(G-HT/1PAN) và

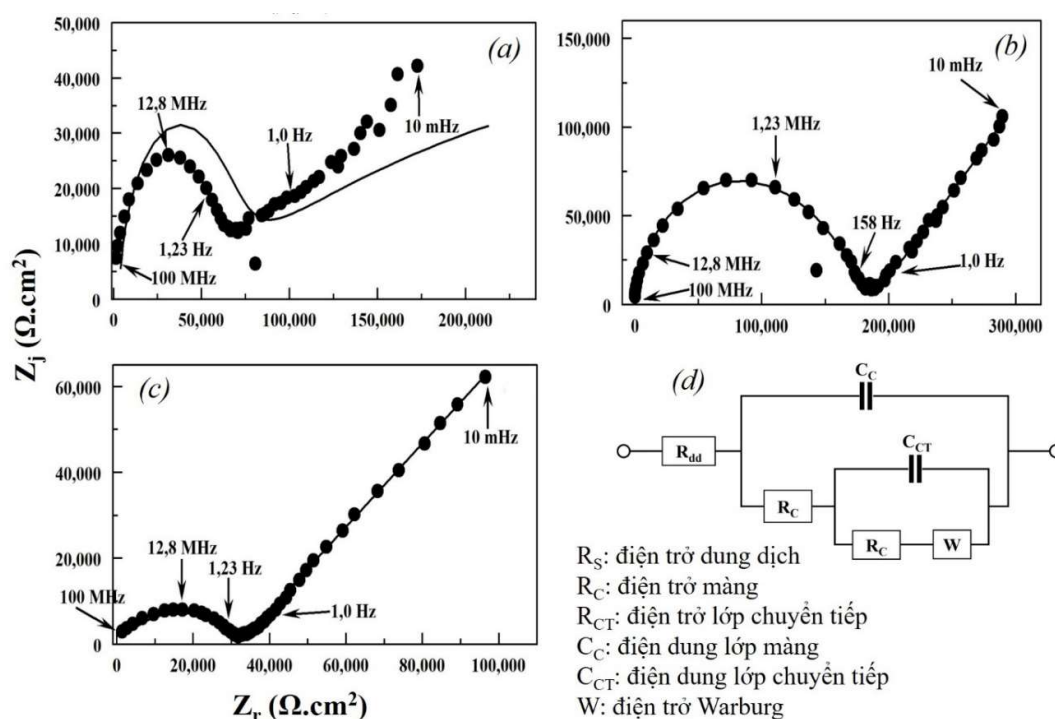
PU-(G-ZnO/2PAN) có dấu hiệu bắt đầu cung thứ hai ở vùng tần số thấp. Điều này cho thấy G-HT/1PAN và G-ZnO/2PAN phân tán trong nền PU kém hơn so với G-HT/2PAN, tạo những khuyết tật trong cấu trúc lớp màng nên dung dịch ăn mòn dễ dàng len lỏi qua lớp màng. Tuy nhiên, bán cung trên giản đồ Nyquist của màng PU-(G-HT/2PAN) là bán cung hở, không khép kín, nên màng PU-(G-HT/2PAN) vẫn chưa đạt khả năng che chắn tốt. Do đó mà sơ đồ ở Hình 3.47 (d) vẫn là mạch điện phù hợp mô phỏng cấu trúc của cả ba mẫu màng trên. Như vậy, chỉ sau 1 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%, dung dịch điện ly đã khuếch tán vào cấu trúc các mẫu màng PU-(G-HT/1PAN), PU-(G-HT/2PAN) và PU-(G-ZnO/2PAN). Thành phần điện hóa của các mẫu màng thể hiện ở sơ đồ mạch điện tương đương bao gồm điện trở màng  $R_C$  mắc nối tiếp với hệ thống điện trở lớp chuyển tiếp  $R_{CT}$  mắc song song với tụ điện  $C_{CT}$ , toàn bộ hệ thống này song song với tụ điện  $C_C$ .



Hình 3.47. Phổ tổng trở EIS thực nghiệm và mô hình theo giản đồ Nyquist của các mẫu màng PU(G-HT/1PAN) (a), PU(G-HT/2PAN) (b) và PU(G-ZnO/2PAN) (c) sau 5 ngày ngâm màng trong dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt 25 °C và sơ đồ mạch điện tương đương (d).

Sau 5 ngày ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3,5%, giản đồ Nyquist của PU-(G-HT/1PAN) và PU-(G-ZnO/2PAN) 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. Giản đồ Nyquist của màng PU-(G-HT/2PAN) vẫn chỉ có một cung ở vùng tần số cao (Hình 3.47), điều này chứng minh khi dung dịch ăn mòn xâm nhập qua màng sơn đến tiếp xúc với bề mặt thép, tại đây đã có xảy ra phản ứng điện hóa hình thành lớp thụ động ức chế ăn mòn. Đồng thời, PAN phản ứng liên tục với các  $e^-$  tự do chuyển đổi trạng thái, làm giảm tốc độ phản ứng hòa tan kim loại và hình thành lớp PAN-LE có độ che chắn cao. Điều này chứng tỏ dung dịch ăn mòn chưa tiếp cận đến bề mặt kim loại do PU(G-HT/2PAN) có mức độ che chắn cao.

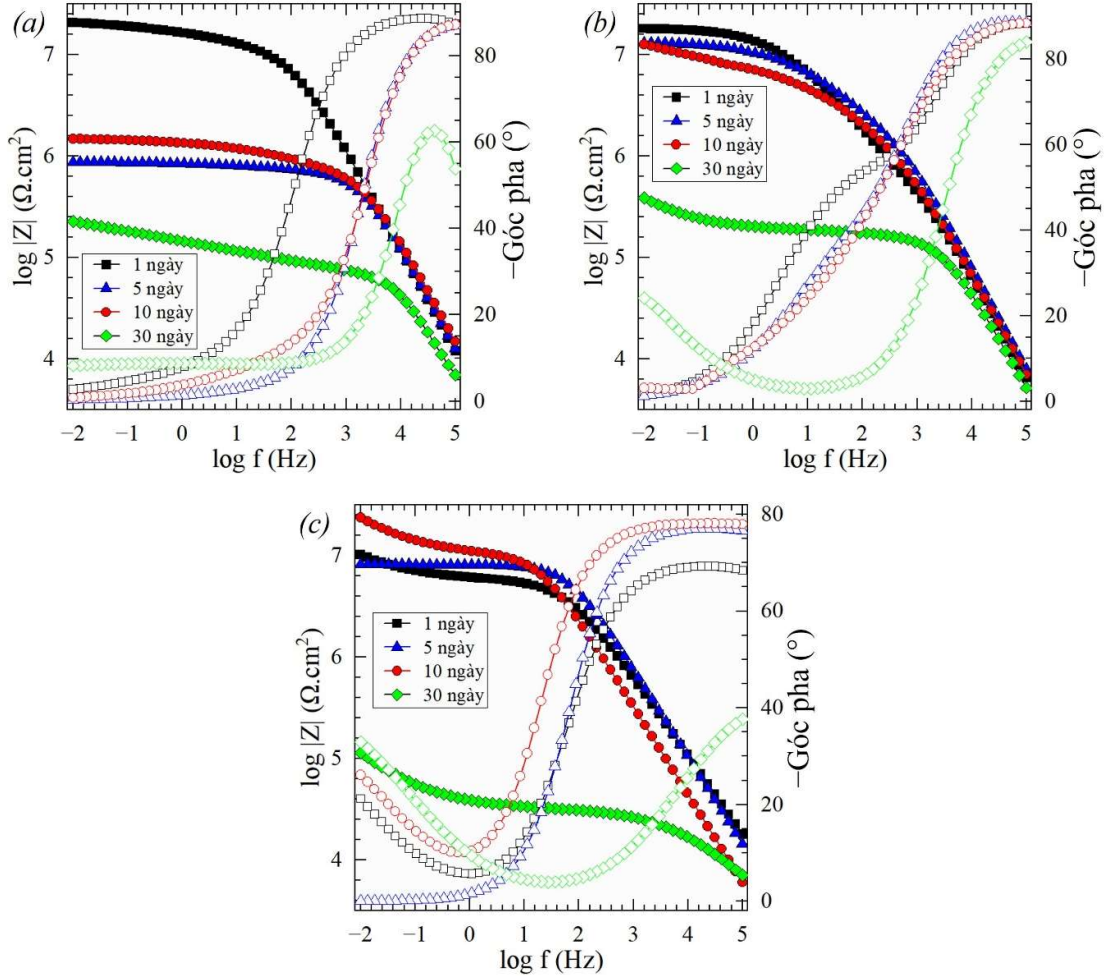


Hình 3.48. Phổ tổng trở EIS thực nghiệm và mô hình theo giản đồ Nyquist của các mẫu màng PU(G-HT/1PAN) (a), PU(G-HT/2PAN) (b) và PU(G-ZnO/2PAN) (c) sau 30 ngày ngâm màng trong dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt 25 °C và sơ đồ mạch điện tương đương (d).

