

KHẢ NĂNG BẢO VỆ CHỐNG ĂN MÒN CỦA MÀNG NANO-COMPOZIT Ppy/ α -Fe₂O₃ ĐƯỢC TỔNG HỢP ĐIỆN HOÁ KHI CÓ MẶT CÁC CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT

Đến Tòa soạn 4-3-2006

NGUYỄN THỊ LÊ HIỀN¹, NGUYỄN ĐĂNG ĐỨC²

¹Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam

²Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học Tự nhiên, Trường Đại học Thái Nguyên

SUMMARY

Electrosynthesis process of Ppy/ α -Fe₂O₃ nano-composite films on the iron have been investigated in solution containing potassium tetroxalate, pyrrole and nano α -Fe₂O₃ in suspension with and without surfactants. The film formed in solution with dodecylsulfate anionic surfactant gives the best results of protection against corrosion of iron. This film can protect metal in NaCl 3% corrosion solution during 370 hours, two times longer than which formed in solution with cetyl trimethyl ammonium cationic surfactant and five times longer than polypyrrole film without nano-oxide.

I - MỞ ĐẦU

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn của các polyme dẫn nói chung và polypyrrol (Ppy) nói riêng đã và đang được nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước quan tâm nghiên cứu [1, 2]. Những kết quả gần đây đã chỉ ra rằng màng Ppy bền ăn mòn được tổng hợp trực tiếp trên bề mặt sắt thép bằng phương pháp điện hoá trong dung dịch tetraoxalat kali (PTO) [3]. Thời gian bảo vệ chống ăn mòn có thể được cải thiện khi sử dụng các oxit kim loại đưa vào Ppy nhằm tạo composit [4] hoặc pha tạp vào polyme các ion hoạt động bề mặt có kích thước lớn [5]. Bài báo này giới thiệu các kết quả nghiên cứu tổng hợp điện hoá nano-composit trên cơ sở Ppy và nano-oxit (α -Fe₂O₃) khi có mặt các anion và cation hoạt động bề mặt, cũng như khảo sát khả năng bảo vệ chống ăn mòn của các màng polyme dẫn điện tạo thành.

II - THỰC NGHIỆM

Các phép đo điện hoá được thực hiện trên hệ thiết bị Autolab 30 (Eco. Co. Hà Lan) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới, trong bình đo có dung tích 200 ml với hệ 3 điện cực: Điện cực đối là lưới platin (Pt), điện cực so sánh: sunfat thuỷ ngân Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ bão hoà (SSE) và điện cực làm việc là sắt nguyên chất (99,99%), có diện tích làm việc 0,2 cm².

Màng nano-composit Ppy/ α -Fe₂O₃ được tổng hợp trong dung dịch PTO 0,05 M, pyrrol 0,1 M, nano α -Fe₂O₃ khi có và không có mặt các chất hoạt động bề mặt. α -Fe₂O₃ là sản phẩm thương mại của Aldrich, tồn tại dưới dạng bột mịn, màu đen, có cấu trúc hạt dạng hình cầu đường kính 5 – 10 nm. Các anion và cation hoạt động bề mặt được sử dụng trong nghiên cứu này là dodecylsulfat (DS) và cetyl trimethyl ammonium (CTA⁺).

Nghiên cứu đặc tính của chất hoạt động bề mặt trong dung dịch tạo màng được thực hiện nhờ điện cực chọn lọc ion và hàm lượng nano oxit trong polyme được phân tích in-situ nhờ cân vi lượng thạch anh.

Các màng nano-compozit sau khi tổng hợp có chiều dày 3 - 4 μm tương ứng với diện tích tổng hợp $2\text{C}/\text{cm}^2$ được tráng qua nước cất, để khô, sau đó phân tích bề mặt bằng kính hiển vi điện tử quét (SEM) và thử nghiệm ăn mòn bằng cách theo dõi điện thế mạch hở theo thời gian ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3%.

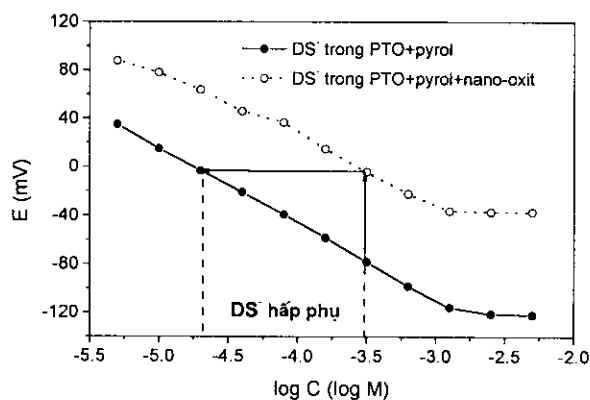
III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

