

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ



PHAN MINH VƯƠNG

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ BIẾN TÍNH HỆ CHẤT
HYDROXIDE LỚP KÉP VÀ ỨNG DỤNG
CHỐNG ẨM MÒN THÉP TRÊN CƠ SỞ EPOXY

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Tp. Hồ Chí Minh – 2024

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

Phan Minh Vương

**NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP VÀ BIẾN TÍNH HỆ CHẤT
HYDROXIDE LỚP KÉP VÀ ỨNG DỤNG
CHỐNG ẮN MÒN THÉP TRÊN CƠ SỞ EPOXY**

LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hoá lý thuyết và hoá lý

Mã số: 9 44 01 19

**Xác nhận của Học viện
Khoa học và Công nghệ**

**Người Hướng dẫn 1
(Ký và ghi rõ họ tên)**

**Người Hướng dẫn 2
(Ký và ghi rõ họ tên)**

TS. Phan Thanh Thảo

PGS.TS. Tô Thị Xuân Hằng

Tp. Hồ Chí Minh – 2024

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan luận án: "**Nghiên cứu tổng hợp và biến tính hệ chất hydroxide lớp kép và ứng dụng chống ăn mòn thép trên cơ sở epoxy**" là công trình nghiên cứu của chính mình dưới sự hướng dẫn khoa học của tập thể hướng dẫn. Luận án sử dụng thông tin trích dẫn từ nhiều nguồn tham khảo khác nhau và các thông tin trích dẫn được ghi rõ nguồn gốc. Các kết quả nghiên cứu của tôi được công bố chung với các tác giả khác đã được sự nhất trí của đồng tác giả khi đưa vào luận án. Các số liệu, kết quả được trình bày trong luận án là hoàn toàn trung thực và chưa từng được công bố trong bất kỳ một công trình nào khác ngoài các công trình công bố của tác giả. Luận án được hoàn thành trong thời gian tôi làm nghiên cứu sinh tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Tp. Hồ Chí Minh, ngày tháng năm 2024

Tác giả luận án
(Ký và ghi rõ họ tên)

Phan Minh Vương

LỜI CẢM ƠN

Tôi xin được chân thành gửi lời cảm ơn tới TS. **Phan Thanh Thảo** và PGS.TS. **Tô Thị Xuân Hằng** đã hướng dẫn tận tình, sâu sát và giúp đỡ tạo mọi điều kiện để tôi có thể hoàn thành luận án. Trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu, những ý kiến của đóng góp của Thầy, Cô luôn là kim chỉ nam để tôi trau dồi và hoàn thiện bản thân trên cả hai phương diện khoa học và cuộc sống.

Tôi xin cảm ơn Ban Lãnh đạo Viện Công nghệ Hóa học, Học viện Khoa học và Công nghệ – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam cùng các Thầy Cô, anh chị công tác tại Viện, Học viện đã quan tâm giúp đỡ, tạo điều kiện thuận lợi cho tôi trong suốt quá trình học tập và nghiên cứu thực hiện luận án.

Tôi xin cảm ơn các anh chị và đồng nghiệp tại phòng Công nghệ Hoá Sinh – Hoá nông, Viện Công nghệ Hóa học đã luôn đồng viên, giúp đỡ và tư vấn tôi hoàn thành tốt các nội dung nghiên cứu trong luận án.

Tôi xin cảm ơn Chương trình hỗ trợ Cán bộ trẻ của Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (mã số ĐLTE 00.05/21-22) đã hỗ trợ một phần kinh phí thực hiện luận án. Nhận được sự hỗ trợ kinh phí từ đề tài là động lực để tôi có thể hoàn thành tốt các nội dung nghiên cứu đề ra.

Cuối cùng và hơn hết, tôi xin gửi lời cảm ơn chân thành và sâu sắc nhất tới những tình cảm quý giá, những lời động viên khích lệ và niềm tin của gia đình đối với tôi trong suốt 5 năm qua. Cảm ơn **Ba, Má, anh Hai** và **Út** luôn là những điểm tựa vững chắc cho tôi vực dậy lúc khó khăn. Tôi xin cảm ơn những bạn bè thân thiết, những người luôn sát cánh và đặt niềm tin nơi tôi sẽ hoàn thành tốt luận án tiến sĩ của mình.

Tác giả luận án

Phan Minh Vương

MỤC LỤC

MỤC LỤC	i
DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT	iv
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU	v
DANH MỤC HÌNH ẢNH	vi
DANH MỤC BẢNG	xi
MỞ ĐẦU.....	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN	5
1.1. Vật liệu hydroxide lớp kép	5
1.1.1. Cấu trúc và tính chất vật liệu hydroxide lớp kép.....	5
1.1.2. Phương pháp tổng hợp.....	8
1.1.3. Phương pháp tổng hợp có kiểm soát kích thước hạt hydroxide lớp kép.....	11
1.1.3.1. Kiểm soát điều kiện phát triển tinh thể.....	11
1.1.3.2. Kiểm soát môi trường phát triển tinh thể	12
1.1.3.3. Kiểm soát điều kiện tạo mầm.....	12
1.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu LDH nanosheet.....	14
1.2.1. Khái quát về vật liệu LDH nanosheet.....	14
1.2.2. Phương pháp bóc tách (top-down)	15
1.2.2.1. Bóc tách trong dung môi hữu cơ.....	15
1.2.2.2. Bóc tách sử dụng anion xen kẽ cấu trúc lớn.....	17
1.2.2.3. Bóc tách trong môi trường nước.....	17
1.2.3. Phương pháp tổng hợp trực tiếp (bottom-up).....	19
1.2.3.1. Tổng hợp trong môi trường vi nhũ.....	19
1.2.3.2. Sử dụng chất phá vỡ liên kết bề mặt.....	20
1.2.3.3. Ước chế quá trình phát triển bề mặt tấm hydroxide.....	21
1.3. LDH mang ức chế ăn mòn hữu cơ và ứng dụng chống ăn mòn kim loại.....	26
1.3.1. Cơ chế bảo vệ chống ăn mòn của LDH	26
1.3.2. Về ức chế ăn mòn hữu cơ.....	27
1.3.3. Tình hình tổng hợp LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ	28
1.3.4. Tình hình nghiên cứu ứng dụng LDH nanosheet trong lớp phủ hữu cơ bảo vệ chống ăn mòn	31
1.3.5. Tình hình nghiên cứu trong nước.....	32

CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	35
2.1. Hoá chất, vật liệu, dụng cụ và thiết bị nghiên cứu	35
2.1.1. Hoá chất và nguyên vật liệu.....	35
2.1.2. Dụng cụ và thiết bị nghiên cứu	35
2.2. Tổng hợp LDH, LDH nanosheet và LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn	36
2.2.1. Tổng hợp có kiểm soát kích thước LDH	36
2.2.2. Tổng hợp vật liệu hydroxide lớp kép dạng tấm nano.....	37
2.2.3. Tổng hợp LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ.....	39
2.3. Chế tạo lớp phủ epoxy bảo vệ chống ăn mòn thép	41
2.3.1. Quy trình chuẩn bị mẫu thép.....	41
2.3.2. Chế tạo màng epoxy chứa LDH mang ức chế ăn mòn hữu cơ	41
2.4. Các phương pháp phân tích	42
2.4.1. Phương pháp phân tích cấu trúc vật liệu.....	42
2.4.2. Đánh giá khả năng giải phóng ức chế ăn mòn	43
2.4.3. Phương pháp phân tích hiệu quả ức chế ăn mòn.....	44
2.4.4. Các phương pháp phân tích màng sơn	45
CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN.....	47
3.1. Tổng hợp có kiểm soát kích thước vật liệu hydroxide lớp kép	47
3.1.1. Ảnh hưởng của pH đến quá trình tổng hợp LDH	47
3.1.1.1. Ảnh hưởng của pH đến cấu trúc vật liệu	47
3.1.1.2. Ảnh hưởng của pH đến thành phần anion lớp kép	50
3.1.1.3. Ảnh hưởng của pH đến thành phần kim loại lớp hydroxide.....	51
3.1.1.4. Ảnh hưởng của pH đến kích thước và hình thái LDH.....	52
3.1.2. Nghiên cứu kiểm soát hình thái và kích thước hạt LDH bằng quy trình thủy nhiệt có khuấy trộn.....	53
3.1.2.1. Ảnh hưởng của khuấy trộn đến hình thái và kích thước LDH.....	53
3.1.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến hình thái và kích thước LDH....	54
3.1.2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến quá trình phát triển tinh thể LDH	56
3.1.3. Mối liên hệ giữa kích thước hạt và điện tích bề mặt vật liệu.....	56
3.2. Tổng hợp LDH nanosheet với phương pháp tách loại và phân chia mầm.....	58
3.2.1. Hình thái vật liệu.....	58
3.2.2. Thành phần và cấu trúc LDH nanosheet	60

3.2.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của sự phân chia mầm đến quá trình phát triển tinh thể của vật liệu	62
3.2.4. Nghiên cứu kiểm soát kích thước hạt LDH nanosheet.....	67
3.3. Tổng hợp LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ.....	69
3.3.1. Khả năng trao đổi ức chế ăn mòn của LDH-CO ₃	69
3.3.2. Đặc trưng lý hoá và hình thái LDH mang ức chế ăn mòn.....	70
3.3.3. Khả năng mang ức chế ăn mòn BTSA của LDH nanosheet.....	76
3.3.4. Cấu trúc pha tinh thể LDH-BTSA tổng hợp từ phản ứng trao đổi ion	77
3.4. Nghiên cứu hiệu quả và cơ chế ức chế của LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ.....	80
3.4.1. Nghiên cứu khả năng giải phóng ức chế trong môi trường ăn mòn	80
3.4.2. Hiệu quả và cơ chế ức chế ăn mòn thép của hệ vật liệu LDH.....	83
3.5. Đánh giá hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn epoxy chứa LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn	91
3.5.1. Chế tạo và tính chất cơ lý của màng sơn epoxy.....	91
3.5.2. Đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn bằng phương pháp phân tích tổng trở điện hoá.....	94
3.5.3. Kết quả thử nghiệm gia tốc ăn mòn	100
3.5.4. Phân tích độ rộng vết rỉ và độ bám dính màng sơn sau thử nghiệm gia tốc ăn mòn.....	102
CHƯƠNG 4: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	105
4.1. Kết luận	105
4.2. Kiến nghị	106
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ	107
DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO	108
PHỤ LỤC BẢNG.....	S1
PHỤ LỤC HÌNH ẢNH.....	S2

DANH MỤC TỪ VIẾT TẮT

STT	Viết tắt	Tiếng Anh	Tiếng Việt
1	ASTM	American standard testing method	Tiêu chuẩn kiểm tra vật liệu của Hoa Kỳ
2	AFM	Atomic force microscope	Kính hiển vi nguyên tử lực
3	BTA	Benzothiazol	Benzothiazol
4	BTSA	2-benzothiazolythio -succinic acid	Acid 2-benzothiazolythio -succinic
5	DSC	Differential scanning calorimetry	Phân tích nhiệt vi sai
6	DLS	Dynamic light scattering	Tán xạ ánh sáng động học
7	EP	Epoxy	Epoxy
8	EDX	Energy dispersive X-ray	Năng lượng tán xạ tia X
9	EIS	Electrochemical impedance spectroscopy	Phổ tổng trở điện hoá
10	FT-IR	Fourier-transform infrared	Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier
11	FWHM	Full width at half maximum	Giá trị độ bán rộng
12	ICP	Inductively coupled plasma - mass spectrometry	Quang phổ nguồn plasma cảm ứng cao tần kết hợp phổ khối
13	LDH	Layered double hydroxides	Vật liệu hydroxide lớp kép
14	LDH nanosheet	Layered double hydroxide nanosheets	Vật liệu hydroxide lớp kép dạng tấm nano
15	SEM	Scanning electron microscopy	Kính hiển vi điện tử quét
16	SAED	Selected area electron diffraction	Nhiều xạ vùng tự chọn
17	PVB	Polyvinyl butyral	Màng sơn polyvinyl butyral
18	TGA	Thermogravimetric analysis	Phương pháp phân tích nhiệt trọng lượng
19	TEM	Transmission electron microscopy	Kính hiển vi điện tử truyền qua
20	UV-Vis	Ultraviolet-visible spectroscopy	Quang phổ tử ngoại – khả kiến
21	XRD	X-Ray diffraction	Phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU

STT	Ký hiệu	Giải thích
1	AR	Tỷ lệ cạnh (aspect ratio)
2	β_a	Hệ số Tafel anode
3	β_c	Hệ số Tafel cathode
4	d_{003}	Khoảng cách lớp kép (mặt 003)
5	D_{TB}	Kích thước trung bình
6	DI	De-ion
7	E_{corr}	Thế ăn mòn điện hoá
8	E_{oc}	Giá trị thế mạch hở
9	EIS	Phổ tổng trở điện hoá
10	Ep-0	Mẫu Epoxy trắng
11	EP/LDH-BTSA	Màng epoxy chứa LDH-BTSA
12	EP/LDH-BTSA-ns	Màng epoxy chứa LDH-BTSA-ns
13	f	Tần số quét trong tổng trở EIS
14	i_{corr}	Mật độ dòng ăn mòn
15	ISO	Tiêu chuẩn quốc tế
16	LDH-ns	LDH nanosheet
17	LDH-BTSA-ns	LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn BTSA
18	LDH-BTSA-c	LDH-BTSA tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa
19	η_R %	Hiệu suất ức chế tính theo điện trở R_p
20	R_s	Điện trở dung dịch
21	R_f	Điện trở màng
22	R_p	Điện trở phân cực
23	wt%	Phần trăm khối lượng
24	PI	Chỉ số đa phân tán
25	Z_r	Phần thực tổng trở EIS
26	Z_j	Phần ảo tổng trở EIS
27	$Z_{100\text{ mHz}}$	Mô đun tổng trở tại tần số 100 mHz

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Chương 1:

Hình 1.1. Cấu trúc vật liệu hydroxide lớp kép.....	5
Hình 1.2. Sơ đồ mô tả phản ứng trao đổi anion của LDH.....	8
Hình 1.3. Sơ đồ mô tả quá trình tổng hợp LDH bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt.....	10
Hình 1.4. Sơ đồ mô tả quy trình tổng hợp hydroxide lớp kép bằng phương pháp nung – tái cấu trúc	11
Hình 1.5. Mô phỏng ảnh hưởng của môi trường đến quá trình phát triển tinh thể LDH trong điều kiện: (a) có, (b) không thực hiện tách loại mầm	12
Hình 1.6. Cấu tạo hệ phản ứng vi mô sử dụng trục quay tốc độ cao.....	13
Hình 1.7. Sơ đồ mô tả quá trình bóc tách LDH trong dung môi hữu cơ: (a) cấu trúc LDH nhìn theo hai phương dọc và ngang, (b) hệ LDH bị trương nở với sự xen kẽ của các phân tử formamide (hạt tròn màu xanh) trong cấu trúc lớp kép, (c) LDH bị bóc tách thành các tấm đơn hydroxide.....	15
Hình 1.8. Giảm đồ XRD của hệ keo LDH nanosheet tổng hợp trong dung dịch formamide sau: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 lần rửa nước và (e) mẫu sau khi sấy khô.....	16
Hình 1.9. Mô phỏng quá trình bóc tách LDH xen kẽ bởi các α -amino acid	18
Hình 1.10. Kết quả ảnh TEM Mg ₃ Al-LR LDH sau quá trình xử lý thủy nhiệt tại 150 °C trong vòng (a) 24 giờ (ảnh độ phóng đại thấp được đính kèm) và (b) 48 giờ.....	19
Hình 1.11. Quá trình tổng hợp LDH nanosheet trong môi trường vi nhũ (a) và ảnh AFM của LDH nanosheet với tỷ lệ nước/DDS (ω) = 12 (b), (ω) = 24 (c).....	20
Hình 1.12. Cơ chế tổng hợp LDH nanosheet trong môi trường H ₂ O ₂ (a), hình ảnh hệ LDH nanosheet tổng hợp với các tỷ lệ H ₂ O ₂ khác nhau: L0-0%, L1-10%, L2-20%, L3-30% (b) và kết quả AFM mẫu L3 (c)	21
Hình 1.13. Sơ đồ mô phỏng quá trình hình thành và phát triển tinh thể LDH trong (a) môi trường nước và (b) trong dung dịch formamide.....	22
Hình 1.14. Mô phỏng cơ chế bảo vệ chống ăn mòn của LDH trong môi trường NaCl dựa trên đặc tính trao đổi anion.....	26
Hình 1.15. (a) Ước chế ăn mòn 2-benzothiazolythio-succinic (BTSA) và (b) cấu tạo không gian được mô phỏng bởi phần mềm Gausview 5.0.....	27
Hình 1.16. (a) Ảnh SEM, kết quả EDS (đính kèm) và (b) ảnh TEM của LDH ZnAl-NO ₃ ; (c) Ảnh SEM của Zn-Al MTT-LDH được điều chế bằng phương pháp trao đổi anion, (d) ảnh TEM của LDH nanosheet được bóc tách và trực quan huyền phù keo của	

các tấm nanosheet kèm hiệu ứng Tyndall xuất hiện khi một chùm ánh sáng chiếu tới từ cạnh bên (ảnh đính kèm). Ảnh SEM (e) và TEM (f) của LDH-MTT sau tái cấu trúc..28

Hình 1.17. (a) Sơ đồ mạch tương đương dùng để xác định giá trị tổng trở của điện cực đồng ngâm trong dung dịch ức chế ăn mòn, (b) giá trị điện trở lớp kép, (c) đường Tafel, (d) mật độ dòng anode của điện cực đồng ngâm trong các dung dịch không chứa ức chế và chứa LDH-NO₃, LDH-AIA 1 g/L.....29

Hình 1.18. Sơ đồ biểu diễn quá trình nung, phục hồi cấu trúc LDH với các anion ức chế và trao đổi anion trong môi trường ăn mòn.....30

Hình 1.19. Sơ đồ mô tả cơ chế bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ PVB (a), PVB/LDH (b) và PVB/LDH-NS (c) trên điện cực thép carbon trong môi trường NaCl 3,5%.....31

Hình 1.20. Sơ đồ mô tả cơ chế bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy dựa trên hiệu ứng rào cản, đặc tính tự phục hồi và khả năng trao đổi ion của chất độn composite MBM@ZIF-8@LDH32

Hình 1.21. (a) Đường cong phân cực anode thu được đối với điện cực thép carbon sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,05M: không có chất ức chế (×) và có HT (●), HT-BTSA (■), HT-BZ (▲), và HT-SB (◆) ở nồng độ 3 g/L. (b) Sơ đồ tổng trở điện hóa (đồ thị Bode) thu được đối với điện cực thép carbon sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,05M: không có chất ức chế (×) và có HT (●), HT-BTSA (■), HT-BZ (▲), và HT-SB (◆) ở nồng độ 3 g/L.....33

Chương 2:

Hình 2.1. Mô hình phản ứng đồng kết tủa và hệ phản ứng cao áp có khuấy trộn Parr Instrument Co., USA35

Hình 2.2. Quy trình tổng hợp có kiểm soát kích thước hạt hydroxide lớp kép36

Hình 2.3. Sơ đồ mô tả quá trình tổng hợp LDH nanosheet dựa trên cách tiếp cận tách loại và phân chia mầm.....38

Hình 2.4. Quy trình tổng hợp có kiểm soát LDH nanosheet bằng phương pháp tách loại và phân chia mầm39

Hình 2.5. Quy trình tổng hợp LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ bằng phương pháp trao đổi ion.....40

Hình 2.6. Quy trình chế tạo màng sơn epoxy chứa chất độn ức chế ăn mòn LDH.....41

Hình 2.7. Quy trình xác định khả năng giải phóng ức chế của LDH trong môi trường ăn mòn44

Hình 2.8. (A) Thiết bị điện hoá Biologic VSP và (B) hệ cell đo 3 điện cực44

Hình 2.9. (A) Thiết bị mù muối CCX3000, ATLAS và (B) hình ảnh bố trí mẫu thử trong thử nghiệm gia tốc quá trình ăn mòn.....45

