

## SYNTHESIS OF LANTHANUM BENZOATE COMPLEX AND INVESTIGATION OF THEIR CORROSION INHIBITION ABILITY ON ZINC SUBSTRATE

Tran Minh Hoang<sup>1</sup>, Pham Dieu Linh<sup>1</sup>, Chu Thi Minh Le<sup>1</sup>, Phan Tuan Anh<sup>1</sup>,  
Pham Thu Thuy<sup>2</sup>, Dam Xuan Thang<sup>1\*</sup>, Nguyen Thuy Duong<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Hanoi University of Industry, <sup>2</sup>Institute for Tropical Technology - Vietnam Academy of Science and Technology

| ARTICLE INFO           |           | ABSTRACT   |
|------------------------|-----------|--|
| Received:              | 25/4/2024 | In this study, we present the results of synthesizing lanthanum benzoate complex and analyzing its corrosion inhibition ability on zinc substrates, opening up potential applications in developing protective coatings for zinc metal. The structural morphology of the LaBz complex was characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Scanning Electron Microscopy (SEM), and thermal gravimetric analysis (TGA). Electrochemical technique was used to evaluate the inhibition efficiency of LaBz complex for corrosion of zinc substrate. The obtained experimental results show that the LaBz complex is about 30 nanometers in size and uniform. The LaBz complex achieved a corrosion inhibition efficiency of 68.53% after 2 h of immersion in a 0.1 M NaCl solution. This study has proposed an effective corrosion inhibitor for zinc substrates and oriented its application in protective coatings for zinc metal substrates. |
| Revised:               | 09/7/2024 |  |
| Published:             | 11/7/2024 |  |
| <b>KEYWORDS</b>        |           |  |
| Synthesis              |           |  |
| Lanthanum benzoate     |           |  |
| Corrosion inhibitors   |           |  |
| Zinc                   |           |  |
| Anti Corrosion Coating |           |  |

## TỔNG HỢP PHỨC CHẤT LANTAN BENZOAT VÀ NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG ỨNG CHẾ ẪN MÒN CỦA CHÚNG TRÊN NỀN KẼM

Trần Minh Hoàng<sup>1</sup>, Phạm Diệu Linh<sup>1</sup>, Chu Thị Minh Lệ<sup>1</sup>, Phan Tuấn Anh<sup>1</sup>,  
Phạm Thu Thùy<sup>2</sup>, Đàm Xuân Thắng<sup>1\*</sup>, Nguyễn Thùy Dương<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Trường Đại học Công nghiệp Hà Nội, <sup>2</sup>Viện Kỹ thuật nhiệt đới – Viện Hàn lâm KH&CN Việt Nam

| THÔNG TIN BÀI BÁO    |           | TÓM TẮT   |
|----------------------|-----------|---|
| Ngày nhận bài:       | 25/4/2024 | Trong nghiên cứu này, chúng tôi trình bày kết quả tổng hợp phức chất lantan benzoate (LaBz) và phân tích khả năng ức chế ăn mòn của nó đối với nền kim loại kẽm, mở ra tiềm năng ứng dụng trong việc phát triển lớp phủ bảo vệ cho kim loại kẽm. Hình thái cấu trúc của phức chất LaBz được xác định bằng phổ hồng ngoại (FTIR), ảnh kính hiển vi điện tử quét (SEM) và phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Phương pháp điện hóa được sử dụng để đánh giá khả năng ức chế ăn mòn kẽm của phức chất LaBz. Các kết quả thực nghiệm thu được cho thấy phức LaBz có kích thước khoảng 30 nm và khá đồng đều. Khả năng ức chế ăn mòn của phức chất LaBz trong dung dịch NaCl 0,1 M trong 2 giờ đạt hiệu suất là 68,53%. Nghiên cứu này đã đề xuất một loại ức chế ăn mòn hiệu quả cho nền kẽm và định hướng ứng dụng trong lớp phủ bảo vệ cho nền kim loại kẽm. |
| Ngày hoàn thiện:     | 09/7/2024 |   |
| Ngày đăng:           | 11/7/2024 |   |
| <b>TỪ KHÓA</b>       |           |   |
| Tổng hợp             |           |   |
| Lantan benzoat       |           |   |
| Chất ức chế ăn mòn   |           |   |
| Kẽm                  |           |   |
| Lớp phủ chống ăn mòn |           |   |

DOI: <https://doi.org/10.34238/tnu-jst.10219>

\* Corresponding author. Email: [thangdx@hau.edu.vn](mailto:thangdx@hau.edu.vn)