1. Đặc tính của các chất hoạt động bề mặt

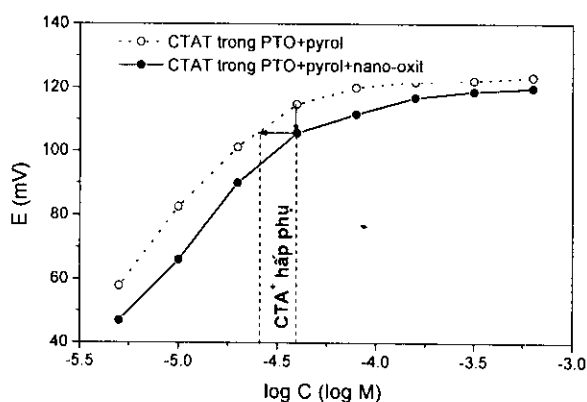
Ion DS^- và CTA^+ là các chất hoạt động bề mặt, có khả năng hấp phụ và che phủ lớn. Khi nồng độ của nó trong dung dịch đạt đến giá trị giới hạn (nồng độ CMC) thì có hiện tượng tạo mixel keo, làm thay đổi cấu trúc cũng như các tính chất hoá lý: độ dẫn điện, sức căng bề mặt, độ phân tán ánh sáng... Nồng độ CMC thường có giá trị nhỏ và phụ thuộc vào bản chất của chất hoạt động bề mặt, các ion trong dung dịch

và dung môi... Do đó, nồng độ chất hoạt động bề mặt trong dung dịch tạo màng đóng vai trò quyết định đến quá trình xảy ra trên bề mặt phân chia pha, quá trình tổng hợp điện hoá cũng như đặc tính của màng polyme sau này.

Nồng độ CMC của chất hoạt động bề mặt trong dung dịch tạo màng được xác định bằng điện cực chọn lọc ion. Điện thế tương đối của điện cực này phụ thuộc tuyến tính vào nồng độ các ion đơn trong dung dịch, chính vì vậy chúng ta có thể xác định được nồng độ CMC của DS^- và CTA^+ trong dung dịch chính là nồng độ mà tại đó điện thế không thay đổi khi bổ sung thêm chất hoạt động bề mặt. Hình 1 đã chỉ ra nồng độ CMC của DS^- và CTA^+ trong dung dịch PTO 0,05M và pyrol 0,1 M lần lượt là $1,26 \cdot 10^{-3} \text{ M}$ và 10^{-4} M . Đại lượng này dường như không thay đổi khi có mặt nano-oxit trong dung dịch, tuy nhiên do có sự hấp phụ của chất hoạt động bề mặt trên các hạt oxit, nên nồng độ các ion đơn của chất hoạt động bề mặt trong dung dịch không có oxit luôn lớn hơn so với dung dịch có mặt oxit. Lượng chất hoạt động bề mặt đã hấp phụ trên oxit được xác định như trên hình 1 cho thấy khả năng hấp phụ của DS^- lớn hơn nhiều so với CTA^+ .



a, Trường hợp DS^-



b, Trường hợp CTA^+

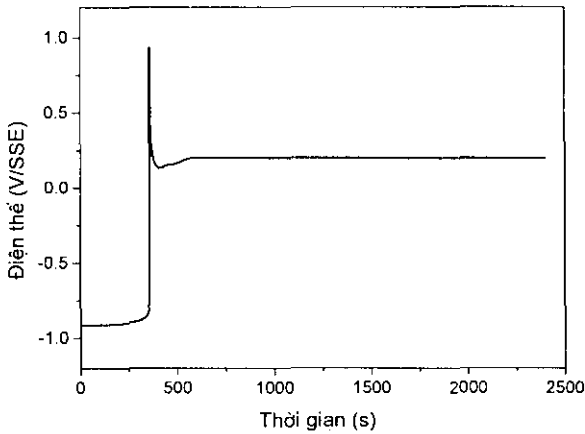
Hình 1: Biến thiên điện thế điện cực chọn lọc ion theo nồng độ chất hoạt động bề mặt

2. Tổng hợp màng nanocompozit

Các màng polyme dẫn điện được tổng hợp bằng phương pháp điện hoá tại mật độ dòng 1 mA/cm^2 , lần lượt trong các dung dịch PTO, pyrol không có và có nano-oxit (1 g/l ÷ 16 g/l), trong cả hai trường hợp không có và có mặt chất

