

Nghiên cứu tổng hợp vật liệu xốp nano silica định hướng mang chất ức chế bảo vệ chống ăn mòn kim loại

Hà Quốc Bảng, Nguyễn Hữu Vân*

Viện hóa học vật liệu, Viện Khoa học Công nghệ quân sự.

*Email: vanhd2@gmail.com

Nhận bài: 05/9/2023; Hoàn thiện: 04/11/2023; Chấp nhận đăng: 15/11/2023; Xuất bản: 10/12/2023.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.FEE.2023.230-237>

TÓM TẮT

Chúng tôi báo cáo việc tổng hợp vật liệu xốp nano silica và đánh giá khả năng mang ức chế bảo vệ chống ăn mòn kim loại của vật liệu xốp silica định hướng ứng dụng trong chế tạo lớp phủ thông minh bảo vệ chống ăn mòn kim loại. Vật liệu xốp nano silica tổng hợp có kích thước ≤ 200 nm diện tích bề mặt ≥ 1000 m²/g, kích thước mao quản đạt $16 \div 20$ nm, khả năng mang ức chế ăn mòn đạt $10 \div 15\%$ khối lượng. Nghiên cứu cũng chỉ ra khả năng tăng năng suất lên 20 g vật liệu xốp SiO₂/m³ khi sử dụng phương pháp khuấy đĩa tốc độ 600 vòng/phút. Các phép phân tích vật liệu FTIR, XRD, TGA, SEM, TEM cho phép đánh giá đặc trưng của vật liệu và hiệu quả của quá trình tổng hợp vật liệu xốp nano silica, khả năng mang ức chế lên vật liệu xốp silica.

Từ khóa: Nano silica; Chất lỏng ion; Ức chế ăn mòn.

1. MỞ ĐẦU

Ăn mòn kim loại dẫn đến tổn thất kinh tế lớn hàng năm và cũng có tác động tiêu cực lớn đến cuộc sống hàng ngày của chúng ta. Việc sử dụng các lớp phủ chống ăn mòn là phương pháp thuận tiện và hiệu quả nhất để bảo vệ kim loại khỏi sự ăn mòn. Lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn truyền thống chủ yếu tạo ra một rào cản vật lý để ngăn chặn sự tiếp xúc trực tiếp của các tác nhân ăn mòn (nước, ion Cl⁻, NO_x, SO_x,...) với bề mặt kim loại. Loại hiệu ứng rào cản vật lý này được xem như bảo vệ chống ăn mòn thụ động. Tuy nhiên, cấu trúc lớp phủ có thể bị tấn công bởi các tác nhân ăn mòn và bị kích thích bởi những thay đổi của môi trường bên ngoài khi sử dụng kéo dài trong môi trường xâm thực. Tất cả những yếu tố này sẽ dẫn đến sự xuất hiện của các lỗ nhỏ và vết nứt trên bề mặt lớp phủ, các tác nhân ăn mòn sẽ thâm nhập và khuếch tán qua các khuyết tật này đến bề mặt kim loại, cuối cùng gây ra sự xuống cấp của lớp phủ và ăn mòn lớp kim loại bên dưới. Khi thời gian sử dụng kéo dài, các vị trí ăn mòn vi mô sẽ mở rộng, dẫn đến lớp phủ bảo vệ bị hỏng và bề mặt kim loại bị ăn mòn nghiêm trọng. Vì vậy, các lớp sơn chỉ có tác dụng rào cản vật lý không thể phát huy khả năng chống ăn mòn lâu dài trong nhiều trường hợp đặc biệt khi môi trường khắc nghiệt kết hợp với các tác động cơ học.

Các lớp phủ chống ăn mòn chủ động thông minh dựa trên các vật chứa micro/nano được nghiên cứu và phát triển trong những năm gần đây. Các hoạt chất được nạp sẵn trong các vật chứa và sau đó được phân tán trong ma trận polyme. Các vật chứa siêu nhỏ/nano có thể phản ứng với một hoặc một số kích thích từ những thay đổi của môi trường và đưa ra phản hồi nhanh chóng. Kết quả là, các loại hoạt chất trong vật chứa được kích hoạt giải phóng để sửa chữa các lớp phủ hoặc ức chế ăn mòn kim loại và do đó ức chế quá trình ăn mòn hơn nữa. Loại hệ thống 'bảo vệ chống ăn mòn tích cực' này cho chất nền kim loại đã và đang dần trở thành một xu hướng nghiên cứu phổ biến và nhiều loại bình chứa vi mô/nano được thiết kế để đạt được đa chức năng của chúng.

Nano silica cấu trúc xốp là vật liệu đã thu hút được sự quan tâm nghiên cứu, được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực như làm chất mang cho xúc tác, làm chất hấp phụ để xử lý nước thải, sử dụng trong khai thác và hấp phụ dầu mỏ. Ngày nay, hướng ứng dụng làm hệ phân phối thuốc chống ung thư nhờ những tính chất nổi trội của silica cấu trúc xốp như có tính ổn định, tương thích sinh học, diện tích bề mặt lớn nên có khả năng chứa nhiều dược liệu,... Ngoài ra, việc tổng hợp nano silica và ứng dụng mang chất ức chế bảo vệ chống ăn mòn kim loại nhằm

tăng cường khả năng bảo vệ chống ăn mòn cho lớp phủ được các nhà khoa học trên toàn thế giới đặc biệt quan tâm trong những năm gần đây. Lớp phủ có chứa SiO₂ mang chất ức chế ăn mòn còn được gọi là lớp phủ thông minh có khả năng bảo vệ chủ động bề mặt kim loại khi có tác nhân tác nhân ăn mòn: ion Cl⁻, H₂O, O₂,...

