

TỔNG HỢP VÀ NGHIÊN CỨU HÌNH THÁI CẤU TRÚC, TÍNH CHẤT CỦA MÀNG Fe_3O_4 TẠO THÀNH TRÊN NỀN THÉP BẰNG PHƯƠNG PHÁP OXI HÓA HÓA HỌC

Ngô Thị Lan^{1,3}, Doãn Anh Tú², Đinh Thị Mai Thanh^{3*}

¹Bộ môn Hóa, Học Viện Kỹ thuật Quân sự, Bộ Quốc phòng

²Trung tâm Nhiệt đới Việt- Nga, Bộ Quốc phòng

³Viện Kỹ thuật Nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Đến Tòa soạn 9-9-2014; Chấp nhận đăng 13-2-2014

Abstract

Iron oxide layers formed on mild steel substrates in alkaline media by chemical method were studied. The effects of some factors such as: NaOH, NaNO₃, NaNO₂ solution concentration, temperature on synthesized magnetite films on mild steel were investigated. Morphology and structure of the oxide film on mild steel, were formed in solution of (500 g/L NaOH, 100 g/L NaNO₃, 200 g/L NaNO₂), at temperature 120 °C, in 40 minutes were studied. The results showed that synthesized magnetite films have thickness $1.29 \pm 0.20 \mu\text{m}$, crystal uniform globes, average diameter 20 nm.

Keywords. Fe_3O_4 film, chemical method, mild steel.

1. MỞ ĐẦU

Màng magnetite (Fe_3O_4) được tổng hợp trên nhiều vật liệu nền khác nhau như Cu [1], MgO [2], Si [3], SiO₂ [4], thủy tinh [5], sắt [6, 7]... Trên nền sắt, màng oxit Fe_3O_4 có thể được tổng hợp bằng phương pháp kết tủa điện hóa ở nhiệt độ cao [8], phương pháp bay hơi hóa học [3], phương pháp oxi hóa hóa học [4, 9] và phương pháp oxi hóa điện hóa [6, 7, 10, 11]. Phương pháp oxi hóa điện hóa trực tiếp nền thép trong dung dịch kiềm cho phép tổng hợp màng oxit sắt ở dạng tinh thể hình lập phương [13], bám dính tốt, chiều dày vài micromet [6, 11], dạng xốp, hình cầu kích thước từ 10÷30 nm [14] với màu sắc phong phú [6, 7]. Phương pháp hóa học có thể tạo màng oxit Fe_3O_4 trên nền thép bằng cách phân hủy nhiệt muối sắt II [3], oxi hóa trực tiếp thép trong không khí [13], trong môi trường axit hay môi trường kiềm [9]. Các kết quả nghiên cứu cho thấy màng oxit Fe_3O_4 có khả năng chống ăn mòn [6, 7, 14], vì vậy chúng được dùng để bảo vệ thép trong môi trường khí quyển và trong bê tông [9, 15]. Sắt có phủ màng oxit Fe_3O_4 còn được sử dụng làm điện cực để tổng hợp điện hóa, xử lý nước thải, khử muối trong nước và phân hủy xianua, khử trùng [16, 17] và để chế tạo điện cực cho nguồn điện [11, 12, 18].

Bài báo này trình bày kết quả khảo sát các yếu tố cơ bản ảnh hưởng đến hình thái của màng oxit tổng

hợp bằng phương pháp oxi hóa hóa học trực tiếp nền thép trong môi trường kiềm. Màng oxit tổng hợp được trên nền thép định hướng sử dụng làm vật liệu nền để chế tạo điện cực PbO₂.