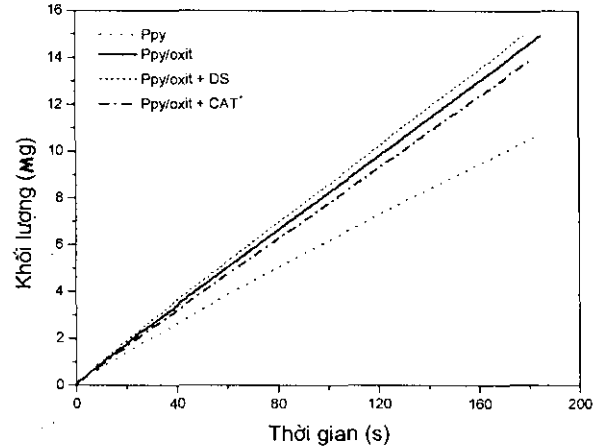
hoạt động bề mặt ($10^{-4} \text{ M} \div 16 \cdot 10^{-4} \text{ M}$). Đường cong biểu diễn sự biến thiên điện thế theo thời gian tổng hợp polyme trong các dung dịch trên có cùng một dạng chung như được mô tả trên hình 2, chứng tỏ sự có mặt của oxit và các chất hoạt động bề mặt trong khoảng nồng độ khảo

sắt không làm thay đổi đặc tính điện hoá của kim loại nền.



Hình 2: Sự biến thiên điện thế theo thời gian tổng hợp polyme ở $I = 1 \text{ mA/cm}^2$

Khối lượng màng polyme hình thành trong quá trình tổng hợp điện hoá được xác định *in-situ* nhờ cân vi lượng thạch anh trên điện cực thạch anh phủ một lớp vàng mỏng. Khối lượng tăng gần như tuyến tính với thời gian tạo màng và hệ số góc phụ thuộc vào thành phần dung dịch tạo màng (hình 3). Khối lượng màng composit tổng hợp trong dung dịch PTO 0,05 M, pyrrol 0,1 M, nano-oxit 2 g/l có mặt các anion hoặc cation hoạt động bề mặt $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ đã được so sánh với các màng polyme được tổng hợp trong dung dịch có và không có oxit nhưng vắng mặt chất hoạt động bề mặt. Kết quả thu được trên hình 3 đã chỉ ra rằng các nano-oxit được đưa vào trong thành phần của màng polyme, do đó làm tăng khối lượng so với màng polyme được tổng hợp trong dung dịch không có oxit. Việc cho thêm các chất hoạt động bề mặt, có khả năng hấp phụ xung quanh các nano oxit đã làm thay đổi hàm lượng oxit trong polyme. Đối với anion hoạt động bề mặt DS^- , các oxit được hấp phụ và tạo thành phần tử tích điện âm, chuyển dịch đến vùng anốt dưới tác dụng của điện trường và làm tăng hàm lượng oxit trong polyme so với trường hợp không có chất hoạt động bề mặt. Ngược lại trong trường hợp cation CAT^+ , các oxit bị hấp phụ và hình thành các phần tử tích điện dương, dịch chuyển về catốt. Do đó trong trường hợp này, hàm lượng oxit trong polyme lại giảm so với màng



Hình 3: Sự biến thiên khối lượng *in-situ* của màng polyme trong quá trình tổng hợp điện hoá.

được hình thành trong dung dịch vắng mặt chất hoạt động bề mặt.

3. Cấu trúc hình thái học của các màng polyme

Các màng polyme tạo thành có màu đen xám, cấu trúc dạng hạt như được mô tả trên hình 4. Các ảnh SEM đã chỉ ra rằng khi vắng mặt chất hoạt động bề mặt, các hạt nano oxit được đưa vào màng có xu hướng co cụm và phân bố không đều trong polyme (hình 4b). Khi có mặt chất hoạt động bề mặt, các oxit bị hấp phụ bởi các chất hoạt động bề mặt, phân tán tốt trong dung dịch và polime, do đó cấu trúc bề mặt màng polyme thu được đồng nhất và mịn hơn nhiều so với màng Ppy/oxit vắng mặt chất hoạt động bề mặt (hình 4c, d).