## 1. Giới thiệu

Kẽm là một kim loại được ứng dụng rất nhiều trong công nghiệp với nhiều tính năng đa dạng. Kẽm, các hợp kim kẽm và thép mạ kẽm do có tính thẩm mỹ cao và có nhiều tính năng nổi bật đang được sử dụng nhiều trong các ngành công nghiệp như xây dựng, ô tô, tàu thuyền... Khi tiếp xúc với các môi trường khác nhau, các vật liệu kẽm sẽ bị ăn mòn. Kẽm oxit ( $ZnO$ ) và kẽm hydroxit ( $Zn(OH)_2$ ) thường là các hợp chất đầu tiên được hình thành nhưng chúng nhanh chóng biến đổi thành hydrozincit ( $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6 \cdot H_2O$ ), hoặc simonkolleite ( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ), tạo thành rỉ sét trắng của kẽm [1]. Kể cả khi để kẽm tiếp xúc với không khí trong một khoảng thời gian ngắn thì đã bắt đầu có sự ăn mòn trên bề mặt kẽm. Một điều kiện tiên quyết để ăn mòn khí quyển xảy ra là một lớp ẩm có mặt trên bề mặt kẽm. Lớp này hoạt động như một dung môi cho các thành phần khí quyển và là môi trường cho các phản ứng điện hóa. Sự ăn mòn khí quyển của kẽm bị ảnh hưởng chủ yếu bởi thời gian ẩm ướt và sự hiện diện của các thành phần khí quyển như  $CO_2$ ,  $SO_x$  và  $Cl^-$  [2]. Tùy thuộc vào môi trường tiếp xúc mà sự ăn mòn xảy ra nhanh hay chậm, đặc biệt trong môi trường có muối ăn ( $NaCl$ ) sự ăn mòn xảy ra mạnh [3]. Để bảo vệ vật liệu kẽm, ta nghiên cứu ức chế ăn mòn kẽm trong môi trường xâm thực  $NaCl$ . Việc sử dụng chất ức chế ăn mòn là một trong những phương pháp chống ăn mòn hiệu quả và kinh tế nhất được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp bằng cách tạo lớp màng ngăn cách kim loại khỏi môi trường ăn mòn. Hiện nay, các chất hữu cơ đang được ứng dụng để nghiên cứu tổng hợp ra các chất ức chế thân thiện với môi trường. Nếu sử dụng chất ức chế hữu cơ, lớp này sẽ kết hợp với một phần  $Zn^{2+}$  tạo phức bảo vệ bề mặt Zn và ngăn chặn quá trình ăn mòn [1], [4]. Đặc biệt, nghiên cứu cho thấy các gốc hữu cơ chứa N, O, S, P, Cl có khả năng tương tác với màng bảo vệ để gia tăng khả năng ức chế [5]. Qiushi Deng và các cộng sự đã nghiên cứu các dẫn xuất benzothiazole như 2-mercaptobenzothiazole (2-MBT) và 2-aminobenzothiazole (2-ABT) có khả năng ức chế ăn mòn trên bề mặt thép mạ kẽm với hiệu suất lần lượt là 81% và 71% [6]. Trong khi 2-ABT dễ tách ra khỏi bề mặt kim loại làm giảm khả năng ức chế thì 2-MBT có khả năng tương tác mạnh với bề mặt Zn tạo ra phức với  $Zn^{2+}$  [6].

Bên cạnh đó, việc sử dụng muối của các nguyên tố đất hiếm như các hợp chất Lantanit [7] như một chất ức chế ăn mòn cho các nền kim loại cũng được nghiên cứu nhiều hiện nay. Do đặc tính thân thiện với môi trường, các hợp chất đất hiếm như các muối cerium nitrat, cerium clorua được nghiên cứu rộng rãi để thay thế các hợp chất cromat (VI) làm chất ức chế ăn mòn cho kim loại, đặc biệt với kim loại kẽm [1]. Các hợp chất cromat (VI) đã được sử dụng rộng rãi trong công nghiệp xử lý bề mặt để bảo vệ chống ăn mòn cho các nền kim loại như thép, thép mạ kẽm, hợp kim nhôm và magie. Tuy nhiên các hợp chất này rất độc và tác động xấu tới môi trường. Do đó các hợp chất cromat (VI) đã được nghiên cứu thay thế bởi các chất ức chế ăn mòn ít độc hại hơn như hợp chất các nguyên tố đất hiếm hoặc các hợp chất hữu cơ. Các axit cacboxylic được sử dụng làm chất ức chế hữu cơ cho nền kim loại kẽm bằng cách hấp phụ lên bề mặt kim loại thông qua các nhóm cacbonxyl tạo thành lớp màng kỵ nước, tăng khả năng chống ăn mòn [8], [9]. Trong nghiên cứu này để tăng hiệu quả ức chế ăn mòn, nhóm nghiên cứu đã kết hợp muối đất hiếm Lantan nitrat ( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) và Natri benzoat ( $C_7H_5O_2Na$ , kí hiệu là Bz) tạo ra phức chất ( $LaBz$ ) và sử dụng làm chất ức chế ăn mòn cho kẽm trong môi trường  $NaCl$  0,1 M.

## 2. Thực nghiệm

### 2.1. Hóa chất

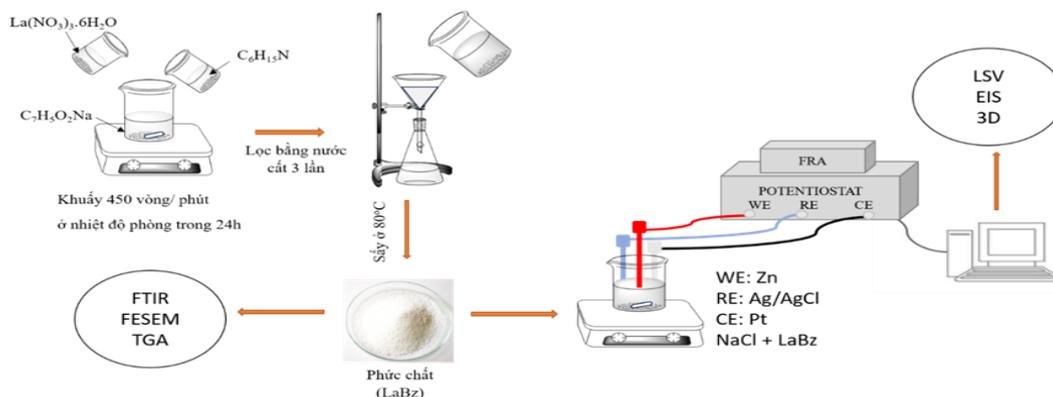
Natri benzoat ( $C_7H_5O_2Na$ ) (độ tinh khiết 99%) của hãng VWR, lantan nitrat ( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ) (độ tinh khiết 98%) của hãng Sigma Aldrich và triethylamine ( $C_6H_{15}N$ ) (độ tinh khiết 99%) của hãng Xilong được sử dụng để tổng hợp phức  $LaBz$ .

