



## RESEARCH ON THE EFFECTS OF SOLVENT ON THE NANO COMPOSITE PROCESS SiO<sub>2</sub>/PPy

Lai Thi Hoan, Tran Thuy Nga

University of Transport and Communications, No 3 Cau Giay Street, Hanoi, Vietnam

### ARTICLE INFO

TYPE: Research Article

Received: 11/12/2020

Revised: 18/02/2021

Accepted: 23/02/2021

Published online: 15/04/2021

<https://doi.org/10.47869/tcsj.72.3.2>

\* Corresponding author

Email: laithihoan@utc.edu.vn; Tel: 0912067212

**Abstract.** The silica/polypyrrole nanocomposite (SiO<sub>2</sub>/PPy) material has widely been used in the World and Vietnam as well. Here, the material has been synthesized using *in situ* micro-emulsion method for application in organic coating to protect against corrosion for CT3 steel. The influence of the solvent on the characteristics and properties of SiO<sub>2</sub>/PPy nanocomposite has been studied. Our research results show that synthetic solvents do not much affect the structure and morphology of the synthesized materials. Nanocomposite SiO<sub>2</sub>/PPy-W synthesized in a water solvent has the highest conductivity ( $\sigma = 0.19 \text{ S.cm}^{-1}$ ), which is higher than the electrical conductivity of SiO<sub>2</sub>/PPy-EW and SiO<sub>2</sub>/PPy-E synthesized in alcohol/water and alcohol solvent ( $0.14 \text{ S.cm}^{-1}$  and  $0.11 \text{ S.cm}^{-1}$ ), respectively.

**Keywords:** materials, nanocomposite, silica, polypyrrole, corrosion.



## NGHIÊN CỨU SỰ ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG MÔI ĐẾN QUÁ TRÌNH TỔNG HỢP NANO COMPOSITE SiO<sub>2</sub>/PPy

Lại Thị Hoan, Trần Thúy Nga

Trường Đại học Giao thông vận tải, số 3 đường Cầu Giấy, Đống Đa, Hà Nội, Việt Nam

### THÔNG TIN BÀI BÁO

CHUYÊN MỤC: Công trình khoa học

Ngày nhận bài: 11/12/2020

Ngày nhận bài sửa: 18/02/2021

Ngày chấp nhận đăng: 23/02/2021

Ngày xuất bản Online: 15/04/2021

<https://doi.org/10.47869/tcsj.72.3.2>

\* Tác giả liên hệ

Email: laithihoan@utc.edu.vn; Tel: 0912067212

**Tóm tắt.** Vật liệu nanocompozit silica/polypyrrol (SiO<sub>2</sub>/PPy) hiện nay được sử dụng rất rộng rãi ở trên thế giới cũng như trong nước. Vật liệu này đã được tổng hợp bằng phương pháp vi nhũ *in situ* nhằm ứng dụng trong lớp phủ hữu cơ bảo vệ chống ăn mòn cho thép CT3. Ảnh hưởng của dung môi đến các đặc trưng, tính chất của nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy đã được nghiên cứu. Kết quả nghiên cứu cho thấy dung môi tổng hợp không ảnh hưởng nhiều đến cấu trúc và hình thái của vật liệu tổng hợp được. Nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy-W tổng hợp trong dung môi nước có độ dẫn điện cao nhất ( $\sigma = 0,19 \text{ S.cm}^{-1}$ ), cao hơn độ dẫn điện của SiO<sub>2</sub>/PPy-EW và SiO<sub>2</sub>/PPy-E được tổng hợp trong dung môi rượu/nước và dung môi rượu (0,14 và 0,11  $\text{S.cm}^{-1}$  tương ứng).

**Từ khóa:** vật liệu, nanocompozit, silica, polypyrrol, ăn mòn.

© 2021 Trường Đại học Giao thông vận tải

### 1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Vật liệu nanocompozit có rất nhiều ứng dụng trong các lĩnh vực khác nhau trong đó có bảo vệ chống ăn mòn kim loại. Có nhiều phương pháp bảo vệ chống ăn mòn kim loại, nhưng phương pháp đơn giản, giá thành rẻ và dễ thi công là sử dụng lớp phủ bảo vệ hữu cơ. Cromat là pigment ức chế ăn mòn có hiệu quả cao trong lớp phủ hữu cơ, tuy nhiên cromat có độc tính cao, gây ung thư, vì vậy các nước trên thế giới đã dần dần loại bỏ cromat và nghiên cứu ức chế ăn mòn không độc hại để thay thế [1-3]. Khả năng ức chế ăn mòn và bảo vệ kim loại của các polyme dẫn được nghiên cứu lần đầu tiên bởi Mengoli năm 1981 [4] và DeBery năm 1985 [5]. Các nghiên cứu gần đây tập trung vào nghiên cứu ứng dụng polyme dẫn như là phụ gia ức

chế ăn mòn trong lớp phủ hữu cơ [6-8].

Tại Việt Nam trong hơn mười năm trở lại đây đã có những công trình nghiên cứu về các polyme dẫn cũng như ứng dụng của chúng trong bảo vệ chống ăn mòn. Các nghiên cứu này tập trung chủ yếu vào hai loại polyme dẫn phổ biến và quan trọng nhất là polypyrrol (PPy) và polyanilin để bảo vệ chống ăn mòn cho sắt/thép [9-10]. So với polyanilin, PPy dẫn điện tốt trong cả môi trường axit cũng như môi trường trung tính, do đó có khả năng ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực khác nhau như thiết bị lưu trữ năng lượng, cảm biến sinh học, vật liệu quang điện, lớp phủ chống ăn mòn [11]. Ngoài ra so với polyanilin, việc tổng hợp màng PPy trên nền kim loại ít khó khăn hơn nhờ pyrrol có thế oxy hóa thấp và PPy có khả năng ổn định tốt hơn [12].

Tuy nhiên, PPy có khả năng phân tán thấp, chính vì vậy mà các nhà nghiên cứu đã kết hợp PPy với các phụ gia nano để chế tạo nanocompozit. Hạt nano silica ( $\text{SiO}_2$ ) có diện tích bề mặt lớn, dễ phân tán, sử dụng nano silica còn giúp nanocompozit có khả năng chịu được va đập; độ giãn nở cao; khả năng cách âm tốt; tính chịu ma sát - mài mòn; độ nén, độ uốn dẻo và độ kéo đứt cao và tăng khả năng chống ăn mòn [13-15].