Nano silica có thể được tổng hợp bằng nhiều phương pháp khác nhau như thủy nhiệt, nhiệt phân, sol-gel,... Các đặc trưng của vật liệu silica thu được phụ thuộc nhiều vào phương pháp tổng hợp, điều kiện tổng hợp, nguồn hóa chất ban đầu. Ngày nay, sol-gel là một trong những phương pháp quan trọng để tổng hợp các vật liệu nano do phương pháp này có rất nhiều ưu điểm nổi bật như: vật liệu được tổng hợp ở nhiệt độ thấp, chế tạo được vật liệu lai hoá vô cơ - hữu cơ, dễ pha tạp, chế tạo được các vật liệu có hình dạng khác nhau như bột, khối, màng, sợi và vật liệu có cấu trúc nano/micro, có thể điều khiển được độ xốp và độ bền cơ học thông qua việc xử lý nhiệt, hoá chất sử dụng thường là không độc. Phương pháp này thường sử dụng tiền chất là silica hữu cơ như 1,2- Bis(triethoxysilyl)ethane (BTEE), 1,2-Bis(trimethoxysilyl) ethane (BTME) và các chất hoạt động bề mặt là chất định hướng cấu trúc, làm khuôn trong quá trình tổng hợp, hay dùng nhất là Hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB). Việc chế tạo vật liệu xốp SiO₂ với quy mô lớn đáng tin cậy và kích thước cỡ nanomet (≤ 200 nm) ngày càng nhận được nhiều sự quan tâm do các ứng dụng của chúng trong sinh học, y tế và xúc tác [1, 2].

Với các tính chất đặc trưng của chất lỏng ion cho phép sử dụng nó như là sự thay thế lý tưởng cho các chất ức chế ăn mòn truyền thống. Việc sử dụng các chất hữu cơ dị vòng và các chất chứa nhóm chức phân cực như amino, hydroxyl, methyl, methoxy, nitro, nitril,... Các hợp chất này có thể được hấp phụ lên bề mặt kim loại nhờ các electron π từ orbital trống của nitơ, oxy hoặc từ các liên kết đôi, ba. Tuy nhiên, việc sử dụng các hợp chất dễ bay hơi này bị hạn chế do có độ độc cao. Do đó, việc sử dụng chất lỏng ion làm chất ức chế ăn mòn là một sự thay thế có lợi cho môi trường và khả năng bảo vệ kim loại của lớp phủ [3-5].

Báo cáo này tập trung vào nghiên cứu chế tạo vật liệu xốp nano silica từ TMOS, CTAB làm chất định hướng cấu trúc. Nhằm tăng hiệu suất, năng suất của quá trình tổng hợp vật liệu nano silica, nghiên cứu sử dụng phương pháp khuấy đĩa nhằm tăng cường khả năng khuấy trộn của hỗn hợp phản ứng. Khảo sát khả năng mang ức chế bảo vệ chống ăn mòn kim loại dạng chất lỏng ion của vật liệu xốp nano silica. Đánh giá đặc tính của vật liệu xốp nano silica sau khi mang ức chế ăn mòn.

2. THỰC NGHIỆM

Hóa chất sử dụng: Tetramethyl orthosilicate (TMOS) 98% - Macklin, Cetrimonium bromide (CTAB) 99% - Macklin, triethyl amine (TEA) 99% - Macklin, Axeton, C₂H₅OH. Nước cất. 1-Hexadecyl-3-methyl imidazolium bromide 99% (HMID) - Macklin.

Chế tạo vật liệu xốp nano silica: Hòa tan m_1 (g) CTAB vào m_2 (g) dung dịch TEA, thêm 12,6 ml nước cất. Dùng pipet hút 1 ml TMOS và nhỏ từ từ vào dung dịch hỗn hợp trên. Thực hiện phản ứng thủy phân của hỗn hợp trong điều kiện khuấy liên tục với thời gian thay đổi từ 3 giờ đến 12 giờ và nhiệt độ từ 25 °C đến 80 °C. Lọc gạn thu chất rắn, rửa chất rắn bằng nước cất về môi trường trung tính. Sau đó rửa lần cuối bằng acetone và để khô ở nhiệt độ phòng. Tiến hành nung mẫu ở 650 °C trong 5h, tốc độ gia nhiệt 20 °C/phút. Sản phẩm thu được là vật liệu xốp nano SiO₂, màu trắng.

Tỷ lệ mol TMOS : CTAB : TEA : H₂O tương ứng bằng $1 : \frac{1}{16} : \frac{1}{2} : 106$; $1 : \frac{1}{12} : \frac{1}{2} : 106$; $1 : \frac{1}{8} : \frac{1}{2} : 106$; $1 : \frac{1}{4} : \frac{1}{2} : 106$.