Natri chloride (độ tinh khiết 99%) của hãng Xilong được dùng để chuẩn bị dung dịch thử nghiệm.

### 2.2. Tổng hợp phức chất lantan benzoat

Hòa tan hoàn toàn 1,233 g Natri benzoat ( $C_7H_5O_2Na - 8.5625 \cdot 10^{-3}$  mol) trong cốc 250 ml chứa 100 ml nước cất và khuấy đều với tốc độ quay 450 vòng/ phút ở nhiệt độ phòng. Thêm 1,2

ml triethylamine ( $C_6H_{15}N - 8,625 \cdot 10^{-3}$  mol) vào dung dịch này và sau đó thêm tiếp 0,729 g lantan nitrat ( $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O - 1,868 \cdot 10^{-3}$  mol) được hòa tan trong 30 ml nước cất vào hỗn hợp trên. Kết tủa có màu trắng xuất hiện trong dung dịch và tiếp tục khuấy hỗn hợp phản ứng trong 24 h. Lọc, rửa kết tủa bằng nước cất và làm khô trong tủ sấy ở nhiệt độ  $80^\circ C$  thu được phức chất (LaBz) như Hình 1.



Hình 1. Sơ đồ tổng hợp phức chất (LaBz) và nghiên cứu khả năng ức chế ăn mòn

### 2.3. Phương pháp phân tích và thử nghiệm

- Hình thái của các hạt phức LaBz được quan sát bởi SEM (Hitachi S-4800) tại các độ phân giải khác nhau.

- Thành phần của phức được xác định bằng phương pháp phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) trên thiết bị JSM-6510LV.

- Phổ FTIR của Bz và LaBz thu được trên máy quang phổ Nexus 670 Nicolet trong khoảng  $4000 - 500\text{cm}^{-1}$  với độ phân giải  $8\text{cm}^{-1}$  và quét 32 lần, sử dụng phương pháp đo truyền qua.

- Phân tích TGA được thực hiện với trong điều kiện  $N_2$ . Phạm vi nhiệt độ từ nhiệt độ phòng đến  $800^\circ C$  với tốc độ  $10^\circ C/\text{phút}$ .

- Các phương pháp đo điện hóa:

Đối với tất cả các thí nghiệm, mẫu (Zn) với diện tích  $1,5 \times 1\text{cm}^2$  được đánh bóng bằng giấy SiC từ loại P180 đến loại P1200, làm sạch bằng ethanol và sau đó sấy khô trong không khí ẩm. Để đánh giá ảnh hưởng của phức chất tổng hợp đến khả năng ức chế ăn mòn, điện cực được ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M chứa và không chứa LaBz với nồng độ 0,5g/L trong 2 h. Các phép đo điện hóa bao gồm: phương pháp tổng trở (EIS) và phương pháp đo đường cong phân cực được thực hiện bằng thiết bị Biologic VSP300. Hệ ba điện cực được sử dụng trong đó mẫu điện cực Zn là điện cực làm việc, điện cực Pt là điện cực đối và điện cực Ag/AgCl bão hòa là điện cực so sánh. Phổ EIS được ghi lại trong khoảng từ 105 Hz đến 10-2 Hz với 6 điểm trên một decade có biên độ 10 mV. Thế đo catot là từ 0,3 mV đến -0,03 mV so với điện thế mạch hở, còn thế đo anot từ -0,03 mV đến 0,3 mV so với điện thế mạch hở. Đường cong phân cực của anot và cactot được ghi lại ở tốc độ quét 0,5 mV/s.

- Quan sát hình thái bề mặt kẽm sau khi ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M bằng kính hiển vi 3D VH-Z100 (Keyence).

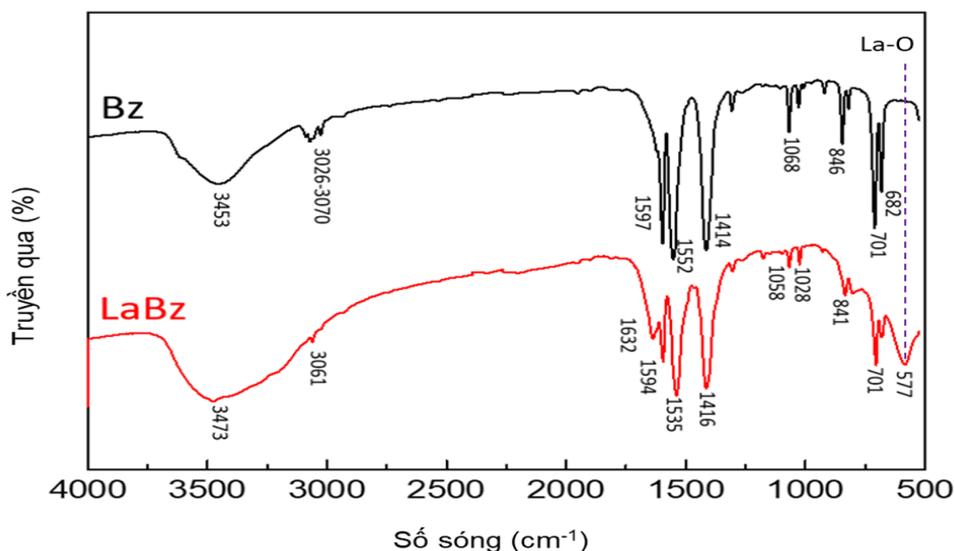
## 3. Kết quả và thảo luận

### 3.1. Nghiên cứu tổng hợp và xác định hình thái cấu trúc của phức Lantan benzoat

#### 3.1.1. Phổ hồng ngoại (FTIR)

Cấu trúc của phức LaBz được đặc trưng bằng phổ hồng ngoại. Phổ hồng ngoại của Benzoat (Bz) và Lantan benzoat (LaBz) được trình bày ở Hình 2.