Sau 30 ngày ngâm mẫu, phổ tổng trở của cả ba mẫu màng đều có xu hướng giảm và hình thành hai cung rõ ràng (Hình 3.48). Lúc này, dung dịch ăn mòn đã khuếch tán qua lớp màng đến tiếp xúc với bề mặt kim loại và tại đây xảy ra phản ứng ăn mòn. Giản đồ Nyquist của màng PU-(G-HT/1PAN) và PU-(G-ZnO/2PAN) thể hiện giá trị  $Z$  thấp hơn và suy giảm nhanh hơn so với giản đồ của màng PU-(G-HT/2PAN), cho thấy màng

PU-(G-HT/2PAN) có độ che chắn tốt hơn hai màng còn lại. Điều này cũng đã được chứng minh bằng góc tiếp xúc của giọt nước trên bề mặt lớp màng [53].

Đối với màng PU-(G-ZnO/2PAN), cơ chế chống ăn mòn lúc này được kết hợp bởi cơ chế chống ăn mòn của vật liệu lai hóa G-ZnO và polyaniline. Theo đó, khi có mặt trong dung dịch ăn mòn, phân tử polyaniline sẽ chuyển từ trạng thái EB sang trạng thái LE có tính chất che chắn tốt. Sau 30 ngày thì đường Nyquist này suy giảm đáng kể.



Hình 3.49. 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 dung dịch NaCl 3,5% ở nhiệt độ 25 °C.

Màng PU(G-HT/1PAN) có giản đồ Bode suy giảm theo thời gian nhưng chậm hơn (Hình 3.49). Sau 1 ngày ngâm mẫu,  $Z_{100 \text{ mHz}}$  của màng khoảng  $2,0 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Sau đó, giá trị  $Z_{100 \text{ mHz}}$  giảm dần theo thời gian ngâm mẫu và  $Z_{100 \text{ mHz}}$  của màng tại thời điểm sau 10 ngày vẫn đạt xấp xỉ  $1,5 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  và đến ngày 30 thì còn trên  $2,0 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ .

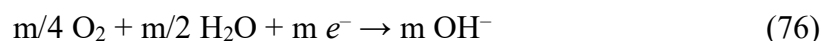
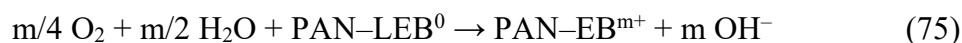


Giản đồ Bode của màng PU-(G-HT/2PAN) và màng PU-(G-ZnO/2PAN) có sự ổn định với giá trị cao trong 10 ngày ngâm mẫu với  $Z_{100\text{ mHz}}$  đều đạt trên  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Đến ngày 30, giản đồ Bode của cả hai màng đều giảm nhanh với  $Z_{100\text{ mHz}}$  đạt trên  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Điều đó cho thấy cả hai màng này đều có khả năng bảo vệ thép CT3 tốt và PAN làm gia tăng tính chất chống ăn mòn phù hợp với các kết quả đã công bố của nhóm nghiên cứu David Loveday [111] và Antao Xu [112]. Do các composite G-HT/2PAN và G-ZnO/2PAN đều là có cấu trúc tinh thể, khó hòa tan trong dung môi và khi phân tán trong nền sơn vẫn tạo những lỗ xốp kích thước vi sai. Vì vậy mà cả hai màng này đều vẫn còn giới hạn, chưa thể hiện được hiệu quả bảo vệ lâu dài.

*Bảng 3.15: Kết quả xác định giá trị các thành phần điện trở và điện dung của màng sơn PU-(G-HT/1PAN), PU-(G-HT/2PAN) và PU-(G-ZnO/2PAN) sau các khoảng thời gian thử nghiệm ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%, nhiệt độ 25 °C.*

Thời gian ngày	$R_s$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_c$ $\text{F} \cdot \text{s}^n / \text{cm}^2$	$R_c$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$C_{dl}$ $\text{F} \cdot \text{s}^m / \text{cm}^2$	$R_{CT}$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$
PU(G-HT/1PAN)					
1	165,1	$40,0 \times 10^{-9}$	$1,2 \times 10^7$	$1,6 \times 10^{-5}$	$1,4 \times 10^7$
5	185,9	$1,2 \times 10^{-9}$	$1,1 \times 10^6$	$1,9 \times 10^{-11}$	$8,0 \times 10^4$
10	204,8	$4,1 \times 10^{-9}$	$8,0 \times 10^5$	$1,8 \times 10^{-7}$	$5,8 \times 10^5$
30	200,2	$1,4 \times 10^{-9}$	$4,6 \times 10^4$	$5,7 \times 10^{-6}$	$4,6 \times 10^5$
PU(G-HT/2PAN)					
1	163,5	$2,4 \times 10^{-9}$	$1,6 \times 10^7$	$5,2 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^6$
5	177,7	$3,6 \times 10^{-9}$	$8,9 \times 10^6$	$1,6 \times 10^{-7}$	$1,4 \times 10^3$
10	199,7	$2,5 \times 10^{-9}$	$4,6 \times 10^6$	$1,1 \times 10^{-7}$	$4,9 \times 10^6$
30	201,5	$1,2 \times 10^{-9}$	$0,2 \times 10^6$	$2,6 \times 10^{-7}$	$2,5 \times 10^3$
PU(G-ZnO/1PAN)					
1	25,1	$3,9 \times 10^{-9}$	$1,1 \times 10^6$	$1,3 \times 10^{-6}$	$2,9 \times 10^6$
5	46,1	$3,9 \times 10^{-9}$	$1,4 \times 10^6$	$0,1 \times 10^{-9}$	$0,2 \times 10^2$
10	212,5	$5,5 \times 10^{-9}$	$1,4 \times 10^6$	$1,8 \times 10^{-6}$	$1,0 \times 10^3$
30	447,2	$3,1 \times 10^{-10}$	$1,4 \times 10^3$	$1,4 \times 10^{-9}$	$3,1 \times 10^3$

Kết quả phân tích giản đồ Bode của các mẫu màng cho thấy polyaniline tăng cường tính chất chống ăn mòn của màng sơn PU nhờ cơ chế bảo vệ phức tạp, là sự kết hợp của cơ chế che chắn vật lý, cơ chế giải phóng chất ức chế một cách có kiểm soát [89, 113, 114], cơ chế bảo vệ cathode và cơ chế bảo vệ anode. Đối với cơ chế bảo vệ anode, sự thụ động của nền kim loại trong khi chất bị oxy hóa từ polyaniline có thể được phục hồi theo phản ứng (74–76).



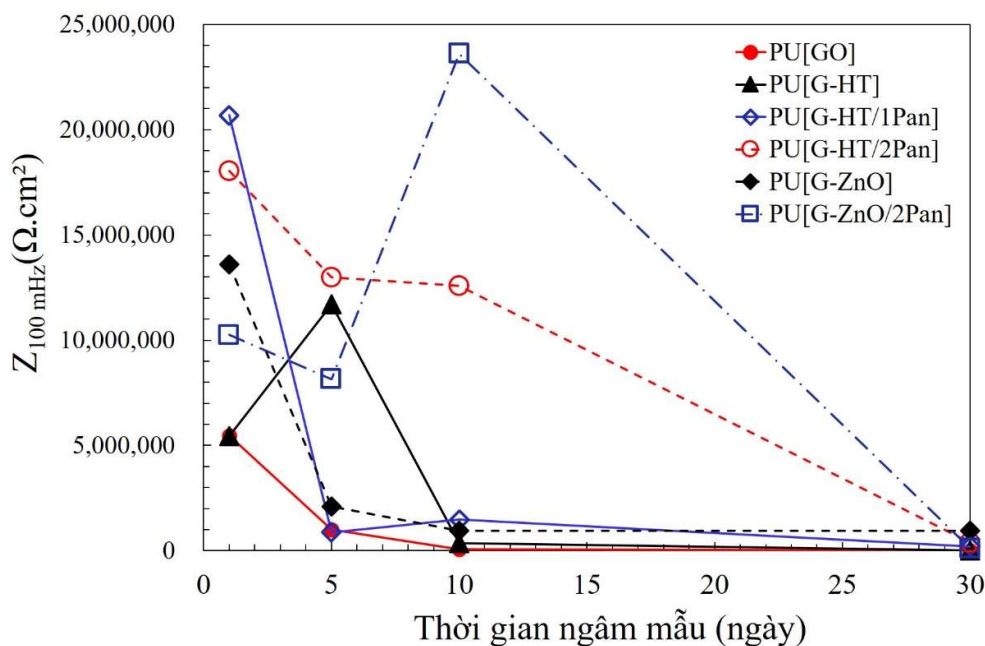
Bảng 3.15 thể hiện sự thay đổi điện trở màng của các mẫu theo thời gian ngâm cho thấy, màng PU(G-HT/1PAN) và màng PU(G-HT/2PAN) có  $R_C$  cao hơn và ổn định hơn màng PU(G-HT) nhờ cơ chế chống ăn mòn của polyaniline.  $R_C$  của màng PU(G-HT/1PAN) và màng PU(G-HT/2PAN) không khác nhau nhiều sau 1 ngày ngâm mẫu.  $R_C$  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 ngâm nước. Đối với màng PU(G-HT/2PAN),  $R_C$  đã giảm nhẹ lần lượt 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 với 1, 5, 10 và 30 ngày ngâm.