Trong nghiên cứu này, nanocompozit silica/polypyrrol ( $\text{SiO}_2$ /PPy) được tổng hợp bằng phương pháp vi nhũ *in situ*, ứng dụng trong lớp phủ hữu cơ bảo vệ chống ăn mòn cho thép CT3. Ảnh hưởng của thành phần dung môi đến các đặc trưng, tính chất của nanocompozit  $\text{SiO}_2$ /PPy được đánh giá thông qua các phương pháp đo IR, SEM, EDX, XPS, độ dẫn điện.

## 2. THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1. Hóa chất

Pyrol,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ , (97%, Merk-Đức) được trung cất lại và bảo quản tại  $-5^\circ\text{C}$  trước khi tổng hợp. Tetraethyl orthosilicat – TEOS ( $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  98,5%) xuất xứ từ Hàn Quốc. Axit clohydric (HCl 36%), sắt (III) clorua ( $\text{FeCl}_3$  99%), etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  99,5%), axeton ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  99,5%) và metanol ( $\text{CH}_3\text{OH}$  99,5%) là các hóa chất tinh khiết của Trung Quốc.

### 2.2. Tổng hợp nano silica

Chuẩn bị dung dịch HCl có pH=1 bằng cách pha loãng dung dịch HCl bằng nước cất. Nhỏ từ từ dung dịch TEOS vào dung dịch HCl có pH=1, khuấy liên tục bằng máy khuấy từ trong 24 giờ ở nhiệt độ phòng. Sau đó, dung dịch được gia nhiệt  $80^\circ\text{C}$  trong 24 giờ. Gel được li tâm, lọc, rửa bằng nước cất đến pH=7. Tiếp tục sấy chân không ở  $80^\circ\text{C}$  trong 24 giờ thu được silica ở dạng tinh thể. Nghiền tinh thể silica thành bột mịn được silica dạng nano [16].

### 2.3. Tổng hợp nanocompozit silica/polypyrrol

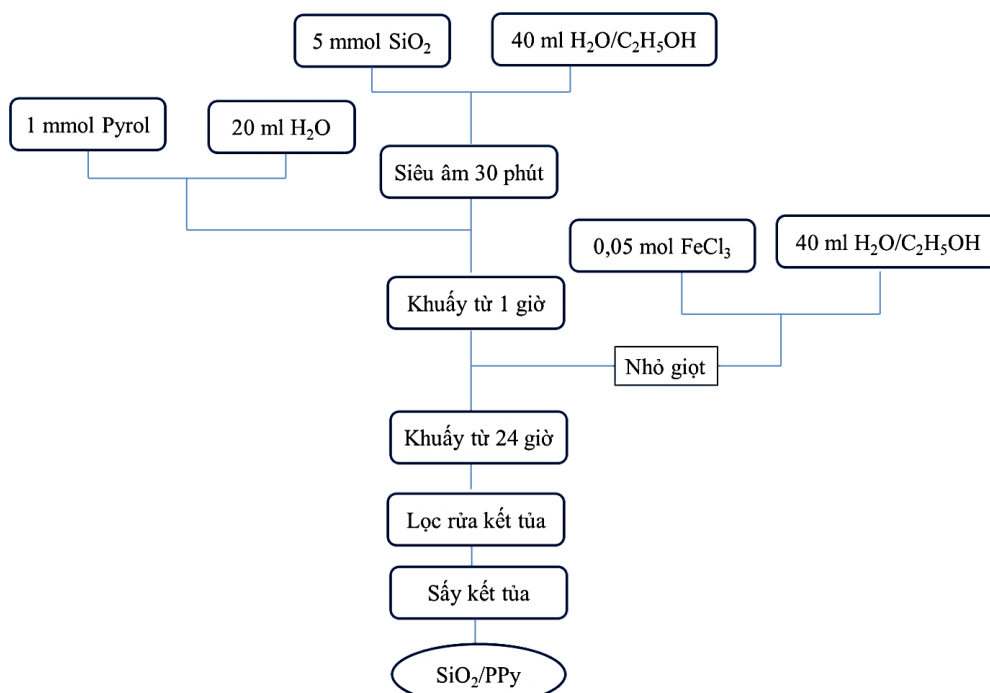
Nanocompozit silica-polypyrrol được tổng hợp với sự thay đổi thành phần dung môi tổng hợp (etanol và  $\text{H}_2\text{O}$ ). Sơ đồ tổng hợp nanocompozit silica-polypyrrol được thể hiện trên hình 1.

Ba loại nanocompozit  $\text{SiO}_2$ /PPy được tổng hợp bằng phương pháp *in-situ* với thành phần dung dịch được chỉ ra trong bảng 1. Tiến hành chuẩn bị 3 dung dịch:

- Dung dịch 1: 5 mmol  $\text{SiO}_2$  được phân tán trong 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  hoặc  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  bằng sóng siêu âm trong 30 phút.
- Dung dịch 2: 1 mmol pyrrol được phân tán trong 20 ml  $\text{H}_2\text{O}$ .
- Dung dịch 3: 0,05 mol  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  được hòa tan trong 40 ml  $\text{H}_2\text{O}$  hoặc  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ .

Sau đó nhỏ dần dần dung dịch 2 vào dung dịch 1, khuấy từ trong 1 giờ để silica được phân tán đều trong hỗn hợp. Tiếp tục nhỏ giọt dung dịch 3 vào hỗn hợp trên, khuấy từ trong 24 giờ thu

được hỗn hợp có màu đen. Hỗn hợp thu được đem lọc lấy kết tủa, sau đó tiếp tục rửa kết tủa bằng nước cất 5 lần và hỗn hợp metanol/axeton 1 lần để loại bỏ các chất dư hoặc sản phẩm phụ sau phản ứng. Sản phẩm được sấy ở nhiệt độ 80°C trong 24 giờ, nghiền bằng cối mã nã thu được nanocompozit silica-polypyrrol dạng bột mịn màu đen.

