**TRANG THÔNG TIN VỀ LUẬN ÁN**

Tên đề tài luận án: **“Nghiên cứu tính ức chế ăn mòn thép trong môi trường giả lập xăng sinh học bằng hạt nano TiO2 kết hợp cao lá giang**”

Ngành/ Chuyên ngành: Quang học

Mã số: 62440109

Họ tên nghiên cứu sinh: Nguyễn Sĩ Hoài Vũ

Khóa đào tạo: 24/2014

Người hướng dẫn khoa học:

- PGS. TS. Nguyễn Đăng Nam

- PGS. TS. Vũ Thị Hạnh Thu

Cơ sở đào tạo: Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQG.HCM

**1. TÓM TẮT NỘI DUNG LUẬN ÁN:**

Luận án đề xuất sử dụng dịch chiết (cao) từ lá giang (APLE) kết hợp với hạt nano TiO2 (TNPs) làm chất ức chế và hiệp trợ ức chế ăn mòn cho thép trong xăng sinh học có thể đáp ứng tiêu chí hiệu quả, thân thiện với môi trường, giá thành cạnh tranh. Bên cạnh đó, quy trình tổng hợp, nghiên cứu và phân tích vật liệu được xây dựng có thể mở rộng cho những vật liệu tương tự.

Bố cục của luận án gồm Mở đầu và hai phần chính, phần “Tổng quan” gồm chương 1 và chương 2, phần “Thực nghiệm” gồm chương 3 và chương 4. Ngoài ra luận án còn có phần danh mục công trình khoa học đã công bố của tác giả, phần tài liệu tham khảo và 4 phụ lục. Phần nội dung của luận án được trình bày trong 130 trang, trong đó phần phụ lục dài 5 trang. Luận án có tổng cộng 31 bảng, 48 hình vẽ, đồ thị và 119 tài liệu tham khảo.

Chương 1: giới thiệu tổng quan về xăng sinh học, ưu – nhược điểm của xăng sinh học. Nhấn mạnh sự ăn mòn thép gây ra bởi xăng sinh học và các giải pháp khắc phục vấn đề này. Giới thiệu về lá giang, hạt nano TiO2 và tiềm năng ứng dụng của chúng làm chất ức chế ăn mòn và chất hiệp trợ ức chế ăn mòn cho thép trong xăng sinh học.

Chương 2: Phần đầu chương nêu quy trình trích ly APLE từ lá giang và tổng hợp TNPs bằng phương pháp sol–gel từ tiền chất TIP. Phần tiếp theo trình bày chi tiết thông tin của các hệ đo và các công thức tính toán có liên quan dùng để xác định thành phần hóa học của APLE, tính toán kích thước hạt và thành phần pha của TNPs, nguyên lý của các phép phân tích quang phổ dao động như IR và Raman. Phần sau của chương trình bày cơ sở lý thuyết của các phương pháp mô phỏng DFT, MD và các công thức tính toán có liên quan dùng để đánh giá tương tác giữa chất ức chế và đế thép. Nguyên lý đo, cơ sở lý thuyết của phương pháp đo điện hóa, thông tin hệ đo, cách chuẩn bị mẫu và pha chế môi trường giả lập xăng sinh học cùng các phép tính có liên quan cũng được trình bày trong phần này.

Chương 3: Phần đầu chương cung cấp các kết quả và bàn luận về ảnh hưởng của các thông số của quá trình tổng hợp lên tính chất và cấu trúc của TNPs, với mục đích tổng hợp được hạt nano có kích thước được kiểm soát tốt và phù hợp với yêu cầu làm chất hiệp trợ ức chế ăn mòn cho thép trong xăng sinh học. Phần sau của chương trình bày các kết quả và bàn luận về việc sử dụng kết hợp nhiều phương pháp phân tích khác nhau như SEM, DLS, XRD, TEM, Raman để chứng minh kích thước hạt và thành phần pha của TNPs.

Chương 4: Phần đầu chương trình bày các kết quả và bàn luận về các phương pháp phân tích thành phần của APLE, chứng minh hiệu quả bảo vệ thép của APLE trong môi trường giả lập xăng sinh học. Kết quả mô phỏng DFT và MD cũng được khảo sát nhằm làm rõ tương tác giữa APLE và đế thép. Phần tiếp theo chứng minh hiệu quả bảo vệ thép đã tăng lên đáng kể khi kết hợp TNPs làm chất hiệp trợ ức chế. Phần cuối của chương đề xuất giải thích cơ chế bảo vệ của APLE và hệ APLE+TNPs, dựa vào các kết quả từ mô phỏng và thực nghiệm.