Quan sát phổ FTIR của Bz ta thấy một dải hấp thụ ở  $3444\text{ cm}^{-1}$ , đặc trưng của nhóm OH. Các dải hấp thụ ở  $1552\text{ cm}^{-1}$  và  $1414\text{ cm}^{-1}$  tương ứng với dao động của nhóm  $\text{COO}^-$ . Các dải hấp thụ ở  $701\text{ cm}^{-1}$ ,  $1597\text{ cm}^{-1}$  và  $3070\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho dao động của vòng thơm C-H. Các dải hấp thụ ở  $1068\text{ cm}^{-1}$  và  $846\text{ cm}^{-1}$  là các đỉnh đặc trưng của dao động C-O và C-C.

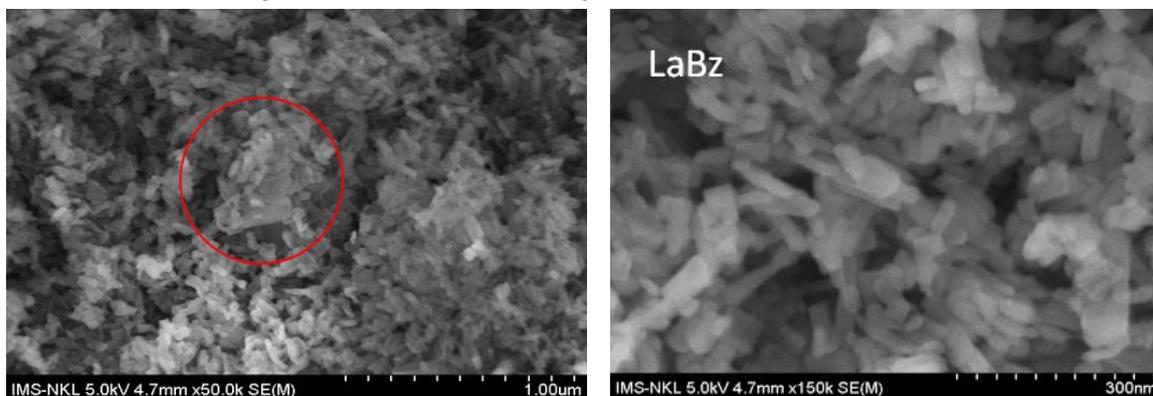


Hình 2. Phổ FTIR của Bz và LaBz

Trên phổ hồng ngoại của LaBz ta thấy có đầy đủ các dải hấp thụ đặc trưng cho các nhóm chức của Bz. Các sóng hấp thụ đặc trưng của LaBz có cường độ cao hơn so với Bz. Dải hấp thụ ở  $3473\text{ cm}^{-1}$  của LaBz được quy gán cho dao động hóa trị của nhóm OH trong nước kết tinh [10]. Các tín hiệu hấp thụ đặc trưng ở vùng  $3061(\text{LaBz})$  được quy gán cho dao động hóa trị của liên kết C-H của vòng thơm. Các dải hấp thụ có cường độ mạnh ở vùng  $1632 - 1535\text{ cm}^{-1}$  của LaBz được quy gán cho dao động hóa trị của nhóm  $\text{C=O}$ . Dải hấp thụ ở  $1416\text{ cm}^{-1}$  được quy gán cho dao động liên kết  $\text{C=C}$ . Dải hấp thụ đặc trưng tại  $1058-1028\text{ cm}^{-1}$  đặc trưng cho nhóm chức C-O. Ngoài ra dải hấp thụ tại  $577\text{ cm}^{-1}$  của LaBz đặc trưng cho nhóm liên kết M-O ( $\text{M} = \text{La}$ ) [11]. Kết quả này cho thấy sự liên kết giữa nhóm chức  $-\text{COO}-$  và La. Điều này khẳng định có sự tương tác liên kết giữa La và Bz làm cho các dải hấp thụ của LaBz có cường độ cao hơn và tạo thành phức chất.

### 3.1.2. Kính hiển vi điện tử quét (SEM)

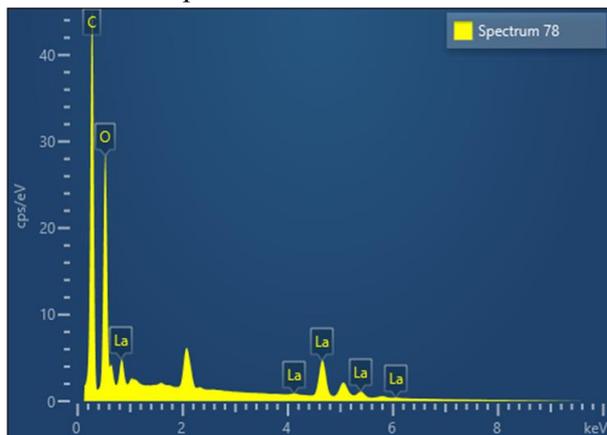
Ảnh hiển vi điện tử quét (SEM) đã được sử dụng để quan sát hình thái mẫu phức LaBz ở các độ phóng đại khác nhau. Quan sát ảnh SEM ở Hình 3, ta thấy mẫu LaBz có hình dạng que nhỏ với kích thước khoảng  $30\text{ nm}$  và có cấu trúc đồng nhất.



