Tổng hợp nanocomposite khung cơ kim Ce/graphen oxit biến tính octyl amin (Ce-Imi/GO-OA) ứng dụng chế tạo lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn kim loại

Đỗ Thị Thủy[1], Hà Quốc Bảng[1], Nguyễn Hương Giang[2], Trần Thị Thúy[2], Nguyễn Hữu Vân[1*]

[1]Viện Hóa học-Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, 17 Hoàng Sâm, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam; [2]Trường Hóa và Khoa học sự sống, Đại học Bách khoa Hà Nội, 1 Đại Cồ Việt, Hai Bà Trưng, Hà Nội, Việt Nam.

[*]Tác giả liên hệ: vanhd2@gmail.com

Nhận bài: 04/9/2024; Hoàn thiện: 06/11/2024; Chấp nhận đăng: 15/11/2024; Xuất bản: 6/12/2024.

DOI: https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.FEE.2024.231-236

TÓM TẮT

Bài báo này trình bày phương pháp tổng hợp vật liệu nanocomposite bảo vệ chống ăn mòn kim loại từ Imidazole biến tính Ce (Ce-Imi) và graphen oxit biến tính octyl amin (GO-OA), ký hiệu vật liệu là Ce-Imi/GO-OA. Hình thái cấu trúc của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM), phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX), giản đồ phân tích nhiệt (TGA). Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của vật liệu được đánh giá bằng phương pháp đường cong phân cực Tafel, phổ tổng trở điện hóa và thử nghiệm gia tốc mù muối theo tiêu chuẩn ASTM B-117. Hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn kim loại của vật liệu Ce-Imi/GO-OA đạt 96,4%. Màng phủ epoxy chứa Ce-Imi/GO-OA có khả năng bảo vệ kim loại đến 90 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%. Kết quả nghiên cứu cho thấy Ce-Imi/GO-OA có khả năng phân tán tốt trong nhựa epoxy, tạo lớp màng bảo vệ ngăn chặn sự xâm nhập của môi trường ăn mòn.

Từ khóa: GO; MOF; Ce; Ăn mòn.

1. GIỚI THIỆU

Vật liệu kim loại như sắt, thép là nhóm vật liệu đóng vai trò quan trọng trong hầu hết các ngành công nghiệp, sản xuất, dân dụng và kỹ thuật công nghệ cao. Trong quá trình sử dụng, cấu trúc và tính chất của vật liệu kim loại bị suy giảm nhiều nguyên nhân chủ yếu là do quá trình ăn mòn. Bảo vệ chống ăn mòn kim loại là vấn đề đang được các quốc gia đặc biệt quan tâm bởi thiệt hại do ăn mòn gây ra là rất lớn. Ước tính mỗi năm trên 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 này lên đến hàng tỷ USD mỗi năm [1]. Nước ta có bờ biển trải dài hơn 3.200 km với khí hậu nhiệt đới nóng ẩm quanh năm nên tốc độ ăn mòn của các công trình xảy ra rất mạnh. Chính vì vậy, bảo vệ chống ăn mòn cho các vật liệu kết cấu sắt thép có ý nghĩa quan trọng trong việc phát triển nền kinh tế quốc dân và góp phần không nhỏ trong việc bảo vệ môi trường.

Trong số các phương pháp bảo vệ chống ăn mòn kim loại, phương pháp sơn phủ được sử dụng rộng rãi bởi chúng có khả năng ngăn cách kim loại ra khỏi môi trường xâm thực bằng lớp phủ kín khít, không thấm khí, có khả năng bám dính, bảo vệ chống ăn mòn tốt, độ bền cao, dễ thi công và giá thành rẻ [2]. Trong những năm gần đây, nhiều loại chất độn nano đã được sử dụng kết hợp với nhựa epoxy để tạo ra các lớp phủ bền, có khả năng bảo vệ chống ăn mòn cao. Một trong những phụ gia đang được các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu sử dụng trong chế tạo màng sơn chống ăn mòn là graphen, graphen oxit và các dẫn xuất do có nhiều tính chất ưu việt như độ bền kéo đứt và modul đàn hồi cao; Graphen có độ dẫn điện, dẫn nhiệt tốt, có thể gia cường và thay đổi tính năng cơ lý của epoxy [3].