Hình 2.10. (a) Sơ đồ và (b) hệ cell đo tổng trở màng sơn	46
Chương 3:	
Hình 3.1. Giản đồ XRD của LDH-8, LDH-10 và LDH-12 thủy nhiệt tại 125 °C	47
Hình 3.2. Quang phổ hồng ngoại của LDH tổng hợp tại pH 8, pH 10 và pH 12	49
Hình 3.3. Ảnh TEM và nhiễu xạ SAED của (a) LDH-8 và (b) LDH-10.....	49
Hình 3.4. Giản đồ TG-DSC của LDH-8, LDH-10 và LDH-12	51
Hình 3.5. Ảnh FE-SEM và giản đồ phân bố kích thước hạt của LDH tổng hợp tại pH 8 (a, a1), 10 (b, b1), 12 (c, c1) trong điều kiện thủy nhiệt tại 125 °C, 16 giờ, khuấy 250 vòng/phút.....	52
Hình 3.6. Ảnh FE-SEM của các mẫu LDH tổng hợp tại pH 10, 125 °C trong trường hợp không khuấy trộn và khuấy trộn ở các tốc độ 100 và 800 vòng/phút	54
Hình 3.7. Ảnh FE-SEM và giản đồ phân bố kích thước hạt của LDH-80 (a, a1), LDH-100 (b, b1), LDH-125 (c, c1) và LDH-150 (d, d1) được tổng hợp pH 10, thủy nhiệt ở 80, 100, 125 và 150 °C trong 24 giờ.....	55
Hình 3.8. Mô tả quy trình tổng hợp có kiểm soát hình dạng, kích thước LDH.....	56
Hình 3.9. Điện thế zeta của các mẫu LDH tổng hợp tại các nhiệt độ khác nhau trong điều kiện có khuấy trộn và không khuấy trộn	57
Hình 3.10. Ảnh FE-SEM của (a) LDH-80-ns, (b) LDH-125-ns và (c) giản đồ phân bố kích thước hạt của LDH-125-ns	59
Hình 3.11. a) Ảnh TEM và (b) hình ảnh hệ keo LDH nanosheet trong nước DI ở nồng độ 3 g/L, hiệu ứng Tyndall xuất hiện khi chiếu chùm tia laser đến từ mặt bên, (c) ảnh hệ keo nanosheet với hiệu ứng “thixotropic” đặc trưng của các hệ LDH nanosheet ở nồng độ 50 g/L, (d) (e) hình ảnh AFM của nanosheet tại các độ phóng đại khác nhau, (f) kết quả bề dày và kích thước hạt xác định từ ảnh AFM.....	59
Hình 3.12. (a) Quang phổ FTIR, (b) giản đồ XRD của LDH-ns.....	60
Hình 3.13. Kết quả phân tích thành phần LDH nanosheet bằng phương pháp EDS....	60
Hình 3.14. Mô tả cấu trúc LDH nanosheet	61
Hình 3.15. (a) Giản đồ phân bố kích thước thủy động học - DLS và (b) hình ảnh trực quan của hỗn hợp hydroxide thu được từ quá trình đồng kết tủa kết hợp với xử lý (LDH-Cl-H) và không xử lý đồng hoá (LDH-Cl-F)	63
Hình 3.16. Ảnh SEM hỗn hợp hydroxide thu được từ quá trình đồng kết tủa trong trường hợp (a) không (b) xử lý đồng hoá.....	63
Hình 3.17. Ảnh SEM của LDH-Cl-F và LDH-Cl-H sau 24 giờ thủy nhiệt ở 125 °C...	65

Hình 3.18. (a) Biểu đồ phân bố kích thước thủy động học và (b) hình ảnh trực quan huyền phù LDH-Cl-H và LDH-Cl-F sau thủy nhiệt tại 125 °C, 24 giờ	65
Hình 3.19. Biểu đồ XRD hệ huyền phù LDH-Cl-F và LDH-Cl-H (a) trước và (b) sau thủy nhiệt tại 125 °C, 24 giờ.....	66
Hình 3.20. Thế zeta theo thời gian của hệ keo LDH nanosheet thủy nhiệt tại các nhiệt độ khác nhau.....	68
Hình 3.21. Kết quả XRD của LDH-CO ₃ trước và sau khi trao đổi với anion BTSA...69	
Hình 3.22. Biểu đồ nhiễu xạ XRD của ức chế ăn mòn BTSA, LDH-ns, LDH-BTSA-c và LDH-BTSA-ns.....	70
Hình 3.23. Quang phổ hồng ngoại FTIR của ức chế ăn mòn BTSA, LDH-ns, LDH-BTSA-ns và LDH-BTSA	72
Hình 3.24. Kết quả phân tích nhiệt TGA của ức chế ăn mòn BTSA, LDH-ns, LDH-BTSA-ns và LDH-BTSA-c	73
Hình 3.25. Ảnh FE-SEM của (a) LDH-BTSA-ns sau 2, 4, 8 và 24 giờ trao đổi anion và (b) LDH-BTSA-c tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa.....	74
Hình 3.26. Kết quả ảnh TEM nanosheet LDH-ns và LDH-BTSA-ns	75
Hình 3.27. Hàm lượng BTSA xen kẽ trong cấu trúc LDH-BTSA-ns tại các thời điểm trao đổi khác nhau với tỷ lệ mol Al:BTSA 1:1, 1:2, 1:3.....	76
Hình 3.28. (a) Biểu đồ XRD các mẫu LDH-BTSA-ns trao đổi với các tỷ lệ mol Al : BTSA lần lượt là 1:1, 1:2, 1:3 và (b) tín hiệu nhiễu xạ tại mặt phẳng nhiễu xạ (001) mẫu của mẫu trao đổi ở tỷ lệ mol Al:BTSA 1:3	78
Hình 3.29. Biểu đồ XRD và tỷ lệ diện tích peak mặt (003) và (006) của LDH-BTSA-ns trao đổi với tỷ lệ mol Al:BTSA 1:1 trong vòng 1, 4, 8 và 24 giờ.....	77
Hình 3.30. Mô phỏng cấu hình 2 pha tinh thể LDH-BTSA-ns tổng hợp với tỷ lệ mol Al:BTSA 1:3.....	78
Hình 3.31. (a) Quang phổ hấp thụ UV-Vis của anion BTSA nguyên bản và BTSA giải phóng trong NaCl 0,1 M, (b) đường chuẩn anion BTSA trong dung dịch NaCl	80
Hình 3.32. Biểu đồ nhiễu xạ XRD (a) và quang phổ FTIR (b) của LDH-BTSA-ns trước và sau 24 giờ khuấy trộn trong dung dịch NaCl 0,1 M	81
Hình 3.33. Tỷ lệ BTSA giải phóng ở các nồng độ NaCl 0,05M; 0,1M; và 0,5 M	81
Hình 3.34. Sơ đồ mô tả quá trình trao đổi anion của LDH-BTSA-ns trong môi trường NaCl.....	82
Hình 3.35. Đường Tafel của điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M không chứa và chứa LDH-ns, LDH-BTSA-c, LDH-BTSA-ns ở nồng độ 3 g/L và Na ₂ BTSA 0,005 M.....	83

- Hình 3.36.** Đồ thị tổng trở dạng Bode và Nyquist (đính kèm) của điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M (a) không chứa và (b) chứa LDH-ns, (c) Na₂BTSA 0,005 M và (d) LDH-BTSA-ns 3 g/L.....86
- Hình 3.37.** Hình ảnh trực quan bề mặt điện cực ban đầu và sau khi ngâm 2 và 24 giờ trong dung dịch NaCl 0,1 M không chứa ức chế (A1,A2) và chứa LDH-ns 3 g/L (B1,B2), Na₂BTSA 0,005 M (C1,C2) và LDH-BTSA-ns 3 g/L (D1,D2)88
- Hình 3.38.** Ảnh SEM bề mặt điện cực sau 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M (a,b) không chứa và (c,d) chứa 3 g/L LDH-BTSA-ns.....89
- Hình 3.39.** Sơ đồ mô tả cơ chế bảo vệ chống ăn mòn điện cực thép carbon của LDH-BTSA-ns trong môi trường NaCl91
- Hình 3.40.** Hình ảnh ngoại quan các màng sơn chế tạo: (a) Ep-0, (b) Ep/LDH-ns, (c) Ep/LDH-BTSA-c và (d) EP/LDH-BTSA-ns và hình ảnh thử nghiệm trong tróc thực hiện theo vết thử cắt ô vuông theo TCVN 2097:2015 (ảnh đính kèm).....92
- Hình 3.41.** Góc thấm ướt của các màng sơn (a) Ep-0, (b) Ep/LDH-ns, (c) Ep/LDH-BTSA-c và (d) EP/LDH-BTSA-ns ở nhiệt độ thử nghiệm 25 °C93
- Hình 3.42.** Giảm đồ Nyquist của các mẫu màng (a) Ep-0, (b) Ep/LDH-ns, (c) Ep/LDH-BTSA-c, (d) Ep-LDH-BTSA-ns và (e) sơ đồ mạch của hệ sau 3 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%.....94
- Hình 3.43.** Giảm đồ Nyquist của các mẫu màng (a) Ep-0, (b) Ep/LDH-ns, (c) Ep/LDH-BTSA-c, (d) Ep-LDH-BTSA-ns và (e) sơ đồ mạch của hệ sau 21 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%.....96
- Hình 3.44.** Giảm đồ Nyquist của các mẫu màng (a) Ep-0, (b) Ep/LDH-ns, (c) Ep/LDH-BTSA-c, (d) Ep-LDH-BTSA-ns 42 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%.....97
- Hình 3.45.** Đồ thị tổng trở dạng Bode các mẫu màng (a) Ep-0, (b) Ep/LDH-ns, (c) Ep/LDH-BTSA-c, (d) Ep-LDH-BTSA-ns sau 3, 7, 21 và 42 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%98
- Hình 3.46.** Kết quả thử nghiệm gia tốc ăn mòn các mẫu màng epoxy Ep-0, Ep/LDH-ns, Ep/LDH-BTSA-c và Ep-LDH-BTSA-ns trong vòng 0, 72, 168 và 360 giờ thử nghiệm phun mù muối theo tiêu chuẩn ASTM B117.....101
- Hình 3.47.** Hình ảnh vết rỉ màng sơn sau 360 giờ thử nghiệm phun mù muối103

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Thống kê tình hình nghiên cứu chế tạo vật liệu LDH nanosheet.....	26
Bảng 3.1. Thông số mạng tinh thể của hydroxide lớp kép tổng hợp ở pH 8, pH 10 và pH 12, thủy nhiệt tại 125 °C trong 16 giờ	48
Bảng 3.2. Giá trị số sóng của quang phổ hồng ngoại vật liệu LDH tổng hợp tại các pH 8, pH 10 và pH 12.....	50
Bảng 3.3. Kích thước trung bình, điện thế zeta của các mẫu LDH-CO ₃ tổng hợp.....	57
Bảng 3.4. Thế zeta và kích thước hạt của các huyền phù keo LDH-Cl-F, LDH-Cl-H trước và sau xử lý thủy nhiệt ở 125 °C, 24 giờ.....	64
Bảng 3.5. Kích thước trung bình, điện thế zeta và tỷ lệ cạnh AR của các hệ nanosheet tổng hợp	68
Bảng 3.6. Khoảng cách lớp kép và thông số mạng tinh thể của nanosheet trước và sau khi trao đổi anion.....	71
Bảng 3.7. Thành phần nguyên tố của LDH-ns và LDH-BTSA-ns sau 24 giờ trao đổi trong dung dịch NaCl 0,1 M.....	82
Bảng 3.8. Các thông số thu được từ đường Tafel của điện cực thép trong dung dịch NaCl 0,1 M có và không có chất ức chế sau 2 giờ ngâm.....	84
Bảng 3.9. Các thông số trích xuất từ giản đồ tổng trở điện hoá của điện cực thép ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M có và không có chất ức chế ăn mòn, trong 2, 4, 8 và 24 giờ ở nhiệt độ phòng	87
Bảng 3.10. Kết quả phân tích EDS bề mặt điện cực sau 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M không chứa chất ức chế và chứa 3 g/L LDH-BTSA-ns	89
Bảng 3.11. Tính chất vật lý của các màng sơn epoxy được chế tạo có chứa các vật liệu nghiên cứu khảo sát ở 25 °C.....	92
Bảng 3.12. Kết quả xác định giá trị các thành phần điện trở và điện dung của màng sơn Ep-0, Ep-ns, Ep/LDH-BTSA-c, và Ep/LDH-BTSA-ns sau 3, 7, 21 và 42 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%.....	99
Bảng 3.13. Kết quả xác định độ bám dính, độ rộng vết rỉ và khả năng bảo vệ chống ăn mòn của các màng sơn epoxy theo ASTM D1654-08.....	103

MỞ ĐẦU

Từ những năm 2000, vật liệu nano cấu trúc hai chiều dạng tấm mỏng (2D) trở thành một trong những chủ đề nghiên cứu quan trọng, thu hút được nhiều sự chú ý của các nhà khoa học, nhất là sau khi công trình nghiên cứu về graphene của Geim và Novoselov được vinh danh ở giải Nobel vào năm 2010. Sự ghi nhận này đã cho thấy rằng những tiến bộ của công nghệ nano hiện nay gắn liền với việc tạo ra những dạng vật liệu mới hoặc các nghiên cứu sâu rộng về việc kiểm soát được kích thước, hình dạng của vật liệu nano để tối ưu hoá các tính năng của chúng.

Hydroxide lớp kép (LDH) là một họ của nhóm vật liệu khoáng sét anion có cấu trúc dạng lớp, được cấu thành bởi các tấm hydroxide xếp chồng lên nhau. Dựa trên đặc tính trao đổi anion, LDH được khai thác ở nhiều khía cạnh khác nhau, trong đó bao gồm việc sử dụng chúng như một bình chứa nano (*nancontainer*) có khả năng mang và giải phóng anion ức chế ăn mòn khi tiếp xúc với môi trường xâm thực [1,2]. Điều này giảm thiểu tác động trực tiếp của môi trường đến các anion ức chế ăn mòn, góp phần cải thiện và duy trì một cách hiệu quả tính chất của chúng theo thời gian. Tuy nhiên, bản chất kết tụ tự nhiên của tinh thể LDH đã cản trở sự tiếp xúc của môi trường ăn mòn với lớp kép, nơi lưu giữ anion của LDH, do vậy hạn chế quá trình khuếch tán của các anion ức chế ra môi trường, đồng thời làm suy giảm khả năng trao đổi anion và hiệu quả ức chế. Do vậy, việc tổng hợp có kiểm soát LDH có ý nghĩa quan trọng để tăng cường các đặc tính vốn có của vật liệu. Bên cạnh đó, việc kiểm soát được sự xếp chồng lên nhau của các tấm hydroxide cũng sẽ tạo tiền đề cho việc tổng hợp được vật liệu LDH có cấu trúc 2D, dạng lớp nano siêu mỏng với độ dày trong khoảng 0,5 – 3 nm (*nanosheet*) [3-5]. Ở trạng thái này các tấm nanosheet có tính bất đẳng hướng cao, mang lại các hiệu ứng về mặt vật lý, hoá học đặc biệt [6-8]. Trong phạm vi chống ăn mòn, LDH nanosheet cho thấy khả năng mang ức chế ăn mòn vượt trội hơn so với vật liệu LDH dạng khối [9]. Với kích thước và độ dày được kiểm soát, LDH nanosheet có khả năng sắp xếp một cách đồng nhất hơn, đồng thời hạn chế việc gây ra các điểm khuyết tật do cấp phối gây ra trong màng polymer; qua đó, tăng cường được hiệu quả cản trở sự xâm nhập của môi trường ăn mòn và giúp cải thiện hiệu quả ức chế của lớp phủ [10-12].

Trong luận án này, với mục tiêu chế tạo vật liệu LDH nanosheet có kiểm soát hình thái và kích thước, nghiên cứu tập trung vào việc kiểm soát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hình thành và phát triển tinh thể của LDH dựa trên phương pháp tách loại và

phân chia mầm. Bên cạnh đó, nghiên cứu cũng thực hiện tổng hợp hệ LDH nanosheet mang anion ức chế ăn mòn hữu cơ 2-benzothiazolythio-succinic acid (BTSA) bằng phương pháp trao đổi anion. Với cấu trúc dạng lớp mỏng và rời rạc, hệ bình chứa nano tạo thành có khả năng sắp xếp đồng đều trong màng polymer, tăng cường được khả năng cản trở sự xâm thực của anion ăn mòn đến bề mặt kim loại và nâng cao hiệu quả bảo vệ của lớp phủ hữu cơ. Từ những phân tích trên, luận án “*Nghiên cứu tổng hợp và biến tính hệ chất hydroxide lớp kép và ứng dụng chống ăn mòn thép trên cơ sở epoxy*” sẽ góp phần xây dựng một hướng đi mới trong việc tổng hợp LDH nanosheet với công nghệ hoàn thiện và khả năng đưa vào sản xuất ở quy mô pilot. Qua đó, luận án cũng đóng góp dữ liệu thực nghiệm có giá trị và cơ sở khoa học vào lĩnh vực nghiên cứu, chế tạo và ứng dụng vật liệu 2D LDH ở Việt Nam nhằm bắt kịp các xu hướng nghiên cứu ứng dụng vật liệu tiên tiến trên thế giới, đặc biệt trong lĩnh vực chống ăn mòn.

❖ Mục tiêu của luận án

Mục tiêu chính của luận án là xác định các điều kiện để tổng hợp thành công hệ vật liệu hydroxide lớp kép MgAl dạng tấm nano siêu mỏng với các đặc điểm sau:

- (1) Hình thái đồng nhất, pha tinh thể LDH nanosheet có kích thước thấp (2~3 đơn lớp), độ dày trung bình nhỏ hơn 3,0 nm. LDH nanosheet có phân bố kích thước hẹp, kích thước được điều khiển trong khoảng 50 – 250 nm tùy theo điều kiện thủy nhiệt.
- (2) Khả năng mang ức chế ăn mòn hữu cơ cao (> 30%) và hiệu quả ức chế ăn mòn cao (~ 90%), có khả năng duy trì khả năng ức chế theo thời gian.
- (3) Phù hợp ứng dụng trong chế tạo lớp phủ epoxy nhằm bảo vệ chống ăn mòn thép carbon trong môi trường nước nhiễm mặn.

❖ Nội dung nghiên cứu của luận án

- (1) Tổng hợp vật liệu LDH bằng phương pháp thủy nhiệt: nghiên cứu ảnh hưởng của pH, tốc độ khuấy trộn và nhiệt độ thủy nhiệt đến hình thái và kích thước hạt LDH.
- (2) Nghiên cứu tổng hợp có kiểm soát LDH nanosheet: nghiên cứu sự ảnh hưởng của sự tách loại và phân chia mầm đến định hướng phát triển tinh thể của vật liệu; kiểm soát kích thước vật liệu và đánh giá độ bền theo thời gian của các hệ nanosheet.
- (3) Tổng hợp và phân tích tính chất hệ LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ BTSA (LDH-BTSA-ns): nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện trao đổi anion (thời gian, tỷ lệ mol Al:BTSA) đến hình thái, cấu trúc và khả năng mang ức chế ăn mòn của LDH nanosheet.

- (4) Nghiên cứu khả năng phóng thích chất ức chế, cơ chế và hiệu quả ức chế ăn mòn của hệ LDH-BTSA-ns tổng hợp bằng phương pháp trao đổi anion.
- (5) Nghiên cứu ứng dụng vật liệu LDH-BTSA cấu trúc nanosheet vào chế tạo lớp phủ epoxy bảo vệ chống ăn mòn thép carbon và đánh giá hiệu quả bảo vệ của lớp phủ trong môi trường ăn mòn NaCl 3%.

❖ **Tính mới của luận án**

- (1) Cung cấp dữ liệu thực nghiệm chi tiết và cơ sở khoa học để tổng hợp thành công vật liệu phân lớp 2D LDH nanosheet hoàn toàn trong môi trường nước bằng phương pháp tách loại và phân chia mầm, và thiết lập thông số thủy nhiệt phù hợp để chế tạo LDH nanosheet ở các kích thước hạt khác nhau với phân bố đồng nhất.
- (2) Lần đầu tiên, hệ vật liệu LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ BTSA được tổng hợp bằng phương pháp trao đổi anion. Dựa trên việc kiểm soát các điều kiện tổng hợp, các sản phẩm LDH-BTSA-ns với hàm lượng ức chế và cấu hình khác nhau được thiết kế hoàn chỉnh, đảm bảo hình thái và kích thước đồng nhất.
- (3) Nghiên cứu ứng dụng hệ vật liệu LDH-BTSA cấu trúc nanosheet vào chế tạo lớp phủ epoxy nhằm tăng cường tính chất cơ lý và hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn thép.

❖ **Những đóng góp chính của luận án**

- (1) Xây dựng được quy trình tổng hợp có kiểm soát hình thái và kích thước vật liệu LDH-CO₃ bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt có khuấy trộn. Luận án đã làm rõ ảnh hưởng của kích thước và độ phân bố đến độ bền của hệ nano, LDH-CO₃ với kích thước trung bình ~150 nm có điện thế zeta cao nhất, đạt > +70 mV.
- (2) Đề xuất quy trình hiệu quả và đơn giản để tổng hợp LDH nanosheet có hình thái đồng nhất với pha tinh thể kích thước thấp (~1,42 nm), chỉ số đa phân tán thấp (PI ~ 0,1) và độ ổn định cao (> 90 ngày) bằng phương pháp tách loại và phân chia mầm. Với nền tảng là các cụm mầm riêng biệt, D_{TB} của nanosheet có thể được kiểm soát trong khoảng 77,4 nm – 212,5 nm, với tỷ lệ cạnh tương ứng từ 54,5 đến 149,6, bằng quy trình thủy nhiệt có khuấy trộn trong khoảng nhiệt độ 80 – 150 °C.
- (3) Xây dựng được các điều kiện tổng hợp có kiểm soát hàm lượng ức chế ăn mòn trong cấu trúc lớp kép của LDH bằng phương pháp trao đổi anion. Hàm lượng ức chế ăn mòn đạt tối đa ~38%, đồng thời đảm bảo được sự đồng đều về hình thái, kích thước của sản phẩm.