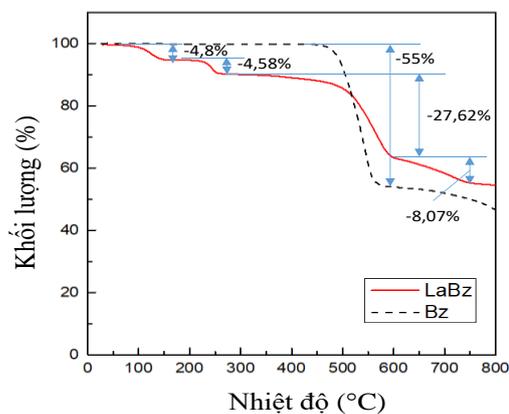
Hình 3. Ảnh FESEM của LaBz ở các độ phóng đại

### 3.1.3. Phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS)

Thành phần và hàm lượng của các chất trong phức LaBz được xác định bằng phương pháp phân tích phổ tán sắc năng lượng tia X (EDS) và được trình bày trong Hình 4 và Bảng 1. Kết quả thu được cho thấy trong thành phần phức hàm lượng La chiếm 36,9% và nguyên tố C và O đại diện cho thành phần của benzoat.



Hình 4. Phổ EDS của phức LaBz



Hình 5. Giảm đồ TGA của Bz và LaBz

Bảng 1. Thành phần nguyên tố trong mẫu phức LaBz

| Nguyên tố | Khối lượng (%) |
|-----------|----------------|
| C         | 42,0           |
| La        | 36,9           |
| O         | 21,1           |

### 3.1.4. Phân tích nhiệt trọng lượng (TGA)

Thành phần và hàm lượng của các chất trong phức LaBz được xác định bằng phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Hình 5 trình bày giảm đồ phân tích nhiệt của Bz và LaBz.

Trên giảm đồ TGA của Bz quan sát thấy có duy nhất một khoảng mất khối lượng ở 450 – 650°C, tương ứng với giảm 55% khối lượng (Bz). Ở giảm đồ TGA của LaBz có sự giảm 4,8% khối lượng đầu tiên trong khoảng 50 – 150°C tương ứng với mất lượng nước trên bề mặt của phức chất. Tiếp theo, có sự mất khoảng 4,58% khối lượng liên quan tới lượng nước kết tinh trong phức chất ở 150 – 300°C. Từ khoảng 400-600°C có sự giảm khối lượng do đứt liên kết giữa các phối tử và tương tự với mẫu Bz tại khoảng nhiệt độ này còn xảy ra quá trình phân hủy nhiệt của Bz tương ứng với sự mất khối lượng khoảng 27,62%. Sự mất khối lượng cuối cùng diễn ra ở khoảng 600- 800°C, khoảng 8,07% liên quan đến quá trình phân hủy nhiệt tạo thành  $\text{La}_2\text{O}_3$  tương tự với sự phân hủy của mẫu  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  [13]. Kết quả này cho thấy có sự liên kết giữa La và Bz tạo thành phức chất.

### 3.2. Đánh giá khả năng ức chế ăn mòn kẽm của phức LaBz

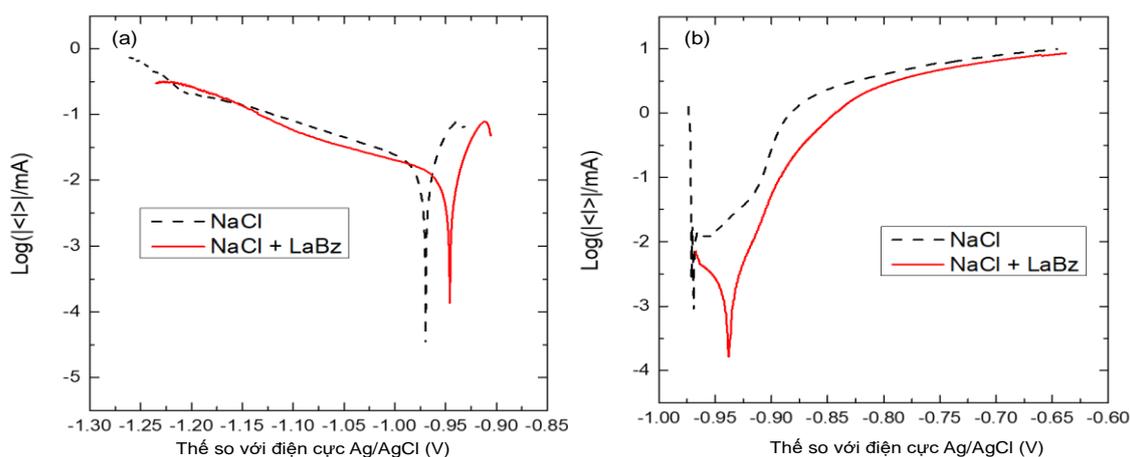
Khả năng ức chế ăn mòn của LaBz được đánh giá bằng đường cong phân cực và phổ tổng trở điện hóa. Hình 6 trình bày đường cong phân cực của điện cực kẽm sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M không chứa và chứa LaBz ở nồng độ 0,5 g/L.