2. THỰC NGHIỆM

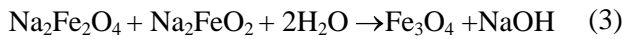
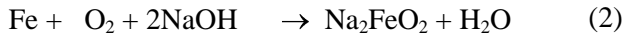
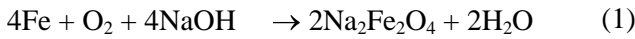
Quá trình tổng hợp màng oxit được thực hiện trong bình bằng sứ chứa 200 mL dung dịch NaOH 300÷600 g/L, NaNO₃ 50÷300 g/L, NaNO₂ 50÷300 g/L, được gia nhiệt ở khoảng nhiệt độ từ 80 đến 120 °C và khuấy trộn bằng máy khuấy từ IKA (Đức). Nhiệt độ được theo dõi bằng nhiệt kế và duy trì với độ chính xác $\pm 0,5$ °C. Lá thép mềm có thành phần 0,056 % C, 0,02 % Si, 0,48 % Mn, 0,06 % Ni, dày 0,05 mm, kích thước 2 cm × 2 cm, sau khi tẩy sạch dầu mỡ, được rửa bằng nước cất, sấy khô. Hình thái và cấu trúc của màng oxit được nghiên cứu bằng phổ EDX trên thiết bị OXFORD ISIS (Anh). Phổ XRD được ghi trên máy SIMENS D5005 BRUKER (Đức). Hình ảnh SEM bề mặt màng oxit được chụp trên máy S4800-NIHE Hitachi (Nhật Bản). Độ dày màng được đo trên máy KHV Axiovert 40 MAT.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

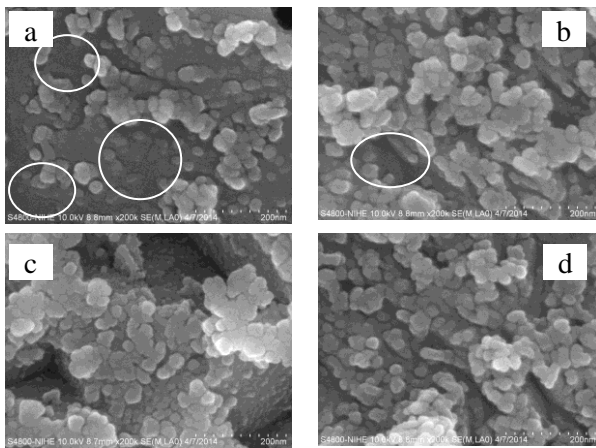
3.1. Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến hình thái học của màng oxit

3.1.1. Ảnh hưởng nồng độ của NaOH

Trong dung dịch kiềm đặc ở nhiệt độ cao và có mặt oxi, sắt sẽ bị hòa tan tạo thành $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ và $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$. Hai muối này tác dụng với nhau tạo thành Fe_3O_4 [9,20]:



Hình 1 giới thiệu hình thái bề mặt của các màng oxit tổng hợp trong dung dịch NaOH với nồng độ thay đổi: 300; 400; 500; 600 g/L. Ở dung dịch có nồng độ NaOH thấp 300 g/L, quá trình hình thành màng oxit chậm, bề mặt thép gồm tập hợp các hạt với biên giới không rõ ràng và còn những vùng thép chưa bị oxi hóa (hình 1a). Khi tăng nồng độ NaOH trong dung dịch, các hạt oxit hình thành đồng đều hơn, vùng chưa bị oxi hóa trên bề mặt giảm (hình 1b, 1c- mẫu M₁, 1d). Tuy nhiên, với nồng độ NaOH trong dung dịch lớn (600 g/L), ở nhiệt độ tổng hợp 100 °C, xảy ra hiện tượng bay hơi nước nhanh làm tăng nồng độ NaOH. Do vậy, dung dịch oxi hóa chứa 500 g/L NaOH được lựa chọn cho những nghiên cứu tiếp theo.



Hình 1: Ảnh SEM bề mặt màng oxit tạo thành trong thời gian 20 phút, nhiệt độ 100 °C, nồng độ NaOH (g/L): a. 300; b. 400; c. 500; d. 600

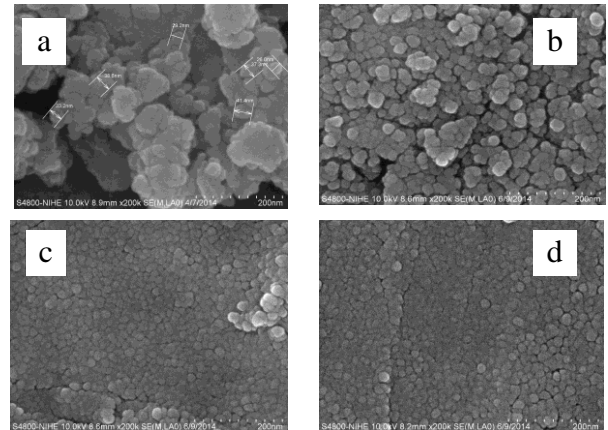
3.1.2. Ảnh hưởng nồng độ NaNO_3

Trong dung dịch kiềm dùng để oxi hóa thép, NaNO_3 thường được thêm vào để tăng nhiệt độ sôi của dung dịch [9].