2-methylimidazole được sử dụng như chất ức chế bảo vệ chống ăn mòn kim loại. Biến tính 2-methylimidazole với Ce có thể tạo ra những thay đổi tích cực trong cấu trúc màng phủ như tăng khả năng ngăn chặn các chất ăn mòn xâm nhập, chống thấm nước, tăng khả năng bám dính. Sử dụng kết hợp graphen oxit biến tính octyl amin (GO-OA) và Ce biến tính 2-methylimida-zole (Ce-Imi) có thể mang lại hiệu quả chống ăn mòn cao do kết hợp được ưu điểm của hai thành phần.

Bài báo này trình bày phương pháp tổng hợp vật liệu nano composite Ce-Imi/GO-OA sử dụng làm phụ gia ức chế ăn mòn trong lớp phủ epoxy. Khả năng ức chế ăn mòn được khảo sát bằng phương pháp tổng trở điện hóa, đường cong phân cực và thử nghiệm mù muối.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Hóa chất

- GO-OA là sản phẩm tự tổng hợp theo quy trình như đã công bố trước đây [4]. $Ce(NO_3)_3.6H_2O$, 2-methylimidazole ($C_4H_6N_2$), triethylamine (TEA) đều là hóa chất phân tích của hãng Macklin.

- Ethanol, methanol, NaCl đều là hóa chất tinh khiết phân tích của Macklin, Trung Quốc. Nhựa epoxy YD011-X75 của hãng Kukdo, Hàn Quốc (hàm lượng chất rắn không bay hơi là 75%). Chất đóng rắn polyamide (G700-X60) của hãng Kukdo, Hàn Quốc.

- 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.

2.2. Chế tạo lớp phủ epoxy/Ce-Imi/GO-OA nano composite

Chế tạo composite Ce-Imi/GO-OA [5]: Hòa tan 1,6 g 2-methylimidazole trong 100 mL metanol 0,8 M, thêm 4 g GO-OA khuấy trong 30 phút được dung dịch A. Hòa tan một lượng vừa đủ $Ce(NO_3)_2.6\ H_2O$ 0,05 M trong 100 mL metanol, khuấy trong 30 phút được dung dịch B. Thêm từng giọt dung dịch A vào dung dịch B, khuấy liên tục hỗn hợp này ở nhiệt độ phòng trong 1 giờ thu được hỗn hợp kết tủa màu đen. Ly tâm hỗn hợp với tốc độ 8500 vòng/phút trong 10 phút, rửa kết tủa 5 lần bằng etanol. Sấy ở 80 ^oC thu được bột mịn, màu đen là Ce-Imi/GO-OA.

Chế tạo lớp phủ: Ce-Imi/GO-OA được đưa vào nhựa epoxy với hàm lượng 2% khối lượng, được nghiền trên máy nghiền bi, thêm chất đóng rắn polyamide và dung môi với tỷ lệ thích hợp. Mẫu thép CT3 được làm sạch dầu mỡ bằng dung môi, rửa sạch bằng nước cất, etanol, sấy khô. Màng phủ trên bề mặt mẫu thép CT3 bằng phương pháp phun phủ, chiều dày màng phủ sau khi khô 50 ± 5 µm.

2.3. Phương pháp nghiên cứu

Đặc trưng vật liệu: Hình thái học bề mặt vật liệu, thành phần các nguyên tố được đánh giá bằng phương pháp hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FE-SEM) và phổ tán xạ tia X (EDX) trên thiết bị Hitachi S-4800, Nhật Bản tại Viện Khoa học Vật liệu. Tính chất nhiệt và độ giảm khối lượng do nhiệt của các mẫu vật liệu được phân tích bằng phương pháp TGA, khoảng nhiệt độ từ 25 - 900 ^oC, tốc độ nâng nhiệt 10 ^oC/phút trên thiết bị phân tích nhiệt trọng lượng DSC-TGA NETZSVH TGA 409 PC/PG tại trường Đại học Khoa học Tự nhiên.

Tính chất bảo vệ chống ăn mòn: Khả năng bảo vệ chống ă mòn được đánh giá bằng phương pháp đường cong phân cực Tafel, phổ tổng trở điện hóa và phương pháp thử nghiệm mù muối theo tiêu chuẩn ASTM B-117.