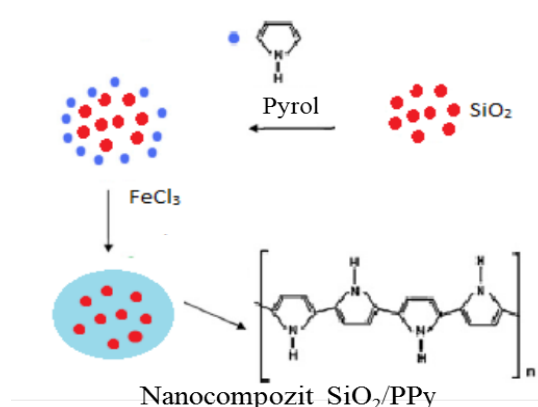


Hình 1. Sơ đồ tổng hợp nanocompozit silica/polypyrrol.

Bảng 1. Thành phần dung dịch tổng hợp SiO<sub>2</sub>/PPy.

Mẫu	SiO <sub>2</sub>	FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Pyrol
SiO <sub>2</sub> /PPy-W	5 mmol SiO <sub>2</sub> /40 ml H <sub>2</sub> O	0,05 mol FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/40 ml H <sub>2</sub> O	1 mmol/20 ml H <sub>2</sub> O
SiO <sub>2</sub> /PPy-EW	5 mmol SiO <sub>2</sub> /40 ml C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,05 mol FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/40 ml H <sub>2</sub> O	1 mmol/20 ml H <sub>2</sub> O
SiO <sub>2</sub> /PPy-E	5 mmol SiO <sub>2</sub> /40 ml C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	0,05 mol FeCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O/40 ml C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	1 mmol/20 ml H <sub>2</sub> O

Sự tạo thành nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy được mô phỏng như trên hình 2.



Hình 2. Sự tạo thành nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy.

## 2.4. Các phương pháp phân tích

Các nhóm chức đặc trưng trong phân tử của nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy được xác định dựa trên phổ hồng ngoại FT-IR sử dụng kỹ thuật ép viên KBr trong khoảng số sóng từ 4000 cm<sup>-1</sup> đến 400 cm<sup>-1</sup>, độ phân giải 8 cm<sup>-1</sup> với 32 lần quét trên thiết bị IS10 (NEXUS) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

Kính hiển vi điện tử quét được sử dụng để xác định hình thái học bề mặt của vật liệu SiO<sub>2</sub>, PPy và nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy đo trên thiết bị hiển vi điện tử quét SM-6510LV, (JEOL, Nhật Bản) tại Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

Thành phần của các nguyên tố trong SiO<sub>2</sub>, PPy và nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy được xác định bằng tán xạ năng lượng tia X trên thiết bị Jeol 6490 JED 2300 của Viện Kỹ thuật nhiệt đới.

Phổ XPS được đo trên máy Shimadzu Kratos Axis ULTRA sử dụng nguồn phát tia X với bìa Al, ống làm việc ở 15 kV – 15 mA. Các dải năng lượng liên kết được hiệu chỉnh bằng cách chuẩn nội với pic C 1s và được đo nhiều lần để loại bỏ phổ nhiễu. Phần mềm Casa XPS bản 2.3.14 và đường chuẩn Shirley với thư viện phổ Kratos RSFs được sử dụng để tách phổ và tính toán.

Độ dẫn điện của PPy và nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy được xác định bằng phương pháp quét thế vòng trên thiết bị điện hóa (IM6 Zahner – Lecktrik) với độ dày của mẫu (1 cm) và diện tích mẫu (0,2355 cm<sup>2</sup>). Đường thẳng thu được càng dốc thì độ dẫn càng cao. Từ giản đồ CV có thể xác định được  $\Delta U$  và  $\Delta I$ . Độ dẫn điện của vật liệu PPy và nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy được xác định theo phương trình (1):

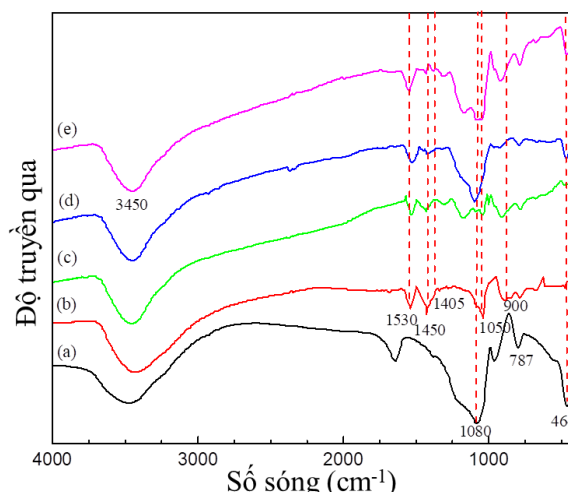
$$\sigma = (\Delta I \times d) / (\Delta U \times A) \quad (1)$$

## 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 3.1. Phổ hồng ngoại IR

Phổ hồng ngoại IR của SiO<sub>2</sub>, PPy, SiO<sub>2</sub>/PPy–W, SiO<sub>2</sub>/PPy–EW và SiO<sub>2</sub>/PPy–E được thể hiện trên hình 3. Hình 3a quan sát thấy các pic đặc trưng cho các nhóm chức trong silica. Pic rộng ở vùng 3200-3800 cm<sup>-1</sup> tương ứng với dao động hóa trị của nhóm –OH và nước trong mẫu. Pic tại 1648 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động biến dạng của H<sub>2</sub>O. Pic hấp phụ mạnh tại 1080 cm<sup>-1</sup> và 464 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động bất đối xứng và dao động biến dạng của liên kết Si–O–Si. Pic tại 957 cm<sup>-1</sup> và 787 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị đối xứng Si–OH của nanosilica [17, 18].

Đối với phổ IR của PPy, các dao động trong khoảng số sóng 2800 - 3700 cm<sup>-1</sup> đặc trưng cho dao động hóa trị của các nhóm N–H, C–H thơm và –OH. Trong vùng dao động từ 1800 – 1500 cm<sup>-1</sup>, tập trung các dao động hóa trị của liên kết đôi C=C thơm và dao động biến dạng của nhóm N–H. Các pic tương đối mạnh và có sự chồng chéo tại tần số 1530 cm<sup>-1</sup>. Dao động hóa trị của nhóm C–N tại 1450 cm<sup>-1</sup> và 1405 cm<sup>-1</sup>, nhóm =C–H tại 1050 cm<sup>-1</sup>, phù hợp với các công bố khoa học khác. Vùng dao động dưới 1000 cm<sup>-1</sup>, có nhiều phổ với cường độ trung bình, đó là vùng đặc trưng cho dao động biến dạng C–H của vòng pyrol. Ngoài ra còn thể hiện dao động của C–H thơm có 2H liền kề [19].