#### 3.4.2.3. Phân tích tính chất của các màng sơn theo thời gian dựa trên giá trị tổng trở tại vùng tần số thấp $Z_{100 \text{ mHz}}$

Sự thay đổi của các giá trị  $Z_{100 \text{ mHz}}$  theo thời gian đo được trên các màng PU-(GO), PU-(G-HT), PU-(G-HT/1PAN), PU-(G-HT/2PAN), PU-(G-ZnO) và PU-(G-ZnO/2PAN) được thể hiện ở Hình 3.50.  $Z_{100 \text{ mHz}}$  của màng PU-(G-HT) đã tăng từ  $5,4 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  lên  $11,7 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  sau 5 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% nhưng sau đó, giá trị này đã giảm xuống  $0,4 \times 10^6$  và  $3,5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  thấp nhất sau 10 và 30 ngày.  $Z_{100 \text{ mHz}}$  của màng PU-(G-HT/1PAN) và màng PU-(G-HT/2PAN) tăng so với màng PU-(HG). Sau 1 ngày,  $Z_{100 \text{ mHz}}$  đo được lần lượt là  $2,1 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  đối với màng PU-(G-HT/1PAN) và  $1,8 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$  đối với màng PU-(G-HT/2PAN). Sau 30 ngày,  $Z_{100 \text{ mHz}}$  đã giảm xuống còn  $2,0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  đối với màng PU-(G-HT/1PAN) và  $3,9 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$  đối với màng PU-(G-HT/2PAN).



Từ những kết quả trên cho thấy, các màng PU-(G-HT), PU-(G-HT/1PAN) và PU-(G-HT/2PAN) có độ bền tốt trong dung dịch NaCl nhưng chỉ thể hiện trong thời gian sau 10 ngày. Sau đó, tổng trở màng giảm đáng kể sau 30 ngày thử nghiệm. Mức độ suy giảm này được so sánh giữa tổng trở màng sau 30 ngày ngâm so với 1 ngày ngâm, đối với màng PU-(G-HT) là 0,06%, màng PU-(G-HT/2PAN) là 2,14% và PU-(G-HT/1PAN) chỉ còn 0,98%.



Hình 3.50. Tổng trở  $Z_{100\text{ mHz}}$  của màng PU-(GO), PU-(G-HT), PU-(G-HT/1PAN), PU-(G-HT/2PAN), PU-(G-ZnO) và PU-(G-ZnO/2PAN) theo thời gian ngâm mẫu.

Trong thời gian đầu, tổng trở màng PU-(G-ZnO/2PAN) cao hơn của màng PU-(G-ZnO) do bản chất của vật liệu G-ZnO/PAN có PAN chuyển trạng thái khi tiếp xúc với phân tử điện môi và sản phẩm sinh ra từ phản ứng ăn mòn trên bề mặt kim loại. Nhưng khi ngâm mẫu trong dung dịch ăn mòn càng lâu thì tổng trở màng suy giảm, và sau 30 ngày ngâm thì tổng trở của cả hai mẫu màng này đều kém so với màng PU-(G-ZnO). Cụ thể, màng PU-(G-ZnO/2PAN) có  $Z_{100\text{ mHz}}$  thay đổi dần từ  $10,2 \times 10^6$ ;  $8,2 \times 10^6$ ;  $23,6 \times 10^6$  đến  $113,8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}^2$  tương ứng sau 1, 5, 10 và 30 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%.

Màng PU-(G-ZnO) có tổng trở sau 1 ngày ngâm trong dung dịch ăn mòn là  $13,6 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Sau đó, tổng trở màng giảm dần và duy trì giá trị trong thời gian dài

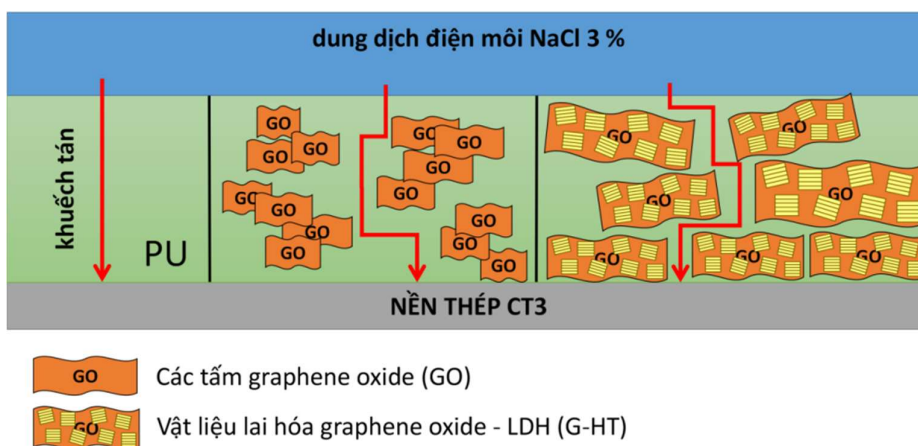
ngâm mẫu. Cụ thể, tổng trở màng sau các thời gian ngâm lần lượt là  $2,1 \times 10^6$ ;  $0,9 \times 10^6$  và  $1,0 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$  tương ứng 5, 10 và 30 ngày.

**Kết luận:** Từ những kết quả trên cho thấy, màng PU-(G-HT/2PAN) và màng PU-(G-ZnO/2PAN) có độ bền cao trong dung dịch NaCl 3,5%. Tại thời điểm 10 ngày ngâm mẫu, tổng trở màng vẫn đạt trên  $10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , sau đó tổng trở màng giảm và đạt trên  $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Điều này cho thấy polyaniline đã cải thiện hiệu quả chống ăn mòn của composite trong màng sơn tuy nhiên để đạt hiệu quả sử dụng lâu dài hơn thì cần nghiên cứu cải thiện khả năng hòa tan của composite để phân tán vào màng sơn tốt hơn.

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

#### 3.4.3.1. Cơ chế chống ăn mòn của G-HT và G-ZnO trong màng sơn PU

So với HT, vật liệu G-HT có hiệu suất chống ăn mòn cao hơn hẳn, nhờ hiệu ứng cộng hợp giữa GO và lớp HT. Các tấm GO được sắp xếp không có định hướng nhất định trong màng sơn, O<sub>2</sub> khó đi qua lớp G-HT (Hình 3.51). Kết quả, phản ứng cathode tại bề mặt phân cách kim loại/dung dịch ăn mòn được giảm bớt một cách hiệu quả. GO khử có bản chất là kỵ nước với độ xốp cao và năng lượng bề mặt thấp, không khí dễ dàng phân tán vào các lỗ nano hoạt động như một loại rào cản khuếch tán khác đối với nước do sự tiếp xúc tối thiểu giữa bề mặt graphene và các giọt nước. Do đó, nước khó khuếch tán qua lớp G-HT do hệ số khuếch tán thấp. Ngoài ra, cấu trúc tấm của GO trong vật liệu G-HT có thể làm tăng độ ngoằn ngoèo của đường khuếch tán O<sub>2</sub> và H<sub>2</sub>O.



Hình 3.51. Cơ chế ức chế ăn mòn của vật liệu lai hóa G-HT và G-ZnO.