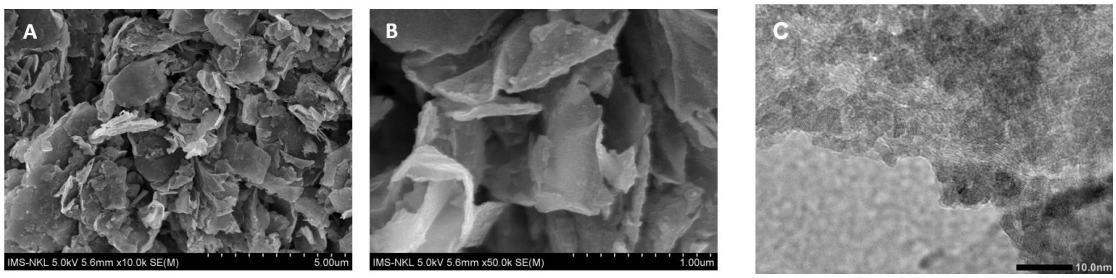
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng cấu trúc

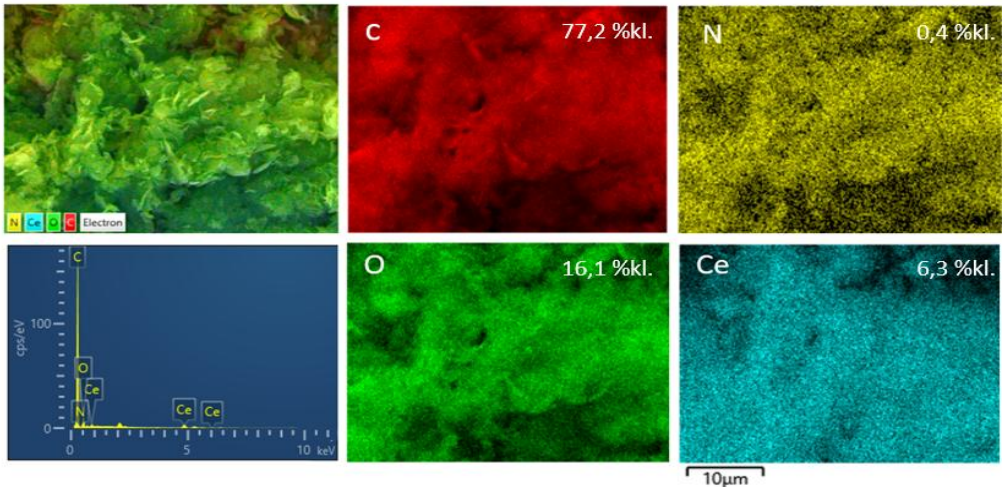
Hình thái cấu trúc vật liệu Ce-Imi/GO-OA được quan sát bằng kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FE-SEM và kính hiển vi điện tử truyền qua TEM. Kết quả thể hiện trên hình 1. Kết quả FE-SEM cho thấy vật liệu Ce-Imi/GO-OA là dạng tấm có độ xốp cao, graphen oxit biến tính octyl amin không bị kết tụ. Ảnh FE-SEM không cho phép phát hiện rõ ràng kích thước của nano Ce-Imi nhưng ảnh TEM với độ phóng đại 200.000 lần có thể nhận thấy các hạt nano Ce-Imi có dạng tròn, kích thước khá nhỏ, khoảng 2-3 nm phân tán trên bề mặt của các lớp vật liệu GO-OA.

Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được sử dụng để xác định thành phần các nguyên tố trên mẫu vật liệu. Kết quả phổ EDX (hình 2) chỉ ra sự có mặt của C và O với các pic xuất hiện lần lượt

tại 0,27 và 0, 52 keV, sự xuất hiện của N ở 0,39 keV và Ce ở 4,84; 5,26 keV. Vật liệu composite Ce-Imi/GO-OA có thành phần chủ yếu là C (~ 77%) và O (~ 16%), N chiếm một lượng nhỏ (~ 0,4%) do mẫu có octyl amin ($C_{18}H_{17}$ -NH_2) và 2-methylimidazole ($C_4H_6N_2$), còn lại là Ce chiếm khoảng 6% khối lượng. Quan sát kết quả phổ EDX mapping tổng và của các nguyên tố cho thấy các ngyên tố Ce, N, O, C phân bố đồng đều trên bề mặt của vật liệu. Quá trình tổng hợp đã đưa Ce-Imi lên trên nền GO-OA.