(4) Khả năng phóng thích ức chế ăn mòn của hệ bình chứa nano LDH-BTSA-ns trong môi trường NaCl đạt tối đa 57,63% và phụ thuộc vào nồng độ của anion xâm thực. Hiệu quả ức chế ăn mòn thép đạt ở mức cao ~90% sau 8 giờ ngâm trong dung dịch NaCl. Sau quá trình phóng thích, anion ức chế vẫn còn tồn dư trong cấu trúc LDH, giúp duy trì hiệu quả ức chế theo thời gian.

(5) Nghiên cứu ứng dụng hệ vật liệu LDH-BTSA-ns dạng tấm mỏng vào chế tạo lớp phủ epoxy bảo vệ chống ăn mòn thép. Đánh giá ảnh hưởng của các hệ LDH nanosheet đến các tính chất cơ lý, góc thấm ướt và khả năng bảo vệ của lớp phủ bằng phương pháp tổng trở điện hoá và thử nghiệm gia tốc ăn mòn (ASTM B117).

(6) Bước đầu xây dựng cơ sở khoa học cho phương pháp tổng hợp vật liệu nanosheet LDH quy mô lớn hoàn toàn trong môi trường nước, với tính ứng dụng cao và vai trò là nền tảng cơ bản cho các ứng dụng thực tế.

❖ **Bố cục của luận án**

Luận án được trình bày gồm 119 trang nội dung chính, 10 trang phụ lục, 14 bảng và 78 hình, 165 tài liệu tham khảo tiếng Anh, bao gồm các phần:

Chương 1: TỔNG QUAN

Chương 2: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Chương 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Trong chương này, luận án trình bày kết quả nghiên cứu với các nội dung chính:

- Tổng hợp có kiểm soát kích thước hạt vật liệu LDH và khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện tổng hợp đến hình thái và kích thước hạt LDH.

- Tổng hợp vật liệu LDH nanosheet, nghiên cứu cơ chế ảnh hưởng của sự phân chia mầm đến quá trình phát triển tinh thể của vật liệu.

- Tổng hợp hệ bình chứa nano LDH-BTSA-ns bằng phương pháp trao đổi anion và đánh giá hiệu quả ức chế ăn mòn kim loại.

- Nghiên cứu ứng dụng hệ vật liệu LDH-BTSA-ns vào chế tạo lớp phủ epoxy bảo vệ chống ăn mòn thép; đánh giá tính chất cơ lý và hiệu quả bảo vệ của lớp phủ.

Chương 4: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

Tài liệu tham khảo

Phụ lục

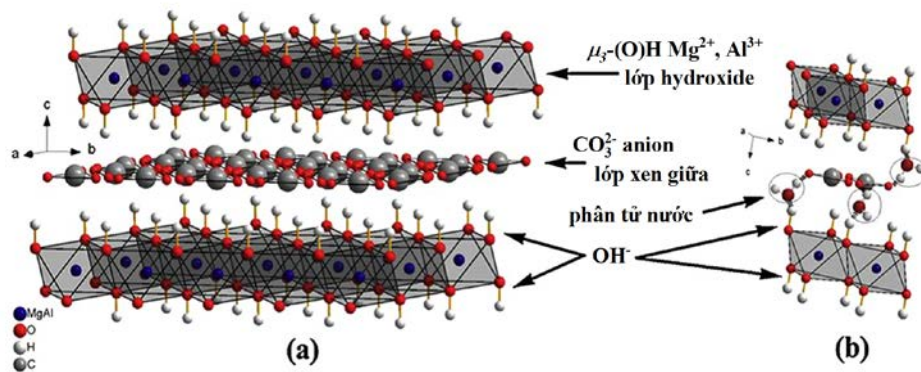
Danh sách các công trình khoa học liên quan đến luận án

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN

1.1. Vật liệu hydroxide lớp kép

1.1.1. Cấu trúc và tính chất vật liệu hydroxide lớp kép

Vật liệu hydroxide lớp kép là một họ của nhóm vật liệu khoáng sét anion, được tạo từ các lớp brucite tích điện dương với một vùng xen kẽ có chứa các phân tử bù anion hòa tan, có công thức đặc trưng $[M_{1-x}M_x^{III}(\text{OH})_2]^{x+}[A_{x/n}]^{n-} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ [1,6,8]. Trong đó, M^{II} là ion kim loại hoá trị II có thể bao gồm Mg, Fe, Co, Cu, Ni hoặc Zn, M^{III} là ion hoá trị III có thể là Al, Cr, Ga, In, Mn hoặc Fe; anion $[A^{n-}]$ có thể là CO_3^{2-} , Cl^- , SO_4^{2-} hoặc RCO_2^{2-} và x là tỷ lệ mol của M^{II}/M^{III} [13,14].



Hình 1.1. Cấu trúc vật liệu hydroxide lớp kép [14]

Cấu trúc của LDH được mô tả cụ thể trong Hình 1.1, trong đó bao gồm các tấm hydroxide và lớp xen giữa [14]. Các tấm hydroxide hình thành trên cơ sở của hydroxide kim loại M^{II} và M^{III} được sắp xếp theo dạng $M(\text{OH})_6$ bát diện, trong đó một phần kim loại hóa trị II được thay thế bằng kim loại hóa trị III tạo nên lớp hydroxide mang điện tích dương, tương tự cấu trúc lớp brucite trong tự nhiên [15,16]. Các khối hydroxide bát diện sử dụng chung cạnh bên, hình thành nên các lớp có cấu trúc 2 chiều với tâm là các cation M^{II}/M^{III} . Trong khi đó, nhóm hydroxyl được phân bố trên các đỉnh của khối bát diện với nguyên tử hydro hướng về khi vực lớp kẹp giữa 2 tấm brucite, nơi được xen kẽ bởi các anion và phân tử nước [17,18]. Hệ quả là có sự hình thành một mạng lưới liên kết hydro phức tạp giữa các nhóm hydroxyl với thành phần trong lớp xen kẽ, tạo ra sự ổn định cấu trúc tổng thể của vật liệu. Ngoài ra, tương tác tĩnh điện giữa các lớp hydroxide kim loại với các anion ở lớp xen giữa và liên kết hydro giữa các phân tử nước làm cho cấu trúc của LDH có độ bền vững nhất định. Cũng cần nhấn mạnh rằng, chỉ có các liên kết yếu tồn tại giữa các anion và phân tử này với lớp hydroxide [19]. Điều này dẫn đến một trong những đặc điểm chủ yếu của họ vật liệu này là khả năng trao đổi

anion của các anion lớp xen giữa. Các anion và các phân tử nước trong lớp xen giữa được phân bố một cách ngẫu nhiên và có thể di chuyển tự do không có định hướng, có thể thêm các anion khác vào hoặc loại bỏ các anion trong lớp xen giữa mà không làm thay đổi đáng kể cấu trúc của LDH [13,20].

Tùy thuộc vào bản chất của các cation và anion mà mật độ lớp xen giữa cũng như kích thước hình thái của chúng thay đổi tạo cho vật liệu có những đặc tính riêng [21,22]. Khoảng không gian của một lớp hydroxide và vùng anion xen kẽ được xác định là khoảng cách lớp kép (L hay $d003$), một đặc trưng quan trọng thường dùng để định danh và xác định cấu trúc của vật liệu. Khoảng cách lớp kép phụ thuộc vào: (i) bán kính của các anion, anion có bán kính càng lớn thì khoảng cách lớp xen giữa L sẽ lớn; (ii) cấu tạo không gian của anion, anion có cấu tạo không gian có kích thước lớn sẽ làm tăng khoảng cách lớp $d003$ [23].

LDH thể hiện tiềm năng ứng dụng trong đa dạng các lĩnh vực như chất chống cháy, phụ gia ổn định nhiệt PVC, vật liệu composite, vật liệu mang anion chức năng... dựa trên một số đặc tính quan trọng, trong đó bao gồm:

- *Độ bền nhiệt*: Mặc dù có sự đa dạng về thành phần, hầu hết các loại LDH đều thể hiện những đặc tính phân hủy nhiệt tương tự nhau trong khoảng 200 – 800 °C [4,24]. Khi bắt đầu tiến hành quá trình nung, các phân tử nước trong cấu trúc lớp xen giữa được giải phóng, sau đó là sự khử các nhóm hydroxyl của các lớp hydroxide và cuối cùng là quá trình phân hủy các anion lớp xen giữa ở nhiệt độ cao hơn, gây sự phá vỡ cấu trúc lớp. Độ bền nhiệt của LDH chịu sự ảnh hưởng của thành phần kim loại trong các lớp brucite tính chất của các anion. Nhiệt độ phân hủy của LDH xen kẽ bởi các anion vô cơ tăng theo thứ tự: $\text{OH}^- < \text{CO}_3^{2-} < \text{SO}_4^{2-} < \text{NO}_3^- < \text{Cl}^-$ [24,25]. Ngoài ra, LDH chứa anion hữu cơ có thể bị thay đổi khoảng cách lớp $d003$ khi có sự giải phóng nước ở trong giai đoạn đầu của quá trình nung [26].

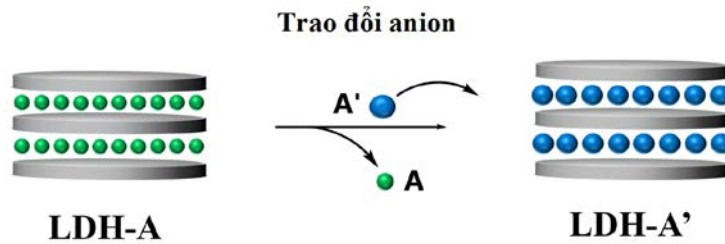
- *Hiệu ứng phục hồi cấu trúc*: Sau khi nung, hydroxide lớp kép chuyển thành oxide, nhưng có khả năng tái tạo cấu trúc khi được ngâm trong dung dịch anion [27]. Chu trình nung, hydrate hóa và phục hồi cấu trúc phụ thuộc vào thành phần cation kim loại trong lớp bát diện và có thể lặp lại nhiều lần. Tuy nhiên, quá trình này diễn ra khá phức tạp, có thể dẫn đến những thay đổi không mong muốn như dung lượng hấp phụ các anion bị suy giảm, tính đối xứng của tinh thể bị thay đổi xảy ra sau một hay nhiều chu trình tái tạo, và có thể xuất hiện các pha mới như spinel. Những yếu tố trên gây ảnh hưởng đến

tính năng của vật liệu sau khi được phục hồi nếu quá trình không được kiểm soát tốt [28]. Bên cạnh đó, các yếu tố như nhiệt độ nung, tốc độ gia nhiệt và thời gian nung cũng là yếu tố quan trọng, quyết định đến quá trình tái tạo cấu trúc của LDH. Ví dụ, nếu nung ở 600 °C, cấu trúc LDH có thể tái tạo sau 24 giờ rehydrate, còn ở nhiệt độ nung 750 °C, cần khoảng 3 ngày để quá trình phục hồi cấu trúc hoàn tất [29].

- *Khả năng hấp phụ*: Khả năng hấp phụ các anion có thể dẫn đến khả năng tái tạo cấu trúc lớp của LDH sau khi trải qua quá trình xử lý nhiệt ở nhiệt độ cao. Các tương tác trong quá trình hấp phụ bao gồm tương tác hấp phụ tĩnh điện và trao đổi phối tử. Quá trình hấp phụ các anion không chỉ phụ thuộc vào mật độ điện tích mà còn phụ thuộc vào sự hình thành các liên kết hydro đặc trưng [17,30]. Dung lượng hấp phụ và hệ số phân bố được xác định thông qua các mô hình hấp phụ truyền thống như Langmuir, Freundlich hoặc một số mô hình tương tự [30]. Đặc tính hấp phụ được dùng để cải thiện tính năng của nhiều loại LDH sau khi trải qua quá trình nung, đặc biệt với LDH-CO₃. Quá trình hấp phụ chịu ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố bao gồm cả nhiệt độ, thời gian nung, tỷ lệ giữa các kim loại trong hệ, mật độ điện tích và cấu trúc lỗ xốp của LDH [31]. Khi hydroxide lớp kép hấp phụ các anion để hình thành các lớp xen giữa, khả năng trao đổi cation ít xảy ra do sự ổn định về mặt cấu trúc trong lớp bát diện. Ngoài ra, do quá trình hấp phụ thường được diễn ra trong môi trường nước, nó còn chịu tác động của nhiều yếu tố như pH của dung dịch, sự hiện diện của các ion và hợp chất khác [32-35].

- *Đặc tính trao đổi ion*: Đây là một trong những tính chất quan trọng của vật liệu LDH, cho phép chúng trao đổi lượng lớn anion bên trong lớp kép với các anion khách ở các trạng thái khác nhau [36]. Sự trao đổi anion dựa trên một loạt yếu tố tương tác phức tạp như khoảng cách lớp kép của LDH, ái lực tĩnh điện giữa lớp hydroxide và anion xen giữa và điện tích của các anion cần trao đổi [37-39]. Quá trình này dẫn đến sự biến đổi của khoảng cách lớp xen giữa của hai tấm hydroxide kề nhau. Các anion có tương tác tĩnh điện yếu với lớp hydroxide dễ dàng thực hiện quá trình trao đổi anion hơn [40]. Bên cạnh các yếu tố kích thước lỗ xốp và điện tích bề mặt LDH, cấu trúc không gian của anion cần trao đổi cũng có tác động đáng kể đến tính chất trao đổi. Khi bán kính của “anion chủ” giảm sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình trao đổi với các “anion khách” có nồng độ cao trong dung dịch, do vậy hằng số cân bằng trao đổi sẽ gia tăng. Ngoài ra, quá trình trao đổi ion thường được ưu tiên xảy ra đối với các anion có sự hiện diện hoặc có cấu trúc tương tự với thành phần anion trong lớp kép trong tinh thể

của LDH. Phản ứng trao đổi anion có thể được mô tả trong Hình 1.2. Thông thường, Anion có hóa trị II thường có ưu tiên hơn so với anion hóa trị I và tốc độ trao đổi cũng nhanh hơn [39].



Hình 1.2. Sơ đồ mô tả phản ứng trao đổi anion của LDH

LDH-NO₃ và LDH-Cl thể hiện khả năng trao đổi anion tốt đối với các anion vô cơ Mo₇O₂₄⁶⁻, Fe(CN)₆³⁻, Fe(CN)₆⁴⁻, S₄O₆²⁻ và cả các muối hữu cơ như OOC(CH₂)₄COO⁻ [40-44]. Trong khi đó, LDH-CO₃ thường khó thực hiện quá trình trao đổi anion trong dung dịch vì cấu trúc của nó rất ổn định. Quá trình trao đổi anion thường được thực hiện trong môi trường nước, nơi mà LDH có khả năng phân tán tốt nhất. Tuy nhiên, trong môi trường này, một lượng Mg nhỏ từ cấu trúc bát diện có thể bị hoà tan trong quá trình trao đổi [45-47]. Khả năng trao đổi anion cũng phụ thuộc vào pH của môi trường trao đổi, cần đảm bảo pH luôn nằm trong khoảng bền của lớp hydroxide và các anion để duy trì trạng thái ổn định của hệ [13].

1.1.2. Phương pháp tổng hợp

Hydroxide lớp kép có khả năng ứng dụng trong đa dạng các lĩnh vực, do vậy nhiều phương pháp đã được xây dựng với mục tiêu đáp ứng được yêu cầu sản xuất ở quy mô pilot. Các phương pháp phổ biến bao gồm đồng kết tủa, thủy nhiệt, thủy phân urea và nung - tái cấu trúc [17,22,29,44,48].

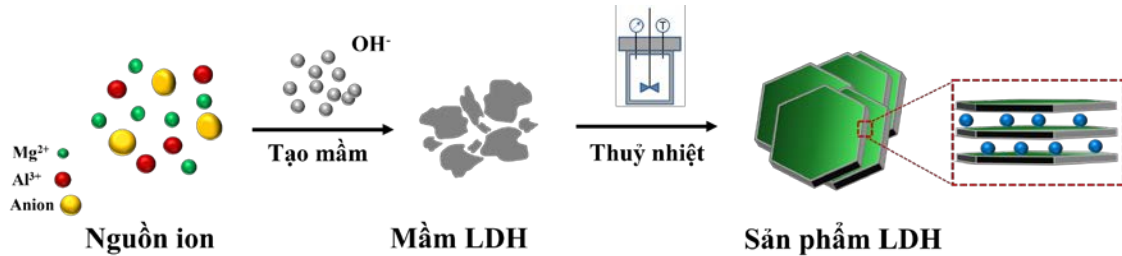
- *Phương pháp đồng kết tủa:* Phương pháp điển hình này thường được áp dụng rộng rãi để điều chế hydroxide lớp kép của các cation kim loại có hóa trị II và III và được thực hiện thông qua phản ứng giữa hỗn hợp dung dịch muối kim loại và hydroxide kim loại kiềm [49-51]. Trong giai đoạn đồng kết tủa, pH có ảnh hưởng lớn đến cấu trúc và các đặc tính của sản phẩm hydroxide lớp kép tạo thành [52]. Để đảm bảo việc kết tủa đồng thời của ít nhất hai cation, cần phải thực hiện tổng hợp trong điều kiện bão hòa thông qua việc kiểm soát độ pH của môi trường phản ứng. Có hai phương pháp đồng kết tủa phổ biến, đó là kết tủa ở điều kiện bão hòa thấp và kết tủa ở điều kiện bão hòa cao. Phương pháp kết tủa ở điều kiện bão hòa thấp thường thực hiện bằng cách thêm từ từ hỗn hợp dung dịch muối M^{II}/M^{III} vào bình phản ứng chứa dung dịch anion mong

muôn hình thành ở lớp xen giữa. Tiếp theo, dung dịch kiềm được thêm vào hệ và pH được duy trì ổn định để tạo ra sự kết tủa đồng thời của hai muối kim loại. Ngược lại, phương pháp kết tủa ở điều kiện bão hòa cao thường thực hiện bằng cách thêm hỗn hợp dung dịch muối vào dung dịch kiềm chứa anion mong muốn ở lớp xen giữa. Phương pháp này thường tạo ra tinh thể vật liệu chất lượng kém hơn so với phương pháp kết tủa ở điều kiện bão hòa thấp, do việc hình thành số lượng ít hơn các hạt mầm tinh thể [17,22,48]. Tiếp sau giai đoạn đồng kết tủa, quá trình già hóa đóng vai trò quan trọng trong việc tăng hiệu suất và mức độ tinh thể của sản phẩm. Thời gian già hóa cần từ 4 đến 12 giờ, thậm chí có thể kéo dài vài ngày, và điều kiện già hóa cần phải thích hợp với tính chất cụ thể của LDH cần tổng hợp. Cấu trúc và tính chất lý hoá của sản phẩm chịu ảnh hưởng từ nhiều yếu tố, bao gồm bản chất và nồng độ của các chất tham gia, pH của quá trình kết tủa, nhiệt độ và thời gian già hóa [53].

Với mục tiêu đáp ứng được khả năng triển khai ở quy mô công nghiệp, phương pháp đồng kết tủa được sử dụng phổ biến do khả năng tạo ra các tinh thể hydroxide lớp kép với nhiều ưu điểm bao gồm: (i) tinh thể LDH được tạo thành có độ đồng nhất cao; (ii) sản phẩm LDH có cấu trúc bền vững về mặt hóa học và cơ lý, giúp đảm bảo tính ổn định và độ bền của vật liệu; (iii) quá trình tái cấu trúc ở giai đoạn già hoá làm giảm thiểu sự xuất hiện của tạp chất, đảm bảo độ tinh khiết của sản phẩm. Bên cạnh đó, phương pháp này có thể tạo thành LDH với kích thước nhỏ, mang lại những lợi ích về mặt ứng dụng [51]. Tuy nhiên, quá trình đồng kết tủa cũng có một số mặt hạn chế nhất định như sản phẩm LDH tạo thành dễ kết tụ do sự phát triển mất trật tự của vật liệu trong quá trình tổng hợp. Bên cạnh đó, nó cũng gây ra hiệu ứng xấu đến môi trường vì tạo ra một lượng lớn nước thải giàu muối cần xử lý.