Hình 3. Phổ hồng ngoại của SiO<sub>2</sub> (a), PPy (b), SiO<sub>2</sub>/PPy-W (c), SiO<sub>2</sub>/PPy-EW (d) và SiO<sub>2</sub>/PPy-E (e).

Bảng 2. Các pic đặc trưng và liên kết tương ứng của SiO<sub>2</sub>, PPy, SiO<sub>2</sub>/PPy-W, SiO<sub>2</sub>/PPy-E và SiO<sub>2</sub>/PPy-EW.

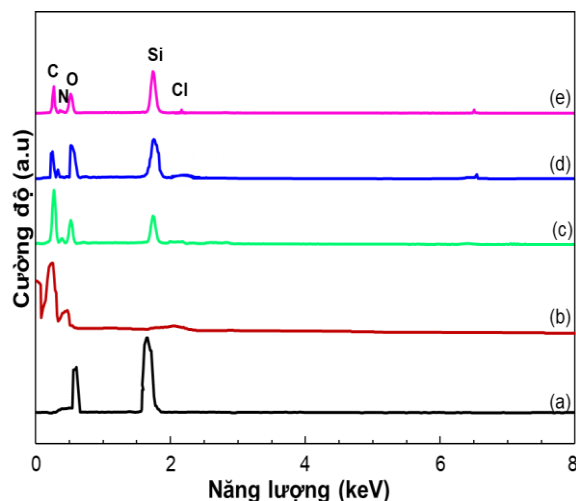
Nhóm chức Mẫu	$\nu_{\text{Si-O-Si}}$	$\nu_{\text{Si-OH}}$	$\nu_{\text{C-C}}$	$\nu_{\text{C-N}}$
PPy	-	-	1530	1450
SiO <sub>2</sub>	1080 471	793	-	-
SiO <sub>2</sub> /PPy-W	1082 469	790	1530	1452
SiO <sub>2</sub> /PPy-E	1081 470	792	1530	1450
SiO <sub>2</sub> /PPy-EW	1080 469	792	1530	1450

### 3.2. Phổ tán xạ năng lượng tia X (EDX)

Kết quả phân tích tán xạ năng lượng tia X của SiO<sub>2</sub>, PPy và nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy được tổng hợp khi thành phần dung môi tổng hợp thay đổi được chỉ ra trên hình hình 4 và bảng 3. Phổ EDX của SiO<sub>2</sub> cho thấy các nguyên tố thành phần xuất hiện trong mẫu gồm silic và oxi, đây cũng là thành phần chính của các hạt nanosilica. Thành phần nguyên tố oxi chiếm tỉ lệ phần trăm khối lượng (58 %) lớn hơn so với silic (42 %).

Đối với PPy, cacbon chiếm 72,7 % và nitơ chiếm 22,55 % là thành phần cơ bản trong phân tử polypyrrol. Tỷ số C/N phù hợp với đơn vị cơ bản của vòng pyrrol. Sự hiện diện của nguyên tố clo chỉ ra PPy đã được pha tạp với anion clorua.

Phổ EDX của nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy-W, SiO<sub>2</sub>/PPy-EW và SiO<sub>2</sub>/PPy-E đều có hình dạng tương tự nhau, bao gồm pic đặc trưng cho nguyên tố oxi và silic từ silica, cacbon, nitơ và clo từ PPy, phù hợp với kết quả thu được từ phổ IR ở trên. Phần trăm về khối lượng của nguyên tố silic tăng từ 20,18 lên 21,07 và 22,08 % tương ứng với nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy-W, SiO<sub>2</sub>/PPy-EW và SiO<sub>2</sub>/PPy-E.


 Hình 4. Phổ EDX của SiO<sub>2</sub> (a), PPy (b), SiO<sub>2</sub>/PPy-W (c), SiO<sub>2</sub>/PPy-EW (d) và SiO<sub>2</sub>/PPy-E (e).

 Bảng 3. Phần trăm khối lượng các nguyên tố của SiO<sub>2</sub>/PPy-W, SiO<sub>2</sub>/PPy-E và SiO<sub>2</sub>/PPy-EW.

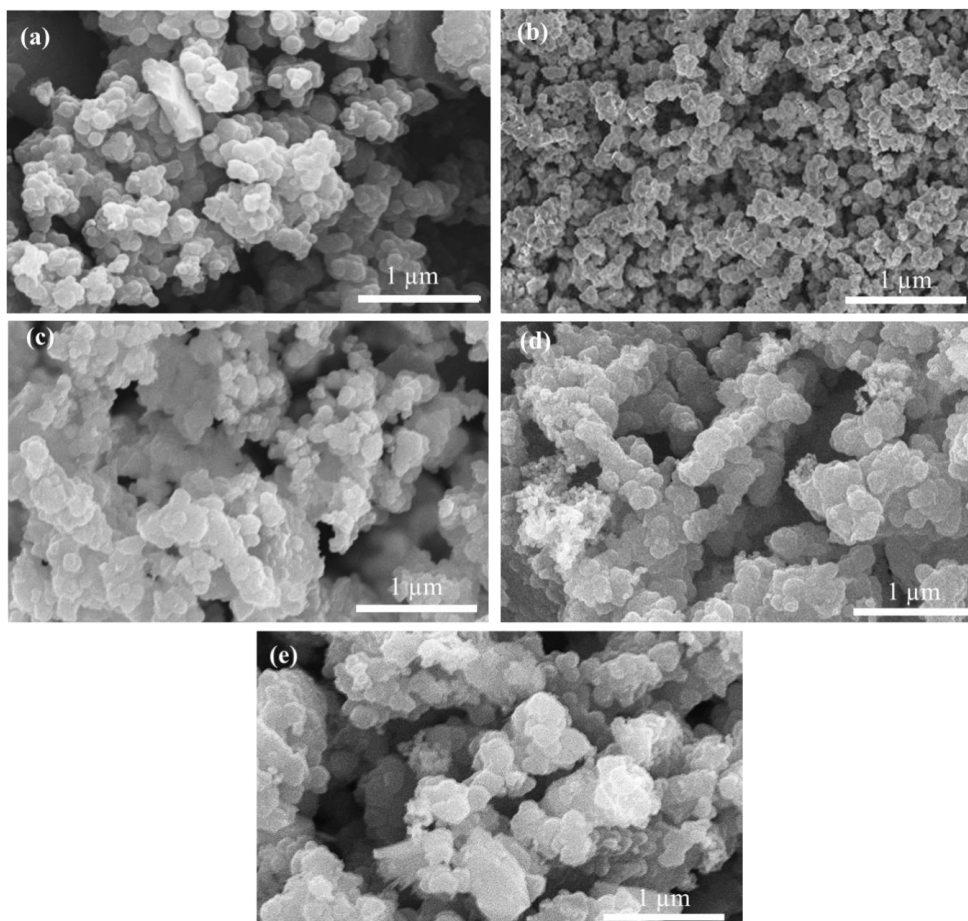
Mẫu	% khối lượng				
	C	O	N	Si	Cl
PPy	-	58,00	-	42,00	-
SiO <sub>2</sub>	72,70	-	22,55	-	4,75
SiO <sub>2</sub> /PPy-W	34,82	34,94	8,05	20,18	2,01
SiO <sub>2</sub> /PPy-E	32,77	36,05	7,15	22,08	1,95
SiO <sub>2</sub> /PPy-EW	33,46	36,04	7,45	21,07	1,98