Đặc trưng khử ion Cl<sup>-</sup> là tính chất quan trọng cho cơ chế chống ăn mòn riêng của vật liệu G-HT. Trong quá trình khuếch tán ion Cl<sup>-</sup> qua màng sơn, thường tạo ra các

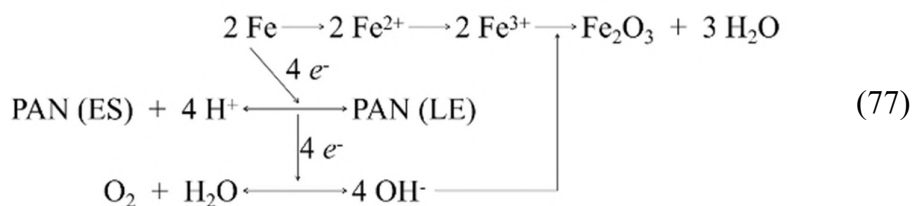
đường nứt và rỗ trên bề mặt phim. Khả năng khử ion  $\text{Cl}^-$  được cho là do lực đẩy tĩnh điện giữa các ion  $\text{Cl}^-$  mang điện tích âm và các nhóm chức chứa nguyên tố O tích điện âm ở các cạnh của GO khử. Cơ chế khử Donnan thích hợp để giải thích hiệu suất từ chối của các tấm nano tích điện [103]. Theo lý thuyết khử Donnan, nồng độ ion  $\text{Cl}^-$  có trong vật liệu G-HT thấp hơn nhiều so với trong dung dịch ăn mòn. Khi dung dịch ăn mòn đi qua màng, các ion  $\text{Cl}^-$  bị khử do thế Donnan. Do đó, nồng độ ion  $\text{Cl}^-$  có thể giữ ở mức tối thiểu tại bề mặt phân cách kim loại/màng sơn chứa G-HT. Các kẽ hở và vết rỗ ăn mòn được ngăn chặn một cách hiệu quả.

Tóm lại, cơ chế chống ăn mòn nổi bật của G-HT được hình thành từ bốn cơ chế: che chắn, tính kỵ nước, tăng độ nghèo nàn của 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 phương tiện ăn mòn như  $\text{O}_2$  và các ion  $\text{Cl}^-$ . Khả năng dẫn điện của graphene đã thay đổi các đặc tính điện của sự phân bố ZnO trong các lớp. Như vậy, G-ZnO đã cải thiện đường truyền điện tử giữa kẽm và sắt, và bảo vệ cathode.

#### 3.4.3.2. Cơ chế chống ăn mòn của composite G-HT/PAN và G-ZnO/PAN

Từ những quan sát và phân tích ở trên, cơ chế chống ăn mòn của mẫu màng PU(G-HT), PU(G-HT/PAN), PU(G-ZnO) và PU(G-ZnO/PAN) có thể được thảo luận từ các khía cạnh khác nhau. Cả GO và PAN đều có cơ chế hàng rào bảo vệ có thể kéo dài đường khuếch tán của dung dịch NaCl 3,5% và giảm tốc độ khuếch tán  $e^-$  từ môi trường ăn mòn đến nền thép. Trong khi GO có cấu trúc tấm lớn tạo ra hàng rào bảo vệ vật lý, thì cơ chế hàng rào của polyaniline lại phức tạp hơn. Sự có mặt của G-HT, G-ZnO và cả các composite G-HT/PAN và G-ZnO/PAN giúp các lớp màng chống ăn mòn tốt hơn với các cơ chế như sau:

– Duy trì được mức cân bằng giữa phản ứng oxy hóa và phản ứng khử của polyaniline theo phương trình phản ứng (77);



– Sự phân bố đồng đều của polyaniline hình thành các lớp thụ động đồng nhất trên bề mặt thép;

– Hạn chế sự xâm nhập và kéo dài đường khuếch tán của các phân tử nước và oxy qua lớp màng;

– Tăng cường mức độ ổn định cơ học và độ bám dính của lớp màng của nó với nền thép.

Ngoài ra, tính chất chống ăn mòn của G-HT/PAN và G-ZnO/PAN chủ yếu là do cơ chế bảo vệ anode của polyaniline [89]. Lớp phủ PU(G-HT/PAN) và PU-(G-ZnO/PAN) bảo vệ thép nhờ cả khả năng ngăn cản và che chắn của composite. Phản ứng đó là phản ứng chuyển đổi polyaniline khi nhận  $e^-$  và chuyển từ trạng thái ES sang LS và lớp polyaniline-LS khi tiếp xúc với O bề mặt nền sơn sẽ chuyển từ trạng thái LS sang ES [80]. Vì vậy, sau khi hình thành lớp thụ động bề mặt, các  $e^-$  liên tục được chuyển ra môi trường bên ngoài, do đó ngăn được phản ứng ăn mòn xảy ra [115].

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 polyaniline và G-HT. Do đó,  $Cl^-$  từ sự khuếch tán của dung dịch ăn mòn và  $e^-$  tạo ra từ phản ứng ăn mòn tại bề mặt kim loại có thể bị giữ lại trong cấu trúc của G-HT và đặc biệt là polyaniline, từ đó chuỗi phản ứng oxy hóa-khử của polyaniline sẽ xảy ra liên tục và hình thành cơ chế bảo vệ anode.

Theo mô phỏng cơ chế chống ăn mòn của G-HT/PAN như ở Hình 1.20, màng sơn bảo vệ thép nhờ khả năng che chắn của composite, giảm tốc độ khuếch tán  $e^-$  từ môi trường đến nền thép, và cả phản ứng điện hóa xảy ra ngay tại màng sơn. Phản ứng đó là phản ứng chuyển hóa của polyaniline khi tiếp nhận  $e^-$  chuyển hóa từ trạng thái ES sang LS, và lớp polyaniline-LS tiếp xúc với O bề mặt nền sơn sẽ chuyển hóa từ trạng thái LS sang ES. Nhờ đó mà sau khi hình thành lớp thụ động bề mặt,  $e^-$  liên tục được chuyển ra môi trường ngoài, và hạn chế được phản ứng ăn mòn xảy ra.

## KẾT LUẬN

Qua thời gian nghiên cứu, chúng tôi đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp các vật liệu, phân tích tính chất chống ăn mòn của các vật liệu nghiên cứu và nghiên cứu sử dụng các vật liệu tổng hợp được vào màng sơn che phủ bảo vệ nền thép CT3. Luận án này 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  $\mu\text{m}$ , độ dày tấm trong khoảng 10–100 nm. GO có khả năng hấp thụ UV với cường độ hấp thụ cực đại tại bước sóng 248 nm. Đối với thép trong dung dịch NaCl 3,5%, GO hấp phụ trên bề mặt thép, ngăn chặn phản ứng ăn mòn đạt hiệu suất đến 77,48%, với nồng độ phân tán 1 mg/mL. Các màng sơn PU có phân tán GO và phủ trên thép CT3 cho hiệu suất chống ăn mòn tăng dần với hàm lượng GO dưới 0,5%. Khả năng bảo vệ thép giảm đi đối với màng PU có phân tán GO từ 0,5% trở lên, bởi ảnh hưởng của độ phân tán GO trong nền PU đến tính chất chống ăn mòn của màng.

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. Bằng phương pháp tổn hao khối lượng để nghiên cứu các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả chống ăn mòn của nhóm vật liệu G-HT, vật liệu G-20HT (tỉ lệ  $m_{\text{HT}}/m_{\text{GO}} = 20/1$ ) có hiệu quả chống ăn mòn thép CT3 tốt nhất là 68,58%, với nồng độ 1 g/L trong dung dịch NaCl 3,5%, và sau 5 ngày khảo sát. Kết quả nghiên cứu tính chất chống ăn mòn bằng phương pháp điện hóa cho thấy  $E_{\text{corr}}$  của điện cực thép trong dung dịch NaCl chứa G-20HT có giá trị dương hơn là  $E_{\text{corr}} = -496 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}}$  ( $E^0_{\text{corr}} = -802 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}}$ ), mật độ dòng ăn mòn  $i_{\text{corr}} = 7,77 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , 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. Kết quả nghiên cứu chống ăn mòn bằng phương pháp tổn hao khối lượng cho thấy, vật liệu G-20ZnO có hiệu suất chống ăn mòn thép CT3 là 69,7%. Phân tích điện cực thép trong dung dịch NaCl chứa G-20ZnO có  $E_{\text{corr}} = -658 \text{ mV}_{\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}}$ , mật độ dòng ăn mòn  $i_{\text{corr}} = 6,71 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  và hiệu quả chống ăn mòn kim loại là 75,78%.

Như vậy, cả hai vật liệu lai hóa G-20HT và G-20ZnO đều có thể hiện được tính chất chống ăn mòn đối với thép CT3 đạt hiệu suất chống ăn mòn tương đương nhau.

Tuy nhiên, vật liệu G-20HT được đánh giá có hiệu quả hơn do thể ăn mòn đo trên điện cực thép trong dung dịch NaCl có G-20HT cao hơn so với G-20ZnO.

4. Đã tổng hợp được composite G-HT/PAN với các đặc trưng cấu trúc và tính chất đã được phân tích bằng một số phương pháp hiện đại có độ tin cậy cao. Kết quả nghiên cứu tổn hao khối lượng do ăn mòn cho thấy, G-HT/2PAN có hiệu suất chống ăn mòn thép cao nhất là 91,4%. G-HT/2PAN được chứng minh là chất ức chế anode với các thông số điện hóa đo trên điện cực thép ngâm trong dung dịch ăn mòn có G-HT/2PAN là  $E_{\text{corr}} = -382 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$  (giá trị dương hơn so với  $E_{\text{corr}}$  của điện cực trong dung dịch NaCl), và mật độ dòng điện  $i_{\text{corr}} = 1,25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , hiệu suất chống ăn mòn đạt 95,49%.