Quan sát hình 6 ta thấy đường cong phân cực của mẫu LaBz biến đổi so với mẫu NaCl không có LaBz. Đường cong phân cực catot của mẫu Zn ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M và dung dịch NaCl 0,1 M chứa LaBz có mật độ dòng không khác nhau nhiều (Hình 6a). Tuy nhiên thế ăn mòn của mẫu có mặt LaBz dịch chuyển về vùng dương hơn (-940 mV) so với mẫu không có LaBz (-970 mV) (Bảng 2). Quan sát hình 6b, có thể thấy đường cong phân cực anot của mẫu Zn

ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M chứa LaBz -chất ức chế ăn mòn có giá trị mật độ dòng (8,5  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ ) thấp hơn so với mẫu Zn nhúng trong dung dịch NaCl 0,1 M (32,90  $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ ) (Bảng 2). Tương tự như đường cong phân cực catot, thế ăn mòn của mẫu có mặt LaBz cũng dịch chuyển về vùng dương hơn so với mẫu không có LaBz. Điều này chứng tỏ LaBz đã có hiệu ứng ức chế ăn mòn và thiên về ức chế ăn mòn anot. Hiệu suất ức chế ăn mòn được xác định theo công thức sau:

$$H (\%) = [(i_{\text{corr}0} - i_{\text{corr}})/i_{\text{corr}0}] \times 100$$

Trong đó: H là hiệu suất ức chế ăn mòn,  $i_{\text{corr}0}$  là mật độ dòng ăn mòn của mẫu kẽm ngâm trong dung dịch không chứa ức chế ăn mòn,  $i_{\text{corr}}$  là mật độ dòng ăn mòn của mẫu kẽm ngâm trong dung dịch chứa ức chế ăn mòn.



**Hình 6.** Đường cong phân cực catot (a) và anot (b) của Zn sau 2 h ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M và dung dịch NaCl 0,1 M chứa LaBz 0,5 g/L

**Bảng 2.** Giá trị thế ăn mòn ( $E_{\text{corr}}$ ), mật độ dòng ăn mòn ( $i_{\text{corr}}$ ) và hiệu suất ức chế ăn mòn của các dung dịch

| Mẫu                      | Thế ăn mòn ( $E_{\text{corr}}$ )<br>(mV) | Mật độ dòng ăn mòn ( $i_{\text{corr}}$ )<br>( $\mu\text{A}\cdot\text{cm}^2$ ) | Hiệu suất ức chế (%) |
|--------------------------|--|---|----------------------|
| NaCl 0,1 M               | -970                                     | 32,90   |                      |
| NaCl 0,1 M + LaBz 0,5g/L | -940                                     | 8,50  | 74,16                |

Kết quả trong Bảng 2 cho thấy hiệu suất ức chế ăn mòn của LaBz tại nồng độ 0,5 g/L đạt khoảng 74,16%. Như vậy, LaBz có vai trò ức chế ăn mòn anot cho kẽm tại nồng độ thấp trong môi trường NaCl 0,1 M.

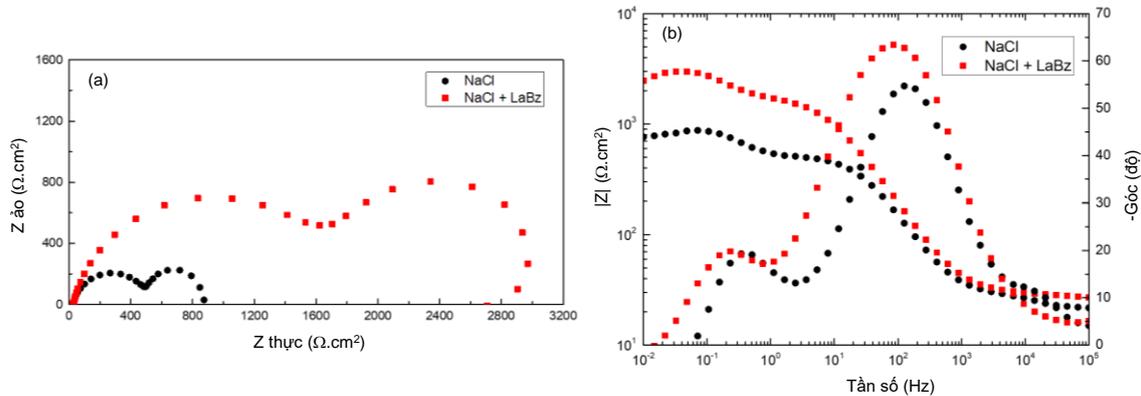
Hình 7 thể hiện phổ tổng trở (dạng Nyquist và Bode) của điện cực kẽm sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M không chứa và chứa LaBz ở nồng độ 0,5 g/L.

Đồ thị Nyquist cho ta thấy những thay đổi trên bề mặt điện cực trong quá trình ăn mòn kẽm [14]. Có thể thấy trên Hình 7a cả 2 mẫu đều có hai cung. Cung đầu tiên được quy cho lớp sản phẩm ăn mòn (mẫu trắng NaCl) và lớp bảo vệ ăn mòn (mẫu chứa phức LaBz) hình thành trên bề mặt kim loại, trong khi đó thì cung thứ hai là phần điện trở chuyển điện tích. Sau 2 giờ ngâm trong cả hai dung dịch, phổ tổng trở của điện cực Zn đều có cùng một hình dạng nhưng giá trị tổng trở của dung dịch NaCl chứa LaBz cao hơn dung dịch NaCl. Giá trị tổng trở của mẫu có mặt LaBz khoảng 3056  $\Omega\cdot\text{cm}^2$  cao hơn gấp 3 lần so với giá trị tổng trở của mẫu không có LaBz (792  $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ).