Chế tạo vật liệu xốp nano silica kết hợp khuấy đĩa: Thực hiện quá trình tổng hợp với tỷ lệ theo mẫu M₁₂, với thể tích TMOS sử dụng 50 ml. Thay khuấy từ bằng khuấy đĩa với đường kính 50 mm, tốc độ khuấy 600 vòng/phút. Duy trì nhiệt độ hỗn hợp phản ứng ở 50 °C, thời gian phản

ứng 5 giờ. Hỗn hợp sau phản ứng được lọc rửa, ly tâm và sấy khô ở nhiệt độ 60 °C và nung ở 650 °C trong 5 giờ, tốc độ gia nhiệt 20 °C/phút. Mẫu thu được là M₁₂-I.

Chế tạo vật liệu xốp nano silica mang ỨC CHẾ ĂN MÒN: Thực hiện quá trình đưa ỨC CHẾ ĂN MÒN lên trên mẫu vật liệu xốp nano SiO₂ – M₁₂-I. 1 g mẫu M₁₂-I bổ sung vào 50 ml ethanol, khuấy trộn trong thời gian 60 phút, bổ sung một lượng 0,3 g và 0,6 g ỨC CHẾ ĂN MÒN HMID vào hỗn hợp. Khuấy trộn hỗn hợp trong thời gian 24h ở nhiệt độ phòng. Hỗn hợp sau đó được ly tâm, lọc rửa bằng axeton và sấy khô ở 60 °C trong thời gian 24 giờ. Với khối lượng HMID thí nghiệm thu được mẫu M₁, M₂: vật liệu xốp nano SiO₂ mang ỨC CHẾ ĂN MÒN.

Đặc tính của vật liệu: Cấu trúc pha tinh thể của SiO₂ được xác định bằng phổ nhiễu xạ tia X (Panalytical X'PERT Pro MRD). Cấu trúc hình thái học của vật liệu được xác định bằng các phương pháp FESEM (Hitachi S-4800) và TEM (TEM Tecnai G2 20S-TWIN). Đặc trưng của các nhóm chức bằng phương pháp FTIR (Bruker Optics-TENSOR II). Điểm nhiệt hấp phụ-khử hấp phụ N₂ được đo ở 77 K trên thiết bị TriStar II 3020 Version 3.02 của hãng Micromeritics và xác định diện tích bề mặt, thể tích mao quản của vật liệu SiO₂. Xác định độ bền nhiệt của vật liệu bằng phương pháp phân tích nhiệt TGA (NETZSCH STA 409 PC/PG) trong môi trường N₂, tốc độ gia nhiệt 20 °C/phút.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Nghiên cứu quá trình tổng hợp vật liệu xốp nano SiO₂

Các nghiên cứu đã chỉ ra, quy trình chung để tổng hợp vật liệu nano SiO₂ phải có tiền chất chứa Si, môi trường phân tán có thể là nước hoặc rượu và chất xúc tác giúp thúc đẩy quá trình thủy phân tiền chất như amoniac và một số amin. Do đó, trong nghiên cứu này TMOS được chọn làm tiền chất cơ Si, TEA được chọn làm chất xúc tác đồng thời là chất tạo môi trường bazơ cho quá trình thủy phân và môi trường phân tán được chọn là H₂O. Trong phương pháp sol-gel để tổng hợp vật liệu nano nói chung và vật liệu nano SiO₂ nói riêng thì tỷ lệ của các tác nhân phản ứng, bản chất của chất hoạt động bề mặt, môi trường, nhiệt độ phản ứng là một trong những yếu tố ảnh hưởng rất lớn đến quá trình tổng hợp vật liệu nano và các đặc trưng của vật liệu thu được. Nên trong báo cáo này tập trung vào khảo sát sự thay đổi tỷ lệ mol của chất hoạt động bề mặt CTAB và sự thay đổi tỷ lệ mol của TEA, nhiệt độ phản ứng đến quá trình tổng hợp vật liệu nano SiO₂.

Ảnh hưởng của tỷ lệ mol của CTAB và TEA đến quá trình tổng hợp vật liệu xốp nano SiO₂ khi thực hiện phản ứng thủy phân ở 25 °C trong 12 giờ

Bảng 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol CTAB và TEA đến quá trình tổng hợp vật liệu SiO₂.

TT	CTAB	TEA	Tên mẫu	Khối lượng SiO ₂ (g)	Hiệu suất (%)
1	1/16	1/2	M ₁	0.10	25.6
2	1/12	1/2	M ₂	0.11	28.2
3	1/8	1/2	M ₃	0.15	38.5
4	1/4	1/2	M ₄	0.14	35.9
5	1/16	1	M ₅	0.15	38.5
6	1/12	1	M ₆	0.32	82.1
7	1/8	1	M ₇	0.34	87.2
8	1/4	1	M ₈	0.37	94.9