### 3.3. Hình ảnh SEM

Hình thái học bề mặt của SiO<sub>2</sub>, PPy, SiO<sub>2</sub>/PPy-W, SiO<sub>2</sub>/PPy-E và SiO<sub>2</sub>/PPy-EW được chỉ ra trên hình 5. Ảnh SEM (hình 5a) cho thấy nanosilica có dạng hình cầu, các hạt có sự có co cụm nhẹ, kích thước hạt khá đồng đều, khoảng 100-150 nm. PPy được tổng hợp trong dung dịch không chứa silica có dạng hình tấm (hình 5b).

Nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy tổng hợp được có hình dạng cầu tương tự nhau và có sự co cụm. Tuy nhiên đường kính của các hạt nanocompozit đều lớn hơn so với hạt nano silica. Điều này là do sau khi các monome pyrol được hấp phụ trên bề mặt hạt silica, sự polyme hóa pyrol diễn ra với sự có mặt của chất oxy hóa.

Kết quả SEM cũng cho thấy SiO<sub>2</sub>/PPy được tổng hợp trong môi trường nước (hình 5c) hoặc etanol-nước (hình 5d) có đường kính lớn hơn so với tổng hợp trong môi trường etanol (hình 5e). Điều này có thể được giải thích là do dung môi nước có độ phân cực lớn, thuận lợi cho quá trình hình thành liên kết Si-OH tạo thành lớp điện tích âm trên bề mặt silica, dễ dàng tạo liên kết với nhóm +NH<sub>2</sub> trong chuỗi polypyrrol, dẫn tới sự co cụm của các hạt làm tăng kích thước hạt.



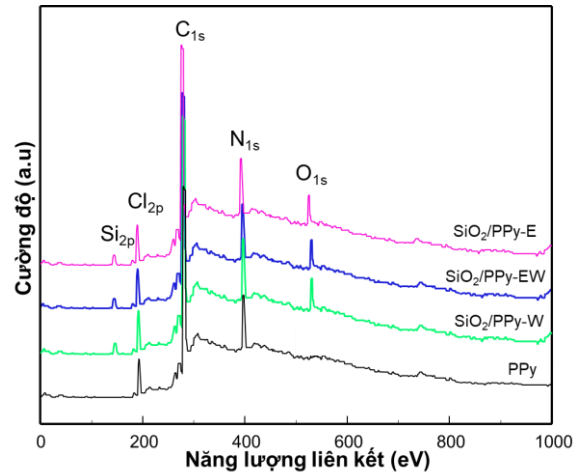
Hình 5. Ảnh SEM của SiO<sub>2</sub> (a), PPy (b), SiO<sub>2</sub>/PPy-W (c), SiO<sub>2</sub>/PPy-EW (d) và SiO<sub>2</sub>/PPy-E (e).

### 3.4. Phổ XPS

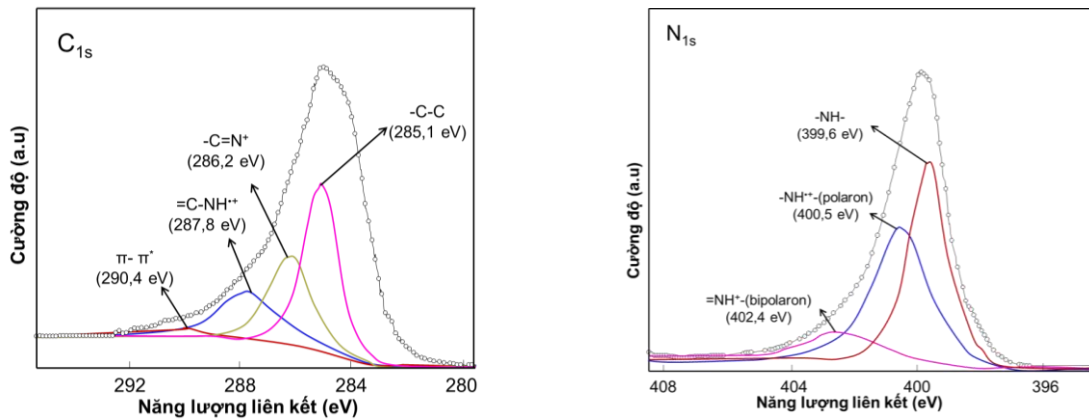
Phổ XPS của PPy, SiO<sub>2</sub>/PPy-W, SiO<sub>2</sub>/PPy-EW và SiO<sub>2</sub>/PPy-E với vùng năng lượng rộng được thể hiện trên hình 6. Phổ của PPy cho thấy pic đặc trưng của ba nguyên tố, gồm cacbon C<sub>1s</sub>, nitơ N<sub>1s</sub> và clo Cl<sub>2p</sub>, phù hợp với kết quả EDX thu được ở trên. So sánh với phổ của PPy, có thể thấy phổ XPS của nanocomposit SiO<sub>2</sub>/PPy-W, SiO<sub>2</sub>/PPy-EW và SiO<sub>2</sub>/PPy-E có thêm sự xuất hiện của hai pic, tại 101,9 eV và 531,5 eV, tương ứng với pic của nguyên tố silic Si<sub>2p</sub> và oxi O<sub>1s</sub>. Kết quả này khẳng định sự có mặt của silica trong phân tử nanocomposit.