Chúng tôi đã khảo sát sự hình thành màng oxit trong dung dịch kiềm với sự có mặt NaNO_3 ở các nồng độ khác nhau 50; 100; 200 và 300 g/L. Ảnh

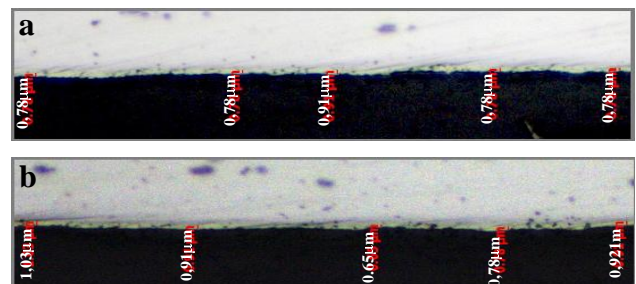
SEM của màng oxit tổng hợp trong các điều kiện trên được giới thiệu ở hình 2.

Sự có mặt của NaNO_3 có ảnh hưởng rõ rệt đến hình thái bề mặt của màng oxit. Ở nồng độ NaNO_3 thấp (50 g/L) các hạt oxit xuất hiện với biên giới không rõ ràng, kích thước khá lớn, từ 26 nm đến 41nm (hình 2a).



Hình 2: Ảnh SEM bề mặt màng oxit tạo thành trong dung dịch NaOH 500 g/L, thời gian 20 phút, nhiệt độ 100 °C, nồng độ NaNO_3 (g/L): a. 50; b. 100; c. 200; d. 300

Khi nồng độ NaNO_3 tăng lên 100 g/L, các hạt oxit có kích thước đồng đều hơn biến đổi trong khoảng từ 30 đến 35nm, có biên giới rõ ràng (hình 2b). Tiếp tục tăng nồng độ NaNO_3 đến 200 g/L, các hạt oxit có dạng hình cầu với đường kính biến đổi trong khoảng 15 nm đến 25 nm (hình 2c). Tuy nhiên, khi tăng nồng độ NaNO_3 đến 300 g/L, hình dạng của các hạt oxit tương tự như tổng hợp trong dung dịch có NaNO_3 nồng độ 200 g/L. Kết quả xác định chiều dày bằng phương pháp chụp ảnh mặt cắt ngang trên kính hiển vi phóng đại 1000 lần cho thấy ở nồng độ NaNO_3 100 g/L độ dày trung bình của màng oxit xác định tại 5 vị trí là $0,81 \pm 0,20 \mu\text{m}$ (hình 3a-mẫu M₂) và ở nồng độ NaNO_3 200 g/L là $0,88 \pm 0,20 \mu\text{m}$ (hình 3b).

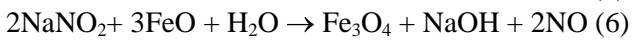
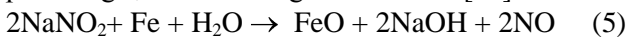


Hình 3: Ảnh mặt cắt ngang màng oxit tổng hợp trong dung dịch NaOH 500 g/L, thời gian 20 phút, nhiệt độ dung dịch 100 °C, nồng độ NaNO_3 : a. 100 g/L; b. 200g/L

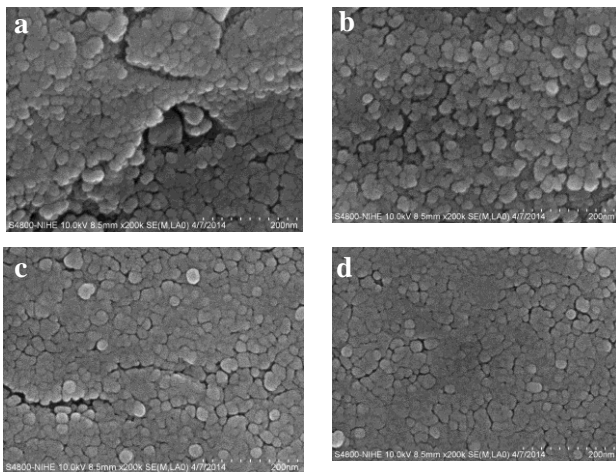
Sự có mặt của NaNO_3 trong dung dịch với nồng độ lớn (200g/L, 300g/L) làm cho lớp oxit hình thành mịn và kín khít trên nền thép, cản trở quá trình oxi hóa sâu vào phía trong. Vì vậy, khi nồng độ NaNO_3 trong dung dịch tăng từ 100 g/L đến 200g/L chiều dày trung bình của màng oxit gần như không thay đổi. Do đó nồng độ NaNO_3 trong dung dịch là 100 g/L được lựa chọn cho các khảo sát tiếp theo.