5. Đã tổng hợp được composite G-ZnO/2PAN và phân tích đặc trưng cấu trúc và tính chất hóa lý. Kết quả nghiên cứu cho thấy G-ZnO/2PAN cũng có vai trò là chất ức chế anode với các thông số điện hóa đo trên điện cực thép trong dung dịch ăn mòn có G-ZnO/2PAN là  $E_{\text{corr}} = -532 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$ , mật độ dòng  $i_{\text{corr}} = 4,73 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , hiệu suất chống ăn mòn đạt 82,93%.

So với G-HT/2PAN thì G-ZnO/2PAN có hiệu quả chống ăn mòn kém hơn, nguyên nhân do G-HT/2PAN có cơ chế chống ăn mòn là cơ chế cộng hợp bao gồm cơ chế che chắn, bảo vệ anode, cơ chế hình thành lớp bảo vệ polyaniline-LE nhờ hiệu ứng chuyển trạng thái của PAN và nổi bật hơn hết là cơ chế trao đổi anion của G-HT đã giữ các ion  $\text{Cl}^-$  trong cấu trúc, hạn chế sự thâm nhập và tiếp xúc của  $\text{Cl}^-$  đến bề mặt kim loại.

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 dung dịch 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 dung dịch NaCl 3,5%. Điều này cho thấy hiệu quả bảo vệ thép tốt nhưng cần có những biến tính nhằm cải thiện màng tốt hơn, kéo dài thời gian sử dụng. Những cơ chế chống ăn mòn thép CT3 trong dung

dịch NaCl 3,5% của các vật liệu tổng hợp cũng đã được xác định, cũng như các cơ chế hoạt động bảo vệ thép CT3 của các vật liệu này khi được sử dụng trong màng sơn polyurethane.

## DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN ĐÃ ĐƯỢC CÔNG BỐ

**Trần Bôi An**, Phạm Minh Vương, Phan Thanh Thảo, Nguyễn Thùy Dương, Trịnh Anh Trúc, Tô Thị Xuân Hằng (2016), “*Nghiên cứu ảnh hưởng của graphene oxide đến khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy*”, Tạp chí Hoá học, ISSN: 0866–7144, 54(6E1), pp. 119.

Thuy Duong Nguyen, **Boi An Tran**, Ke Oanh Vu, Anh Son Nguyen, Anh Truc Trinh, Gia Vu Pham, Thi Xuan Hang To, Minh Vuong Phan, Thanh Thao Phan (2017), *Sustainable corrosion inhibitor based on hydrotalcite/graphene oxide nanohybrid for organic coatings*, The 6th Asian Symposium on Advanced Materials: Chemistry, Physics and Biomedicine of Functional and Novel Materials – Proceeding.

Thuy Duong Nguyen, **Boi An Tran**, Ke Oanh Vu, Anh Son Nguyen, Anh Truc Trinh, Gia Vu Pham, Thi Xuan Hang To, Minh Vuong Phan, Thanh Thao Phan (2019), *Corrosion protection of carbon steel using hydrotalcite/graphene oxide nanohybrid*, Journal of Coating Technology and Research (ISSN 1945–9645), 16, pp. 585–595. Doi:10.1007/s11998–018–0139–3

**Boi An Tran**, Thi Xuan Hang To, Thanh Thao Phan (2019), *Preparation of nanocomposite PAN@GO-HT via directly polymerization from aniline*, The 7<sup>th</sup> International Workshop on Nanotechnology and Application IWANA 2019.

Nguyen Thuy Duong, **Tran Boi An**, Vu Ke Oanh, Pham Gia Vu, Phan Thanh Thao, To Thi Xuan Hang (2020), *Degradation of polyurethane coating containing graphene oxide under effect of UV radiation*, Vietnam Journal of Chemistry, 58 (3), pp. 333–337. Doi: 10.1002/vjch.2019000179.

Nguyen Thuy Duong, **Tran Boi An**, Phan Thanh Thao, Vu Ke Oanh, Trinh Anh Truc, Pham Gia Vu, To Thi Xuan Hang (2020), *Corrosion protection of carbon steel by polyurethane coatings containing graphene oxide*, Vietnam Journal of Chemistry, 58 (1), pp. 108–112. Doi: 10.1002/vjch.2013000150.

**Boi An Tran**, Huynh Thanh Linh Duong, Thi Xuan Hang To, and Thanh Thao Phan (2021), *Synthesis and characterization of polyaniline–hydrotalcite–graphene oxide composite and application in polyurethane coating*, RSC Advances, 11, pp. 31572–31582. Doi: 10.1039/D1RA04683G.



### Các công trình khoa học nghiên cứu mở rộng

Nguyen Thuy Duong, **Tran Boi An**, Phan Thanh Thao, Nguyen Anh Son, Vu Ke Oanh, Trinh Anh Truc, To Thi Xuan Hang (2017), *Corrosion inhibition of carbonsteel by ldh/go hybrid intercalated with 2-benzothiazolythio-succinic acid*, Vietnam Journal of Science and Technology 55(5B), pp. 119–125.

Thuy Duong Nguyen, **Boi An Tran**, Thanh Thao Phan, Anh Son Nguyen, Ke Oanh Vu, Anh Truc Trinh, Thi Xuan Hang To, Marie-Georges Olivier (2018), *Influence of graphene oxide on the corrosion inhibition effect of hydrotalcite loaded with 2-benzothiazolythiosuccinic acid*, Vietnam Journal of Science and Technology, 56 (3B), pp. 19–26. Doi: 10.15625/2525–2518/56/3B/12782

**Trần Bội An**, Phạm Thị Kim, Nguyễn Xuân Dũng, Nguyễn Thị Dung, Phan Thanh Thảo (2018), *Nghiên cứu điều chế vật liệu hấp phụ nanocomposite hydroxide lớp kép/graphen oxide và quá trình hấp phụ methyl da cam*, Tạp chí Hóa học, 56 (3E12).

Thuy Duong Nguyen, **Boi An Tran**, Thanh Thao Phan, Ke Oanh Vu, Anh Son Nguyen, Tuan Anh Nguyen, Thi Xuan Hang To (2020), *Modification of graphene oxide by curcumin and application in polyurethane coating*, Vietnam Journal of Science and Technology 58(3), pp. 274–281.

Thuy Duong Nguyen, Anh Son Nguyen, **Boi An Tran**, Ke Oanh Vu, Dai Lam Tran, Thanh Thao Phan, Nico Scharnagl, Mikhail L. Zheludkevich, Thi Xuan Hang To (2020), *Molybdate intercalated hydrotalcite/graphene oxide composite as corrosion inhibitor for carbon steel*, Surface and Coatings Technology, 399. Doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.126165

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] T. X. Sén (2008), *Ăn mòn and Bảo vệ Kim loại*, NXB Đại học Quốc gia Hà Nội.
- [2] T. N. Liên (2004), *Ăn mòn and bảo vệ kim loại*, NXB Khoa học kỹ thuật.
- [3] H. Leidheiser, W. Wang and L. Igetoft (1983), *The mechanism for the cathodic delamination of organic coatings from a metal surface*, Prog. Org. Coatings, 11 (1), pp. 19–40.
- [4] S. R. Taylor (2001), *Coatings for corrosion protection: Organic*, Encyclopedia of Materials: Science and Technology, pp. 1263–1269.
- [5] D. A. Jones (1996), *Principles and prevention of corrosion*, Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey.
- [6] L. L. Shreir, R. A. Jarman and G. T. B. T.-C (1994), *Corrosion: Introduction (Third edition)*, Oxford: Butterworth–Heinemann.
- [7] S. H. Gräfen H., Horn E.M., Schlecker H. (2000), *Corrosion, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley–VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- [8] T. C. D. and M. P. (2015), *Molecular modeling of corrosion processes: scientific development and engineering applications*, Wiley Online Library.
- [9] V. S. (2011), *Green corrosion inhibitors: Theory and practice*, Wiley Online Library.
- [10] C. Lee, X. Wei, J. W. Kysar and J. Hone (2008), *Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene*, Science, 321 (5887), pp. 385–388.
- [11] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim and S. Bose (2010), *Recent advances in graphene based polymer composites*, Prog. Polym. Sci., 35 (11), pp. 1350–1375.
- [12] K. Raidongia, A. T. L. Tan and J. Huang (2014), *Chapter 14 - Graphene oxide: Some new insights into an old material (Second E. Iijima, Eds.)*, Oxford: Elsevier, pp. 341–374.
- [13] S. Stankovich, D.A. Dikin, R.D. Piner, K.A. Kohlhaas and A. Kleinhammes (2007), *Synthesis of graphene-based nanosheets via chemical reduction of exfoliated graphite oxide*, Carbon N. Y., 45 (7), pp. 1558–1565.