- *Phương pháp thủy nhiệt*: Phương pháp này thường được áp dụng để tổng hợp hydroxide lớp kép với mức độ kết tinh tốt, quy trình thực hiện bao gồm giai đoạn kết tủa đồng thời của các hydroxide và quá trình hoàn thiện cấu trúc tinh thể ở nhiệt độ cao (Hình 1.3) [54,55]. Phương pháp thủy nhiệt đã giải quyết nhiều hạn chế của phương pháp đồng kết tủa, đồng thời mang theo nhiều ưu điểm đáng kể. Đầu tiên, nó cho phép tổng hợp lượng lớn LDH với mức độ kết tinh cao một cách hiệu quả, tạo điều kiện thuận lợi cho quy mô sản xuất [56]. Thứ hai, phương pháp này có khả năng biến đổi tinh thể từ kích thước nhỏ thành kích thước lớn, và có thể điều chỉnh tùy theo mục tiêu ứng dụng cụ thể [34,51]. Cuối cùng, có thể điều chỉnh quá trình kết tủa để tạo cấu trúc tinh thể đặc

trung cho LDH, đáp ứng nhu cầu đa dạng về tính chất [57]. Tuy nhiên, phương pháp này yêu cầu sự chú ý đặc biệt đối với hai điều kiện thủy nhiệt: thủy nhiệt ở nhiệt độ cao hơn 100 °C cần thực hiện trong bình phản ứng chịu áp lực, trong khi thủy nhiệt ở nhiệt độ thấp hơn 100 °C thường tương tự quá trình già hóa.

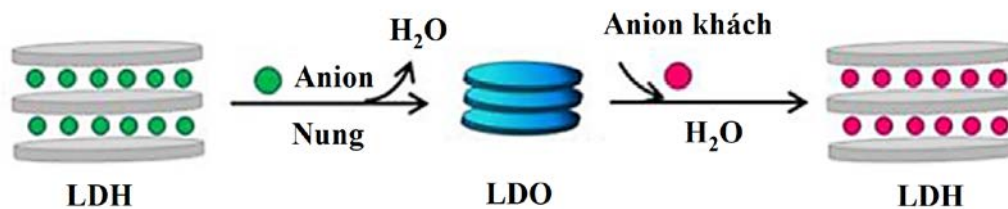


Hình 1.3. Sơ đồ mô tả quá trình tổng hợp LDH bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt

- *Phương pháp thủy phân urea*: Phương pháp đồng kết tủa sử dụng base mạnh NaOH, kết hợp với quy trình xử lý thủy nhiệt cho hiệu quả kiểm soát kích thước hạt tốt trong khoảng kích cỡ nanomet với phân bố kích thước hẹp và hình thái rõ ràng, tuy nhiên kích thước hạt trung bình chỉ đạt tối đa ở khoảng 300 nm [58]. Điều này được lý giải là do quá trình tạo mầm với base mạnh diễn ra nhanh, số lượng vi tinh thể mầm hình thành đồng thời lớn dẫn tới sự phát triển đồng đều nhưng giới hạn về mặt kích thước của các tinh thể cuối cùng. Do vậy, để tổng hợp nano LDH với kích thước hạt lớn hơn, các nghiên cứu sử dụng urea - tác nhân base yếu - để làm chậm quá trình tạo mầm, nhằm thu kích thước hạt LDH cuối cùng lớn. Là một base Bronsted yếu ($pK_b \sim 13,8$) và có khả năng hòa tan cao trong nước, quá trình thủy phân urea cũng như nồng độ của ion hydroxyl trong phản ứng có thể được kiểm soát thông qua điều chỉnh nhiệt độ của phản ứng, qua đó điều khiển được quá trình tạo mầm cũng như kích thước tinh thể của vật liệu [53,59]. So với các phương pháp đồng kết tủa và thủy nhiệt, phương pháp thủy phân urea được xem là đơn giản hơn, tạo được sản phẩm LDH có kích thước lớn, độ kết tinh tốt và giảm được lượng nước sử dụng trong quá trình rửa lọc rửa sản phẩm. Tuy nhiên, phương pháp này cũng có nhược điểm bao gồm khó kiểm soát, sản phẩm LDH tạo thành không có sự đồng nhất, dễ lắng tụ và hiệu suất tổng hợp thấp [60].

- *Phương pháp nung – tái cấu trúc*: Quy trình bao gồm việc nung LDH ở nhiệt độ cao (~ 600 °C) để loại bỏ nước, các anion trong lớp xen giữa và các nhóm hydroxyl để tạo thành hỗn hợp các oxide kim loại (LDO). Sau khi nung, LDO có khả năng tái tạo lại cấu trúc lớp khi tiếp xúc với nước và các anion. Trong quá trình tái cấu trúc, ngoài lượng nước được hấp thụ để tái hình thành lớp hydroxide và các anion, một lượng lớn các phân

từ nước cũng sẽ đi vào lớp xen giữa và tái tổ hợp lại cấu trúc ổn định của lớp kép [11,18]. Sơ đồ mô tả quá trình nung – tái cấu trúc vật liệu LDH được trình bày trong Hình 1.4.



Hình 1.4. Sơ đồ mô tả quy trình tổng hợp hydroxide lớp kép bằng phương pháp nung – tái cấu trúc [18]

Anion sử dụng trong quá trình tái cấu trúc không cần phải là anion đã tồn tại trong vật liệu LDH ban đầu. Do đó, đây là một giải pháp hiệu quả để tạo ra LDH mang các anion “khách” có kích thước lớn [61]. Phương pháp này cho thấy sự hiệu quả trong việc ngăn ngừa sự xâm nhập và cạnh tranh của các anion vô cơ từ nguồn muối kim loại ban đầu. Tuy nhiên, việc thực hiện tương đối phức tạp hơn so với phương pháp đồng kết tủa và thường dẫn đến sự hình thành đồng thời các pha vô định hình. Cần lưu ý rằng nhiệt độ nung và thành phần hóa học của các lớp LDH có ảnh hưởng quan trọng đến quá trình xây dựng lại cấu trúc. Khi tăng nhiệt độ nung, "hiệu ứng nhớ" bị giảm đi, do sự hình thành các pha spinel bền hơn là các oxide [48,62].

1.1.3. Phương pháp tổng hợp có kiểm soát kích thước hạt hydroxide lớp kép

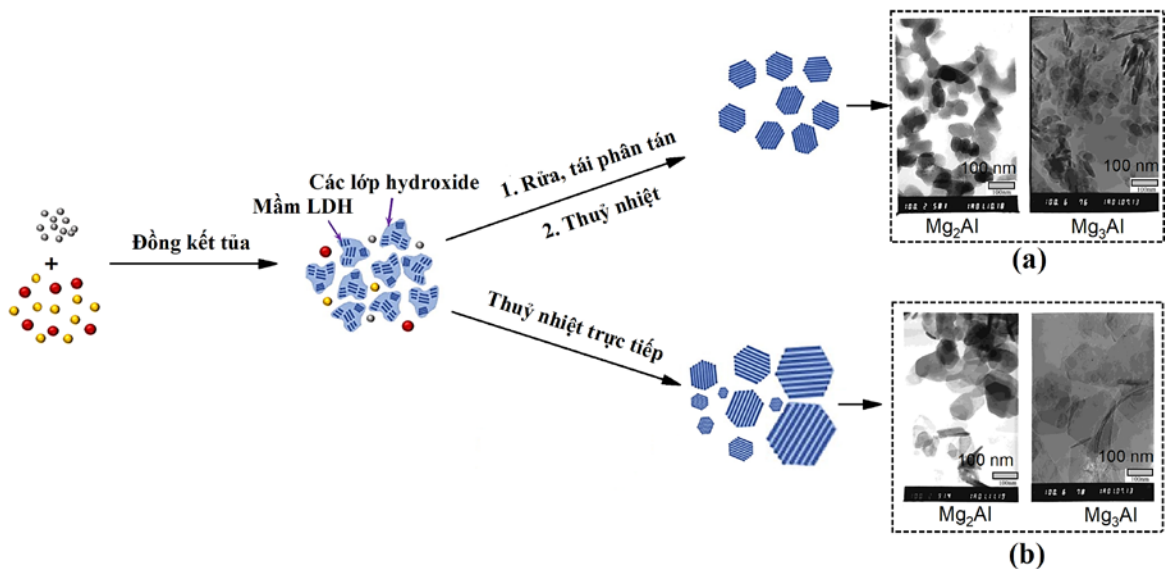
Phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt thường được sử dụng phổ biến để tổng hợp LDH do khả năng tạo ra tinh thể vật liệu với nhiều ưu điểm bao gồm: (i) tinh thể LDH được tạo thành độ đồng nhất cao; (ii) sản phẩm LDH có cấu trúc bền vững; (iii) đảm bảo độ tinh khiết của sản phẩm. Bên cạnh đó, phương pháp này có thể tạo thành LDH với kích thước nhỏ, mang lại những lợi ích về mặt ứng dụng. Để kiểm soát kích thước hạt LDH, một số cách tiếp cận được đề cập tới bao gồm:

1.1.3.1. Kiểm soát điều kiện phát triển tinh thể

Các yếu tố bao gồm thời gian và nhiệt độ thủy nhiệt được điều khiển nhằm thu được LDH với kích thước mong muốn. Hai yếu tố này có ảnh hưởng đến sự phát triển tinh thể theo khía cạnh nhiệt động và động học trên cơ chế tăng trưởng tinh thể [63,64]. Ở nhiệt độ cao, các thành phần nhỏ hơn, ít bền vững hơn trong hệ bị hoà tan và trở thành nguồn cung nguyên liệu để quá trình kết tinh các tinh thể LDH xảy ra nhanh chóng, kết quả là sẽ thu được LDH các hạt mở rộng về kích thước lớn. Kích thước hạt của LDH có sự tăng tỷ lệ thuận với thời gian già hóa và nhiệt độ phản ứng [53,65].

1.1.3.2. Kiểm soát môi trường phát triển tinh thể

Dựa trên lý thuyết cổ điển về phát triển tinh thể, quá trình hình thành các hạt nano trong hệ keo được chia làm hai giai đoạn quan trọng: (i) hình thành mầm (xảy ra ở giai đoạn đồng kết tủa); và (ii) tái cấu trúc và phát triển tinh thể (xảy ra ở giai đoạn già hóa/thủy nhiệt) [66]. Giai đoạn tái cấu trúc và phát triển tinh thể gồm nhiều quá trình riêng biệt và phức tạp, bao gồm sự hoà tan các thành phần ít ổn định trong hệ và chuyển hoá thành các thành phần ổn định hơn, sự phát triển tinh thể từ các mầm có sẵn, quá trình kết tụ và bồi lớn Ostwald (Ostwald ripening) [55,66]. Nếu trong hệ còn dư lượng cation ban đầu thì các cation này tiếp tục hình thành các mầm thứ cấp trong quá trình già hoá, gây ảnh hưởng đến độ đồng đều của sản phẩm tạo thành. Do đó, rất khó để điều chỉnh kích thước hạt và sự phân bố của các hạt LDH mà không tách khỏi môi trường ban đầu [58,67]. Nghiên cứu của Xue Yuan và cộng sự cho thấy rằng khi không thực hiện tách loại nguồn cation còn dư sau quá trình tạo mầm, hạt LDH thu được có kích thước không đồng nhất, với hai vùng phân bố riêng biệt ở 150 nm và 2000 nm. Trong khi đó, mô hình áp dụng các bước tạo mầm và già hoá được tách biệt cho các hạt LDH phân bố đồng đều ở khoảng 120 nm (Hình 1.5) [55].

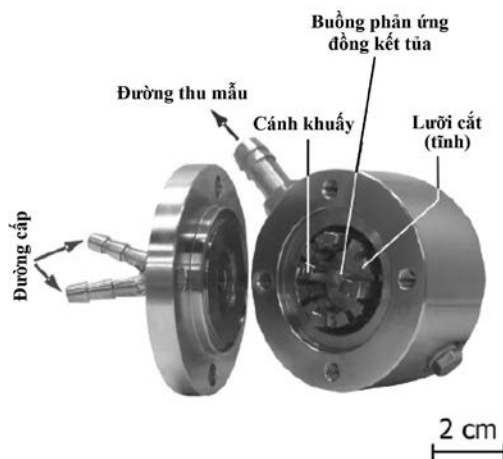


Hình 1.5. Mô phỏng ảnh hưởng của môi trường đến quá trình phát triển tinh thể LDH trong điều kiện: (a) có, (b) không thực hiện tách loại mầm [55]

1.1.3.3. Kiểm soát điều kiện tạo mầm

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình tạo mầm như tốc độ khuấy trộn, thời gian tiếp xúc giữa hai pha kim loại và kiềm, nhiệt độ được nghiên cứu kiểm soát để quá trình diễn ra ổn định. Khi các vi tinh thể mầm hình thành với kích thước đồng đều và điện tích bề mặt ổn định, sự chia sẻ điện tích bề mặt giữa các mầm sẽ được hạn chế [68]. Do

vậy, sẽ tránh được hiện tượng kết tụ của các hạt LDH trong quá trình phát triển tinh thể. Quá trình tạo mầm sử dụng hệ phản ứng vi kênh (*microreactor*), ở nhiệt độ và áp suất cao, cũng có thể cải thiện được mức độ đồng đều của các hạt LDH [69]. Trong môi trường áp lực cao, quá trình đồng kết tủa dễ dàng đạt trạng thái bão hòa trong thời gian ngắn, tạo điều kiện hình thành các vi tinh thể mầm đồng đều và ổn định. Đồng thời, sự gia tăng nhiệt độ có thể nâng cao tốc độ dịch chuyển của các phần tử trong hệ, thúc đẩy hiệu quả phản ứng tạo mầm, cũng như đẩy nhanh quá trình phát triển tinh thể ở giai đoạn tái cấu trúc. Hệ quả là sản phẩm LDH hình thành có độ đồng nhất cao. Ngoài ra, hệ phản ứng vi kênh có thể tạo thành sản phẩm LDH với độ dày hạt chỉ xấp xỉ 10 nm, nhỏ hơn nhiều so với các phương pháp truyền thống (ở mức ~ 50 nm) [70]. Điều này được lí giải là do quá trình tạo mầm diễn ra nhanh, hình thành nên mầm tinh thể phân bố đồng đều với diện tích bề mặt ổn định, sự chia sẻ điện tích về mặt giữa các mầm được hạn chế. Bên cạnh đó, tại điều kiện nhiệt độ cao, hiệu ứng keo của các lớp hydroxide suy giảm, do đó tránh được hiện tượng kết tụ của các cụm mầm trong quá trình đồng kết tủa [58]. Sau quá trình tạo mầm, giai đoạn phát triển tinh thể diễn ra ở môi trường áp lực cao giúp cho các lớp hydroxide phân bố độc lập, hạn chế được sự xếp chồng lên nhau, góp phần làm giảm độ dày của LDH [69].



Hình 1.6. Cấu tạo hệ phản ứng vi mô sử dụng trục quay tốc độ cao [71]

Năm 2020, Chen và cộng sự đã báo cáo phương pháp tổng hợp MgAl-CO_3 LDH đơn phân tán dựa trên nguyên tắc kiểm soát tốc độ của phản ứng tại giai đoạn tạo mầm [71]. Giai đoạn tạo mầm được thực hiện trên hệ phản ứng với trục quay tốc độ cao (RPB) với bộ phận dao cắt và trục khuấy có cấu tạo đặc biệt gồm có các khe hở nằm xen kẽ với nhau, đồng tâm với lưới dao cắt được gắn cố định (Hình 1.6). Khoảng cách giữa lưới dao cắt và trục khuấy rất hẹp, khoảng dưới 1 mm. Khi hệ làm việc, các dòng chất lỏng

nhanh chóng được phân chia thành vô số giọt nhỏ hoặc màng mỏng dưới lực cắt thủy lực ở vùng khe hở giữa trục khuấy và dao cắt, do đó tạo ra diện tích tiếp xúc cao, dẫn đến quá trình trộn vi mô và truyền khối được tăng cường.

Tốc độ quay của trục khuấy thể hiện cường độ trộn vi mô và truyền khối, ở tốc độ cao hơn, lực cắt thủy lực sẽ có khả năng phân cắt dung dịch nguồn tốt hơn khiến cho phản ứng xảy ra nhanh hơn. Khi đó, quá trình tạo mầm tinh thể diễn ra nhanh kèm thời gian tăng trưởng ngắn, dẫn đến kích thước hạt trung bình nhỏ. Kích thước mầm giảm từ 57 xuống 31 nm khi tăng tốc độ trục khuấy từ 800 lên 2400 vòng/phút. Ngoài ra, sản phẩm đồng kết tủa hình thành cũng sẽ được phân tán một cách đồng nhất dưới tác động của lực cắt thủy lực, do vậy tạo thành sản phẩm được phân tán đồng đều trước khi được thu ở ống ra. So với sản phẩm thu được từ bình phản ứng khuấy trộn dạng mẻ thông thường, sản phẩm từ RPB có kích thước hạt nhỏ, phân bố hẹp và độ truyền qua cao. Quá trình xử lý thủy nhiệt tạo điều kiện cho các hạt nano phát triển, kích thước trung bình của các hạt nano MgAl-CO₃ LDH tăng từ 65 nm lên 72 nm khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt từ 90 lên 130 °C. Ngoài ra, hình thái của các hạt thay đổi từ hình dạng không đồng đều thành các hạt nano hình lục giác và có xu hướng ngày càng trở nên rõ ràng khi nhiệt độ tăng lên. Hiện tượng này có thể được giải thích bằng quá trình bồi lớn Ostwald, trong đó các mầm nhỏ bị hòa tan và tái kết tủa để hình thành hạt có kích thước lớn hơn.

1.2. Phương pháp tổng hợp vật liệu LDH nanosheet

1.2.1. Khái quát về vật liệu LDH nanosheet

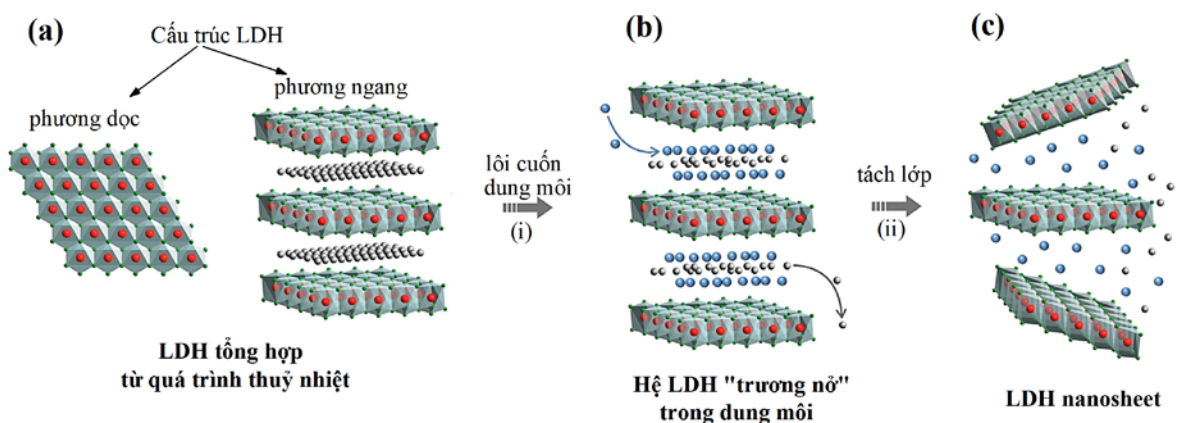
Mặc dù LDH đã được nghiên cứu rộng rãi trong hầu hết các lĩnh vực, tuy nhiên phạm vi và hiệu quả ứng dụng của chúng bị ảnh hưởng bởi việc các lớp hydroxide xếp chồng lên nhau quá nhiều hoặc thậm chí hình thành các dạng kết tụ. Việc bóc tách LDH thành các tấm đơn lẻ sẽ cải thiện được khả năng ứng dụng của chúng [57,72]. Ở trạng thái này, LDH nanosheet có tính bất đẳng hướng cao, mang lại các hiệu ứng về mặt vật lý, hoá học đặc biệt, làm tăng cường/xuất hiện các tính chất mà LDH ở dạng kết khối không có/bị ẩn đi. Khi đó các tấm nanosheet như vậy có thể được sử dụng như một khối cơ bản để chế tạo nhiều loại vật liệu chức năng sử dụng cho cả nghiên cứu cơ bản và ứng dụng thực tiễn [73,74]. Trong phạm vi chống ăn mòn, LDH nanosheet đã chứng minh được khả năng mang nhiều anion ức chế hơn so với nano LDH. Cấu trúc cơ bản của LDH nanosheet tương tự như LDH dạng khối nhưng bề dày giới hạn trong khoảng 0,5 – 3 nm, tương ứng với pha tinh thể mặt *c* có kích thước thấp (< 6 đơn lớp) [3].

Kể từ khi bắt đầu được chú ý đến từ những năm 2000, LDH nanosheet nhanh chóng trở thành một chủ đề hấp dẫn lôi cuốn nhiều nhà nghiên cứu. Thông thường, tấm LDH nanosheet được tổng hợp dựa trên 2 phương pháp: bóc tách (top-down) và tổng hợp trực tiếp (bottom-up). Quá trình bóc tách thực hiện dựa trên nguyên tắc làm suy giảm lực liên kết tĩnh điện giữa các lớp hydroxide bằng cách tăng dần khoảng cách lớp kép dựa trên sự thay đổi thành phần xen giữa. Một khi lực liên kết các lớp hydroxide hoàn toàn bị phá vỡ sẽ đến sự tách lớp tự nhiên hoặc dưới sự hỗ trợ của tác động cơ học. Trong khi đó phương pháp bottom-up thường liên quan đến việc kiểm soát quá trình tạo mầm và phát triển tinh thể vật liệu [67,75,76].