Đối với PPy, phổ lõi C<sub>1s</sub> được phân tích bởi bốn phổ thành phần (hình 7). Tại mức năng lượng liên kết thấp nhất và cường độ cao nhất, 285,1 eV, là pic chính của C<sub>1s</sub>, đại diện cho liên kết C-C giữa C<sub>α</sub> và C<sub>β</sub> trong vòng pyrol. Tại mức năng lượng 286,2 eV; 287,8 eV và 290,4 eV, có các pic lần lượt đặc trưng cho PPy dạng pha tạp tltk. Liên kết C=N và =C-NH<sup>+</sup> (polaron) được quy kết cho pic đặc trưng tại 286,2 eV. Liên kết -C=N<sup>+</sup> trong PPy dạng bipolaron được đặc trưng bởi pic tại 287,8 eV. Pic tại mức năng lượng liên kết cao nhất (290,4 eV), cao hơn 6,3 eV so với pic chính của C, đặc trưng cho liên kết π-π\* của vòng pyrol [20, 21]. Phổ lõi N<sub>1s</sub> được thể hiện trên hình 7 với ba thành phần chính. Pic chính của N tại mức năng lượng 399,6 eV được quy kết cho N trong liên kết -NH- trong vòng pyrol. Tại mức năng lượng liên kết cao hơn, xuất hiện 2 pic đặc trưng cho N ở trạng thái kích thích. Pic tại 400,5 eV đại diện cho liên kết -NH<sup>+</sup> trong PPy dạng polaron. Nhóm =NH<sup>+</sup> của PPy tại trạng thái bipolaron được đặc trưng bởi pic tại 402,4 eV [21].



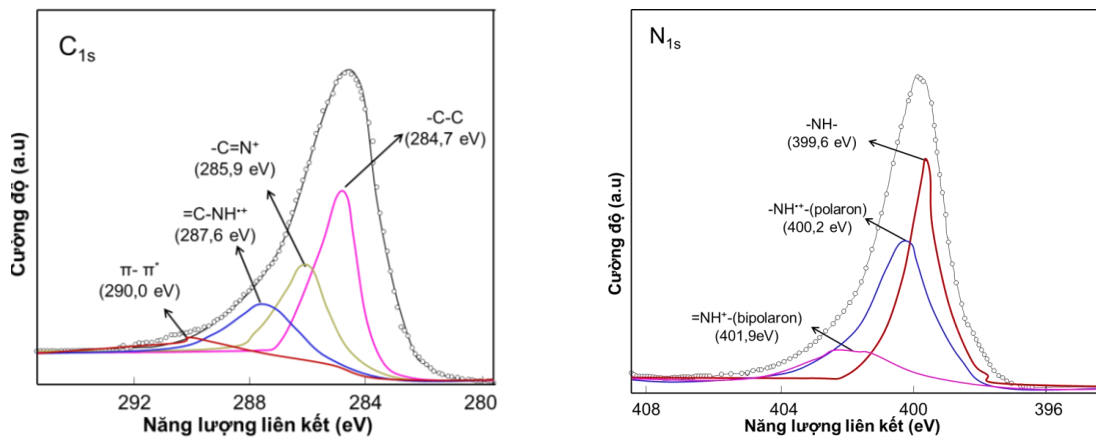


Hình 6. Phổ XPS của PPY, SiO<sub>2</sub>/PPy-W, SiO<sub>2</sub>/PPy-EW và SiO<sub>2</sub>/PPy-E.

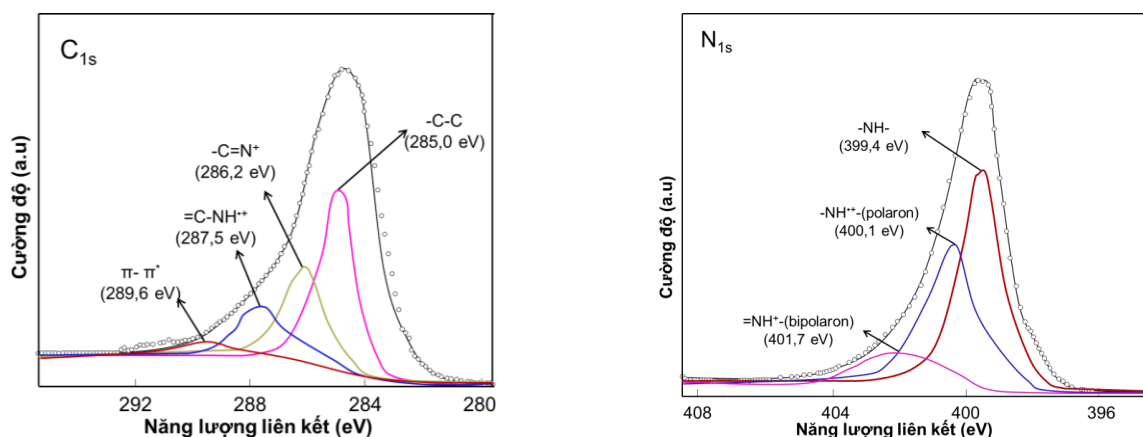


Hình 7. Phổ lõi C<sub>1s</sub> và N<sub>1s</sub> của PPY.