3.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ NaNO_2

NaNO_2 được đưa thêm vào dung dịch kiềm để tăng khả năng oxi hóa thép [9, 19]. NaNO_2 tham gia phản ứng tạo thành màng oxit như sau [20]:



Chúng tôi đã khảo sát sự hình thành của màng oxit trong dung dịch được bổ sung NaNO_2 với nồng độ 50; 100; 200; 300 g/L. Hình thái bề mặt của màng oxit được giới thiệu trên hình 4.

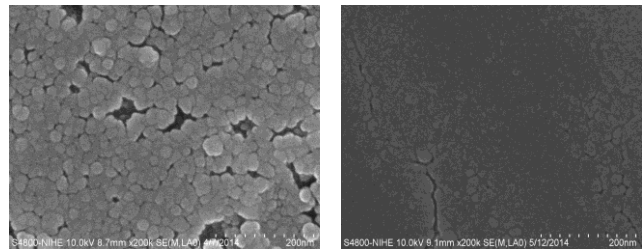


Hình 4: Ảnh SEM bề mặt màng oxit tổng hợp trong dung dịch NaOH 500 g/L, NaNO_3 100 g/L, thời gian 20 phút, nhiệt độ 100 °C, nồng độ NaNO_2 (g/L): a. 50; b. 100; c. 200; d. 300

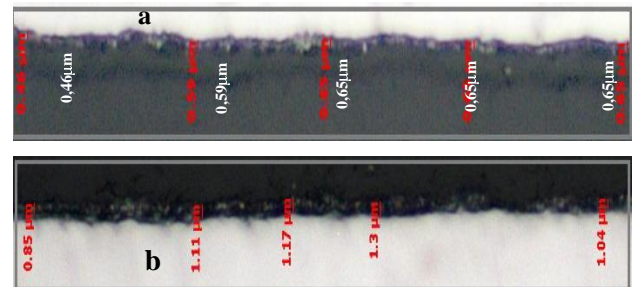
Trong vùng nồng độ khảo sát kích thước các hạt oxit tương đối đồng đều, dao động từ 15nm đến 20 nm. Ở nồng độ NaNO_2 50 và 100 g/L, các hạt oxit có biên giới rõ ràng và sắp xếp không khít nhau (hình 4a, 4b). Khi nồng độ NaNO_2 trong dung dịch tăng đến 200 và 300 g/L, bề mặt màng oxit gồm các hạt hình cầu xếp sát nhau và phát triển đồng đều trên nền thép (hình 4c - mẫu M_3 và 4d). Tuy nhiên, sự khác biệt hình dạng và kích thước của các hạt oxit tạo thành ở nồng độ 200 g/L và 300 g/L không lớn. Vì vậy, chúng tôi lựa chọn nồng độ NaNO_2 200 g/L để tiếp tục khảo sát.

3.1.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Hình thái bề mặt của màng oxit tổng hợp ở nhiệt độ thay đổi từ 80 °C đến 120 °C được giới thiệu trên hình 5. Ở nhiệt độ 80 °C tốc độ các phản ứng tạo thành màng oxit chậm, màng oxit chưa đồng đều và không mịn (hình 5a). Chiều dày màng oxit là 0,60 μm (hình 6a). Khi nhiệt độ tăng đến 120 °C, bề mặt màng oxit nhẵn mịn, các hạt oxit hình cầu không còn biên giới rõ ràng (hình 4d - mẫu M_4), chiều dày trung bình của màng oxit là 1,21 μm (hình 6b). Để phù hợp với điều kiện thí nghiệm và màng oxit tạo thành có chiều dày lớn nhất chúng tôi chọn nhiệt độ 120 °C cho các khảo sát tiếp theo.