Hình 1. *Ảnh FE-SEM với (A) độ phóng đại 10.000 lần và (B) 50.000 lần (C) Ảnh TEM của Ce-Imi/GO-OA.*



Hình 2. *Phổ EDX và giản đồ phân tích nhiệt của Ce-Imi/GO-OA.*

Đặc trưng nhiệt của vật liệu Ce-Imi/GO-OA được phân tích bằng phương pháp nhiệt trọng lượng TGA, mẫu GO-OA cũng được sử dụng để so sánh. Kết quả thể hiện trên hình 4 cho thấy cả hai mẫu vật liệu Ce-Imi/GO-OA và GO-OA có độ giảm khối lượng từ 70 đến 900 ^oC được dự đoán là do quá trình bay hơi nước và phân hủy của vật liệu. Với vật liệu GO-OA có sự giảm khối lượng mạnh trong khoảng từ 140 đến 250 ^oC là do sự phân hủy của các nhóm chức trên bề mặt GO-OA. Sự mất khối lượng ở khoảng 250 – 500 ^oC là do sự phân hủy nhiệt của nhóm octyl amit. Sau 500 ^oC, vật liệu GO-OA gần như không thay đổi khối lượng.

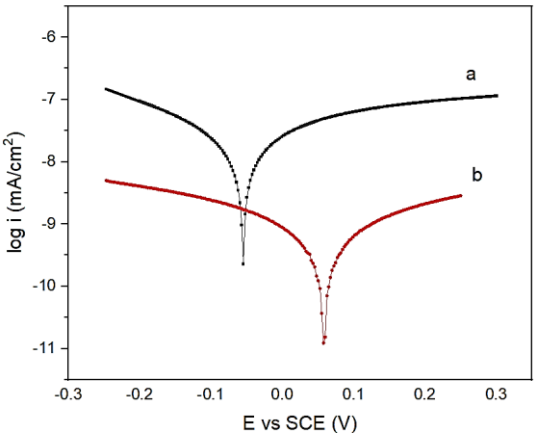
Với vật liệu Ce-Imi/GO-OA, có sự giảm khối lượng mạnh bắt đầu từ 70 đến 250 ^oC là do sự mất hơi nước và phân hủy các nhóm chức alkyl từ octyl amin trên bề mặt GO-OA và một phân đến từ 2-Methyl Imidazole trong vật liệu Ce-Imi. Sự khác biệt độ suy giảm khối lượng này cho thấy sự hình thành vật liệu Ce-Imi trên vật liệu GO-OA.

3.2. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn

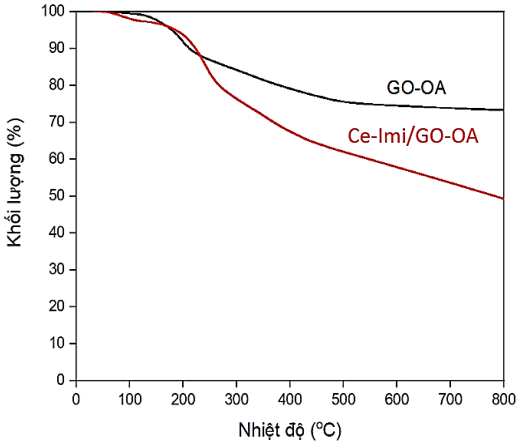
Đường cong phân cực Tafel

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn thép CT3 được nghiên cứu bằng phương pháp đường cong phân cực Tafel trong dung dịch NaCl 3,5% chứa vật liệu Ce-Imi/GO-OA nồng độ 1 g/L. Hình 3

trình bày kết quả đo đường cong phân cực của điện cực thép CT3 sau 2 giờ ngâm trong dung dịch nghiên cứu ở 25 °C. Các thông số điện hóa xác định bằng phương pháp ngoại suy Tafel bao gồm điện thế ăn mòn (E_{corr}), mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}) được trình bày ở bảng 2.