1.2.2. Phương pháp bóc tách (top-down)

1.2.2.1. Bóc tách trong dung môi hữu cơ

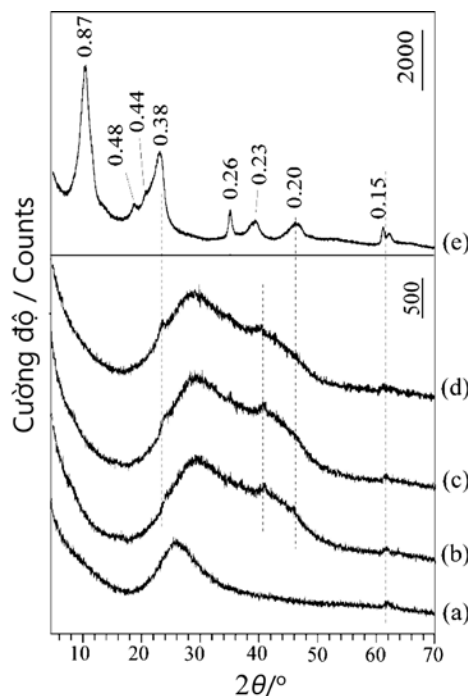
Quá trình bóc tách trong dung môi hữu cơ thường bao gồm nhiều giai đoạn phức tạp, trong đó bao gồm: (i) tổng hợp LDH dạng khối ban đầu sử dụng các anion phân tử lớn hoặc ít phân cực xen kẽ trong cấu trúc lớp kép để làm tăng khoảng cách và suy yếu lực tương tác tĩnh điện giữa các lớp brucite; (ii) lựa chọn các dung môi phân cực như formamide hoặc butanol làm môi trường bóc tách, chúng có khả năng tạo liên kết với bề mặt tấm brucite và lôi cuốn một lượng lớn các phân tử dung môi vào cấu trúc lớp kép và thúc đẩy quá trình bóc tách xảy ra dưới tác động cơ học như khuấy trộn, siêu âm. Sơ đồ mô tả quá trình bóc tách trong dung môi được trình bày trong hình Hình 1.7 [77].



Hình 1.7. Sơ đồ mô tả quá trình bóc tách LDH trong dung môi hữu cơ: (a) cấu trúc LDH nhìn theo hai phương dọc và ngang, (b) hệ LDH bị trương nở với sự xen kẽ của các phân tử formamide (hạt tròn màu xanh) trong cấu trúc lớp kép, (c) LDH bị bóc tách thành các tấm đơn hydroxide [77]

Quy trình bóc tách trong formamide lần đầu được báo cáo bởi nhóm nghiên cứu của Hibino và Jones [78]. Trong quy trình này, sự có mặt đồng thời của các phân tử acid amin trong cấu trúc vật liệu và dung môi phân cực trong môi trường bóc tách được xem

là hai yếu tố then chốt. Trong đó, các acid amin trong lớp kép tạo môi trường lý tưởng để lôi cuốn một lượng lớn dung môi phân cực thông qua việc tạo thành các liên kết hydro, khi số phân tử dung môi trong lớp kép đủ lớn sẽ dẫn đến hiện tượng tách lớp tạo ra các tấm hydroxide riêng lẻ. Nghiên cứu cũng tiến hành thử nghiệm bóc tách LDH Mg_nAl_k ($n/k=2/1, 3/1,$ và $4/1$) với lớp kép xen kẽ bởi các anion của glycine, serine và L-aspartic trong các dung môi như nước, ethanol, acetone, formamide, ethylene glycol và diethyl ether. Kết quả thực nghiệm cho thấy, glycine và formamide mang lại kết quả tối ưu. Quá trình bóc tách diễn ra nhanh chóng xảy ra với Mg_3Al -glycine LDH ở nồng độ 0,03 g/10 mL chỉ trong vài phút.



Hình 1.8. Giản đồ XRD của hệ keo LDH nanosheet tổng hợp trong dung dịch formamide sau: (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4 lần rửa nước và (e) mẫu sau khi sấy khô [80]

Một trong những nhược điểm của việc bóc tách trong formamide là các tấm nanosheet dễ dàng bị xếp lớp lại với nhau khi tách loại chúng ra khỏi môi trường bóc tách [79]. Kang và cộng sự đã nghiên cứu sự ảnh hưởng của số lần rửa, để tách nanosheet ra khỏi formamide, đến mức độ tái xếp lớp của các tấm hydroxide [80]. Chỉ sau một lần rửa với nước, giản đồ XRD của hệ keo ngay lập tức cho các đỉnh nhiễu xạ tại $2\theta = 24^\circ, 36^\circ$ và 41° , minh chứng cho việc xếp lớp của các tấm nanosheet (Hình 1.8). Sau khi rửa 3 lần, đỉnh nhiễu xạ tối đa dịch chuyển từ vị trí $20 - 30^\circ$ sang $25 - 45^\circ$, điều này chỉ ra rằng formamide bị loại bỏ và thay thế bởi các phân tử nước. Do vậy, có thể kết luận rằng LDH nanosheet không bền trong nước và việc loại bỏ formamide là nguyên nhân gây nên sự tái xếp lớp của LDH. Sau khi sấy khô, giản đồ XRD của LDH xuất hiện đỉnh nhiễu xạ tại mặt (003) rõ ràng, minh chứng sự xếp chồng triệt để của các lớp hydroxide. $d(003)$ lúc này là 0,87 nm, tương ứng với khoảng cách lớp kép của vật liệu LDH- NO_3 .

1.2.2.2. Bóc tách sử dụng anion xen kẽ cấu trúc lớn

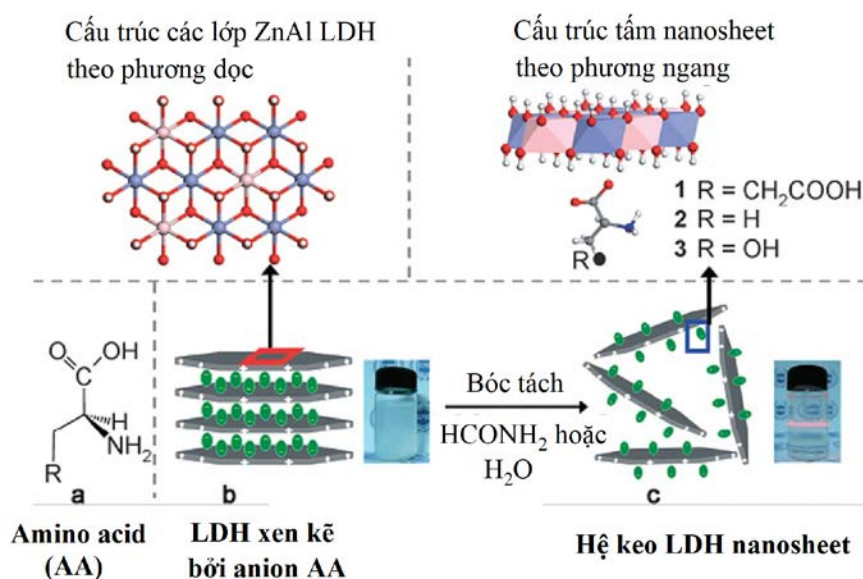
Để hạn chế sự tái xếp lớp của LDH nanosheet trong môi trường nước, Kang và cộng sự đã thử nghiệm thêm vào hệ keo nanosheet thành phần gây trương nở carboxymethyl cellulose (CMC) để tạo thành hỗn hợp composite [80]. Các tấm nanosheet có thể gắn vào bề mặt CMC và được bao bọc bởi các chuỗi này, do vậy hệ nanosheet giữ vững trạng thái ổn định trong môi trường nước. Sau khi sấy, hệ keo được tái cấu trúc với sự sắp xếp lại của các lớp hydroxide với lớp xen giữa là CMC, khi đó d_{003} của LDH có sự mở rộng về mức lớn hơn (ở mức 1,75 nm so với 0,81 nm ban đầu).

Dựa trên cách tiếp cận tương tự, Venugopal và cộng sự mở rộng phạm vi phương pháp bóc tách đối với hệ LDH của các kim loại Mg/Al, Ni/Al và Zn/Al LDH, sử dụng DDS (dodecyl sulfate) là anion xen kẽ, và thử nghiệm trong nhiều loại dung môi khác nhau, bao gồm: 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol, 1-decanol, n-hexane và nước [81]. Hiệu suất bóc tách LDH đạt tốt khi tỷ lệ mol $[M^{2+}]/[M^{3+}]$ thấp và hầu như không có hiệu quả trong dung môi không phân cực (hexane). Trong khi đó, hiệu suất đạt tốt nhất khi sử dụng các dung môi có tính phân cực như 1-butanol, 1-hexanol, 1-octanol và 1-decanol, mức độ bóc tách các tấm nano và độ ổn định của hệ keo thu được tăng lên khi hàm lượng sử dụng DDS tăng lên. LDH-DDS cũng được nghiên cứu bóc tách trong môi trường polymer và ứng dụng làm chất độn trong nhựa acrylic [82]. Đầu tiên, LDH với khoảng cách lớp lớn được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa với anion dodecyl sulfate (DDS). Tiếp theo, γ -(2,3- epoxypropoxy)propyl trimethoxysilane (KH560) được đưa vào hệ để cung cấp các nhóm epoxy trên bề mặt tấm hydroxide. Sau đó, trimethylolpropane thioglycolic acetate (TMPT) monomer được dùng để tạo liên kết với các nhóm epoxy trên bề mặt LDH. Ở giai đoạn này, các lực đẩy của các monomer phá vỡ lực liên kết tĩnh điện của các tấm hydroxide, thúc đẩy quá trình bóc tách xảy ra một cách tự nhiên. Trong môi trường nhựa acrylic, các tấm LDH nanosheet đảm bảo được sự tồn tại một cách riêng lẻ, hình thành nên hệ nanocomposite đồng nhất.

1.2.2.3. Bóc tách trong môi trường nước

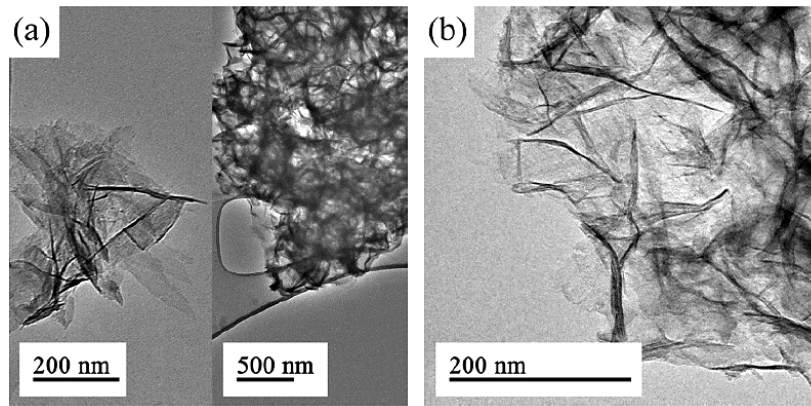
Với mục tiêu hạn chế sự tái xếp lớp của LDH nanosheet trong môi trường nước, Chen và cộng sự tổng hợp hệ 2D ZnAl LDH xen kẽ bởi các α -amino acid L-glutamic, L-alanine và L-serine dưới dạng anion (Hình 1.9) [83]. Quá trình bóc tách được thực hiện thành công chủ yếu là do các α -amino acid có khả năng tạo liên kết hydro mạnh với nước, do vậy chúng lôi cuốn một lượng lớn các phân tử nước vào trong cấu trúc lớp

kép khi thực hiện quá trình bóc tách, làm suy yếu lực tương tác giữa các tấm brucite. Đồng thời, các nhóm amine cũng góp phần tạo lực đẩy làm cho tương tác giữa các lớp yếu đi khi thực hiện tác động cơ học như khuấy trộn hoặc siêu âm, cuối cùng dẫn đến sự tách lớp của LDH. Khi rửa giải trong môi trường nước, các phân tử không bị mất đi trong cấu trúc lớp kép, do vậy hạn chế khả năng tái xếp lớp của vật liệu. Phương pháp đơn giản này không cần hồi lưu ở nhiệt độ cao, khắc phục được nhược điểm của việc sử dụng dung môi hữu cơ và thậm chí còn tạo ra hệ keo 2D LDH ổn định.



Hình 1.9. Mô phỏng quá trình bóc tách LDH xen kẽ bởi các α -amino acid [83]

Năm 2019, Cermelj và cộng sự đã tổng hợp các tấm nano hydroxide lớp kép thông qua quá trình thủy nhiệt trong dung môi ethanol [84]. Trong nghiên cứu này, Mg₃Al-LDH xen kẽ laurate (Mg₃Al-LR LDH) được xử lý nhiệt với ethanol trong 48 giờ ở 150 °C đã tạo ra các tấm nano MgAl LDH được tách lớp (Hình 1.10), với độ dày ~2,6 nm và tỷ lệ chiều dài/dày của hạt nano đạt ~105 lần. Nhóm nghiên cứu đề xuất rằng quá trình xử lý ở nhiệt độ và áp suất cao sẽ tạo điều kiện thuận lợi cho các phân tử ethanol xen kẽ vào không gian giữa các lớp LDH, từ đó thúc đẩy quá trình phân tách diễn ra. Kết quả phân tích XRD cho thấy từ 6 đến 24 giờ xử lý nhiệt, cường độ nhiễu xạ mặt (003) giảm dần và biến mất sau 48 giờ xử lý. Điều này đồng nghĩa với việc LDH đã được bóc tách về cấu trúc nanosheet. Sau quá trình sấy khô, LDH vẫn tồn tại ở dạng các tấm mỏng do các anion hoạt động bề mặt (laurate) với kích thước phân tử lớn đã ngăn cản quá trình tái xếp lớp của các tấm hydroxide. Phương pháp xử lý sau tổng hợp này tương đối dễ thực hiện, đáp ứng được yêu cầu bóc tách LDH một cách có hiệu quả ở quy mô lớn và sản phẩm tạo thành có tỷ lệ khung hình (*aspect ratio*) cao.



Hình 1.10. Kết quả ảnh TEM Mg_3Al -LR LDH sau quá trình xử lý thủy nhiệt tại $150\text{ }^\circ\text{C}$ trong vòng (a) 24 giờ (ảnh độ phóng đại thấp được đính kèm) và (b) 48 giờ [84]

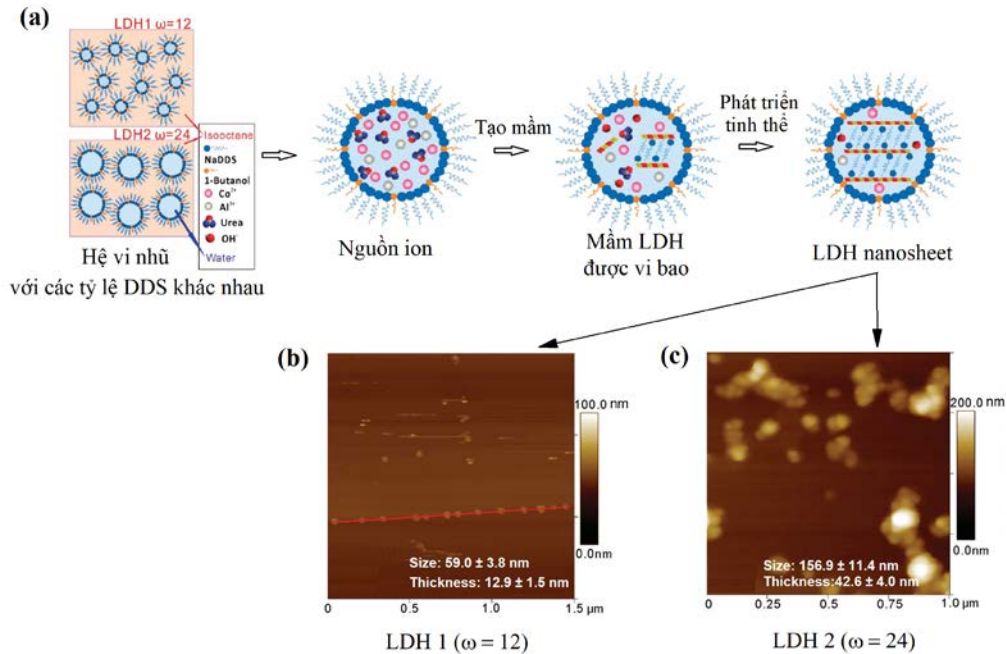
1.2.3. Phương pháp tổng hợp trực tiếp (bottom-up)

Phương pháp bóc tách có thể thực hiện trên nhiều loại LDH với đa dạng các thành phần cation và anion khác nhau. Tuy nhiên, hầu hết các quy trình thực hiện khá phức tạp, đòi hỏi cần tổng hợp LDH trước khi bóc tách, sử dụng dung môi hữu cơ và quá trình bóc tách chỉ đạt hiệu quả cao khi thực hiện với nồng độ nhỏ. Bên cạnh đó việc không đảm bảo hình thái vật liệu sau khi bóc tách và không giữ cấu trúc nanosheet sau khi tách loại ra khỏi môi trường tổng hợp là những điểm hạn chế của phương pháp này khi đưa vào trong các ứng dụng thực tiễn. Do vậy, phương pháp tổng hợp trực tiếp, liên quan đến việc kiểm soát quá trình tạo mầm và phát triển tinh thể của LDH nanosheet, hiện được xem là phương pháp tổng hợp đơn giản và hiệu quả hơn vì không cần chuẩn bị trước vật liệu dạng khối ban đầu cũng như tổng hợp được ở nồng độ cao hơn.

1.2.3.1. Tổng hợp trong môi trường vi nhũ

Hiện nay, tổng hợp trực tiếp LDH nanosheet chủ yếu dựa trên phương pháp hóa học, trong số đó bao gồm việc tạo ra các “lò phản ứng vi mô” bằng phương pháp vi nhũ. Trong hệ vi nhũ, các tinh thể mầm LDH hình thành ở những không gian khác biệt, nhờ đó hạn chế được sự phát triển không đồng đều cũng như sự xếp lớp của vật liệu trong quá trình phát triển tinh thể (Hình 1.11a) [85]. O'Hare và cộng trình bày phương pháp micelle đảo để tổng hợp LDH CoAl nhằm kiểm soát kích thước hạt và từ tính của sản phẩm tạo thành [86]. Trong nghiên cứu này, LDH $Co_{1,8}Al_{1,1}(OH)_6(DDS)_x \cdot yH_2O$ (DDS: dodecyl sulfate; $x = 0,9$; $y = 2 - 6$) được điều chế bằng phương pháp đồng kết tủa thực hiện trong vi nhũ nước trong dầu. Kích thước hạt LDH được kiểm soát bằng cách điều chỉnh tỷ lệ nước/chất hoạt động bề mặt (ω). Kích thước của các hạt LDH được xác định thay đổi từ khoảng $60\text{ nm} \times 60\text{ nm}$ đến $160\text{ nm} \times 160\text{ nm}$ với ω tăng từ 12 lên 24. Độ

dày tấm LDH được xác định trong khoảng từ 1,5 đến 4,0 nm (Hình 1.11-b,c). Điều này đối lập với các mẫu so sánh $\text{Co}_{1,89}\text{Al}(\text{OH})_6-(\text{DDS})_{0,8}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ được tổng hợp bằng quy trình đồng kết tủa thông thường (có kích thước bề rộng khoảng 2 – 3 μm và dày 0,5 – 1 μm). Ở nhiệt độ thấp, các LDH nanosheet thể hiện đặc tính từ tính khác biệt so với sản phẩm tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa.