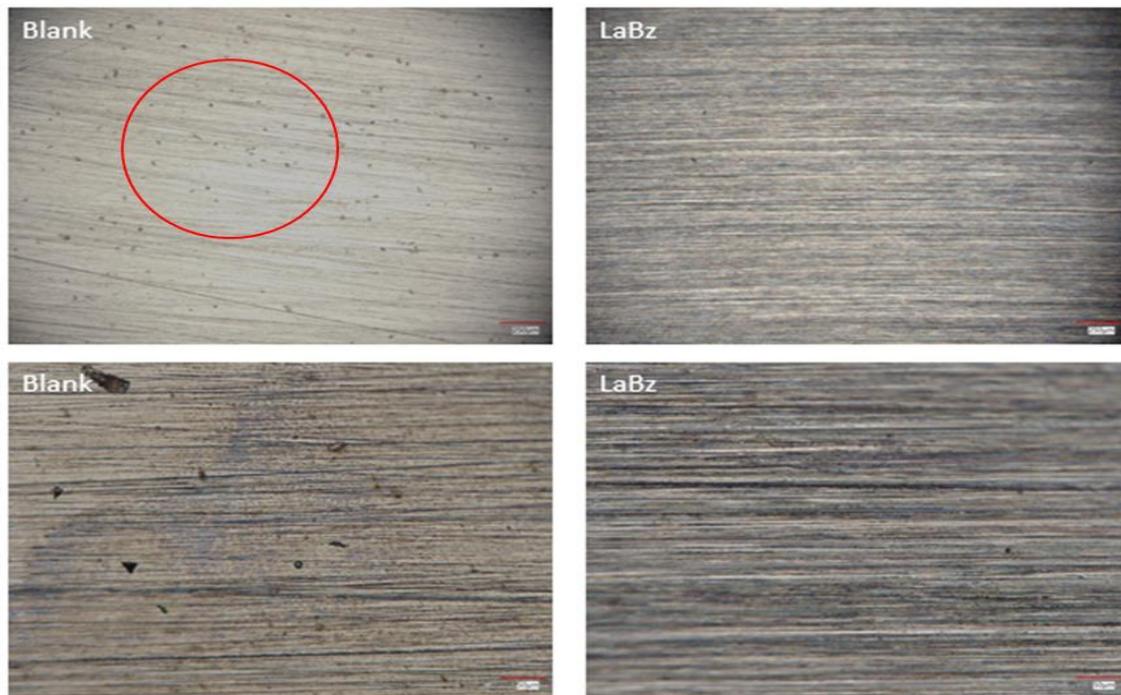
Đồ thị Bode cho thấy mối quan hệ giữa tần số với giá trị mô đun tổng trở và góc pha của mẫu. Trên đồ thị Bode (Hình 7b), có thể quan sát thấy hai hằng số thời gian ở tần số thấp và tần số trung bình. Hằng số thứ nhất tại tần số trung bình đại diện cho lớp ZnO hình thành sau khi ngâm trong dung dịch NaCl [15]. Ở tần số trung bình, đỉnh góc pha di chuyển tới  $-55^\circ$  đối với mẫu trắng NaCl và  $-65^\circ$  đối với mẫu chứa LaBz. Ở tần số thấp, giá trị mô đun tổng trở  $|Z|$  của mẫu Zn ngâm trong dung dịch có chất ức chế cao hơn so với mẫu không có phức chất. Giá trị mô đun

tổng trở tại tần số 100 mHz ( $|Z|_{100\text{mHz}}$ ) của mẫu Zn sau 2 h ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M và dung dịch NaCl chứa 0,5 g/L LaBz lần lượt là  $856 \Omega \cdot \text{cm}^2$  và  $2720 \Omega \cdot \text{cm}^2$ . Hiệu suất ức chế ăn mòn kẽm trong môi trường trung tính NaCl 0,1 M được xác định bằng công thức:

$$H = \frac{|Z|_{100\text{mHz}}^{\text{LaBz}} - |Z|_{100\text{mHz}}^{\text{NaCl}}}{|Z|_{100\text{mHz}}^{\text{LaBz}}} \times 100\% = \frac{2720 - 856}{2720} \times 100\% = 68,53 \%$$



**Hình 7.** Đồ thị Nyquist (a) và Bode (b) của điện cực Zn ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M và dung dịch NaCl 0,1 M chứa 0,5 g/L LaBz



**Hình 8.** Ảnh 3D của mẫu ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M và dung dịch NaCl 0,1 M chứa 0,5 g/l LaBz

Các kết quả thu được cho thấy hiệu suất ức chế ăn mòn của LaBz khoảng 68,53%, kết quả này thấp hơn một chút so với hiệu suất ức chế tính theo kết quả đường cong phân cực. Như vậy, LaBz có khả năng ức chế ăn mòn anot cho Zn và hiệu suất đạt được khoảng từ 68,53% - 74,16%. Điều này đã được chỉ ra các công bố trước cho thấy nguyên tố đất hiếm (La) kết hợp với cacboxylate (Bz) có khả năng ức chế ăn mòn cho kẽm. Hợp chất này tạo thành một màng bảo vệ trên bề mặt điện cực, làm chậm lại quá trình ăn mòn. Bên cạnh đó trong quá trình thử nghiệm, ion  $\text{Zn}^{2+}$  từ quá trình hòa tan điện cực Zn cũng có vai trò ức chế do tạo lớp màng mỏng hỗn hợp  $\text{ZnO}$  và  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

Bề mặt điện cực Zn sau quá trình ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M chứa và không chứa LaBz được quan sát bởi kính hiển vi điện tử 3D. Ảnh chụp bề mặt điện cực các mẫu được trình bày trên hình 8. Hình 8 thể hiện các mức độ ăn mòn khác nhau của bề mặt Zn sau khi ngâm 2 giờ trong dung dịch NaCl 0,1 M không có LaBz và có mặt LaBz. Trong dung dịch không có LaBz, các điểm ăn mòn xuất hiện với mật độ khá cao và diện tích ăn mòn khá lớn trên bề mặt kim loại kẽm. Tuy nhiên, trong dung dịch có mặt LaBz thì không quan sát thấy các điểm ăn mòn trên bề mặt Zn. Bề mặt Zn rất mịn và không bị thay đổi nhiều khi ở trong dung dịch có chứa LaBz. Điều này cho thấy LaBz có khả năng ức chế ăn mòn trên bề mặt Zn trong dung dịch NaCl.