**2. NHỮNG KẾT QUẢ MỚI CỦA LUẬN ÁN:**

* Đề xuất sử dụng chất ức chế ăn mòn và chất hiệp trợ ức chế ăn mòn mới là APLE và TNPs. Hệ chất ức chế trên có những ưu điểm như, quy trình chế tạo đơn giản, chi phí thấp, hạn chế phát thải các chất độc hại ra môi trường và có hiệu quả chống ăn mòn cao. APLE được trích ly từ lá giang bằng hệ chiết Soxhlet trong một quy trình kín giúp thu hồi dung môi để tái sử dụng. TNPs được tổng hợp bằng phương pháp sol-gel từ tiền chất TIP với các thông số chế tạo: tỷ số r = 1; chất tạo phức DEA, tỷ số s = 1; dung môi IPA, tỷ số i = 100; chất tạo gel CH3COOH và môi trường thủy phân HNO3.
* Kết hợp tính toán mô phỏng và thực nghiệm. Kết quả từ mô phỏng hỗ trợ hiểu biết đầy đủ và sâu sắc hơn bản chất của vấn đề đang nghiên cứu. Phân tích GC-MS xác nhận thành phần chính của APLE là HA và EH. Mô phỏng DFT dự đoán các đỉnh phổ IR của HA và EH có sự phù hợp tốt với phổ thực nghiệm, đồng thời cho thấy HA và EH hấp phụ lên bề mặt thép theo phương xOy với tâm gắn kết là nhóm chức COO, trao đổi điện tử với Fe tạo liên kết chắc chắn giữa màng và đế giúp giảm thiểu quá trình ăn mòn. Mô phỏng MD chứng minh HA và EH hình thành liên kết hóa học với đế thép, quá trình hấp phụ là tỏa nhiệt và lớp phủ có độ bền nhiệt tốt.
* Khảo sát thực nghiệm khả năng ức chế ăn mòn của APLE trên thép trong SEFB đã tìm ra nồng độ APLE tốt nhất ở 1000 ppm. Tại nồng độ này, tốc độ ăn mòn giảm 5,8 lần so với mẫu không được bảo vệ. Khảo sát thực nghiệm khả năng ức chế và hiệp trợ ức chế ăn mòn của hệ APLE+TNPs trên thép trong SEFB đã tìm ra kích thước và nồng độ TNPs tốt nhất lần lượt là 10 nm và 30 ppm khi kết hợp với 1000 ppm APLE. Tại điều kiện này, tốc độ ăn mòn giảm 6,5 lần so với mẫu không được bảo vệ, giảm 1,13 lần so với mẫu chỉ có APLE.
* Kết hợp các kết quả mô phỏng và thực nghiệm đề xuất giải thích cơ chế bảo vệ thép của APLE và hệ APLE+TNPs trong SEFB. Theo đó, APLE hình thành lớp phủ bao gồm các lỗ xốp có kích thước khoảng vài chục nm trên bề mặt thép và TNPs sẽ lấp đầy các lỗ xốp đó. Hệ quả là lớp phủ APLE+TNPs hoàn thiện hơn đã ngăn chặn các tác nhân ăn mòn tiếp xúc với bề mặt thép giúp nâng cao hiệu quả bảo vệ.

**3. CÁC ỨNG DỤNG/ KHẢ NĂNG ỨNG DỤNG TRONG THỰC TIỄN HAY NHỮNG VẤN ĐỀ CÒN BỎ NGỎ CẦN TIẾP TỤC NGHIÊN CỨU**

* Áp dụng quy trình nghiên cứu và khảo sát trong luận án trên các hệ vật liệu và môi trường ăn mòn khác nhau.
* Cần có những thử nghiệm ở nhiệt độ, áp suất cao và môi trường động.
* Tinh chế APLE để giữ nguyên hoặc nâng cao hiệu suất bảo vệ thép hướng đến giảm nồng độ của chất ức chế ăn mòn.
* Kiểm tra ảnh hưởng của các hợp chất chính trong APLE đến môi trường khi làm phụ gia cho xăng sinh học.
* Nghiên cứu sử dụng một hợp chất hữu cơ làm chất hiệp trợ ức chế ăn mòn trong SEFB để so sánh với TNPs (chất hiệp trợ ức chế vô cơ).

|  |  |
| --- | --- |
| **CÁN BỘ HƯỚNG DẪN** | **NGHIÊN CỨU SINH** |

**XÁC NHẬN CỦA CƠ SỞ ĐÀO TẠO**

**PHÓ HIỆU TRƯỞNG**

**THESIS INFORMATION**

Thesis title: **“Investigation on the mild steel inhibiting performance of the Aganonerion polymorphum leaf – ethyl acetate extraction and TiO2 nanoparticles in the simulated ethanol fuel blend”**

Specialty: Optic

Code: 62440109

Ph.D. Student: Nguyen Si Hoai Vu

Academic year: 24/2014

Supervisors:

- Assoc. Prof. Ph.D. Nguyen Dang Nam

- Assoc. Prof. Ph.D. Vu Thi Hanh Thu

At: UNIVERSITY OF SCIENCE – VNU.HCMC

**1. THESIS ABSTRACT:**

The thesis suggests using the Aganonerion polymorphum leaf – ethyl acetate extraction (APLE) and TiO2 nanoparticles as the inhibitor and synergistic inhibitor for mild steel in the simulated ethanol fuel blend (SEFB). The inhibitors must-have, high inhibiting performances, environmentally friendly, and competitive prices. Besides, the synthesis processes that could be applied for similar materials.