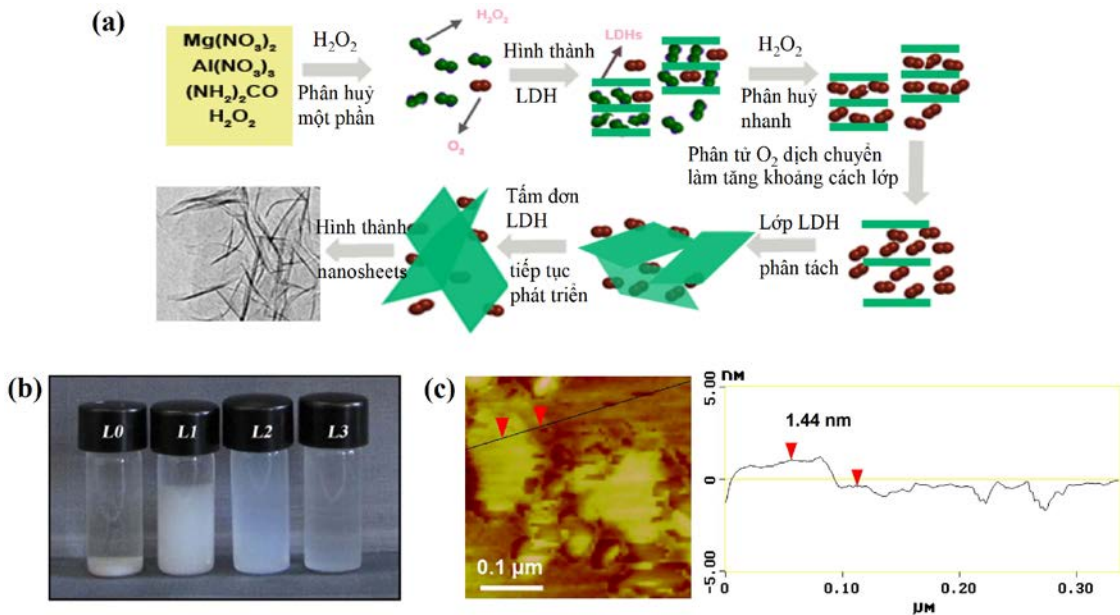


Hình 1.11. Quá trình tổng hợp LDH nanosheet trong môi trường vi nhũ (a) và ảnh AFM của LDH nanosheet với tỷ lệ nước/DDS (ω) = 12 (b), 24 (c) [86]

1.2.3.2. Sử dụng chất phá vỡ liên kết bề mặt

Nhóm nghiên cứu của Yan và cộng sự thực hiện tổng hợp LDH MgAl với sự trợ giúp của H_2O_2 [87]. Cơ chế phản ứng được mô tả trong Hình 1.12a. Khi được thêm vào môi trường phản ứng ngay từ giai đoạn đầu, các phân tử H_2O_2 được cố định trong khoảng không giữa các lớp hydroxide. Quá trình thủy nhiệt thúc đẩy sự phân hủy nhanh của H_2O_2 , giải phóng một lượng lớn khí O_2 , việc này sẽ tạo ra lực đẩy phá hủy lực liên kết giữa các tấm hydroxide ban đầu và giữ cho các tấm này không xếp chồng lại với nhau. Để làm rõ vai trò của H_2O_2 trong toàn bộ quá trình, tỷ lệ H_2O_2 thay đổi từ 0% đến 30%. Hình ảnh trực quan của dung dịch phản ứng sau 24 giờ cho thấy với hàm lượng H_2O_2 tăng dần, dung dịch thu được trở nên trong suốt hơn (Hình 1.12b). Kết tủa màu trắng xuất hiện khi không có H_2O_2 (L0). Khi hàm lượng H_2O_2 tăng lên 10% xuất hiện kết tủa trắng kết bông (L1); và gel dạng nhớt bắt đầu hình thành ở hàm lượng H_2O_2 20% (L2). Khi đạt tới 30% H_2O_2 , thu được huyền phù keo bán trong suốt (L3), ổn định sau vài tuần bảo quản. Kết quả AFM cho thấy hệ keo L3 có cấu trúc dạng tấm với chiều dài phương

ngang ~ 100 nm (Hình 1.12c). Kết quả phân tích độ dày hạt cho thấy giá trị trung bình ở khoảng 1,44 nm, phù hợp với độ dày lý thuyết của 2 đơn lớp brucite ($0,76 \times 2 = 1,52$ nm) [32,42], chứng tỏ đã hình thành được LDH dạng tấm có cấu trúc siêu mỏng.



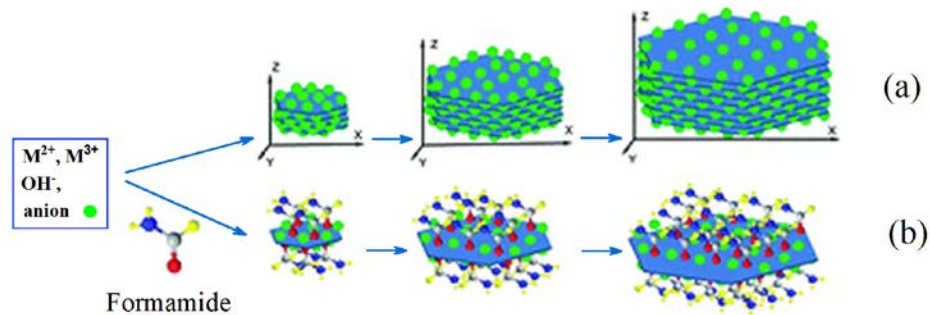
Hình 1.12. Cơ chế tổng hợp LDH nanosheet trong môi trường H_2O_2 (a), hình ảnh hệ LDH nanosheet tổng hợp với các tỷ lệ H_2O_2 khác nhau: L0-0%, L1-10%, L2-20%, L3-30% (b) và kết quả AFM mẫu L3 (c) [87]

1.2.3.3. Ức chế quá trình phát triển bề mặt tấm hydroxide

Nhóm nghiên cứu Yu và cộng sự đã nghiên cứu phương pháp tổng hợp trực tiếp một bước các tấm nano hydroxide đơn lớp trong môi trường formamide [88]. Ở đây, formamide có vai trò như một chất ức chế tăng trưởng độ dày LDH thông qua việc tạo liên kết và bao bọc trên bề mặt c của tấm hydroxide. Điều này cản trở sự tiếp cận của các cation trong quá trình già hoá và ngăn cản sự phát triển của LDH theo trục dọc. Do vậy, quá trình phát triển tinh thể theo phương ngang chiếm ưu thế, hình thành nên các tấm nano với độ dày rất thấp. Sau khi kết thúc quá trình phát triển tinh thể, các phân tử formamide vẫn cố định trên bề mặt dựa vào các liên kết hydro với bề mặt nanosheet, điều này làm suy yếu sự tương tác giữa các tấm với nhau, do đó ngăn cản sự xếp chồng giữa các lớp (Hình 1.13). Với phương pháp này, chiều cao các tấm nano thu được ở khoảng 0,8 nm, tương đương với độ dày của đơn lớp hydroxide được bao bọc bởi một lớp formamide và anion NO_3^- .

Cùng với cách tiếp cận tương tự, Li và cộng sự đã báo cáo phương pháp tổng hợp trực tiếp các tấm nanosheet trong môi trường nước nhằm ứng dụng phân phối siRNA [89]. LDH được bao bọc với lượng dư anion lactate do khả năng tạo liên kết hydro với

bề mặt tấm hydroxide. Do đó, các anion lactate có khả năng cạnh tranh vị trí với các anion của muối kim loại ban đầu, đẩy chúng ra khỏi bề mặt hydroxide và làm giảm tương tác giữa các lớp hydroxide. Trong quá trình xử lý siêu âm, các phân tử nước cũng được lôi cuốn vào khoảng không giữa các tấm hydroxide, thúc đẩy quá trình tách lớp tự nhiên giữa các lớp này sau khi để qua đêm. Các cụm mầm LDH được hình thành sau thời gian để qua đêm được tiến hành già hoá hoàn thiện và phát triển kích thước hạt. Đường kính trung bình của các LDH nanosheet được kiểm soát trong khoảng 25 nm đến 300 nm, với độ dày khoảng 1,6 nm. Các hệ nanosheet của các kim loại khác như Ni^{2+} và Fe^{2+} , Fe^{3+} và Co^{2+} cũng được thực hiện bằng quy trình tương tự và cho kết quả khả quan.



Hình 1.13. Sơ đồ mô phỏng quá trình hình thành và phát triển tinh thể LDH trong (a) môi trường nước và (b) trong dung dịch formamide [88]

Năm 2023, Quin và cộng sự đã tổng hợp hệ LDH nanosheet đơn lớp phân tán trong nước bằng cách xen kẽ styrene-maleic anhydride (SMA) [90]. Trong giai đoạn tạo mầm, anion SMA polymer tạo liên kết tĩnh điện trên bề mặt hydroxide thông qua các nhóm carboxylate. Với cấu trúc phân tử lớn, SMA hình thành lực đẩy và phá vỡ lực liên kết tĩnh điện giữa các giữa các lớp hydroxide, ngăn chặn chúng xếp lớp lại với nhau trong quá trình già hoá. Sau khi sấy khô, SMA vẫn nằm xen kẽ trong cấu trúc LDH, bột thu được có thể được phân tán lại trong nước để phục hồi cấu trúc LDH nanosheet. Kết quả phân tích hình thái cho thấy các tấm LDH nanosheet có kích thước khoảng 30 nm, với độ dày chỉ khoảng 0,8 nm, phân bố đồng đều. Sau khi sấy khô và tái phân tán lại trong nước, nanocomposite MgAl-SMA LDH duy trì độ dày hạt ở 2,0 nm.

So với phương pháp bóc tách, phương pháp tổng hợp trực tiếp cho thấy nhiều ưu điểm bao gồm: kiểm soát được kích thước, và có thể bảo toàn được cấu trúc nanosheet khi tái phân tán trong môi trường dung môi hoặc nước. Do vậy, phương pháp này phù hợp hơn trong việc nâng cao quy mô sản xuất nhằm đáp ứng các ứng dụng thực tiễn. Các kết quả nghiên cứu tổng hợp LDH được trình bày tóm tắt trong Bảng 1.1.

Bảng 1.1. Thống kê tình hình nghiên cứu chế tạo vật liệu LDH nanosheet

STT	Phương pháp	Hình thái	Kích thước/ nm	Độ dày/ nm	Dung môi	Nồng độ/thời gian tổng hợp	Ứng dụng	Tài liệu tham khảo
1	Bóc tách trong dung môi nước		50 nm	2,5	H ₂ O	24 h	Hấp thụ Ni ²⁺ trong dung môi nước	[3]
2	Tổng hợp một bước bằng NH ₃ ·H ₂ O	Tấm nano	~80 nm	0,8	NH ₃ ·H ₂ O, H ₂ O	-	-	[56]
3	Đồng kết tủa sử dụng lò phản ứng vi kênh dạng T	Tấm nano	60 – 120	0,68–1,13	H ₂ O	1 g/L 24 giờ	Làm khối nền cho một số vật liệu chức năng	[57]
4	SNAS	Tấm nano	~15 nm	0,8	Formamide	0,3 g / 2 phút	Phản ứng khử quang hoá CO ₂	[67]
5	Tái tổ hợp trong amino acid	Tấm nano	292 ± 66	0,8 – 1,5	Amino acid	1 g /1.5 g glycine / 48 h	Tạo lớp phủ trên nền nhựa PET	[73]
6	Phương pháp mixen đảo	Hình cầu	2 – 3	0,5 – 1 μm	H ₂ O, 1-butanol	96 giờ	-	[86]
7	Đồng kết tủa một bước	Tấm nano	25 – 50	0,8	Formamide	10 phút	-	[88]
8	Đồng kết tủa nhanh kết hợp xử lý siêu âm và thủy nhiệt	Tấm nano	25,8 – 239,9 nm	1,5	H ₂ O	120 giờ	Chất vận chuyển thuốc cho tế bào	[89]
9	Phân tán trong nước bằng cách xen kẽ anion cấu trúc lớn (SMA)	Tấm nano lục giác	20 – 40 nm	0,8	H ₂ O	-	-	[90]

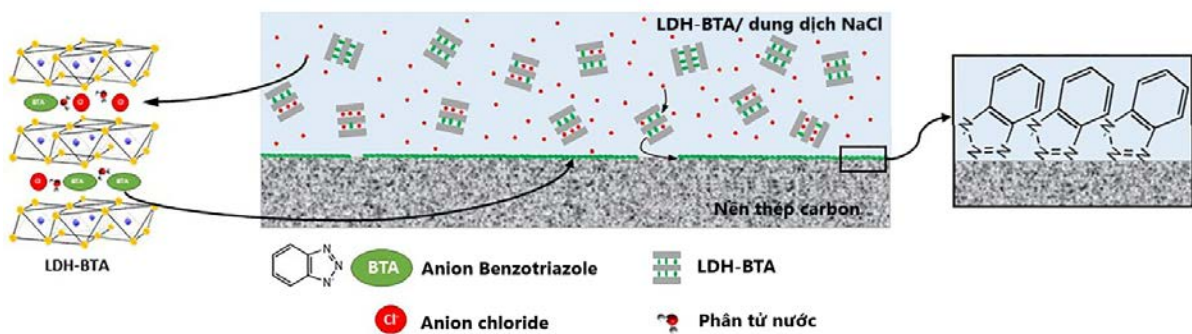
STT	Phương pháp	Hình thái	Kích thước/ nm	Độ dày/ nm	Dung môi	Nồng độ/thời gian tổng hợp	Ứng dụng	Tài liệu tham khảo
10	Rung động cơ học trong formamide	Tấm nano	Vài ngàn nm	0,8	Formamide	50 mg / 100 mL formamide / 48 h	Chế tạo màng nanocomposite siêu mỏng	[91]
11	Đánh siêu âm trong formamide	Tấm nano hình đĩa	20 – 40	0,7 – 1,4	Formamide	40 g/L Siêu âm mỗi 30 phút cho đến khi độ đục ổn định.	-	[92]
12	Phương pháp vi nhũ ngược	Tấm nano	40	1,5	Isooctane, DDS, 1-butanol	-	-	[93]
13	Phương pháp cắt bỏ laser xung	Tấm nano lục giác	300	43	H ₂ O	40 phút	-	[94]
14	Tổng hợp một bước bằng H ₂ O ₂	Tấm nano	-	1,44	H ₂ O, H ₂ O ₂	-	-	[95]
15	Xử lý bằng dung môi hữu cơ có thể hòa tan trong nước	Tấm nano	5000	-	H ₂ O, acetone	Bóc tách trong nhiều giờ	-	[96]
16	Bóc tách trong acid amine	Tấm lục giác	2000 – 3000 nm	8 – 9	H ₂ O	48 giờ	Phát hiện glucose	[97]
17	Bóc tách trong formamide	Tấm nano	Vài ngàn nm	1 – 2	Formamide	50 mg / 100 mL 24 giờ	Xúc tác cho phản ứng thoát oxy (OER)	[98]
18	Bóc tách trong dung dịch ở nhiệt độ thấp	Dạng bông	Vài chục nm	0,6	-10°C NaOH/Urea	-	-	[99]
19	Phương pháp chấn nhiệt	Tấm nano	>1000 nm	0,18	H ₂ O	1 mg/mL 2 giờ	-	[100]

STT	Phương pháp	Hình thái	Kích thước/ nm	Độ dày/ nm	Dung môi	Nồng độ/thời gian tổng hợp	Ứng dụng	Tài liệu tham khảo
20	Tổng hợp một bước bằng ethylene glycol	Tấm nao	Vài trăm nm	0,85	Ethylene glycol	24 giờ	Xúc tác	[101]
21	Phương pháp bóc tách bằng nước-plasma	Tấm nano	50 – 400	1,54	H ₂ O	20 mg/mL 5 phút	Xúc tác	[102]
22	Phương pháp tách lớp khô (tách lớp bằng plasma argon)	Tấm nano	~200 nm	0,6	Plasma Ar	20 mg/mL 15 phút	Xúc tác	[103]
23	Bóc tách sử dụng dung môi phân cực	Tấm nano	> 1000 nm	4 – 9	H ₂ O, DMF	-	Xúc tác	[104]
24	Đánh siêu âm trong formamide	Tấm nano	1,5 – 3	< 1	Formamide	30 mg / 25 mL / 8 h	Xúc tác	[105]

1.3. LDH mang ức chế ăn mòn hữu cơ và ứng dụng chống ăn mòn kim loại

1.3.1. Cơ chế bảo vệ chống ăn mòn của LDH

LDH thể hiện được tính năng bảo vệ kim loại thông qua cơ chế hình thành hàng rào vật lý và đặc tính tự phục hồi nhờ khả năng trao đổi anion [106,107]. LDH có mặt trong màng sơn hoặc lớp phủ lai hóa hữu cơ/vô cơ sẽ có vai trò là lớp bảo vệ vật lý ngăn sự thẩm thấu của hơi ẩm và oxy, hoặc giải phóng có kiểm soát hoạt chất ức chế ăn mòn. LDH phân tán trong sơn sẽ cải thiện khả năng che chắn của lớp phủ hữu cơ do làm tăng chiều dài đường khuếch tán của nước và các ion gây ăn mòn đến bề mặt tiếp xúc giữa kim loại và lớp sơn [108-110].



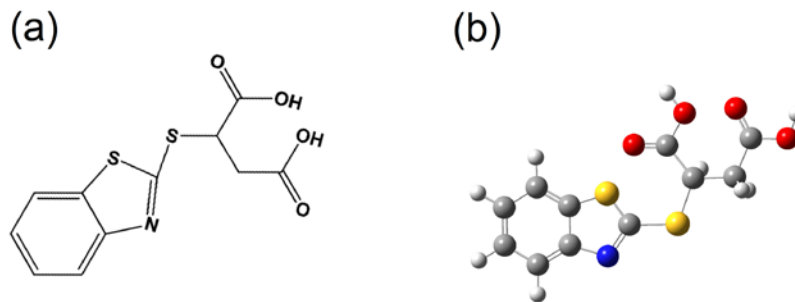
Hình 1.14. Mô phỏng cơ chế bảo vệ chống ăn mòn của LDH trong môi trường nước mặn dựa trên đặc tính trao đổi anion [110]

Tuy nhiên, bản thân các tấm hydroxide không thể hiện được đặc tính ức chế ăn mòn một cách rõ rệt mà cần phải biến tính bằng cách xen cài các anion hoặc hợp chất chống ăn mòn kim loại vào cấu trúc lớp kép. Khi đó LDH vừa bảo vệ kim loại theo cơ chế che chắn vật lý, vừa tăng hiệu quả bảo vệ kim loại nhờ hiệu ứng trao đổi anion. Hình 1.14 thể hiện cơ chế bảo vệ ăn mòn của LDH xen kẽ bởi ức chế ăn mòn BTA [110]. Trong dung dịch ăn mòn, LDH phóng thích các anion ức chế đồng thời bắt giữ các anion xâm thực như Cl^- vào trong lớp kép. Lúc này, bản thân cấu trúc LDH thể hiện vai trò như lớp đệm che phủ lên bề mặt làm hạn chế khả năng tiếp cận của anion xâm thực đến của chất nền. Bên cạnh đó, các anion ức chế giải phóng ra có thể tạo phức các ion rò rỉ từ bề mặt kim loại cần bảo vệ. Các sản phẩm phức này kết hợp với cấu trúc LDH tạo nên các rào cản vật lý che chắn các vị trí khuyết tật trên bề mặt kim loại. Do vậy có khả năng ức chế các tâm ăn mòn hoạt động và ngăn cản sự phát triển của quá trình ăn mòn lỗ [106]. Nhìn chung, để nâng cao hiệu quả ức chế ăn mòn, LDH được biến tính với nhiều loại ức chế, trong đó chất ức chế hữu cơ chiếm chủ yếu do khả năng tương tác tốt với màng sơn sau khi được giải phóng khỏi lớp kép [106,111,112].

1.3.2. Về ức chế ăn mòn hữu cơ

Ức chế ăn mòn hữu cơ thường được áp dụng trong các hệ sơn dung môi cũng như sơn nước, chúng được xem như một giải pháp hiệu quả trong lĩnh vực bảo vệ ăn mòn. Khả năng của các hợp chất hữu cơ trong việc ngăn chặn quá trình ăn mòn thường liên quan đến việc tạo ra màng che chắn, dù mỏng nhưng liên tục trên bề mặt kim loại, từ đó ngăn cản dung dịch ăn mòn xâm nhập [111,113,114]. Màng này hình thành thông qua việc hấp phụ các chất hữu cơ phân cực lên bề mặt kim loại. Các hiện tượng hấp phụ hóa học xảy ra nhờ sự phân bố hoặc di chuyển điện tích giữa các phân tử hữu cơ và nguyên tử kim loại, tạo ra một mối liên kết chậm hấp phụ và giải phóng nhiệt lượng đáng kể. Trong trường hợp này, sự hấp phụ có đặc điểm cụ thể cho từng kim loại và thường không thuận nghịch. Điều này đồng thời tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình ức chế ăn mòn diễn ra [115].

Các hợp chất hữu cơ có khả năng ức chế ăn mòn thường mang các nguyên tử nitơ (N), lưu huỳnh (S) hoặc oxi (O) trong cấu trúc phân tử. Các điện tử tự do của các nguyên tử này tạo điều kiện cho hiện tượng hấp phụ hóa học và tạo mối liên kết hóa học giữa kim loại và các phân tử hữu cơ nói trên. Sự hấp phụ hóa học này phụ thuộc vào một số yếu tố như: loại kim loại, cấu trúc phân tử của chất ức chế ăn mòn, tính chất hóa học của nhóm chức "bám" vào bề mặt kim loại, và nồng độ của chất ức chế ăn mòn [115,116].