Hình 5: Ảnh SEM bề mặt màng oxit tổng hợp trong dung dịch NaOH 500 g/L NaNO_3 100 g/L, thời gian 20 phút, nồng độ NaNO_2 200(g/L), nhiệt độ dung dịch thay đổi là (°C): a. 80; b. 120

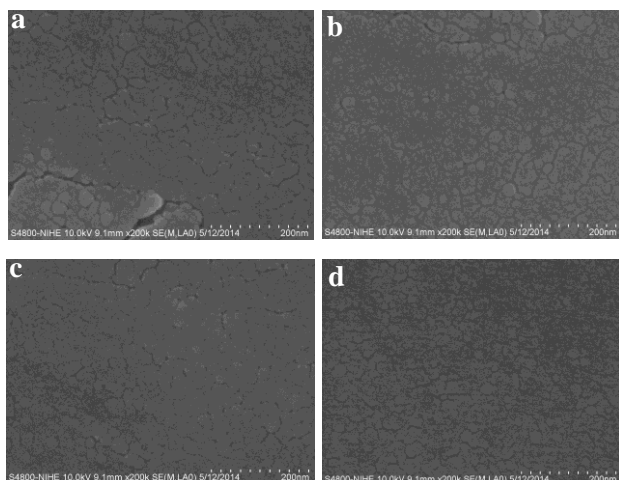


Hình 6: Ảnh mặt cắt ngang màng oxit tổng hợp trong dung dịch NaOH 500 g/L, NaNO_3 100 g/L, NaNO_2 200 (g/L), thời gian 20 phút. Nhiệt độ dung dịch (°C): a. 80 b. 120

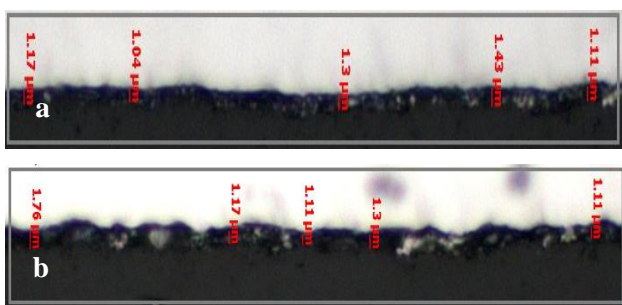
3.1.5. Ảnh hưởng của thời gian

Thời gian oxi hóa thép có thể ảnh hưởng đến hình dạng hạt oxit cũng như chiều dày của màng oxit [8, 9]. Chúng tôi đã khảo sát sự hình thành màng oxit với thời gian oxi hóa khác nhau 10; 20; 30 và 40 phút. Hình ảnh SEM bề mặt của màng oxit tổng hợp được thể hiện trên hình 7. Trong thời gian 10 phút, màng oxit hình thành với kích thước hạt lớn (hình 7a). Khi thời gian tổng hợp tăng lên, bề mặt màng oxit gồm các hạt sắp xếp kín khít trên bề mặt (hình 7d). Tuy nhiên, chiều dày của màng oxit thay đổi

không đáng kể từ 1,09 μm (hình 8a), 1,21 μm (hình 6b) và 1,29 μm (hình 8b - mẫu M_5), tương ứng với thời gian tổng hợp 10, 20 và 40 phút.



Hình 7: Ảnh SEM bề mặt màng oxit tổng hợp trong dung dịch NaOH 500 g/L, NaNO_3 100 g/L, nồng độ NaNO_2 200 (g/L), nhiệt độ dung dịch 120 $^\circ\text{C}$. Thời gian (phút): a. 10; b. 20; c. 30; d. 40



Hình 8: Ảnh mặt cắt ngang màng oxit tổng hợp trong dung dịch NaOH 500 g/L, NaNO_3 100 g/L, NaNO_2 200 g/L, nhiệt độ dung dịch 120 $^\circ\text{C}$. Thời gian (phút) a. 10; b. 40

3.2. Phân tích thành phần, hình thái pha của màng oxit

Kết quả phân tích phổ tán xạ tia X theo năng lượng của màng oxit mẫu M_1, M_2, M_3, M_4 và M_5 được lựa chọn từ các khảo sát ở phần trên được giới thiệu ở bảng 1.