- [14] A. T. Smith, A. M. LaChance, S. Zeng, B. Liu and L. Sun (2019), *Synthesis, properties, and applications of graphene oxide/reduced graphene oxide and their nanocomposites*, Nano Mater. Sci., 1 (1), pp. 31–47.
- [15] W. S. Hummers and R. E. Offeman (1958), *Preparation of graphitic oxide*, J. Am. Chem. Soc., 80 (6), pp. 1339.
- [16] S. Pourhashem, M. R. Vaezi, A. Rashidi and M. R. Bagherzadeh (2016), *Exploring corrosion protection properties of solvent based epoxy–graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel*, Corros. Sci., 115, pp. 78–92, 2017.
- [17] F. Jiang, W. Zhao, Y. Wu, J. Dong, K. Zhou and G. Lu (2019), *Progress in organic coatings anti–corrosion behaviors of epoxy composite coatings enhanced via graphene oxide with different aspect ratios*, Prog. Org. Coatings, 127, pp. 70–79.
- [18] F. A. Ghauri, M. A. Raza, M. S. Baig and S. Ibrahim (2017), *Corrosion study of the graphene oxide and reduced graphene oxide–based epoxy coatings*, Mater. Res. Express, 4 (12), pp. 125601.
- [19] H. Di, Z. Yu, Y. Ma, C. Zhang and F. Li (2016), *Corrosion–resistant hybrid coatings based on graphene oxide–zirconia dioxide/epoxy system*, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 67, pp. 511–520.
- [20] X. Lv, Z. Li, N. Li, H. Zhang and Y.Z. Zheng (2019), *ZrO<sub>2</sub> nanoparticle encapsulation of graphene microsheets for enhancing anticorrosion performance of epoxy coatings*, Surf. Coatings Technol., 358, pp. 443–451.
- [21] H. Yuan, F. Qi, N. Zhao, P. Wan, B. Zhang and H. Xiong (2020), *Graphene oxide decorated with titanium nanoparticles to reinforce the anti–corrosion*, Coatings, 10 (2), pp. 129.
- [22] R. M Y and C. Srivastava (2019), *Microstructure and corrosion properties of zinc–graphene oxide composite coatings*, Corros. Sci., 152, pp. 234–248.
- [23] X.-Z. Xue, J.-Y. Zhang, D. Zhou and J.-K. Liu (2019), *In–situ bonding technology and excellent anticorrosion activity of graphene oxide/hydroxyapatite nanocomposite pigment*, Dye. Pigment., 160, pp. 109–118.
- [24] J. Li, J. Cui, J. Yang, Y. Ma, H. Qiu and J. Yang (2016), *Silanized graphene oxide reinforced organofunctional silane composite coatings for corrosion protection*, Prog. Org. Coatings, 99, pp. 443–451.

- [25] P. Haghdadeh, M. Ghaffari, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh and M. R. Saeb (2018), *The role of functionalized graphene oxide on the mechanical and anti-corrosion properties of polyurethane coating*, J. Taiwan Inst. Chem. Eng., 86, pp. 199–212.
- [26] A. Ahmadi, B. Ramezanzadeh and M. Mahdavian (2016), *Hybrid silane coating reinforced with silanized graphene oxide nanosheets with improved corrosion protective performance*, RSC Adv., 6 (59), pp. 54102–54112.
- [27] Y. Ye, D. Zhang, T. Liu, Z. Liu, W. Liu and J. Pu (2019), *Improvement of anticorrosion ability of epoxy matrix in simulate marine environment by filled with superhydrophobic POSS–GO nanosheets*, J. Hazard. Mater., 364, pp. 244–255.
- [28] C. Chen, Y. He, G. Xiao, F. Zhong and H. Li (2019), *Syneristic effect of graphene oxide@phosphate-intercalated hydrotalcite for improved anti-corrosion and self-healable protection of waterborne epoxy coating in salt environments*, J. Mater. Chem. C, 7 (8), pp. 2318–2326.
- [29] J. Li, Q. Feng, J. Cui, Q. Yuan, H. Qiu, S. Gao and J. Yang (2017), *Self-assembled graphene oxide microcapsules in Pickering emulsions for self-healing waterborne polyurethane coatings*, Compos. Sci. Technol., 151, pp. 282–290.
- [30] K.Y. Chen, Y.S. Lai, J.K. You, K.S. Santiago and J.M. Yeh (2019), *Effective anticorrosion coatings prepared from sulfonated electroactive polyurea*, Polymer (Guildf.), 166, pp. 98–107.
- [31] G. Grundmeier, W. Schmidt and M. Stratmann (2000), *Corrosion protection by organic coatings: Electrochemical mechanism and novel methods of investigation*, Electrochim. Acta, 45, pp. 2515–2533.
- [32] H. Lu, S. Zhang, W. Li, Y. Cui and T. Yang (2017), *Synthesis of graphene oxide-based sulfonated oligoanilines coatings for synergistically enhanced corrosion protection in 3.5% NaCl solution*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9 (4), pp. 4034–4043.
- [33] Q. Zhu, E. Li, Z. Liu, W. Song, Y. Li, Z. Wang and C. Liu (2020), *Epoxy coating with in-situ synthesis of polypyrrole functionalized graphene oxide for enhanced anticorrosive performance*, Prog. Org. Coatings, 140, pp. 105488.
- [34] S. Qiu, W. Li, W. Zheng, H. Zhao and L. Wang (2017), *Synergistic effect of polypyrrole-intercalated graphene for enhanced corrosion protection of aqueous coating in 3.5% NaCl solution*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9 (39), pp. 34294–34304.

- [35] Y. Xie, C. Liu, W. Liu, L. Liang and S. Wang (2020), *A novel approach to fabricate polyacrylate modified graphene oxide for improving the corrosion resistance of epoxy coatings*, Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp., 593, pp. 124627.
- [36] Y.H. Yu, Y.Y. Lin, C.H. Lin, C.C. Chan and Y.C. Huang (2014), *High-performance polystyrene/graphene-based nanocomposites with excellent anti-corrosion properties*, Polym. Chem., 5 (2), pp. 535–550.
- [37] Z. Sharifi, M. Pakshir, A. Amini and R. Rafiei (2019), *Hybrid graphene oxide decoration and water-based polymers for mild steel surface protection in saline environment*, J. Ind. Eng. Chem., 74, pp. 41–54.
- [38] S. Pourhashem, E. Ghasemy, A. Rashidi and M. Vaezi (2020), *A review on application of carbon nanostructures as nanofiller in corrosion-resistant organic coatings*, J. Coatings Technol. Res., 17, pp. 19–55.
- [39] N. Wang, H. Gao, J. Zhang, L. Li, X. Fan and X. Diao (2019), *Anticorrosive waterborne epoxy (EP) coatings based on sodium tripolyphosphate-pillared layered double hydroxides (STPP-LDHs)*, Prog. Org. Coatings, 135, pp. 74–81.
- [40] D. Álvarez, A. Collazo, M. Hernández, X. R. Nóvoa and C. Pérez (2010), *Progress in organic coatings characterization of hybrid sol – gel coatings doped with hydrotalcite-like compounds to improve corrosion resistance of AA2024-T3 alloys*, Prog. Org. Coat., 68, pp. 91–99.
- [41] H. Hayatdavoudi and M. Rahsepar (2017), *Smart inhibition action of layered double hydroxide nanocontainers in zinc-rich epoxy coating for active corrosion protection of carbon steel substrate*, J. Alloys Compd., 711, pp. 560–567.
- [42] M. L. Zheludkevich, S.K. Poznyak, L.M. Rodrigues, D.Raps and T. Hack (2010), *Active protection coatings with layered double hydroxide nanocontainers of corrosion inhibitor*, Corros. Sci., 52 (2), pp. 602–611.
- [43] S. P.V.Mahajanam (2005), *Application of hydrotalcite as corrosion inhibiting pigment in organic coating*, Ph.D thesis - The Ohio State University, Dissertation Abstracts Internaional, 66–06 (B), pp. 3357.
- [44] D. Li, F. Wang, X. Yu, J. Wang and Q. Liu (2011), *Anticorrosion organic coating with layered double hydroxide loaded with corrosion inhibitor of tungstate*, Prog. Org. Coatings, 71 (3), pp. 302–309.