Hình 3. *Đường phân cực Tefel khi (a) không có mặt và (b) có mặt Ce-Imi/GO-OA.*



Hình 4. *Giản đồ phân tích nhiệt của Ce-Imi/GO-OA và GO-OA.*

Bảng 1. *Thông số điện hóa xác định bằng ngoại suy đường phân cực động Tafel.*

Vật liệu	E_{corr} (mV)	i_{corr} (nA/cm²)	Hiệu quả (%)
Thép CT3	- 626	39,24	-
CeImi/GO-OA	- 571	1,41	96,40

Kết quả trên hình 3 cho thấy đường phân cực Tafel khi có mặt Ce-Imi/GO-OA (đường b) dịch chuyển mật độ dòng sang vùng thấp hơn và điện thế ăn mòn dịch chuyển về phía dương hơn so với trường hợp không có Ce-Imi/GO-OA (đường a). Theo tác giả Rigg và cộng sự, chất ức chế ăn mòn được chia thành 3 loại là anode, cathode và hỗn hợp [6]. Sự chênh lệc E_{corr} đo được khi có mặt chất ức chế so với E_{corr} đo trong dung dịch ăn mòn thấp hơn 85 mV thì chất ức chế thuộc nhóm hỗn hợp. Từ kết quả trên hình 4 và bảng 2 cho thấy chênh lệch E_{corr} = 55 mV, nên có thể thấy Ce-Imi/GO-OA là chất ức chế hỗn hợp.

Kết quả ngoại suy Tafel ở bảng 1 cũng cho thấy khi có mặt Ce-Imi/GO-OA, mật độ dòng ăn mòn giảm đáng kể. Cụ thể, dòng ăn mòn trên thép CT3 đo trong dung dịch NaCl (mẫu trắng) có i^o_{corr} = 39,24 nA/cm², trong khi có Ce-Imi/GO-OA mật độ dòng ăn mòn giảm đi đáng kể, i_{corr} = 1,41 nA/cm². Hiệu suất bảo vệ chống ăn mòn của Ce-Imi/GO-OA là:

$$H = \frac{i^o corr - i\ corr}{i\ corr}\ x\ 100\% \qquad (1)$$

Với i_{corr} là mật độ dòng ăn mòn trong dung dịch NaCl 3,5% chứa Ce-Imi/GO-OA; i^o_{corr} là mật độ dòng ăn mòn của mẫu trắng.

Từ phương trình (1), tính được hiệu quả bảo vệ của Ce-Imi/GO-OA với thép CT3 là 96,4%.

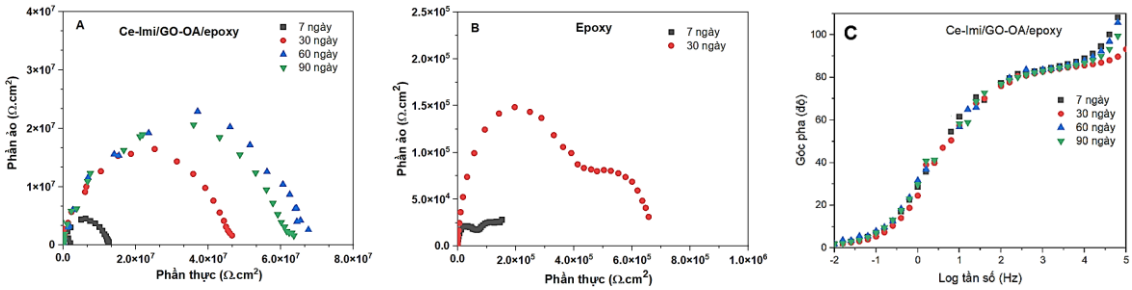
Kết quả phổ tổng trở

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng phủ Ce-Imi/GO-OA/epoxy được khảo sát bằng phổ tổng trở điện hóa trong dung dịch NaCl 3,5% theo thời gian ngâm lần lượt ở 7, 30, 60 và 90 ngày. Màng epoxy thuần cũng được sử dụng để đối chứng.

Hình 5 trình bày giản đồ Nyquist và giản đồ Bode của màng Ce-Imi/GO-OA/epoxy và màng epoxy ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% theo thời gian ở 25 °C.