Từ kết quả của bảng 1 cho thấy: khi phản ứng thủy phân được thực hiện ở nhiệt độ thấp (25 °C) thì sự thay đổi tỷ lệ mol của CTAB và TEA so với TMOS ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất của quá trình tổng hợp SiO₂. Khi tỷ lệ mol TEA/TMOS = 1/2, hiệu suất tổng hợp SiO₂ tương đối thấp đều dưới 40%. Nhưng khi tăng tỷ lệ này lên 1, hiệu suất tổng hợp SiO₂ tăng lên đáng kể, đặc biệt với mẫu M₈ có hiệu suất tổng hợp SiO₂ đến gần 95%. Như đã biết, phản ứng thủy phân là phản ứng thu nhiệt nên ở nhiệt độ thấp phản ứng thủy phân xảy ra yếu. Lúc này môi trường đóng

vai trò quan trọng trong phản ứng thủy phân. Do đó, khi tỷ lệ mol của TEA tăng đã làm tăng pH của dung dịch dẫn đến phản ứng thủy phân xảy ra mạnh hơn và hiệu suất tổng hợp SiO₂ cao hơn.

***Ảnh hưởng của tỷ lệ mol của CTAB và TEA đến quá trình tổng hợp vật liệu xốp nano SiO₂ khi thực hiện phản ứng thủy phân ở 50 °C trong 5 giờ**

Kết quả được chỉ ra ở bảng 2. Khi phản ứng thủy phân được thực hiện ở nhiệt độ 50°C, sự thay đổi tỷ lệ mol của chất hoạt động bề mặt CTAB so với TMOS ảnh hưởng nhiều đến hiệu suất của quá trình tổng hợp SiO₂.

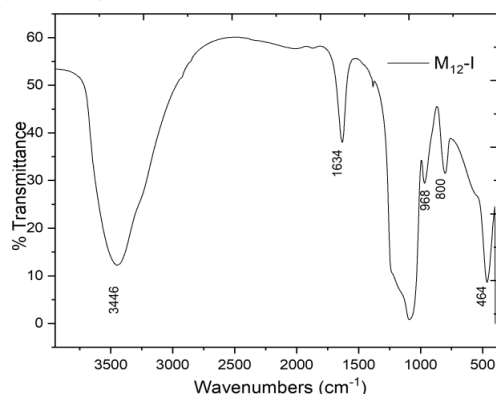
Tỷ lệ mol CTAB/TMOS = 1/16, hiệu suất tổng hợp SiO₂ đều dưới 60% với cả hai trường hợp của TEA/TMOS = 1/2 và TEA/TMOS = 1. Khi tăng tỷ lệ mol CTAB/TMOS từ 1/16 đến 1/8, hiệu suất tổng hợp SiO₂ tăng đáng kể (từ khoảng 70% đến 95%). Tuy nhiên, tăng tỷ lệ mol CTAB/TMOS từ 1/8 đến 1/4, hiệu suất tổng hợp SiO₂ thay đổi không đáng kể. Đặc biệt với mẫu M₁₂ (CTAB/TMOS = 1/4; TEA/TMOS = 1/2) có hiệu suất tổng hợp SiO₂ cao nhất (99,8%).

Khi nhiệt độ thủy phân tăng từ 25 °C lên 50 °C, tốc độ của phản ứng thủy phân tăng đáng kể nên ảnh hưởng của môi trường hay tỷ lệ TEA ít tác động đến phản ứng thủy phân. Do đó, khi tỷ lệ mol TEA/TMOS tăng từ 1/2 lên 1 thì hiệu suất tổng hợp SiO₂ thay đổi không nhiều.

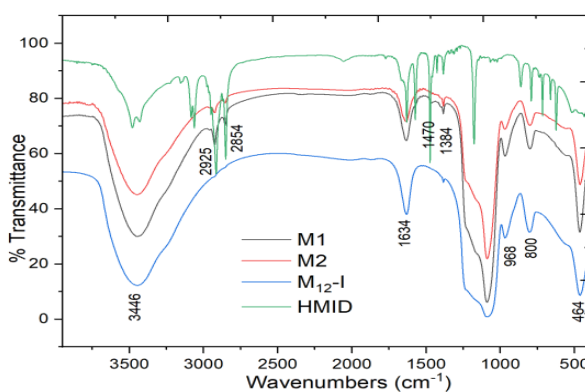
Bảng 2. Ảnh hưởng của tỷ lệ mol CTAB và TEA đến quá trình tổng hợp vật liệu SiO₂.

TT	CTAB	TEA	Tên mẫu	Khối lượng SiO ₂ (g)	Hiệu suất (%)
1	1/16	1/2	M ₉	0.21	53.8
2	1/12	1/2	M ₁₀	0.27	69.2
3	1/8	1/2	M ₁₁	0.38	97.4
4	1/4	1/2	M ₁₂	0.39	99,8
5	1/16	1	M ₁₃	0.23	98.8
6	1/12	1	M ₁₄	0.37	94.8
7	1/8	1	M ₁₅	0.37	94.8
8	1/4	1	M ₁₆	0.37	94.8

Các đặc trưng của vật liệu xốp nano SiO₂: Để đánh giá đặc trưng của vật liệu xốp SiO₂ tiến hành phân tích phổ FTIR để xác định các nhóm chức của vật liệu, phân tích nhiệt TGA, hình thái học bề mặt TEM.



Hình 1. Phổ FTIR của mẫu vật liệu xốp nano SiO₂: M₁₂-I.