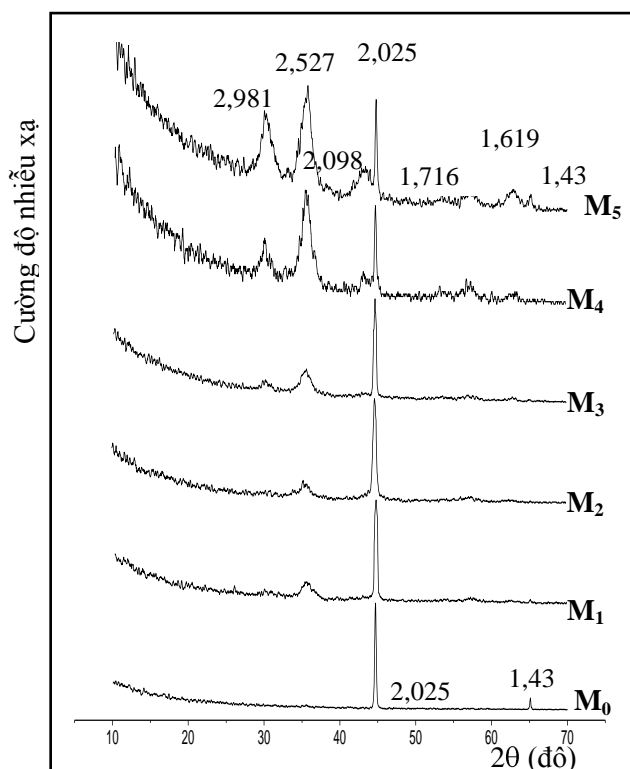
Kết quả cho thấy, phần trăm khối lượng của hai nguyên tố chính O và Fe trong các mẫu khác nhau không nhiều. Tỷ lệ về số lượng nguyên tử giữa O và Fe xấp xỉ 1:1.

Màng sắt oxit được xác định hình thái pha bằng phân tích nhiễu xạ tia X trong khoảng 2θ từ 10° ÷ 70° . Giảm độ nhiễu xạ tia X cho thấy các mẫu M_1, M_2 ($0,81 \mu\text{m}$), M_3 màng oxit mỏng nên chỉ xuất hiện

vạch nhiễu xạ tại $35,50^\circ$ ($d = 2,527$) đặc trưng cho Fe_3O_4 [21], các vạch nhiễu xạ có cường độ lớn tại $44,71^\circ$ ($d = 2,025$) và $65,11^\circ$ ($d = 1,430$) có cường độ nhỏ đặc trưng cho sắt, do ảnh hưởng của vật liệu nền (hình 9 M_1, M_2, M_3). Tuy nhiên, khi độ dày của màng oxit tăng 1,21 μm (M_4) và 1,29 μm (M_5) trên giá đỡ nhiễu xạ tia X xuất hiện thêm các vạch nhiễu xạ tại $29,95^\circ$ ($d = 2,981$), $53,34^\circ$ ($d = 1,716$) và $56,83^\circ$ ($d = 1,619$) đặc trưng đặc trưng cho Fe_3O_4 (hình 9 M_4, M_5). Vì vậy, công thức của màng oxit trên nền sắt tạo trong các điều kiện tổng hợp được xác định là Fe_3O_4 [21].

Bảng 1: Kết quả phân tích phổ tán xạ tia X theo năng lượng của các mẫu màng oxit/thép

Mẫu	Nguyên tố	% khối lượng	% nguyên tử	Tỉ lệ nguyên tử (Fe:O)
M_1	Fe	77,78	50,00	1:1,00
	O	22,22	50,00	
M_2	Fe	77,82	50,06	1:1,00
	O	22,18	49,94	
M_3	Fe	77,73	49,93	1:1,00
	O	22,27	50,07	
M_4	Fe	76,96	48,89	1:1,05
	O	23,04	51,11	
M_5	Fe	77,01	48,97	1:1,04
	O	22,99	51,03	



Hình 9: Kết quả phân tích nhiễu xạ tia X của nền thép M_0 và màng oxit M_1, M_2, M_3, M_4, M_5