4. Khả năng bảo vệ chống ăn mòn

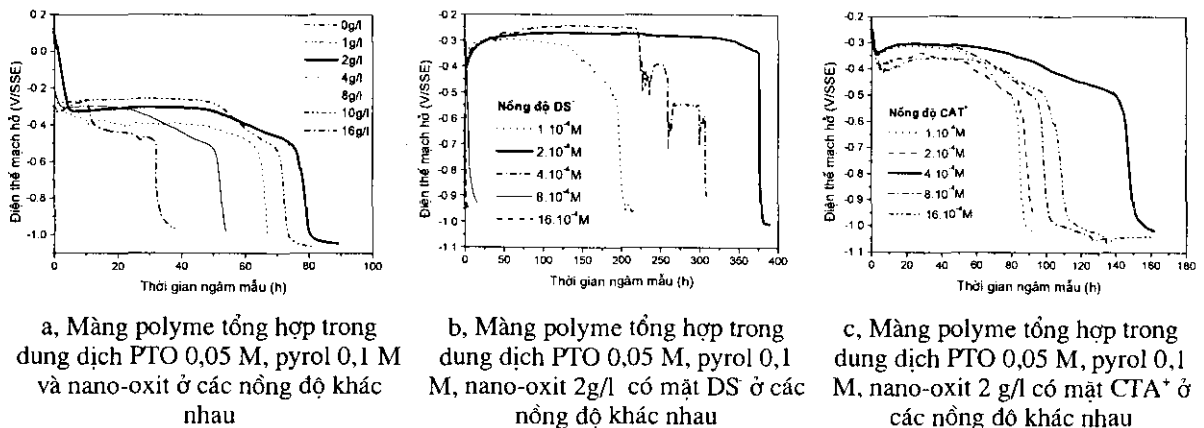
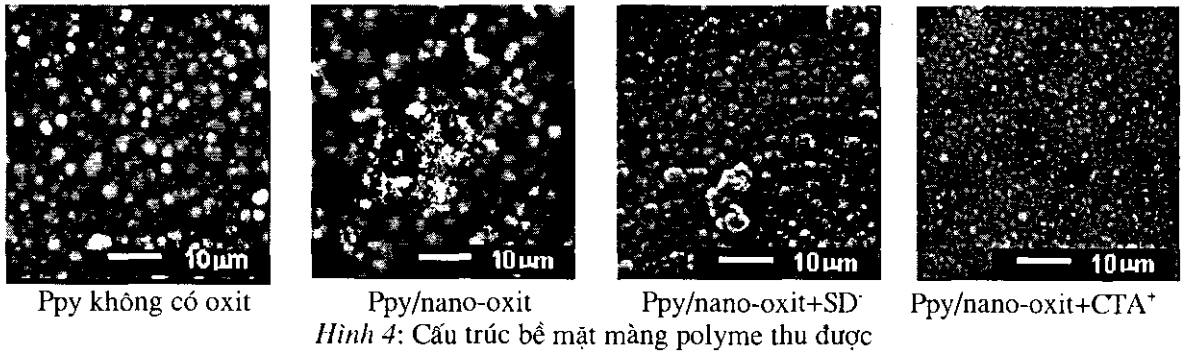
Hình 5 cho thấy điện thế mạch hở của nano-compozit Ppy/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ở trạng thái oxi hoá luôn dương hơn so với điện thế ăn mòn của sắt, nên nó bảo vệ sắt thép theo cơ chế anốt. Thời gian bảo vệ kim loại được tính từ khi ngâm mẫu trong dung dịch thử nghiệm đến khi điện thế chung của hệ giảm đến điện thế ăn mòn của kim loại nền ($< -0,9 \text{ V/SSE}$).

Hình 5a mô tả sự biến thiên điện thế theo thời gian ngâm mẫu trong NaCl của các màng polyme được tổng hợp trong dung dịch PTO

0,05 M, pyrol 0,1 M và nano-oxit ở các nồng độ khác nhau. Các kết quả thu được đã chỉ ra rằng việc thêm nano $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ vào dung dịch tạo màng đã làm tăng đáng kể thời gian bảo vệ chống ăn mòn của màng compozit đạt được. Tuy nhiên khi hàm lượng nano-oxit trong dung dịch quá cao (16 g/l), lượng oxit trong polyme lớn, phân bố kém đồng đều và dễ tạo các khuyết tật, làm giảm thời gian bảo vệ chống ăn mòn. Với hàm lượng oxit tối ưu 2 g/l, màng compozit có khả năng bảo vệ kim loại 80 giờ trong NaCl 3%, gấp hai lần so với màng Ppy được tổng hợp trong cùng điều kiện nhưng vắng mặt oxit. Chúng tôi sử dụng nồng độ nano-oxit 2g/l cho các nghiên cứu tiếp theo.