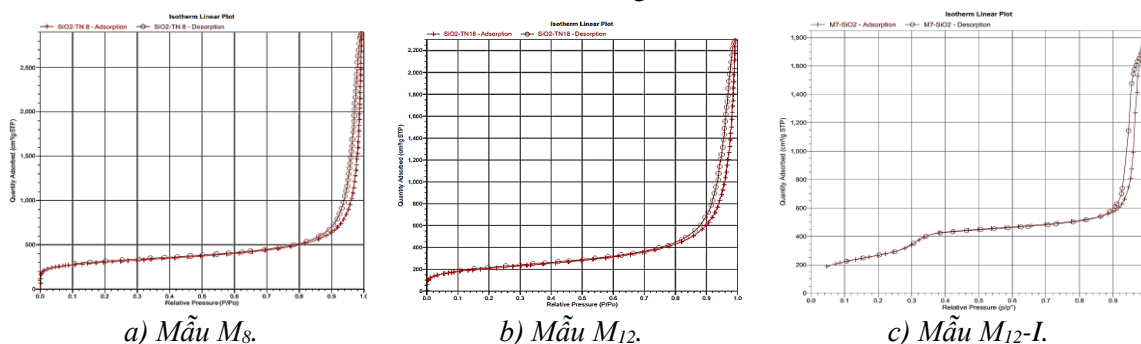
Hình 2. Phổ FTIR của mẫu M₁, M₂ và M₁₂-I và HMID.

Các nhóm chức của vật liệu SiO₂ M₁₂-I được xác định bằng phương pháp phổ hấp thụ hồng ngoại. Kết quả được chỉ ra ở hình 1, hình 2. Trên phổ hồng ngoại của vật liệu SiO₂ xuất hiện các pic đặc trưng cho cấu trúc SiO₂. Các pic rộng có số sóng ~3446 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết -OH của nhóm silanol và nước hấp thụ vật lý. Pic có số sóng ~ 1634 cm⁻¹ tương ứng với dao động dao động biến dạng liên kết -OH của hơi ẩm hấp phụ vật lý. Các pic trong

khoảng $\sim 1238\text{ cm}^{-1}$ và $\sim 1076\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị của liên kết Si-O-Si trong các nhóm siloxan. Pic tại $\sim 975\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị của liên kết Si-OH (silanol). Pic tại $\sim 809\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động hóa trị cầu Si-O-Si trong cấu trúc tứ diện. Pic tại $\sim 468\text{ cm}^{-1}$ tương ứng với dao động hóa trị bất đối xứng, dao động hóa trị đối xứng và dao động biến dạng của nhóm Si-O. Các kết quả này cũng phù hợp với nhiều công trình đã công bố [6, 7].

Kết quả phân tích nhiệt TGA trên hình 8 nhận thấy có 2 quá trình giảm khối lượng của mẫu vật liệu nano xốp SiO₂. Với bước giảm khối lượng ở nhiệt độ $<100\text{ }^\circ\text{C}$ tương ứng với nước hấp phụ vật lý trên vật liệu. Khối lượng gần như không thay đổi trong khoảng nhiệt độ $100 - 700\text{ }^\circ\text{C}$. Với bước giảm khối lượng $\sim 6.3\%$ khi nhiệt độ $> 700\text{ }^\circ\text{C}$ tương ứng với quá trình tách nước từ các nhóm S-OH (nhóm silanol). Điều này cho thấy vật liệu nano xốp SiO₂ có khả năng bền nhiệt đến khoảng $700\text{ }^\circ\text{C}$. Từ kết quả phân tích giản đồ XRD trong hình 8 cho thấy sự xuất hiện pic nhiễu xạ đặc trưng rõ nét, cường độ cao ở góc 2θ trong khoảng $2-2,5^\circ$ tương ứng với mặt mạng (100), điều này chứng tỏ sự hình thành cấu trúc mao quản trung bình của vật liệu xốp nano SiO₂, điều này cũng phù hợp với các nghiên cứu đã được công bố [7, 8].

Diện tích bề mặt riêng và kích thước mao quản: Diện tích bề mặt riêng, thể tích mao quản và kích thước mao quản của vật liệu xốp SiO₂ được xác định theo phương pháp hấp phụ và giải hấp phụ khí nitơ. Các kết quả được chỉ ra ở bảng 5 và hình 3, hình 4. Kết quả cho thấy các mẫu vật liệu xốp silica có diện tích bề mặt riêng tương đối lớn ($1075\text{ m}^2/\text{g}$ đối với mẫu M₁₂, 1010 đối với mẫu M₁₂-I và $726\text{ m}^2/\text{g}$ đối với mẫu M₈). Thể tích mao quản $4.4\text{ cm}^3/\text{g}$ đối với mẫu M₁₂ và $3.5\text{ cm}^3/\text{g}$ đối với mẫu M₈. Kích thước mao quản 16.5 nm đối với mẫu M₁₂ và 19.5 nm đối với mẫu M₈. Tuy nhiên, với mẫu M₁₂-I thì thể tích kích thước mao quản giảm 10.3 nm , và trên giản đồ phân bố kích thước mao quản (hình 4) nhận thấy sự xuất hiện vùng kích thước $2 \div 4\text{ nm}$ đặc trưng của vật liệu vi mao quản, với mẫu M₈, M₁₂ vùng kích thước trải rộng $20 \div 50$ và $50 \div 80$ đặc trưng cho vật liệu mao quản trung bình và lớn. Điều này cho thấy với việc tăng lượng TMOS và sử dụng phương pháp khuấy đĩa tốc độ cao đã thu được vật liệu có kích thước vi mao quản mà vẫn đảm bảo diện tích bề mặt của vật liệu $> 1000\text{ m}^2/\text{g}$.