Kết quả giản đồ Nyquist của màng epoxy cho thấy sau 7 và 30 ngày ngâm mẫu, màng epoxy đã xuất hiện hai cung rõ ràng, cung thứ nhất ở vùng tần số cao đặc trưng cho khả năng ngăn cách

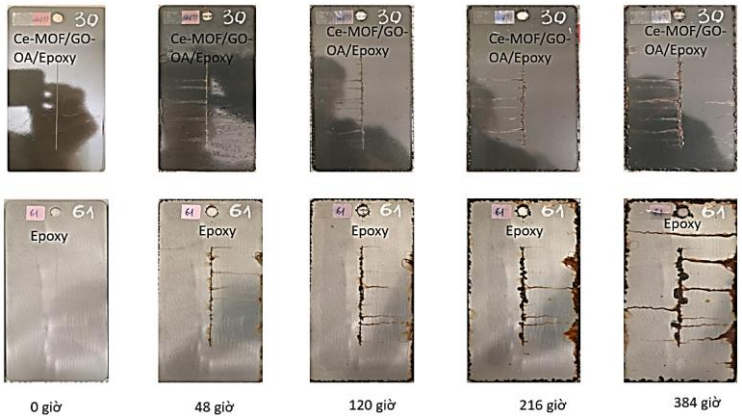
của màng, cung thứ hai ở vùng tần số thấp đặc trưng cho quá trình điện hóa xảy ra trên bề mặt tiếp xúc giữa màng và kim loại nền. Màng epoxy có hiệu quả bảo vệ kém, chỉ sau 7 ngày dung dịch ăn mòn đã ngấm qua lớp màng tiếp xúc với bề mặt kim loại, kim loại đã bị ăn mòn.



Hình 5. *Giản đồ Nyquist của (A) màng Ce-Imi/GO-OA/epoxy, (B) màng epoxy và (C) giản đồ Bode theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%.*

Phổ tổng trở của màng Ce-Imi/GO-OA/epoxy có dạng một cung tròn khép kín sau 7 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%. Dung dịch điện ly chưa ngấm qua màng phủ. Sau 30, 60 và 90 ngày ngâm mẫu, phổ tổng trở có dạng một bán cung hở đặc trưng cho sự ngấm của dung dịch điện ly vào màng phủ. Dung dịch điện ly đã ngấm vào màng phủ qua lỗ rỗ hoặc khuyết tật nhưng chưa ngấm đến bề mặt kim loại, chưa xảy ra quá trình ăn mòn. Hiệu quả bảo vệ của màng phủ Ce-Imi/GO-OA/epoxy sau 90 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% vẫn rất tốt, tổng trở của màng đạt khoảng 6.10^7 Ω.cm^2. GO biến tính octyl amin kết hợp với Ce-Imi đã tăng khả năng tương hợp với polyme nền, giảm khả năng kết tụ của GO, làm gia tăng độ chặt chẽ của màng epoxy vì vậy có thể kéo dài đường khuếch tán của các tác nhân ăn mòn như O_2, H_2O, Cl^- [8].

Trên giản đồ Bode theo thời gian ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3,5% chỉ xuất hiện một điểm uốn tại vùng tần số cao đặc trưng cho khả năng ngăn cách của màng phủ. Có thể nhận thấy sau 90 ngày ngâm mẫu, màng phủ Ce-Imi/GO-OA/epoxy vẫn có khả năng ngăn cách tốt, kim loại chưa bị ăn mòn.



Hình 6. *Ảnh mẫu sơn epoxy và Ce-Imi/GO-OA/epoxy trước và sau khi thử nghiệm mù muối.*

Thử nghiệm gia tốc mù muối

Tính chất bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn epoxy/Ce-Imi/GO-OA còn được đánh giá qua phương pháp thử nghiệm gia tốc mù muối. Trên hình 6 là hình ảnh của các mẫu màng phủ trước và sau khi thử nghiệm. Kết quả sau 384 giờ thử nghiệm mù muối cho thấy màng phủ epoxy xuất hiện rất nhiều điểm gỉ, chứng tỏ dung dịch điện ly đã ngấm qua lớp phủ và ăn mòn nền thép. Đối với mẫu Ce-Imi/GO-OA/epoxy có xuất hiện các vết gỉ nhưng ít hơn rất nhiều so với mẫu epoxy. Màng phủ Ce-Imi/GO-OA/epoxy vẫn có độ bám dính tốt, tuy có phồng quanh vết gỉ nhưng không bị bong tróc nhiều giống như mẫu epoxy.