- [45] J. Carneiro, A.F. Caetano, A. Kuznetsova, F. Maia and A.N Salak (2015), *Polyelectrolyte-modified layered double hydroxide nanocontainers as vehicles for combined inhibitors*, RSC Adv., 5, pp. 39916-39929.
- [46] S. Chhetri, P. Samanta, N. Murmu and T. Kuila (2019), *Anticorrosion properties of epoxy composite coating reinforced by molybdate-intercalated functionalized layered double hydroxide*, J. Compos. Sci., 3 (1), pp. 11.
- [47] T. T. X. Hang, N. T. Duong, T.A. Truc, T. Hoang and A. Boonplean (2015), *Effects of hydrotalcite intercalated with corrosion inhibitor on cathodic disbonding of epoxy coatings*, J. Coatings Technol. Res., 12 (2), pp. 375–383.
- [48] T. T. X. Hang, T. A. Truc, N. T. Duong, N. Pébère and M.-G. Olivier (2012), *Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel*, Prog. Org. Coatings, 74 (2), pp. 343–348.
- [49] Y. Su, S. Qiu, D. Yang, S. Liu and H. Zhao (2020), *Active anti-corrosion of epoxy coating by nitrite ions intercalated MgAl LDH*, J. Hazard. Mater., 391, pp. 122215.
- [50] S. P. Lonkar, J. M. Raquez and J. R. P. Dubois (2015), *One-pot microwave-assisted synthesis of graphene/layered double (LDH) nanohybrids*, Nano-Micro Lett., 7 (4), pp. 332–340.
- [51] A. R. Deip, D.A. Leal, G.H. Sakae, F. Maia and M.A.C. Berton (2020), *Performance of commercial LDH traps for chloride ion in a commercial corrosion protection primer for petrochemical industry*, Corros. Eng. Sci. Technol., 55 (1), pp. 66–74.
- [52] M. Li, J.E. Zhu, L. Zhang, Z. Chen and H.Zhang (2011), *Facile synthesis of NiAl-layered double hydroxide/graphene hybrid with enhanced electrochemical properties for detection of dopamine*, Nanoscale, 3 (10), pp. 4240–4246.
- [53] P. Lu, S. Liang, T. Zhou, Z. mei and Y. Zhang (2016), *Layered double hydroxide/graphene oxide hybrid incorporated polysulfone substrate for thin-film nanocomposite forward osmosis membranes*, RSC Adv., 6 (61), pp. 56599–56609.
- [54] W. Yang, Y. Xia, X. Liu, J. Yang and Y. Liu (2018), *Layered double hydroxides/reduced graphene oxide nanocomposites with enhanced barrier properties*, Polym. Compos., 39 (11), pp. 3841–3848.

- [55] N. Hong, L. Song, B. Wang, A.A. Stec and T.R. Hull (2014), *Co-precipitation synthesis of reduced graphene oxide/NiAl-layered double hydroxide hybrid and its application in flame retarding poly(methyl methacrylate)*, Mater. Res. Bull., 49, pp. 657–664.
- [56] W. Sun, T. Wu, L. Wang, C. Dong and G. Liu (2019), *Controlled preparation of MgAl-layered double hydroxide/graphene hybrids and their applications for metal protection*, Ind. Eng. Chem. Res., 58 (36), pp. 16516–16525.
- [57] X. Luo, S. Yuan, X. Pan, C. Zhang, S. Du and Y. Liu (2017), *Synthesis and enhanced corrosion protection performance of reduced graphene oxide nanosheet/ZnAl layered double hydroxide composite films by hydrothermal continuous flow method*, ACS Appl. Mater. Interfaces, 9 (21), pp. 18263–18275.
- [58] M. Hosseini-Sarvari (2013), *Catalytic organic reactions on ZnO*, Current Organic Synthesis, 10 (5), pp. 697–723.
- [59] P. A. Rodnyi and I. V Khodyuk (2011), *Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review)*, Opt. Spectrosc., 111 (5), pp. 776–785.
- [60] R. C. de Souza, L. U. Haberbeck, H. G. Riella, D. H. B. Ribeiro and B. A. M. Carciofi (2019), *Antibacterial activity of zinc oxide nanoparticles synthesized by solochemical process*, Brazilian J. Chem. Eng., 36, pp. 885–893.
- [61] P. Popoola and O. S. I. Fayomi (2011), *ZnO as corrosion inhibitor for dissolution of zinc electrodeposited mild steel in varying HCl concentration*, Mater. Sci., 6 (10), pp. 2447–2454.
- [62] P. Salazar-Bravo, D.D. Angel-Lopez, A.M. Torres-Huerta, M.A. Dominguez-Crespo and D. Palma-Ramirez (2019), *Investigation of ZnO/waterborne polyurethane hybrid coatings for corrosion protection of AISI 1018 carbon steel substrates*, Metall. Mater. Trans. A, 50 (10), pp. 4798–4813.
- [63] R. H. Al-Dahiri (2020), *The application of zinc oxide nanoparticles as an eco-friendly inhibitor for steel in acidic solution*, Int. J. Electrochem. Sci., 15, pp. 442–457.
- [64] J. Zhang, Y. Li, C. Hu, W. Huang and L. Su (2019), *Anti-corrosive properties of waterborne polyurethane/poly(o-toluidine)–ZnO coatings in NaCl solution*, J. Adhes. Sci. Technol., 33 (10), pp. 1047–1065.

- [65] T. O. Siyanbola, K. Sasidhar, B.V.S.K. Rao, R. Narayan and O. Olaofe (2015), *Development of functional polyurethane–ZnO hybrid nanocomposite coatings from thevetia peruviana seed oil*, J. Am. Oil Chem. Soc., 92 (2), pp. 267–275.
- [66] G. M. Al-Senani (2020), *Synthesis of ZnO–NPs using a convolvulus arvensis leaf extract and proving its efficiency as an inhibitor of carbon steel corrosion*, Mater. (Basel, Switzerland), 13 (4), pp. 890.
- [67] M. Ibrahim, K. Kannan, H. Parangusan, S. Eldeib and O. Shehata (2020), *Enhanced corrosion protection of epoxy/ZnO–NiO nanocomposite coatings on steel*, Coatings, 10 (8), pp. 783.
- [68] P. Karthikeyan, M. Malathy and R. Rajavel (2017), *Poly(o–phenylenediamine–co–aniline)/ZnO coated on passivated low nickel stainless steel*, J. Sci. Adv. Mater. Devices, 2 (1), pp. 86–92.
- [69] G. Christopher, M. Anbu Kulandainathan and G. Harichandran (2015), *Highly dispersive waterborne polyurethane/ZnO nanocomposites for corrosion protection*, J. Coatings Technol. Res., 12 (4), pp. 657–667.
- [70] A. Golgoon, M. Aliofkhazraei, M. Toorani and M. H. Mohammad (2017), *Corrosion behavior of ZnO–polyester nanocomposite powder coating*, Anti–Corrosion Methods and Materials; Bradford, 64 (4), pp. 380–388.
- [71] S. Dhoke, Narayani Rajgopalan, A. Khanna (2012), *Effect of nano–zinc oxide particles on the performance behavior of waterborne polyurethane composite coatings*, Mater. Sci., 53, pp. 13934.
- [72] R. T. Ngalyo, A. M. Fontanilla, M. S. R. Soriano, C. S. Pascua, Y. Matsushita and I. J. A. Agulo (2019), *Highly efficient photocatalysis by zinc oxide–reduced graphene oxide (ZnO–rGO) composite synthesized via one-pot room–temperature chemical deposition method*, Journal of Nanotechnology, 2019.
- [73] T. T. N. Le, V. C. Le, T. P. Le, T.T.M. Nguyen and H.D. Ho (2020), *synthesis of zinc oxide/reduced graphene oxide composites for fabrication of anodes in dye–sensitized solar cells*, Chem. Eng. Trans., 78, pp. 61–66.
- [74] H.P. Gabriel, P.-Z. Germán and Ed., Rijeka (2019), *Anodic zno-graphene composite materials in lithium batteries*, Zinc Oxide Based Nano Materials and Devices, IntechOpen.