The thesis has an Introduction, followed by two main sections, including the “Overview” in chapters 1 and 2, the “Experimental” in chapters 3 and 4. The thesis also has the “Author’s list of publications”, the “References”, and 4 “Appendices”. The thesis has a total of 130 pages (5 pages for the Appendix), including 31 tables, 48 figures, and 119 references.

Chapter 1: Overview of biofuel and its pros and cons. Introduce the corrosion of mild steel in such an environment as well as the solutions for mitigating negative impacts. This chapter proposes the Aganonerion polymorphum and TiO2 nanoparticles (TNPs) as the potential inhibitor and synergistic inhibitor for mild steel in SEFB.

Chapter 2: The earlier part presents the APLE (soxhlet) extraction and the TNPs (sol-gel) synthesis methods. The next part lists in detail the information of the characterization systems, and relative formulas to determine/calculate/extract the required parameters. The parameters include the chemical composition of the feeding materials (APLE), the particle sizes, and phase contents (TNPs), the theory of vibrational spectroscopy (Infra-Red and Raman spectrums). The last part remarks on the theory of DFT and MD simulations, the associated equations to calculate the quantum and thermodynamics parameters of the system. The readers could find the measurement principles for several well-known analysis methods (SEM/TEM, DLS, IR/Raman, XRD, XPS, PEIS, and PD) as well as the physical-chemical fundamental properties of SEFB in this chapter.

Chapter 3: The results and discussion section, start to commend about the influence of the synthesis process to TNPs phase contents, sizes, the crystallinity, etc. that meets the synergistic inhibitor requirement. The combination of several methods (SEM, DLS, XRD, TEM, and Raman) to confirm TNPs size and phase contents, that closes the chapter.

Chapter 4: The results and discussion section, start with the investigation of APLE (primary inhibitor) chemical composition, and its corrosion inhibiting performance for mild steel in SEFB. Besides, the DFT and MD simulation results reveal the interaction between the APLE film and steel substrate. The subsequent investigation of APLE+TNPs (the primary and synergistic inhibitors) demonstrates that inhibiting performance has significantly increased. The experimental and simulation data support the explanation of the inhibiting mechanism of the APLE and APLE+TNPs.

**2. THESIS HIGHLIGHTS:**

- Suggesting a new inhibitor system consists of APLE as a primary inhibitor and TNPs as a synergistic inhibitor for mild steel in SEFB. APLE is extracted from Aganonerion polymorphum leaf by the soxhlet system, while TNPs are fabricated by the sol-gel method from the TIP precursor. The new inhibitor has improvements in the synthesis process, such as uncomplicated, low cost, environmentally friendly. It also has an excellent inhibiting performance.

- Incorporating with the experimental and simulation approaches, that helps better understanding the inhibiting mechanism. The GC-MS analysis confirms HA and EH to be primary substances in APLE. DFT calculation predicts IR peaks of HA and EH that have a good agreement with the experimental spectra. The DFT simulation indicates that both HA and EH prefer parallel adsorption configurations (on the xOy plane) through COO functional groups. The adsorbents donate their electron to the steel substrate that consolidates the film-substrate binding, thus mitigating corrosion impact. The MD calculation proves that both HA and EH make chemical bonding to the substrate through the exothermic adsorption. The protective film has an excellent thermal stabilization, confirmed by MD simulation.

- The experiments on the inhibiting performance of APLE (only) have found an optimal concentration at 1000 ppm (in SEFB). At the optimal APLE concentration, the corrosion rate reduces by 5,8 times in comparison to the uninhibited system. The experiments on the inhibiting performance of APLE+TNPs system have found optimal TNPs size and concentration on the mixture with 1000 ppm APLE are 10 nm and 300 ppm, respectively. At the optimal APLE+TNPs concentration, the corrosion rate reduces by 6,5 times and 1,13 times in comparison to the uninhibited and the APLE systems.

- From the experiment and simulation results, the inhibiting mechanism of APLE and APLE+TNPs mixture have proposed. Specifically, APLE forms a porous protective film on the steel substrate, and the pore size is about tenths nanometer to be filled by TNPs. As a result, the less porous APLE+TNPs film prevents aggressive agents from contacting the steel surface, thus improving protection effectiveness.

**3. SUGGESTIONS FOR FURTHER STUDIES**

- Applying the processes in the thesis to similar inhibitor materials, corrosion environments, and substrates.

- The influence of the (higher) temperature, atmospheric pressure, and dynamics working condition should be considered.

- Refine the APLE substances, leading to further improvements in the corrosion effectiveness and reduce inhibitor concentration.

- The influence of the inhibitor mixture on environmental pollution as a gasoline additive should be considered.

- Applying other synergistic inhibitors, including organic and inorganic materials.

|  |  |
| --- | --- |
| **SUPERVISORS** | **Ph.D. STUDENT** |

**CONFIRMATION OF THE UNIVERSITY OF SCIENCE**

**VICE PRESIDENT**