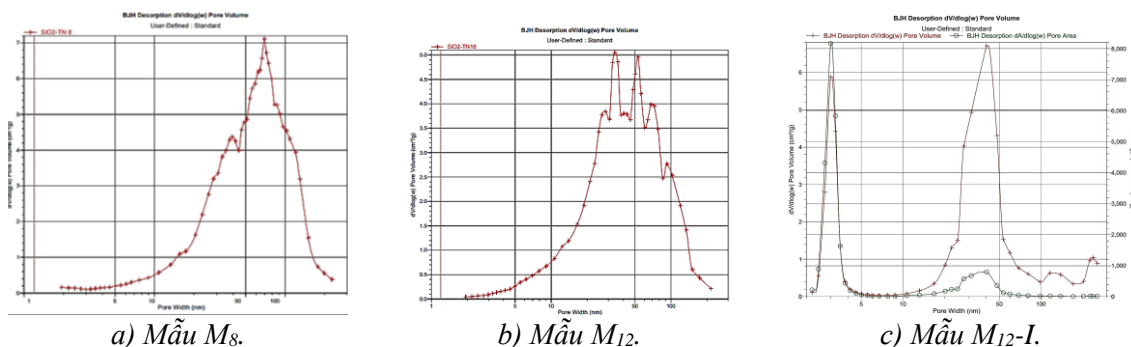


Hình 3. Đường cong hấp phụ và giải hấp phụ N₂ của mẫu M₈, M₁₂ và mẫu M₁₂-I.

Bảng 3. Các đặc trưng theo phương pháp BET của vật liệu M₈ và M₁₂.

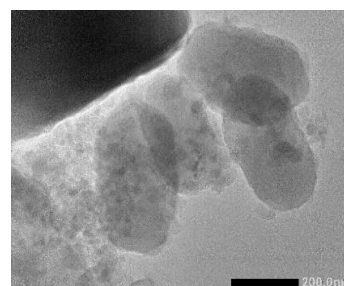
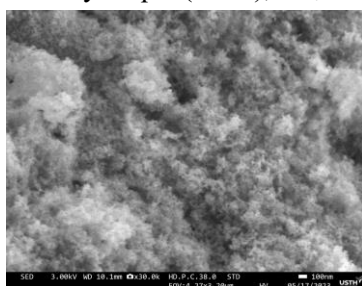
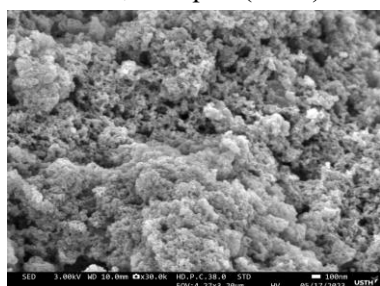
Tên mẫu	Diện tích bề mặt riêng (m ² /g)	Thể tích mao quản (cm ³ /g)	Kích thước mao quản (nm)
M ₈	726	3.5	19.5
M ₁₂	1075	4.4	16.5
M ₁₂ -I	1010	2.9	10.3

Từ đường cong hấp phụ và giải hấp phụ N₂ (hình 3) cho thấy: hai mẫu vật liệu SiO₂ M₈, M₁₂ và M₁₂-I đều thuộc loại vật liệu có chứa cấu trúc mao quản trung bình và cấu trúc mao quản lớn nhờ xuất hiện vùng trễ trong vùng áp suất tương đối trong khoảng 0.8-1. Tuy nhiên, vòng trễ khá hẹp chứng tỏ các mao quản có kích thước lớn với cả 3 mẫu và một phần kích thước vi mao quản với mẫu M₁₂-I.



Hình 4. Đường phân bố kích thước mao quản mẫu M_8 , M_{12} và mẫu M_{12-I} .

Hình thái học vật liệu: Hình thái học của vật liệu SiO_2 được xác định bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét (SEM) và điện tử truyền qua (TEM), được chỉ ra trên hình 5 và hình 6.



Hình 5. Ảnh SEM của mẫu vật liệu M_8 (trái) và M_{12} (phải).

Hình 6. Ảnh TEM của mẫu vật liệu M_{12-I} .