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Richard L. Kurtz, J. Karunamuni, and R. L. Stockbauer. *Synthesis of epitaxial Fe_3O_4 films on Cu.001*. The American Physical Society, **60(24)**, R16342-R16345 (1999).
- N. TH. Kim Ngan, A.G. Balogh, J.D. Meyer. Brtz, S. Hummelt, M. Zaja, T. Sleza, J. Korecki. *Structure, composition and crystallinity of epitaxial magnetite thin films*, Surface Science, **602**, 2358-2362 (2008).
- J. -Y. Lee, B. -C. Kang, D. -Y. Jung, and J.-H. Booa. *Selective growth of iron oxide thin films using the combined method of metal-organic chemical vapor deposition and microcontact printing*, Journal Vacuum Society, **B 25,4**, 1516-1519 (2007).
- Alona Gabrene, Janina Setina, Inna Juhneva and Gundars Mezinskis. *Stabilization of Magnetite nanoparticles by Encapsulation into the Silica Matrix*, J. Chem. Chem. Eng., **8**, 42-46 (2014).
- Jianrong Sun, Zhiguang Wang, Yuyu Wang, Yabin Zhu, Kongfang Wei, Tielong Shen, Fashen Li. *Synthesis, characterization and magnetoresistance properties study of magnetite thin films by electroless plating in aqueous solution*, Vacuum, **86**, 461-465 (2011).
- T. D. Burleigh, P. Schmuki, and S. Virtanen. *Properties of the Nanoporous Anodic Oxide Electrochemically Grown on Steel in Hot 50% NaOH*, Journal of The Electrochemical Society, **156(1)**, C45-C53 (2009).
- T. D. Burleigh, T. C. Dotson, K. T. Dotson, S. J. Gabay, T. B. Sloan, and S. G. Ferrell. *Anodizing steel in KOH and NaOH solutions*, Journal of The Electrochemical Society, **154(10)**, C579-C586 (2007).
- Huanan Duan, Xiangping Chen, Boquan Li, Jianyu Liang. *Growth morphology study of cathodically electrodeposited Fe_3O_4 thin films at elevated temperatures*, Materials Research Bulletin, **45**, 1696-1702 (2010).
- Trần Minh Hoàng. *Công nghệ mạ điện*, 217, Nxb. Khoa học và kỹ thuật, Hà Nội (1998).
- L. Freire, X. R. Novoa, M. F. Montemor, M. J. Carmezim. *Study of passive film formed on mild steel in alkaline media by the application of anodic potentials*, Materials Chemistry and Physics, **114**, 962-972 (2009).
- Ngô Thị Lan, Doãn Anh Tú, Đinh Thị Mai Thanh. *Tổng hợp và nghiên cứu hình thái, tính chất của màng Fe_3O_4 trên nền thép bằng phương pháp dòng áp đặt*, Tạp chí Hóa học, **15(6ABC)**, 701-705 (2013).
- Ngô Thị Lan, Phạm Mạnh Thảo, Doãn Anh Tú. *Khảo sát bộ nguồn 8M-BA của tên lửa X29T*, Tạp chí Khoa học và kỹ thuật, **148**, 183-189 (2012).
- H. Xiang, F. -Y. Shi, C. Zhang, M. S. Rzechowski, P. M. Voylesa and Y. A. Chang. *Synthesis of Fe_3O_4 thin films by selective oxidation with controlled oxygen chemical potential*, Scripta Materialia, **65**, 739-742 (2011).
- Jie Chen, Kelong Huang, Suqin Liu. *Hydrothermal preparation of a protective Fe_3O_4 film on Fe foil*, Corrosion Science, **50**, 1982-1986 (2008).
- Fauziatul Fajaroh, Heru Setyawan, W. Widiyastuti, Sugeng Winardi. *Synthesis of magnetite nanoparticles by surfactant-free electrochemical method in an aqueous system*, Advanced Powder Technology, **23**, 328-333 (2012).
- A. T. Kuhn and P. M. Wright. *Industrial electrochemical*, Processes Elsevier Press., p153 (1971).
- M. Hayes, A. T. Kuhn. *The preparation and behaviour of magnetite anodes*, Journal of applied electrochemistry, **8**, 327-332 (1978).
- S. Ito, K. Nakaoka, M. Kawamura, K. Ui, K. Fujimoto, N. Koura. *Lithium battery having a large capacity using Fe_3O_4 as a cathode material*, Journal of Power Sources, **146**, 319-322 (2005).
- Maan Hayyan1, Shatha A. Sameh, Adeeb Hayyan, Inas M. AlNashef. *Sodium nitrite as inhibitor for protection of carbon steel in salt solution*, J. Electrochem. Sci., **7**, 6941-6950 (2012).
- N. Arab, M. Rahimi Nezhad Soltani. *A Study of coating process of cast iron blackening*, Journal of Applied Chemical Research, **9**, 13-23 (2009).
- International Center for Diffraction Data. *Powder diffraction file, alphabetical index, inorganic phases*, (1984).

Liên hệ: **Đinh Thị Mai Thanh**

Viện Kỹ thuật Nhiệt đới

Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Số 18, Hoàng Quốc Việt, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: dmthanh@itt.vast.vn.