- [75] Z. Sharifalhosseini, M. H. Entezari, A. Davoodi and M. Shahidi (2020), *Surface modification of mild steel before acrylic resin coating by hybrid ZnO/GO nanostructures to improve the corrosion protection*, J. Ind. Eng. Chem., 83, pp. 333–342.
- [76] N. H. Othman, W. Z. N. Yahya, M. Che Ismail, M. Mustapha and Z. K. Koi (2020), *Highly dispersed graphene oxide–zinc oxide nanohybrids in epoxy coating with improved water barrier properties and corrosion resistance*, J. Coatings Technol. Res., 17 (1), pp. 101–114.
- [77] H. Tang, Y. Liu, D. Bian, Y. Guo and Y. Zhao (2020), *Fabrication of ZnO–GO hybrid for enhancement of chemically bonded phosphate ceramic coatings corrosion protection performance on AISI304L stainless steel*, Int. J. Appl. Ceram. Technol., 17 (6), pp. 2612–2621.
- [78] M. Sharif, A. Heidari and A. Aghaeinejad (2019), *Effect of ZnO–GO particles on the photopolymerization and photo-cleaning of epoxy coating*, J. Photopolym. Sci. Technol., 32 (1), pp. 27–31.
- [79] N. V Blinova, J. Stejskal, M. Trchová, J. Prokes and M. Omastová (2007), *Polyaniline and polypyrrole: A comparative study of the preparation*, Eur. Polym. J., 43 (6), pp. 2331–2341.
- [80] K. Lee, S. Cho, S. H. Park, A. J. Heeger, C.-W. Lee and S.-H. Lee (2006), *Metallic transport in polyaniline*, Nature, 441 (7089), pp. 65–68.
- [81] M. Gvozdenović, E. D\vzunuzović, B. Jugović and B. Grgur (2018), *Polyaniline based corrosion inhibitors for conventional organic coatings*, Zastita Materijala, 59 (2), pp. 282–292.
- [82] J. E. Pereira da Silva, S. I. Córdoba de Torresi and R. M. Torresi (2005), *Polyaniline acrylic coatings for corrosion inhibition: the role played by counter-ions*, Corros. Sci., 47 (3), pp. 811–822.
- [83] J. A. Syed, S. Tang, H. Lu and X. Meng (2015), *Water-soluble polyaniline–polyacrylic acid composites as efficient corrosion inhibitors for 316SS*, Ind. Eng. Chem. Res., 54 (11), pp. 2950–2959.
- [84] R. Ansari and A. H. Alikhani (2009), *Application of polyaniline/nylon composites coating for corrosion protection of steel*, J. Coatings Technol. Res., 6 (2), pp. 221–227.

- [85] M. Rashid, S. Sabir, A. A. Rahim and U. Waware (2014), *Polyaniline/palm oil blend for anticorrosion of mild steel in saline environment*, J. Appl. Chem., 2014, pp. 973653.
- [86] N. Pirhady Tavandashti, M. Ghorbani, A. Shojaei, J. M. C. Mol and Y. Gonzalez-Garcia (2017), *pH-responsive nanostructured polyaniline capsules for self-healing corrosion protection: the influence of capsule concentration*, Sci. Iran., 24 (6), pp. 3512–3520.
- [87] Y. Yi, G. Liu, Z. Jin and D. Feng (2013), *The use of conducting polyaniline as corrosion inhibitor for mild steel in hydrochloric acid*, Int. J. Electrochem. Sci., 8, pp. 3540–3550.
- [88] F. Shi, X. Wang, J. Yu and B. Hou (2011), *Corrosion inhibition by polyaniline copolymer of mild steel in hydrochloric acid solution*, Anti-Corrosion Methods Mater., 58 (3), pp. 111–115.
- [89] B. Wessling (1996), *Corrosion prevention with an organic metal (polyaniline): Surface ennobling, passivation, corrosion test results*, Materials and Corrosion, 47 (8), pp. 439–445.
- [90] P. P. Deshpande, N. G. Jadhav, V. J. Gelling and D. Sazou (2014), *Conducting polymers for corrosion protection: A review*, J. Coatings Technol. Res., 11 (4), pp. 473–494.
- [91] P. H. P. Lê Quốc Hùng, Phan Thị Bình và Vũ Thị Thu Hà (2016), *Điện hóa học nâng cao*, Viện Hàn Lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- [92] N. V. T. và Alain Galerie (2002), *Ăn mòn và bảo vệ vật liệu*, Đại học Bách Khoa Thành phố Hồ Chí Minh.
- [93] M.G. Olivier and M. Poelman (2012), *Use of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for the Evaluation of Electrocoatings Performances*, Recent Researches in Corrosion Evaluation and Protection, Ed., Rijeka: IntechOpen.
- [94] D. Loveday, P. Peterspm and B. Rodgers (2004), *Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy part 2: Application of EIS to coatings*, CoatingsTech, 1 (10), pp. 88–93.

- [95] N. I. Zaaba, K. L. Foo, U. Hashim, S. J. Tan, W.-W. Liu and C. H. Voon (2017), *Synthesis of graphene oxide using modified Hummers method: Solvent influence*, *Procedia Eng.*, 184, pp. 469–477.
- [96] Bộ xây dựng–Viện Vật liệu Xây dựng (2021), *TCVN 12640:2021: Thử nghiệm ăn mòn trong môi trường nhân tạo - thử nghiệm phun mù muối*, Bộ Khoa học and Công nghệ.
- [97] P. A. Senthilvasan and M. Rangarajan (2016), *Corrosion inhibition properties of graphene oxide on mild steel in 3.5% NaCl*, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, 149, pp. 12064.
- [98] A. Al-Amiery, M. H. O. Ahmed, T. Abdullah, T. Gaaz and A. Kadhum (2018), *Electrochemical studies of novel corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid*, *Results Phys.*, 9, pp. 978-981.
- [99] F. Ahmed, S. Kumar, N. Arshi, M. S. Anwar, B. H. Koo and C. G. Lee (2011), *Defect induced room temperature ferromagnetism in well–aligned ZnO nanorods grown on Si (100) substrate*, *Thin Solid Films*, 519 (23), pp. 8199–8202.
- [100] J. Olen L. Riggs (1973), *Corrosion Inhibitors, 2nd ed. National Association of Corrosion Engineers*, Houston, Texas.
- [101] A. Dwivedi, P. Bharti and S. K. Shukla (2022), *Chemical and electrochemical study of effect of soluble sulfonated polystyrene on mild steel interface in hydrochloric acid solution*, *Gazi University Journal of Science*, 35 (3), pp. 808–820.
- [102] M. Bhadu, M. Sinhababu, T. Rout and G. Udayabhanu (2015), *Effect of nano ZnO containing sol–gel coating on galvanised iron sheet*, *Pigment Resin Technol.*, 44 (4), pp. 239–249.
- [103] L. Yan, M. Zhou, X. Pang and K. Gao (2019), *One–step in situ synthesis of reduced graphene oxide/Zn–Al layered double hydroxide film for enhanced corrosion protection of magnesium alloys*, *Langmuir*, 35 (19), pp. 6312–6320.
- [104] D. W. Deberry (1985), *Modification of the electrochemical and corrosion behavior of stainless steels with an electroactive coating*, *J. Electrochem. Soc.*, 132 (5), pp. 1022–1026.
- [105] C. Duval (1963), *Inorganic thermogravimetric analysis (2<sup>nd</sup> Edition)*, Amsterdam: Elsevier.

- [106] E. P. Silva, S. I. Co, M. L. A. Temperini and R. M. Torresi (2001), *Polyaniline based acrylic blends for iron corrosion protection*, *Electrochem. Solid–State Lett.*, 4 (8) B27.
- [107] J. Tedim, A. Kuznetsova, A.N. Salak, F. Montemor and D. Snihirova (2012), *Zn–Al layered double hydroxides as chloride nanotraps in active protective coatings*, *Corros. Sci.*, 55, pp. 1–4.
- [108] A. Olad, M. Barati and H. Shirmohammadi (2011), *Conductivity and anticorrosion performance of polyaniline/zinc composites: Investigation of zinc particle size and distribution effect*, *Prog. Org. Coatings*, 72 (4), pp. 599–604.
- [109] V. Talwar, O. Singh and R. C. Singh (2014), *ZnO assisted polyaniline nanofibers and its application as ammonia gas sensor*, *Sensors Actuators B Chem.*, 191, pp. 276–282.
- [110] P. J. Kinlen, Y. Ding and D. C. Silverman (2002), *Corrosion protection of mild steel using sulfonic and phosphonic acid–doped polyanilines*, *Corrosion*, 58 (6), pp. 490–497.
- [111] B. R. David Loveday, Pete Peterson (2004), *Evaluation of organic coatings with electrochemical impedance spectroscopy. Part 1: Fundamentals of electrochemical impedance spectroscopy*, *JCT Coatings Tech*, 2 (2).
- [112] A. Xu, F. Zhang, F. Jin, R. Zhang, B. Luo and T. Zhang (2014), *The evaluation of coating performance by analyzing the intersection of bode plots*, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 9, pp. 5116–5125.
- [113] M. Kendig and M. Hon (2004), *Environmentally triggered release of oxygen–reduction inhibitors from inherently conducting polymers*, *Corrosion*, 60 (11), pp. 1024–1030.
- [114] J. Fang, K. Xu, L. Zhu, Z. Zhou and H. Tang (2007), *A study on mechanism of corrosion protection of polyaniline coating and its failure*, *Corros. Sci.*, 49 (11), pp. 4232–4242.