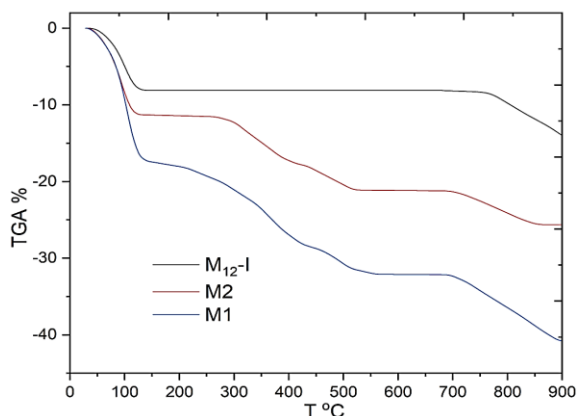
Từ ảnh SEM của mẫu silica M_8 và M_{12} cho thấy: vật liệu tổng hợp được ở dạng bột mịn, xốp có trật tự cao. Ảnh TEM (hình 6) cho thấy cấu trúc không gian 3 chiều hình lục giác đều đặn, trật tự cao rõ rệt của vật liệu. Trên hình cũng nhận thấy vật liệu xốp silica thu được có 02 dạng kích thước, một dạng có kích thước hạt khoảng 200 nm và một dạng có kích thước nhỏ khoảng 10 ÷ 20 nm. Điều này cho thấy khi sử dụng khuấy đĩa tốc độ cao có ảnh hưởng lớn đến sự hình thành kích thước hạt cỡ nm của vật liệu SiO_2 .

3.2. Khả năng mang ức chế ăn mòn của vật liệu xốp nano SiO_2

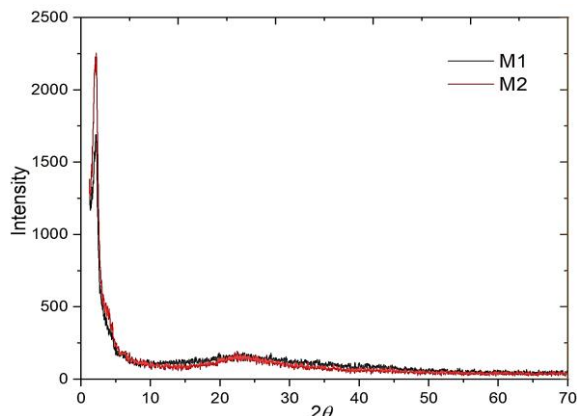
Vật liệu xốp nano SiO_2 sau khi hấp phụ chất ức chế ăn mòn HMID được tiến hành phân tích đánh giá bằng các phép phân tích FTIR, TGA và XRD. Kết quả phân tích phổ hồng ngoại FTIR của mẫu vật liệu xốp nano SiO_2 trước và khi mang ức chế HMID được thể hiện trên hình 2. Sự có mặt của HMID trên SiO_2 được thể hiện qua các pic đặc trưng cho cấu trúc phân tử HMID như: các pic dao động tại số sóng 2925 cm^{-1} và 2854 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của nhóm $-CH_2-$ trong mạch alkyl của phân tử HMID, pic dao động tại số sóng 1470 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết $-C=N-$ và 1654 cm^{-1} đặc trưng cho dao động của liên kết $-C-N-$ trong vòng imidazole của phân tử HMID [9, 10]. Ngoài ra, các pic đặc trưng cho vật liệu xốp SiO_2 vẫn được nhận thấy trên các mẫu SiO_2 mang ức chế HMID. Từ đó cho thấy đã đưa được chất ức chế lên vật liệu xốp nano SiO_2 . Kết quả phân tích XRD cũng cho thấy không có sự thay đổi về cấu trúc của vật liệu xốp SiO_2 sau khi mang ức chế.

Phân tích nhiệt TGA cho phép đánh giá khả năng mang ức chế của vật liệu SiO_2 . Từ kết quả phân tích TGA được thể hiện trên hình 7 nhận thấy có 3 bước giảm khối lượng của các mẫu SiO_2 trước và sau khi mang ức chế. Bước giảm khối lượng ở nhiệt độ $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ tương ứng với sự tách hơi ẩm trên vật liệu. Bước giảm khối lượng trong khoảng nhiệt độ $100\text{ }^\circ\text{C} \div 700\text{ }^\circ\text{C}$, nhận thấy rõ sự khác biệt giữa mẫu trước và sau khi mang ức chế. Với mẫu vật liệu SiO_2 trước khi mang ức chế thì khối lượng không đổi, với mẫu mang ức chế nhận thấy sự giảm khối lượng trong khoảng 100

÷ 500 °C tương ứng với quá trình phân hủy nhiệt của hợp chất ức chế HMID, mẫu M₁ giảm 14.38% khối lượng và mẫu M₂ giảm 9.74% khối lượng. Điều này cũng cho phép đánh giá khi tăng tỷ lệ ức chế HMID/SiO₂ ban đầu cũng dẫn đến tăng hàm lượng ức chế đưa vào lỗ xốp của vật liệu SiO₂.



Hình 7. Giảm đồ phân tích nhiệt của các mẫu M₁, M₂ và M₇.



Hình 8. XRD của mẫu vật liệu nano xốp SiO₂ mang ức chế HMID.