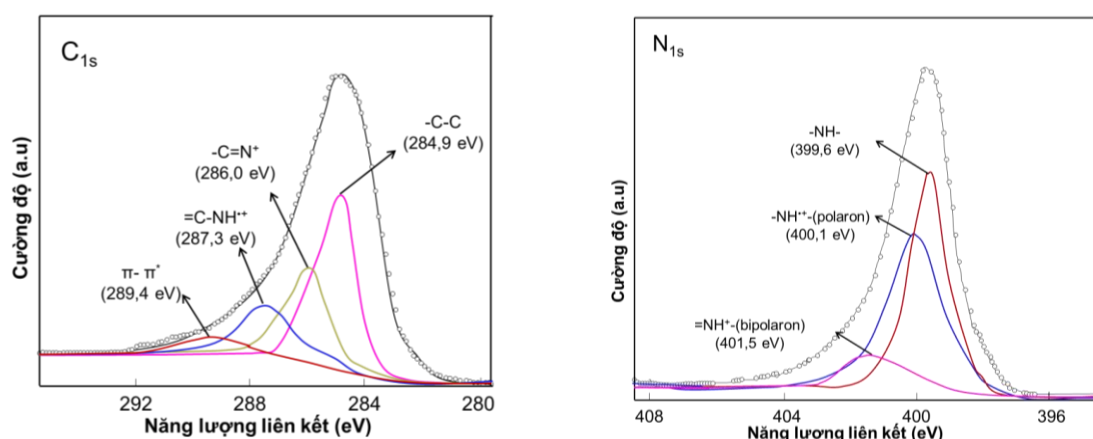
Phổ lõi C<sub>1s</sub> và N<sub>1s</sub> của nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy-W (hình 8), SiO<sub>2</sub>/PPy-EW (hình 9) và SiO<sub>2</sub>/PPy-E (hình 10), đều có dạng tương tự với phổ của PPY. Tuy nhiên có thể thấy sự dịch chuyển các pic trong nanocompozit về mức năng lượng thấp hơn hơn, cho thấy sự giảm độ dài liên kết liên hợp trong chuỗi polyime.



Hình 8. Phổ lõi C<sub>1s</sub> và N<sub>1s</sub> của SiO<sub>2</sub>/PPy-W.



Hình 9. Phổ lõi  $C_{1s}$  và  $N_{1s}$  của  $SiO_2/PPy-EW$ .



Hình 10. Phổ lõi  $C_{1s}$  và  $N_{1s}$  của  $SiO_2/PPy-E$ .

Từ phổ XPS, các kết quả về phần trăm khối lượng mỗi nguyên tố và tỉ lệ giữa các trạng thái oxy hóa của nguyên tố N trong phân tử được thể hiện trong bảng 4. Kết quả cho thấy khi thay đổi thành phần dung môi tổng hợp, phần trăm về khối lượng của các nguyên tố có sự thay đổi nhẹ, không đáng kể, kết quả tương đương đồng với kết quả thu được từ phổ EDX. Về tỉ lệ thành phần của các trạng thái của N trong mẫu, có thể thấy đối với PPy, N ở trạng thái trung hòa và trạng thái kích thích dạng polaron nhiều hơn, cho thấy PPy vẫn có khả năng bị oxy hóa tại trạng thái emeraldine. Đối với các mẫu nanocompozit, N ở trạng thái kích thích bipolaron nhiều hơn, cho thấy tỉ lệ PPy ở trạng thái leucomeradine – khử hoàn toàn lớn, làm giảm độ dẫn điện.

Bảng 4. Thông số tính toán từ phổ XPS.

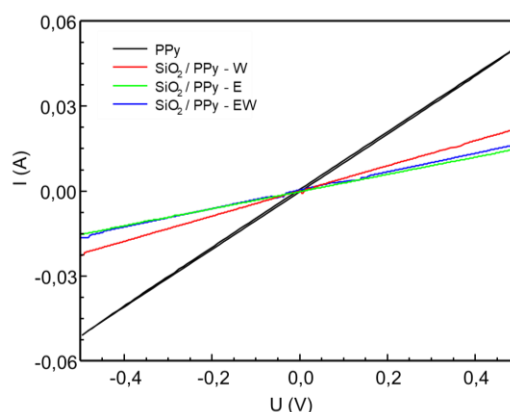
Mẫu	% về khối lượng					Tỉ lệ thành phần		
	C	N	O	Si	Cl	$-N^{+}=$	$-NH-$	$-N^+$
PPy	74,5	23,6	-	-	1,9	0,08	0,65	0,27
$SiO_2/PPy-W$	35,7	7,8	32,6	22,4	1,5	0,17	0,58	0,25
$SiO_2/PPy-EW$	35,4	7,5	32,5	23,3	1,3	0,21	0,55	0,24
$SiO_2/PPy-E$	34,5	7,7	32,6	23,8	1,4	0,24	0,51	0,25

### 3.5. Độ dẫn điện

Độ dẫn của PPy, SiO<sub>2</sub>/PPy-W, SiO<sub>2</sub>/PPy-E và SiO<sub>2</sub>/PPy-EW được xác định thông qua giản đồ CV (hình 11).

Từ giản đồ CV, có thể xác định được  $\Delta U$  và  $\Delta I$ . Từ đó xác định độ dẫn của PPy và SiO<sub>2</sub>/PPy theo phương trình (1). Kết quả PPy đạt giá trị độ dẫn cao nhất 0,432 S.cm<sup>-1</sup>. Độ dẫn của nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy giảm xuống 0,19; 0,14 và 0,11 S.cm<sup>-1</sup> khi được tổng hợp trong dung môi nước, etanol: nước với tỉ lệ 2:3 và 4:1. Điều này được giải thích là do sự có mặt của các hạt silica tự do, cách điện trong hệ composit làm ngăn chặn, làm cho chuỗi polyme PPy và SiO<sub>2</sub>/PPy bị gián đoạn, từ đó làm giảm khả năng dẫn điện.

So sánh độ dẫn điện của nanocompozit tổng hợp trong dung dịch chứa thành phần dung môi khác nhau cho thấy với cùng hàm lượng SiO<sub>2</sub> và PPy trong dung dịch tổng hợp, độ dẫn điện của vật liệu tổng hợp trong nước cao hơn, kết quả này một lần nữa khẳng định monome pyrrol dễ bị polyme hóa hơn trong nước.



Hình 11. Giản đồ CV của vật liệu PPy, SiO<sub>2</sub>/PPy-W, SiO<sub>2</sub>/PPy-E và SiO<sub>2</sub>/PPy-EW.

## 4. KẾT LUẬN

Các kết quả nghiên cứu thu được cho thấy khi thay đổi thành phần dung môi tổng hợp, hình thái cấu trúc của nanocompozit thay đổi không đáng kể. Tuy nhiên, giá trị độ dẫn điện, yếu tố quan trọng ảnh hưởng tới khả năng bảo vệ chống ăn mòn của nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy có sự thay đổi. Nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy được tổng hợp trong dung môi nước có độ dẫn điện cao nhất. Do đó, dung môi nước là dung môi thích hợp để tổng hợp nanocompozit SiO<sub>2</sub>/PPy.