Hình 1.15. (a) Ức chế ăn mòn 2-benzothiazolythio-succinic (BTSA) và (b) cấu tạo không gian được mô phỏng bởi phần mềm Gausview 5.0

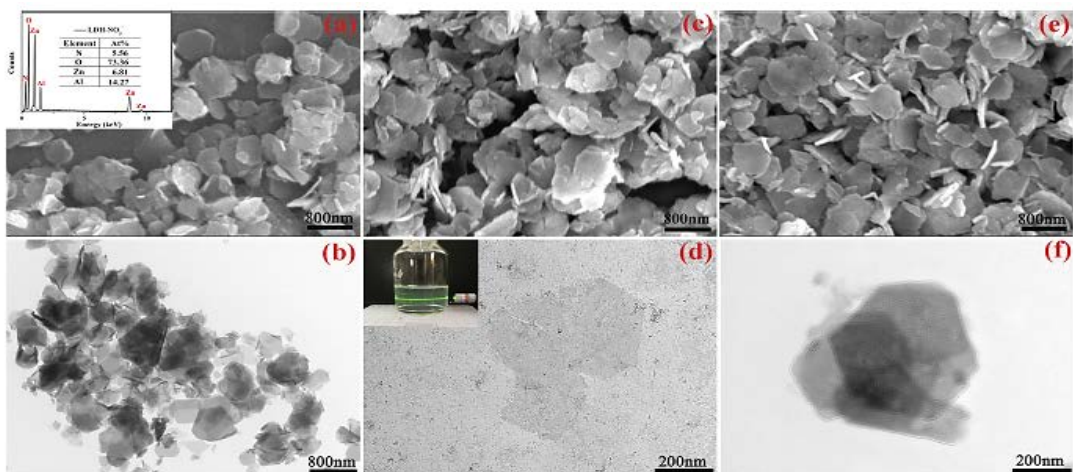
Chất ức chế ăn mòn họ acid hữu cơ 2-benzothiazolythio-succinic (Hình 1.15) có tên thương mại Irgacor 252 thường được ứng dụng trong cả lớp phủ hữu cơ hệ dung môi và hệ nước [117]. Irgacor 252 cho hiệu quả cao khi sử dụng để thay thế kẽm trong màng sơn lót trên cơ sở nhựa alkyd. Kết quả so sánh 3 mẫu sơn: không có ức chế, chứa 15,8% kẽm, và chứa 2% Irgacor 252 cho thấy sau 400 giờ thử nghiệm trong tủ muối theo tiêu chuẩn ASTM B117 bề mặt mẫu sơn chứa 2% Irgacor 252 tốt hơn mẫu chứa kẽm [118]. Tương tự đối với hệ sơn lót trên cơ sở nhựa epoxy 2 thành phần (với lớp sơn phủ

polyuretan 2 thành phần), sau 1000 giờ thử nghiệm trong tủ mù muối bề mặt mẫu sơn chứa 3% Irgacor 252 tương đương màng sơn chứa 2% kẽm. Trong lĩnh vực sơn sửa chữa ô tô người ta thường kết hợp ức chế với phosphat kẽm. So sánh các mẫu sơn lót trên cơ sở epoxy chứa phosphat kẽm và mẫu sơn lót chứa phosphat kẽm và Irgacor 252, cho thấy sau 400 giờ thử nóng ẩm (40 °C, độ ẩm tương đối 100%) màng sơn không chứa ức chế đã bị gỉ trong khi đó bề mặt màng sơn chứa ức chế không thay đổi [117].

Với màng sơn lót bảo vệ trên cơ sở polyurethane, khi thay thế kẽm bằng acid 2-benzothiazolythio-succinic đã làm tăng độ bám dính của màng sơn. Các kết quả thử nghiệm ăn mòn cũng cho thấy màng sơn chứa 10% kẽm và 1% ức chế có khả năng bảo vệ tương đương màng sơn chứa 30% kẽm [119]. Các kết quả phân tích bề mặt cho thấy acid 2-benzothiazolythio-succinic hấp phụ trên bề mặt thép và tạo thành hợp chất không tan với ion Fe^{2+} [113]. Ngoài ra acid 2-benzothiazolythio-succinic còn làm tăng khả năng kháng nước của bề mặt thép sau khi được che phủ bởi màng sơn [117,119].

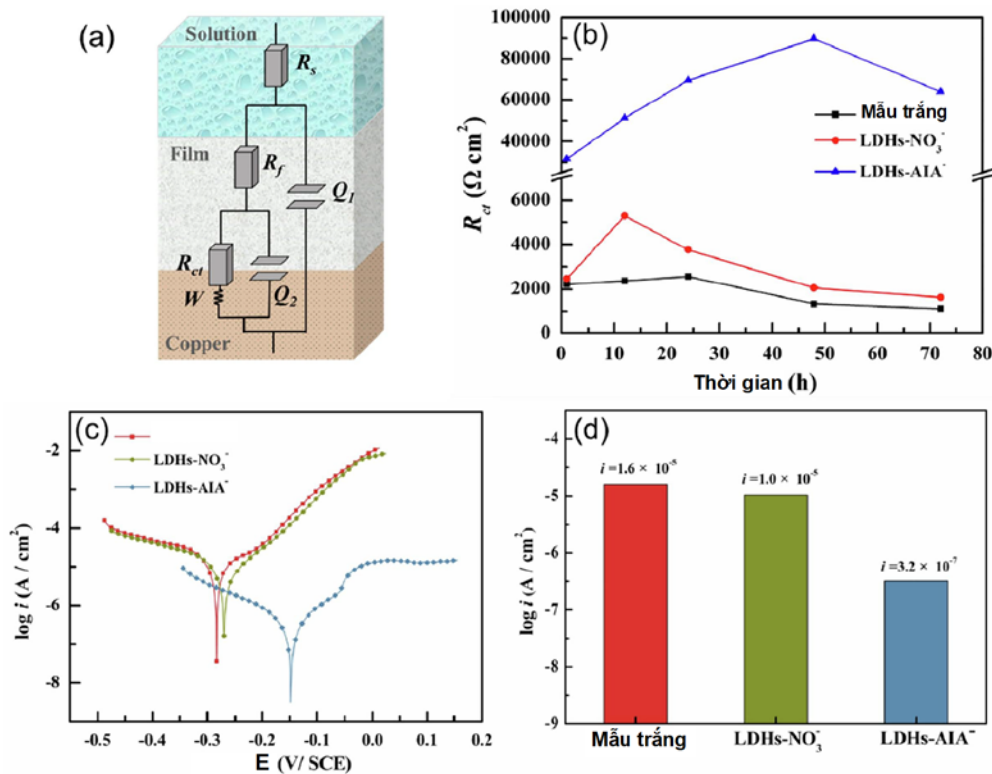
1.3.3. Tình hình tổng hợp LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ

Năm 2018, Liu và cộng sự đã tổng hợp các tấm LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ 5-methyl-1,3,4-thiadiazole-2-thiol (MTT) bằng phương pháp tái tổ hợp trong dung dịch formamide [120]. $ZnAl-NO_3$ LDH ban đầu có cấu trúc tinh thể dạng tấm rõ ràng với kích thước phân bố trong khoảng 400 – 600 nm với độ dày vài chục nanomet (Hình 1.16-a,b). Các sản phẩm trao đổi anion (Hình 1.16-c) có hình thái và kích thước tương tự như các tiền chất LDH. Sản phẩm $ZnAl-NO_3$ LDH sau xử lý trong



Hình 1.16. (a) Ảnh SEM, kết quả EDS (ảnh đính kèm), (b) ảnh TEM của LDH $ZnAl-NO_3$, (c) Ảnh SEM của LDH $ZnAl-MTT$ được điều chế bằng phương pháp trao đổi anion, (d) ảnh TEM của LDH nanosheet được bóc tách và trực quan huyền phù keo của các tấm nanosheet kèm hiệu ứng Tyndall xuất hiện khi một chùm ánh sáng chiếu tới từ bên (ảnh đính kèm). Ảnh SEM (e) và TEM (f) của LDH-MTT sau tái cấu trúc [120]

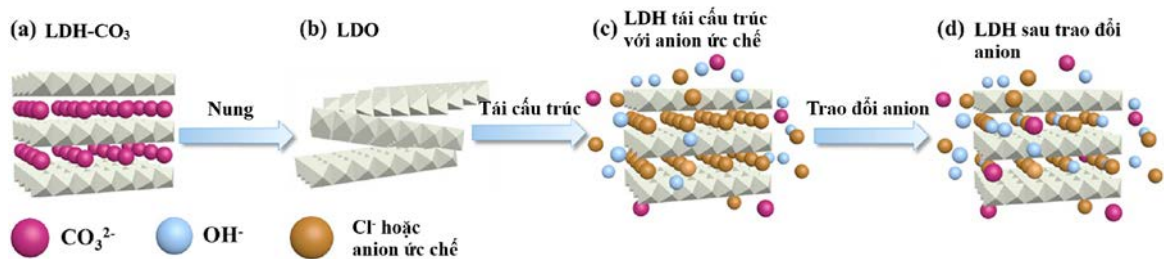
formamide có dạng huyền phù keo trong suốt với hiệu ứng Tyndall xuất hiện khi có chùm sáng chiếu tới từ phía bên, cho thấy sự phân tán tốt của đơn lớp LDH trong formamide. Kết quả ảnh TEM thể các tấm có độ tương phản rất mờ nhưng đồng nhất (Hình 1.16-d), minh chứng rằng đã tạo thành sản phẩm LDH nanosheet. Sau khi tái cấu trúc, có thể thấy rõ cấu trúc tinh thể dạng tấm điển hình của LDH với độ tương phản cao (Hình 1.16-e,f), chứng tỏ đã tổng hợp thành công vật liệu ZnAl-MTT LDH bằng phương pháp tái cấu trúc. ZnAl-MTT LDH nanosheet thể hiện hiệu quả ức chế ăn mòn thép cao hơn rõ ràng so với vật liệu ZnAl-MTT LDH dạng khối, ở mức 94,7% so với 71,2%.



Hình 1.17. (a) Sơ đồ mạch tương đương dùng để xác định giá trị tổng trở của điện cực đồng ngâm trong dung dịch ức chế ăn mòn, (b) giá trị điện trở lớp kép, (c) đường Tafel, (d) mật độ dòng anode của điện cực đồng ngâm trong các dung dịch không chứa ức chế và chứa LDH-NO₃, LDH-AIA 1 g/L [121]

Cùng với hướng tiếp cận trên, Lian Ma và cộng sự tổng hợp LDH nanosheet mang và chất ức chế ăn mòn 5-aminoindazole (AIA) ứng dụng chống ăn mòn điện cực đồng [121]. LDH nanosheet được tổng hợp bằng các bóc tách từ LDH-NO₃ trong dung dịch formamide trong 48 giờ đánh siêu âm. Kết quả thu được các tấm nanosheet có độ dày trong khoảng từ 1,1 đến 4,2 nm. Sau đó các tấm này được tái cấu trúc trong dung dịch anion AIA⁻ để thu được LDH-AIA tái cấu trúc. Hệ chất LDH-AIA đã thể hiện đặc tính giải phóng có kiểm soát và hiệu suất chống ăn mòn tốt trên đồng trong dung dịch NaCl

3,5%, được đặc trưng bởi các thử nghiệm điện hóa và quang phổ UV-Vis. So với tiền chất LDH-NO₃ ban đầu giá trị điện trở của lớp điện tích kép của điện cực ngâm trong LDH-AIA đạt 89780 Ω.cm² vượt trội với 2057 Ω.cm². Mật độ dòng cũng giảm từ 10⁻⁵ A.cm⁻² xuống 3,2.10⁻⁷ A.cm⁻², tương ứng với hiệu suất ức chế đạt 98% với nồng độ LDH-AIA⁻ 1 g/L (Hình 1.17). Kết quả phân tích EIS và SEM/EDS đã xác nhận sự hình thành của lớp bảo vệ trên bề mặt thép, với thành phần gồm phức của AIA⁻ giải phóng và LDH-AIA⁻, lớp bảo vệ này có vai trò hình thành lá chắn, ngăn chặn sự tiếp xúc của ion Cl⁻ đến bề mặt điện cực và nâng cao hiệu quả ức chế ăn mòn.



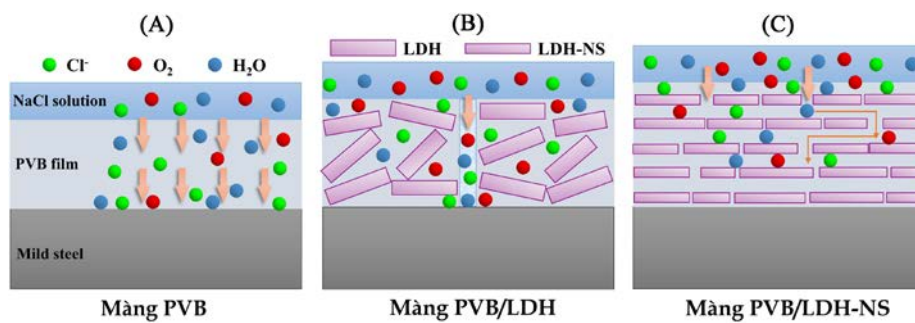
Hình 1.18. Sơ đồ biểu diễn quá trình nung, phục hồi cấu trúc LDH với các anion ức chế và trao đổi anion trong môi trường ăn mòn [122]

Năm 2019, Wu và cộng sự đã tổng hợp LDH mang ức chế ăn mòn benzoate bằng phương pháp phục hồi cấu trúc [122]. Nghiên cứu xác định khả năng trao đổi của các anion ion ức chế với ion Cl⁻, khảo sát trên pH của dịch lọc sau khi tái tạo các hydroxide kép đã nung trong dung dịch muối tương ứng. Sơ đồ biểu diễn quy trình thực nghiệm được trình bày ở Hình 1.18. Trình tự ái lực giữa các anion và tâm hydroxide được xác định như sau: CrO₄²⁻ > C₆H₅COO⁻ > Cl⁻ > NO₂⁻ > NO₃⁻. Các thử nghiệm điện hóa cho thấy LDH chứa chất ức chế có thể mang lại khả năng chống ăn mòn hiệu quả cho thép trong trong hệ bê tông mô phỏng với trình tự hiệu quả ức chế sau: LDH-NO₂ > LDH-NO₃ > LDH-C₆H₅COO > LDH-CrO₄. Sự tương phản giữa trình tự ái lực và hiệu quả ức chế cho thấy hiệu quả ức chế ăn mòn không chỉ phụ thuộc vào bản chất của các anion ức chế mà còn phụ thuộc vào ái lực của chúng so với ion Cl⁻.

Năm 2023, Akbari và cộng sự đã tổng hợp các tấm nano MgAl-LDH mang ức chế ăn mòn acid gallic bằng phương pháp trao đổi anion [123]. LDH-gallate (LDH-GA) được sử dụng để kiểm soát sự ăn mòn thép trong môi trường NaCl 3,5% ở các khoảng nhiệt độ khác nhau. Các kết quả phân tích phân cực thể động cho thấy nhiệt độ cao đã hạn chế nghiêm trọng đặc tính ức chế của của acid gallic. Sau khi ngâm 48 giờ ở 45°C, mật độ dòng ăn mòn còn cao, ở mức 1,12 μA.cm⁻² so với 1,36 μA.cm⁻² của dung dịch

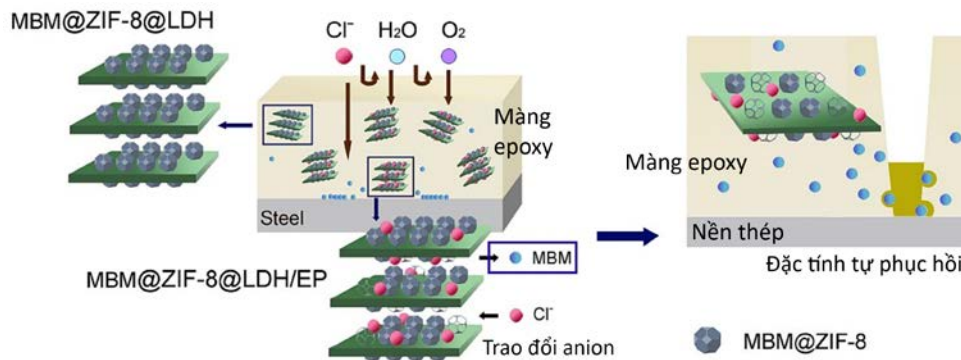
mẫu trắng, hiệu quả bảo vệ chỉ đạt 12%. Ngược lại, LDH-GA duy trì được ngưỡng ức chế trung bình, mật độ dòng ở mức $0,47 \mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$, tương ứng với hiệu quả bảo vệ ở mức 60%. Điều này cho thấy cấu trúc lớp kép đã giảm thiểu được ảnh hưởng của môi trường đến anion ức chế, giúp duy trì hiệu quả ức chế theo thời gian. Giá trị thế ăn mòn dịch chuyển trong khoảng thấp hơn $\pm 85 \text{ mV}$ và hệ số góc Tafel thay đổi minh chứng rằng LDH-GA hoạt động với cả hai cơ chế ức anode và cathode. Nói cách khác, hệ chất LDH-GA có thể ức chế quá trình ăn mòn dựa trên cả hai phương diện giảm quá trình khử oxy và hoà tan sắt tại bề mặt điện cực.

1.3.4. Tình hình nghiên cứu ứng dụng LDH nanosheet trong lớp phủ hữu cơ bảo vệ chống ăn mòn



Hình 1.19. Sơ đồ mô tả cơ chế bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ (a) PVB, (b) PVB/LDH và (c) PVB/LDH-NS trên điện cực thép carbon trong môi trường NaCl 3,5% [124]

Trong phạm vi 5 năm trở lại đây, mới chỉ có một số ít các công trình nghiên cứu ứng dụng vật liệu LDH nanosheet vào trong chế tạo lớp phủ hữu cơ bảo vệ chống ăn mòn. Năm 2019, Ang Liu và cộng sự thực hiện chế tạo ZnAl LDH-ns bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp trong formamide và ứng dụng tạo màng polyvinyl butyral (PVB) sắp xếp có định hướng và đánh giá hiệu quả bảo vệ ăn mòn [124]. Để chế tạo màng phủ, điện cực thép được nhúng trực tiếp vào trong dung dịch PVB/LDH-ns 1% theo phương thẳng đứng, sau đó được làm khô tại $50 \text{ }^\circ\text{C}$ trong vòng 12 giờ để thu được lớp phủ dày $\sim 6 \mu\text{m}$. Kết quả EIS cho thấy điện cực phủ màng PVB/LDH-ns có giá trị R_p là $2,7 \times 10^7 \Omega\cdot\text{cm}^2$ cao hơn so với mẫu phủ PVB/LDH $\sim 9,5 \times 10^3 \Omega\cdot\text{cm}^2$. Sau 15 ngày ngâm mẫu, giá trị R_p vẫn duy trì ở mức cao hơn gần 10 lần so với hệ phủ PVB đối chứng. Điều này cho thấy rằng, LDH-ns có độ phân tán tốt hơn so với LDH dạng khối thông thường, dẫn đến sắp xếp có định hướng của chúng trong nền polymer và hình thành nên lớp rào chắn mật độ cao ngăn cản sự xâm nhập của các tác nhân ăn mòn như Cl^- , O_2 hoặc H_2O . Cơ chế bảo vệ được mô tả trong Hình 1.19. LDH dạng tấm mỏng xen kẽ vào vị trí khuyết tật hoặc lỗ xấp trong màng và hình thành nên lớp phủ có mức độ che chắn cao.