4. KẾT LUẬN

Nghiên cứu đã chỉ ra sự ảnh hưởng của tỷ lệ các tác nhân phản ứng TMOS, TEA, CTAB và nhiệt độ đến hiệu suất thu hồi sản phẩm SiO₂, với tỷ lệ (CTAB/TMOS = 1/4; TEA/TMOS = 1/2) và nhiệt độ 50°C cho hiệu suất cao nhất 99.8%. Nâng quy mô để tăng năng suất từ tỷ lệ này để chế tạo vật liệu với quy mô ~20 g/mẻ với 50 ml TMOS. Vật liệu xốp nano SiO₂ thu được có độ trật tự cao, kích thước hạt gồm 2 khoảng 10 ÷ 20 nm và ~200nm, với diện tích bề mặt BET đạt ~1010 m²/g, kích thước mao quản 10 ÷ 20 nm, với năng suất mẻ đạt được là 20 g sản phẩm và hiệu suất thu hồi sản phẩm > 90%. Đã tiến hành khảo sát khả năng mang ức chế HMID lên vật liệu xốp nano SiO₂, khả năng mang ức chế đạt 10 ÷ 15% khối lượng. Nghiên cứu này cho thấy rằng có thể mở rộng quy mô tổng hợp vật liệu xốp nano SiO₂ khi sử dụng phương pháp khuấy đĩa tốc độ cao mà không làm tăng thể tích hỗn hợp dung dịch phản ứng, điều này có ý nghĩa trong quá trình thu hồi sản phẩm. Với việc mang ức chế ăn mòn IL vào vật liệu xốp nano SiO₂ sẽ giúp tăng cường khả năng ứng dụng trong chế tạo lớp phủ thông minh bảo vệ chống ăn mòn kim loại.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả gửi lời cảm ơn tới Bộ Quốc phòng, đã tài trợ cho đề tài “Nghiên cứu chế tạo lớp phủ thông minh trên cơ sở vật liệu graphen và vật liệu nano ứng dụng bảo vệ chống ăn mòn kim loại cho các phương tiện, khí tài quân sự hoạt động trong môi trường biển đảo” trong đó có kết quả của nghiên cứu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Nandiyanto, A. B. D., Kim, S.-G., Iskandar, F., & Okuyama, K. “Synthesis of spherical mesoporous silica nanoparticles with nanometer-size controllable pores and outer diameters”. *Microporous and Mesoporous Materials*, 120(3), 447–453, (2009).
- [2]. Nooney, R. I., Thirunavukkarasu, D., Chen, Y., Josephs, R., & Ostafin, A. E. “Synthesis of Nanoscale Mesoporous Silica Spheres with Controlled Particle Size”. *Chemistry of Materials*, 14(11), 4721–4728, (2002).
- [3]. A.G. Wallace, M.D. Symes, “Water-splitting electrocatalysts synthesized using ionic liquids”, *Trends Chem* 1, 247–258, (2019).
- [4]. G. Parveen, S. Bashir, A. Thakur, S.K. Saha, P. Banerjee, A. Kumar, “Experimental and computational studies of imidazolium based ionic liquid 1-methyl- 3- propylimidazolium iodide on mild steel corrosion in acidic solution”, *Mater. Res. Express* 7 (2019).

- [5]. E.K. Ardakani, E. Kowsari, A. Ehsani, S. Ramakrishna, "Performance of all ionic liquids as the eco-friendly and sustainable compounds in inhibiting corrosion in various media: a comprehensive review", *Microchem. J.* 165, 106049, (2021).
- [6]. Suyanta, Agus Kuncaka, "Utilization of rice husk as raw material in synthesis of mesoporous silicates", *Indo. J. Chem.*, 11(3), 279 – 284, (2011).
- [7]. Möller, K., Kobler, J., & Bein, T. "Colloidal Suspensions of Nanometer-Sized Mesoporous Silica". *Advanced Functional Materials*, 17(4), 605–612, (2007).
- [8]. Héctor Iván M. O. "Hydrothermal Synthesis of Mesoporous Silica MCM-41 Using Commercial Sodium Silicate". *J. Mex. Chem. Soc.* **57** (2), 73–79, (2013).
- [9]. Thomas, E., Thomas, D., Bhuvanewari, S., Vijayalakshmi, K. P., & George, B. K. "1-Hexadecyl-3-methylimidazolium chloride: Structure, thermal stability and decomposition mechanism". *Journal of Molecular Liquids*, 249, 404–411, (2018).
- [10]. Yi Li., Ming D. W., Cheng W., Jing F., Jian Sh. Li, Lian J. W. & Jia J. F., "Facile Synthesis of Smart Nanocontainers as Key Components for Construction of Self-Healing Coating with Superhydrophobic Surfaces", *Nanoscale Research Lett.* 11, 231, (2016).

ABSTRACT

Study on fabricating nanoporous silica as an inhibitor carrier for metal corrosion protection

The synthesis of nanoporous silica and its metal corrosion inhibitor carrying ability was reported, and the material can be used in the fabrication of smart coatings for metal protection. The synthesized nanoporous silica has a size of ≤ 200 nm, a surface area of ≥ 1000 m²/g, a capillary size of $16 \div 20$ nm, and a corrosion inhibitor capacity of $10 \div 15\%$ by mass. The study also showed the ability to increase the yield to 20 g of porous SiO₂/batch when using the 600 rpm disk stirring method. The analysis of materials using FTIR, XRD, TGA, SEM, TEM allows the evaluation of the material's characteristics, the efficiency of the nanoporous silica materials synthesis, and the ability to carry inhibitors on the synthesized materials.

Keywords: Nanoporous silica; Ionic liquid; Corrosion inhibitor.