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ anion và cation hoạt động bề mặt trong dung dịch tạo màng đến thời gian bảo vệ chống ăn mòn của

màng nano-compozit Ppy/ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ lần lượt được thể hiện trên hình 5b và 5c. Nhìn chung, sự có mặt của các chất hoạt động bề mặt có tác dụng hấp phụ và giữ cho các nano-oxit không bị cụm và phân tán tốt hơn trong dung dịch cũng như trong polyme, do đó màng thu được đồng nhất và xít chặt, cải thiện thời gian bảo vệ chống ăn mòn kim loại. Khi nồng độ chất hoạt động bề mặt quá lớn, ngoài hiện tượng hấp phụ trên oxit, các chất hoạt động bề mặt còn hấp phụ mạnh trên bề mặt điện cực làm việc, dẫn đến thay đổi cấu trúc cũng như đặc tính của màng polyme tạo thành và làm giảm khả năng bảo vệ chống ăn mòn. Nồng độ chất hoạt động bề mặt thích hợp cho màng nano-compozit bền ăn mòn là $2 \cdot 10^{-4}$ M đối với DS⁻ hoặc $4 \cdot 10^{-4}$ M trong trường hợp CTA⁺.



Hình 5: Sự biến thiên điện thế mạch hở theo thời gian ngâm mẫu trong dung dịch ăn mòn NaCl 3%

Trong dung dịch chứa anion hoạt động bề mặt DS⁻, các oxit được đưa vào trong Ppy không những nhờ quá trình khuếch tán, mà còn nhờ

hiện tượng điện chuyển nên lượng oxit trong polyme lớn, hơn nữa ion DS⁻ có thể đóng vai trò ion đối trong mạch polyme, do đó khả năng bảo

vệ chống ăn mòn của màng nano-compozit tạo trong dung dịch này tốt hơn nhiều so với màng hình thành trong dung dịch chứa chất hoạt động bề mặt cation. Với diện tích tổng hợp $2\text{C}/\text{cm}^2$, màng nano-compozit hình thành trong dung dịch chứa DS⁻ có khả năng bảo vệ sắt thép trong môi trường NaCl 3% khoảng 370 giờ, gấp hơn hai lần so với màng tổng hợp trong dung dịch chứa CTA⁻ và gấp gần 5 lần so với màng Ppy vắng mặt oxit.

IV - KẾT LUẬN

Màng nano-compozit trên cơ sở polyme dẫn điện và oxit sắt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ có kích thước nano đã được tổng hợp bằng phương pháp điện hoá trong dung dịch chứa PTO, pyrrol, nano-oxit có và không có chất hoạt động bề mặt. Màng composít thu được đã cải thiện đáng kể khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại so với các màng Ppy không có oxit. Khảo sát sự có mặt của các chất hoạt động bề mặt trong dung dịch tạo màng đã chỉ ra rằng anion hoạt động bề mặt hấp phụ xung quanh oxit tạo thành phần tử tích điện âm, dễ dàng đi vào trong màng polyme nhờ quá trình điện chuyển. Ngược lại các cation hoạt động bề mặt hấp phụ xung quanh nano-oxit và tạo thành các phần tử tích điện dương, chuyển động về phía catốt, do đó các nano-oxit khó khuếch tán vào trong polyme. Các chất hoạt động bề mặt cũng có khả năng ức chế kim loại chống ăn mòn tuy nhiên ở các mức độ rất khác nhau và đạt được thời gian bảo vệ kim loại nền

tối ưu ở nồng độ rất nhỏ: 2.10^{-4} M đối với DS⁻ hoặc 4.10^{-4} M đối với ATC⁺. Trong điều kiện tổng hợp tối ưu, các màng nano-compozit hình thành trong dung dịch chứa DS⁻ cho hiệu quả bảo vệ cao hơn so với màng tạo trong dung dịch có mặt ATC⁺ và cao hơn nhiều so với màng composít vắng mặt chất hoạt động bề mặt.

Lời cảm ơn: Công trình hoàn thành với sự hỗ trợ kinh phí của chương trình nghiên cứu cơ bản trong Khoa học tự nhiên, chúng tôi xin trân thành cảm ơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. D. E. Tallman, G. Spinks, A. Dominis, and G. G. Wallace. J. Solid State Electrochem., 73 - 84, 6 (2002).
2. G. Spinks, A. Dominis, G. G. Wallace, and D. E. Tallman. J. Solid State Electrochem., 6, 85 - 100, (2002).
3. H. Nguyen Thi Le, B. Garcia, C. Deslouis, and Q. Le Xuan. Electrochimica Acta, 46, 4259 - 4272 (2001).
4. B. Garcia, A. Lamzoudi, F. Pillier, H. Nguyen Thi Le, and C. Deslouis. Journal of The Electrochemical Society, 149, B560 - B566 (2002).
5. N. T. L. Hien, B. Garcia, A. Pailleret, and C. Deslouis. Electrochimica Acta, 50, 1747 - 1755 (2005).