## LỜI CẢM ƠN

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường đại học Giao thông vận tải trong đề tài mã số T2020-CB-008. Tác giả xin chân thành cảm ơn Bộ môn Hóa học, Khoa Khoa học Cơ bản và Trường Đại học Giao thông vận tải cùng các cộng sự đã hỗ trợ trong quá trình thực hiện thực nghiệm.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. P. Richard, There is plenty of room at the bottom in Minituarization, Rienhold, New York, 1960.
- [2]. N. T. Dung, Nghiên cứu tổng hợp điện hóa màng polypyrrole trực tiếp trên nền thép tráng kẽm, Tạp chí khoa học và công nghệ, 43 (2005) 54-59.

- [3]. T. A. Trúc và các cộng sự, Lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn trên cơ sở epoxy với sự có mặt của polyindol lai tạp axit indol-3butyric, Tạp chí hóa học, 45 (2007) 542-547. <http://vjs.ac.vn/index.php/vjchem/article/view/4786/4513>
- [4]. G. Mengoli et al., Anodic synthesis of polyaniline coating onto Fe sheets, Journal of Applied Polymer Science, 26 (1981) 4247-4257. <https://doi.org/10.1002/app.1981.070261224>
- [5]. D. W. DeBerry, Modification of the Electrochemical and Corrosion Behavior of Stainless steel with an Electroactive coating, Journal of Electrochemical Society, 132 (1985) 1022-1026. <https://doi.org/10.1149/1.2114008>
- [6]. N. V. Krstajic et al., Corrosion protection of mild steel by polypyrrole coatings in acid sulfate solutions, Electrochimica Acta, 42 (1997) 1685-1691. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(96\)00313-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(96)00313-1)
- [7]. G. Ruhi et al., Corrosion Resistant Polypyrrole/Flyash Composite Coatings Designed for Mild Steel Substrate, American Journal of Polymer Science, 5 (2015) 18-27. [https://www.researchgate.net/publication/273576868\\_Corrosion\\_Resistant\\_PolypyrroleFlyash\\_Composite\\_Coatings\\_Designed\\_for\\_Mild\\_Steel\\_Substrate](https://www.researchgate.net/publication/273576868_Corrosion_Resistant_PolypyrroleFlyash_Composite_Coatings_Designed_for_Mild_Steel_Substrate)
- [8]. H. N. T. Le et al., Corrosion protection and conducting polymers: polypyrrole films on iron, Electrochimica Acta, 46 (2001) 4259-4272. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(01\)00699-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(01)00699-5)
- [9]. N. T. Dung, Trùng hợp điện hóa màng bảo vệ polypyrrole trực tiếp trên nền thép cacbon sử dụng salicylat làm ion đổi, Tạp chí hóa học, 45 (2007) 18-23. <http://vjs.ac.vn/index.php/vjchem/article/view/4704/4432>
- [10]. T. V. Tân, Polyme dẫn điện và những áp dụng thực tế, Vietsciences, 2007.
- [11]. D. J. Yoon, Y. D. Kim, Synthesis and electrotheological behavior of sterically stabilized polypyrrole-silica-methylcellulose nanocomposite suspension, Journal of Colloid and Interface Science, 303 (2006) 573-578. <http://doi.org/10.1016/j.jcis.2006.07.051>
- [12]. R. Gangopadhyay, A. De, Conducting Polymer Nanocomposites: A Brief Overview, Chemistry of Materials, 1 (2001) 608-622. <https://doi.org/10.1021/cm990537f>
- [13]. W. G. Schmidt, K. Seino, Pyrrole (C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>NH) and polypyrrole functionalized silicon surfaces calculated from first principles, Surface Review and Letters, 10 (2003) 221-226. <https://doi.org/10.1142/S0218625X03004901>
- [14]. H. Shirakawa et al., Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, (CH)<sub>x</sub>, Journal of the Chemical Society-Chemical Communications, 16 (1977) 578-580. <https://doi.org/10.1039/C39770000578>
- [15]. Q. Cheng et al., Electrorheological properties of new mesoporous material with conducting polypyrrole in mesoporous silica, Microporous and Mesoporous Materials, 94 (2006) 193-199. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.03.039>
- [16]. I. A. Rahman, V. Padavettan, Synthesis of Silica Nanoparticles by Sol-Gel: Size-Dependent Properties, Surface Modification, and Applications in Silica-Polymer Nanocomposites-A Review, Journal of Nanomaterials, 2012 (2012) 15. <https://doi.org/10.1155/2012/132424>
- [17]. J. J. Chrusciel, L. Ślusarski, Synthesis of nano silica by the sol-gel method and its activity toward

polymers, Materials Science, 21 (2003) 461-469.

[https://www.researchgate.net/publication/286656983\\_Synthesis\\_of\\_nanosilica\\_by\\_the\\_sol-gel\\_method\\_and\\_its\\_activity\\_toward\\_polymers](https://www.researchgate.net/publication/286656983_Synthesis_of_nanosilica_by_the_sol-gel_method_and_its_activity_toward_polymers)

[18]. K. R. Martin, The chemistry of silica and its potential health benefits, Journal of Nutrition, health & aging, 11 (2007) 94-97.

[https://www.researchgate.net/publication/6392416\\_The\\_chemistry\\_of\\_silica\\_and\\_its\\_potential\\_health\\_benefits](https://www.researchgate.net/publication/6392416_The_chemistry_of_silica_and_its_potential_health_benefits)

[19]. Q. Cheng et al., Synthesis and characterization of new mesoporous material with conducting polypyrrole confined in mesoporous silica, Materials Chemistry and Physics, 98 (2006) 504-508,

<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.09.074>

[20]. L. Ruangchuay, J. Schwank, A. Sirivat, Surface degradation of  $\alpha$ -naphthalene sulfonate-doped polypyrrole during XPS characterization, Applied Surface Science, 199 (2002) 128-137.

[https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(02\)00564-0](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(02)00564-0)

[21]. C. Malitesta et al., New findings on polypyrrole chemical structure by XPS coupled to chemical derivatization labelling, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena, 76 (1995) 629-634.

[https://doi.org/10.1016/0368-2048\(95\)02438-7](https://doi.org/10.1016/0368-2048(95)02438-7)