4. KẾT LUẬN

Bài báo trình bày kết quả nghiên cứu chế tạo và khảo sát hình thái cấu trúc, khả năng bảo vệ chống ăn mòn của vật liệu Ce-Imi/GO-OA và màng phủ Ce-Imi/GO-OA/epoxy. Vật liệu Ce-Imi/GO-OA có khả năng ức chế ăn mòn, bảo vệ thép CT3 với hiệu quả đạt 96,4%. Màng phủ Ce-Imi/GO-OA/epoxy có khả năng bảo vệ thép CT3 đến 90 ngày trong dung dịch NaCl 3,5%. Kết quả nghiên cứu cho thấy triển vọng ứng dụng màng sơn Ce-Imi/GO-OA/epoxy trong thực tế.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1]. F. Jiang, W. Zhao, Y. Wu, J. Dong, K. Zhou and G. Lu, *"Progress in organic coatings anti–corrosion behaviors of epoxy composite coatings enhanced via graphene oxide with different aspect ratios*", Prog. Org. Coatings, **Vol.127**, pp.70–79, (2019).

[2]. S. Pourhashem, E. Ghasemy, A. Rashidi and M. Vaezi, *"A review on application of carbon nanostructures as nanofiller in corrosion−resistant organic coatings"*, J. Coatings Technol. Res., **Vol. 17**, pp. 19−55, (2020).

[3]. S. Pourhashem, M. R. Vaezi, A. Rashidi and M. R. Bagherzadeh, "*Exploring corrosion protection properties of solvent-based epoxy–graphene oxide nanocomposite coatings on mild steel*", Corros. Sci., **Vol. 115**, pp. 78-92, (2017).

[4]. Trần Văn Hiền, Hà Quốc Bảng, Nguyễn Mạnh Tường, Nguyễn Hữu Vân, "*Phụ gia alkyl-graphen cho dầu bôi trơn"*, Tạp chí Hóa học, **53(5e1)**, pp. 93-98, (2015).

[5]. V. C. Anadebe, V.I. Chukwuike, S. Ramanathan, R.C. Barik, "*Cerium-based metal organic framework (Ce-Imi) as corrosion inhibitor for API 5L X65 steel in CO_2- satureated brine solution: XPS, DFT/MD-simulation, and machine learning model predection*", Process safety and enviromental protection, **Vol. 168**, pp. 499-512, (2022).

[6]. J. Olen L. Riggs, Corrosion Inhibitors, 2nd ed. National Association of Corrosion Engineers, Houston, Texas, (1973).

[7]. A. Dwivedi, P. Bharti and S. K. Shukla, *"Chemical and electrochemical study of effect of soluble sulfonated polystyrene on mild steel interface in hydrochloric acid solution*", Gazi University Journal of Science, **Vol. 35 (3)**, pp. 808–820, (2022).

[8]. L. Chen, Z. Yu, D. Yin, K. Cao, C. Xie, L. Zhu, Y. Jiang, *"Preparation and anticorrosion of GO-Ce-Imi nanocomposite coatings"*, Applied Polymer Science, 51571, (2021.

ABSTRACT

Synthesis of Ce/graphene oxide modified with octyl amine nanocomposite (Ce-Imi/GO-OA) for the application of creating protective coatings against metal corrosion

This article presents a method for synthesizing nanocomposite materials that protect against metal corrosion using a cerium modified 2-methylimidazole and graphene oxide modified octyl amine (GO-OA), denoted as Ce-Imi/GO-OA. The structural morphology of the material is evaluated using field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), and thermogravimetric analysis (TGA). The corrosion protection capability of the material is evaluated using the Tafel curve method, electrochemical impedance spectroscopy (EIS), and accelerated salt spray testing according to ASTM B-117 standards. The research results show that Ce-Imi/GO-OA has a metal protection efficiency of 96.4%. The epoxy coating containing Ce-Imi/GO-OA has the ability to protect the metal for up to 90 days when immersed in a 3.5% NaCl solution. Research results show that Ce-Imi/GO-OA has good dispersion ability in epoxy resin, forming a protective film that prevents the infiltration of corrosive environments.

Keywords: GO; MOF; Ce; Corrosive.