#### 4. Kết luận

Phức chất (LaBz) đã được tổng hợp thành công và đặc trưng hình thái cấu trúc của nó được xác định bằng phổ FTIR, SEM và phân tích nhiệt trọng lượng (TGA). Mẫu LaBz tổng hợp được có cấu trúc nano với kích thước khoảng 30 nm và đồng đều.

Khả năng ức chế ăn mòn của phức chất (LaBz) trên nền Zn đã được nghiên cứu bằng phương pháp đo điện hóa (đường cong phân cực (LSV) và tổng trở (EIS)). Kết quả cho thấy LaBz có hiệu quả ức chế ăn mòn với nền Zn trong dung dịch NaCl 0,1 M và thiên về ức chế anốt với hiệu suất 68,53%.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO/ REFERENCES

- [1] T. T. Thai, A. T. Trinh, T. T. T. Pham, X. H. Nguyen, G. V. Pham, and T. X. H. To, "Corrosion Inhibition of Galvanized Steel by Cobalt(II) Nitrate," *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.*, vol. 19, pp. 48–54, 2021.
- [2] D. D. L. Fuente, J. G. Castaño, and M. Morcillo, "Long-term atmospheric corrosion of zinc," *Corrosion Science*, vol. 49, pp. 1420–1436, 2007.
- [3] Y. Meng, L.-J. Liu, D. W. Zhang, C. F. Dong, Y. Yan, A. A. Volinsky, and L.-N. Wang, "Initial formation of corrosion products on pure zinc in saline solution," *Bioactive Materials*, vol. 4, pp. 87-96, December 2019.
- [4] O. J. Lawal and J. H. Potgieter, "Rare Earth Element  $\beta$ -Diketone Complexes as Novel Corrosion Inhibitors for 304 and 316 Stainless Steel in 0.1 M HCl Solution," *London Journal of Research in Science: Natural and Formal*, vol. 22, no. 8, pp. 60-77, 2022.
- [5] A. A. Al-Amiery, W. N. R. W. Isahak, and W. K. Al-Azzawi, "Corrosion Inhibitors: Natural and Synthetic Organic Inhibitors," *Lubricants*, vol. 11, 2023, Art. no. 174.
- [6] Q. -S. Deng, J. M. Castillo-Robles, E. D. F. Martins, P. Ordejón, J.-N. Gorges, P. Eiden, X.-B. Chen, P. Keil, and I. Cole, "Inhibitory behaviour and adsorption stability of benzothiazole derivatives as corrosion inhibitors towards galvanised steel," *Mol. Syst. Des. Eng.*, vol. 9, pp. 29-45, 2024.
- [7] M. Olivier, A. Lanzutti, C. Motte, and L. Fedrizzi, "Influence of oxidizing ability of the medium on the growth of lanthanide layers on galvanized steel," *Corrosion Science*, vol. 52, pp. 1428–1439, 2010.
- [8] U. P. Singh, R. Kumar, and S. Upreti, "Synthesis, structural, photophysical and thermal studies of benzoate bridged Sm(III) complexes," *Journal of Molecular Structure*, vol. 831, pp. 97–105, 2007.
- [9] G. Zerjav and I. Milosev, "Carboxylic Acids as Corrosion Inhibitors for Cu, Zn and Brasses in Simulated Urban Rain," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 9, no. 5, pp. 2696-2715, 2014.
- [10] T. H. L. Nguyen, T. T. A. Do, and H. C. Pham, "Synthesis and properties of complexes of some light rare earth elements based on benzoate and 1,10-phenantroline mixed ligands," *Journal of Analytical Sciences*, vol. 25, no. 1, pp. 1-5, 2020.
- [11] Y. Wang and D. Zhang, "Synthesis, characterization, and controlled release anticorrosion behavior of benzoate intercalated Zn–Al layered double hydroxides," *Materials Research Bulletin*, vol. 46, pp. 1963–1968, 2011.
- [12] C. Li, J. Yang, P. Yang, H. Z. Lian, and J. Lin, "Hydrothermal Synthesis of Lanthanide Fluorides  $\text{LnF}_3$  (Ln = La to Lu) Nano-/Microcrystals with Multifunctional Structures and Morphologies," *Chemistry of Materials*, vol. 20, no. 13, pp. 4317–4326, 2008.
- [13] H. M. Guerreiro, P. Melnikov, I. Arkhangelsky, L. C. S. D. Oliveira, G. A. Wandekoken, and V. A. D. Nascimento, "Thermal decomposition of lanthanum nitrate hexahydrate  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ," *International Journal of Development Research*, vol. 11, pp. 43318-43321, 2021.
- [14] A. C. Bastos, M. G. S. Ferreira, and A. M. Simões, "Comparative electrochemical studies of zinc chromate and zinc phosphate as corrosion inhibitors for zinc," *Progress in Organic Coatings*, vol. 52, pp. 339–350, 2005.
- [15] M. Mahdavian and R. Naderi, "Corrosion inhibition of mild steel in sodium chloride solution by some zinc complexes," *Corrosion Science*, vol. 53, pp. 1194–1200, 2011.