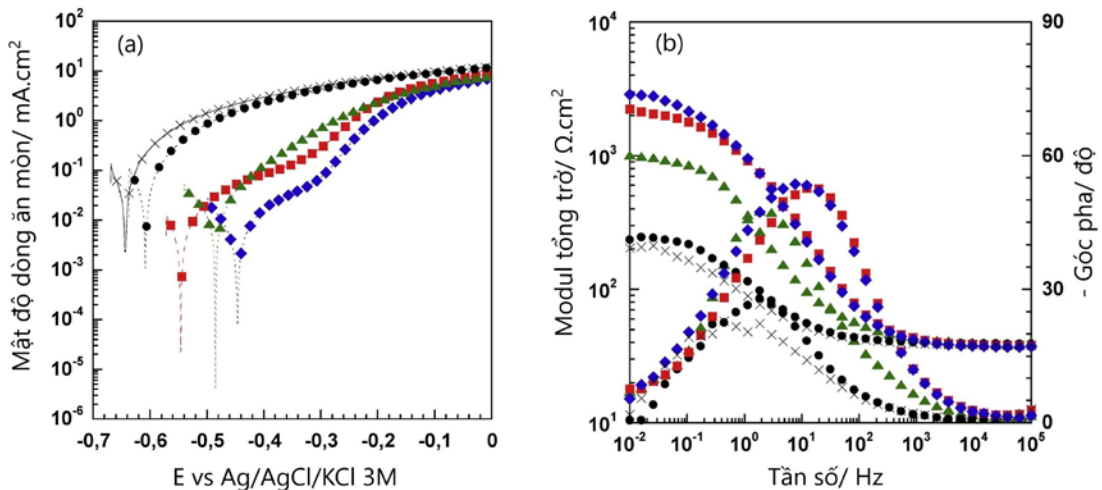
Hình 1.20. Sơ đồ mô tả cơ chế bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy dựa trên hiệu ứng rào cản, đặc tính tự phục hồi và khả năng trao đổi ion của chất độn composite MBM@ZIF-8@LDH [125]

Năm 2023, nhóm nghiên cứu của Weibin Bai và cộng sự thực hiện chế tạo lớp phủ epoxy với đặc tính nhạy pH dựa trên cơ sở kết hợp imidazolate khung zeolite (ZIF-8) và ZnAl LDH nanosheet [125]. Trong nghiên cứu này, ức chế 2-mercaptobenzimidazole (MBM) và ZIF-8 được cài xen kẽ vào trong cấu trúc lớp của ZnAl LDH để tạo nên hệ chất độn MBM@ZIF-8@LDH dạng phiến. Với cấu trúc lõi – vỏ, hệ composite LDH thể khả năng cản trở và giải phóng có kiểm soát ức chế ăn mòn trong lớp phủ epoxy khi pH môi trường thay đổi. Sau 30 ngày ngâm mẫu trong dung dịch NaCl 3,5%, modul tổng trở tại tần số 0,01 Hz ($Z_{0,01}$ Hz) của lớp phủ epoxy MBM@ZIF-8@LDH/EP duy trì ở mức $2,82 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, cao hơn gấp nhiều lần so với nền epoxy ($\sim 1,54 \cdot 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Khả năng bảo vệ vượt trội của màng không chỉ đến từ sự cải thiện mức độ chặt chẽ của lớp phủ epoxy mà còn là do khả năng trao đổi anion của chất độn. Cơ chế bảo vệ ăn mòn thép của lớp phủ MBM@ZIF-8@LDH/EP được trình bày ở Hình 1.20. Trước khi quá trình ăn mòn diễn ra, MBM@ZIF-8@LDH có vai trò như chất độn cải thiện tính rào cản của lớp phủ, đồng thời lưu trữ và làm giảm sự khuếch tán ion Cl^- đến kim loại. Sau khi quá trình ăn mòn đã diễn ra, MBM@ZIF-8@LDH vẫn thực hiện được vai trò rào cản, đồng thời phóng thích ức chế MBM dựa trên sự thay đổi pH tại các vị trí ăn mòn cục bộ và hình thành nên lớp thụ động mới, phục hồi được các vị trí khuyết tật của màng và ngăn chặn sự lan rộng của vết rỉ.

1.3.5. Tình hình nghiên cứu trong nước

Trong những năm gần đây, phòng Nghiên cứu sơn bảo vệ, Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm KH&CN VN là một trong những nhóm nghiên cứu tiên phong về biến tính vật liệu hydroxide lớp kép, đã thực hiện nhiều nghiên cứu biến tính LDH bằng ức chế ăn mòn hữu cơ, vô cơ và ứng dụng trong lớp phủ epoxy. Nhóm nghiên cứu của

PGS.TS Tô Thị Xuân Hằng đã thực hiện nghiên cứu tổng hợp LDH mang các chất ức chế ăn mòn như benzoic (BZ), sebacic acid (SB), BTSA bằng phương pháp đồng kết tủa [113,126,127]. Các đường phân cực thể động tại vùng anode cho thấy cả ba loại LDH biến tính đều hoạt động với vai trò ức chế ăn mòn anode (Hình 1.21a). Hiệu suất bảo vệ ở nồng độ 3 g/L là 94% đối với LDH-SB, 81% đối với LDH-BZ và 92% đối với LDH-BTSA. Những kết quả này là cao hơn so với các chất ức chế hữu cơ tồn tại đơn lẻ trong dung dịch ion Cl^- , nêu bật tác dụng ức chế ăn mòn do sự kết hợp giữa cấu trúc LDH và anion của chất ức chế acid carboxylic. R_p của các vật liệu tổng hợp giảm dần theo thứ tự LDH-SB > LDH-BTSA > LDH-BZ (Hình 1.21b). Tác dụng ức chế của hệ bình chứa nano LDH không chỉ phụ thuộc vào các chất ức chế hữu cơ xen kẽ mà còn phụ thuộc vào khả năng hấp phụ của cấu trúc hydroxide trên bề mặt thép. Hệ vật liệu LDH đã cải thiện đáng kể khả năng bảo vệ của lớp phủ epoxy. LDH-SB dễ dàng được phân tán trong lớp phủ epoxy giúp cải thiện đặc tính rào cản ở nồng độ thấp hơn 5 wt% và sự bảo vệ tốt nhất đạt được ở nồng độ 1,5 wt%.



Hình 1.21. (a) Đường Tafel anode của điện cực thép carbon sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,05M: không có chất ức chế (\times) và có HT (\bullet), HT-BTSA (\blacksquare), HT-BZ (\blacktriangle), và HT-SB (\blacklozenge) ở nồng độ 3 g/L. (b) Sơ đồ tổng trở dạng Bode của điện cực thép carbon sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,05M: không có chất ức chế (\times) và có HT (\bullet), HT-BTSA (\blacksquare), HT-BZ (\blacktriangle), và HT-SB (\blacklozenge) ở nồng độ 3 g/L [113]

Dựa trên tổng quan tài liệu tham khảo, nghiên cứu xác định rằng, hiện nay LDH nanosheet hầu hết được tổng hợp dựa trên quy trình xử lý LDH dạng khối (cấu trúc 3D) ban đầu thông qua quá trình bóc tách các tấm hydroxide trong dung môi hữu cơ hoặc các chất hoạt động bề mặt. Tuy nhiên, quá trình này đòi hỏi nhiều bước thực hiện và việc sử dụng một lượng lớn dung môi hữu cơ gây ảnh hưởng tới khả năng nâng cao quy mô tổng hợp và tính khả thi trong thực tiễn triển khai ở quy mô lớn. Do vậy, việc phát

triển một phương pháp tổng hợp có kiểm soát LDH nanosheet với hình thái và kích thước đồng nhất mà không cần thông qua các bước xử lý phức tạp và thực hiện hoàn toàn trong môi trường nước là cần thiết nâng cao tính ứng dụng của vật liệu.

Trong luận án này, với mục tiêu chế tạo vật liệu LDH nanosheet có kiểm soát hình thái và kích thước. Nghiên cứu tập trung vào việc kiểm soát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hình thành và phát triển tinh thể của LDH dựa trên phương pháp tách loại và phân chia mầm. Sự phát triển đồng đều và rời rạc của LDH được kiểm soát thông qua quá trình xử lý các vi tinh thể mầm mà các nghiên cứu hiện nay còn chưa làm rõ, bao gồm các bước tách loại mầm khỏi dung dịch mẹ và phân chia các cụm mầm kết tụ thành các cụm mầm đơn lẻ bằng kỹ thuật xử lý đồng hoá tốc độ cao. Với nền tảng là các cụm mầm riêng biệt, có thể tạo được LDH nanosheet có hình thái đồng nhất bằng quá trình xử lý thủy nhiệt có khuấy trộn. Bên cạnh đó, nghiên cứu cũng thực hiện tổng hợp hệ nanosheet mang anion ức chế ăn mòn 2-benzothiazolythio-succinic acid (BTSA) bằng phương pháp trao đổi anion. Phương pháp này cho lợi điểm khi hạn chế được các phản ứng phụ xảy ra giữa cation kim loại và ức chế ăn mòn khi đồng kết tủa ở nồng độ bão hòa cao, kiểm soát được độ tinh khiết cũng như đảm bảo được hình thái của sản phẩm sau trao đổi. Đồng thời, nghiên cứu cũng thực hiện ứng dụng vật liệu LDH-BTSA cấu trúc nanosheet vào chế tạo lớp phủ epoxy bảo vệ chống ăn mòn thép carbon và đánh giá hiệu quả bảo vệ của lớp phủ trong môi trường NaCl 3%. Với cấu trúc dạng lớp mỏng, rời rạc và đồng đều, hệ vật liệu nanosheet tạo thành được kỳ vọng sẽ có sự sắp xếp đồng nhất trong màng polymer, tăng cường khả năng cản trở sự xâm thực của anion ăn mòn đến bề mặt kim loại và nâng cao hiệu quả bảo vệ của lớp phủ hữu cơ.

CHƯƠNG II: THỰC NGHIỆM VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Hoá chất, vật liệu, dụng cụ và thiết bị nghiên cứu

2.1.1. Hoá chất và nguyên vật liệu

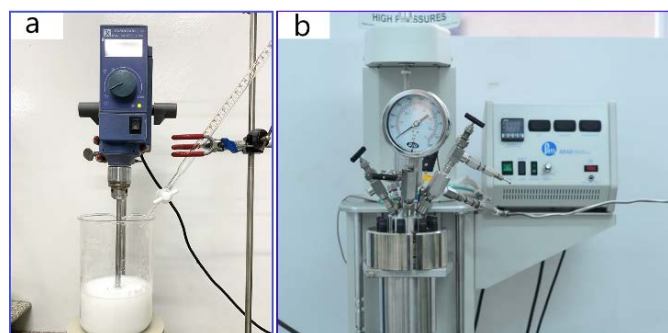
Các hóa chất được sử dụng bao gồm: $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 98%, $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, 99%, NaOH, 98% từ nhà cung cấp Alfa Aesar. $NaC_3H_5O_3$ 60%, Na_2CO_3 99,8%, C_2H_5OH 99,9 % và NaCl 99,5% từ nhà cung cấp Scharlau. Ước chế ăn mòn BTSA 98,5% được phân phối bởi Zhengzhou HQ Material, và khí N_2 99,999% (SunAir). Nước khử ion (DI) được sử dụng cho các quá trình tổng hợp và chế tạo mẫu.

Các hoá chất sử dụng cho quá trình chế tạo lớp phủ bảo vệ bao gồm: nhựa epoxy sử dụng D.E.R 671-X75 với chỉ số amin 450 – 500 g/eq, chất đóng rắn polyamine XUS 19036.00 với chỉ số amin 34 g/eq được mua từ hãng Dow Chemical (Mỹ). Các dung môi pha loãng epoxy như xylene 99%, methylisobutylketone 99% (MIBK), propylene glycol monomethyl ether 99% (PGME) được mua từ Công ty Riverbank.

Các mẫu thép S45C dạng hình trụ với diện tích bề mặt $1,13 \text{ cm}^2$ và dạng tấm với kích thước $150 \text{ mm} \times 100 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ được sử dụng để chuẩn bị làm điện cực thép và tấm nền kim loại trong các thí nghiệm đánh giá khả năng ước chế ăn mòn. Bề mặt điện cực và tấm thép được xử lý bằng giấy nhám SiC (hãng Fujistar) với độ mịn lần lượt là AA240, AA400 và AA800. Thành phần bề mặt thép sau khi được đánh bóng gồm 3,14% C, 0,98% O, 0,08% Si, 0,78% Mn, 1,2% S, 0,05% P, 0,18% Cr, 0,09% Ni và nền Fe.

2.1.2. Dụng cụ và thiết bị nghiên cứu

Thiết bị sử dụng cho quá trình tổng hợp: Máy khuấy cơ IKA Eurostar 200, thiết bị đồng hoá tốc độ cao IKA Ultra-Turax T25, hệ phản ứng cao áp có khuấy trộn Parr 4848, bể siêu âm Elma S300H, thiết bị đồng hoá siêu âm, máy khuấy từ IKA MAG HS-7, máy pH Metter Toledo S400, máy ly tâm lạnh Hermle Z32-HK, máy pH Metter Toledo S400, tủ sấy chân không Eyela VOS 601SD, thiết bị phủ nhúng thương mại CY-DP200.



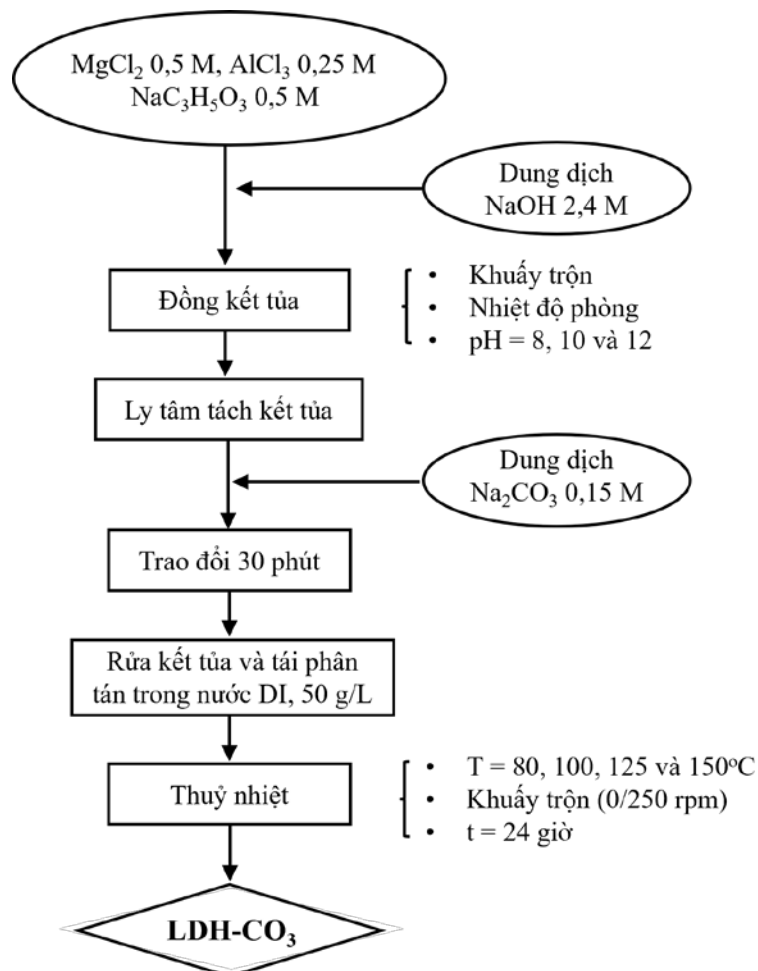
Hình 2.1. Mô hình phản ứng đồng kết tủa (a) và hệ phản ứng cao áp có khuấy trộn Parr Instrument Co., USA (b)

Dụng cụ thí nghiệm: Cốc thủy tinh các loại, bình cầu 3 cổ, bộ sinh hàn hoàn lưu, bình tam giác, pipet thủy tinh, giấy đo pH, giấy thử ion Cl^- , ống ly tâm 50 mL, phễu lọc chân không, giấy lọc và các dụng cụ khác.

2.2. Tổng hợp LDH, LDH nanosheet và LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn

2.2.1. Tổng hợp có kiểm soát kích thước LDH

Vật liệu LDH được tổng hợp bằng quy trình đồng kết tủa kết hợp với thủy nhiệt, quy trình thực hiện được trình bày trong Hình 2.2. Nhỏ từ từ dung dịch NaOH 2,4 M vào hỗn hợp 230 mL dung dịch muối kim loại bao gồm MgCl_2 0,5 M, AlCl_3 0,25 M và sodium lactate 0,5 M cho đến khi đạt pH cần khảo sát. Kết tủa được trao đổi với 500 mL dung dịch Na_2CO_3 0,15 M trong 30 phút, sản phẩm sau đó được ly tâm, rửa về pH khảo sát và phân tán lại trong nước khử ion để thu huyền phù đồng nhất có nồng độ 50 g/L. Tiền chất LDH được thủy nhiệt trên hệ phản ứng áp lực cao (Parr 4540, USA) với tốc độ khuấy 250 vòng/phút trong vòng 24 giờ. Sản phẩm LDH được ly tâm, rửa với ethanol trước khi sấy chân không đến khối lượng không đổi ở 80 °C trong 12 giờ để phân tích các đặc trưng hóa lý.



Hình 2.2. Quy trình tổng hợp có kiểm soát kích thước hạt hydroxide lớp kép

Ảnh hưởng của pH phản ứng đến hình thái và đặc trưng của LDH được khảo sát tại pH 8, 10 và 12, thủy nhiệt ở 125 °C, tốc độ khuấy 250 vòng/phút, trong vòng 16 giờ. Mẫu thu được được ký hiệu lần lượt là LDH-8, LDH-10, LDH-12. Ảnh hưởng của tốc độ khuấy trộn trong quá trình thủy nhiệt đến hình thái vật liệu được khảo sát tại pH 10, với tốc độ khuấy 100, 250, 800 vòng/phút và so sánh với mẫu đối chứng thực hiện trong autoclave không khuấy trộn (LDH -10K).

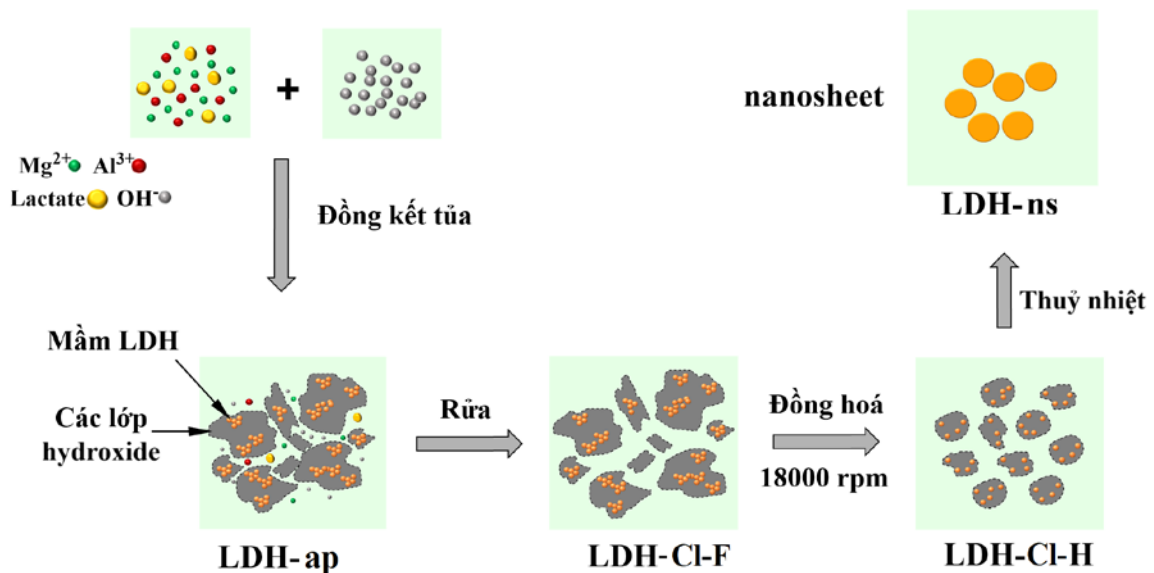
Kích thước hạt LDH được điều khiển thông qua kiểm soát nhiệt độ thủy nhiệt tại 80, 100, 125 và 150 °C tương ứng với ký hiệu mẫu là LDH-80, LDH-100, LDH-125 và LDH-150, với các điều kiện tổng hợp vật liệu được cố định ở pH 10 và thủy nhiệt trong 24 giờ.

2.2.2. Tổng hợp vật liệu hydroxide lớp kép dạng tấm nano

Dựa trên quy trình tổng hợp có kiểm soát vật liệu hydroxide lớp kép đã được xây dựng ở Mục 2.2.1, nghiên cứu tiếp tục thực hiện xây dựng phương pháp tổng hợp vật liệu hydroxide lớp kép dạng tấm nano (LDH nanosheet) và tiến hành kiểm soát kích thước vật liệu. Phương pháp được xây dựng dựa trên cơ sở tách loại và phân chia mầm LDH, kết hợp với lý thuyết của Hibino và cộng sự về tổng hợp LDH nanosheet bằng việc sử dụng anion lactate xen kẽ trong cấu trúc LDH [78,128]. Sơ đồ nguyên lý quá trình tổng hợp được trình bày trong Hình 2.3. Đầu tiên, một lượng lactate nhất định được đưa vào giai đoạn tạo mầm LDH. Các phân tử lactate cho tương tác tốt với bề mặt LDH do hình thành liên kết hydro với các lớp hydroxide. Do đó, anion lactate có thể cạnh tranh với các anion xen kẽ trên bề mặt của LDH, dẫn đến khả năng giảm tương tác tĩnh điện và sự xếp chồng của các lớp hydroxide trong quá trình phát triển tinh thể [89]. Tuy nhiên, việc sử dụng quá nhiều lactate sẽ lôi cuốn CO₂ từ không khí vào môi trường tổng hợp và hình thành anion carbonate xen kẽ vào trong cấu trúc LDH [128]. Điều này có thể giải quyết bằng việc tổng hợp trong môi trường N₂ như hầu hết các công bố về tổng hợp vật liệu LDH nanosheet hiện nay, tuy nhiên quy trình sẽ phức tạp hơn và làm hạn chế tính ứng dụng thực tiễn khi phải tổng hợp ở quy mô lớn. Để hạn chế sự xâm nhập của CO₂ vào hệ phản ứng, hàm lượng lactate được cố định ở tỷ lệ mol lactate : Al 2 : 1.

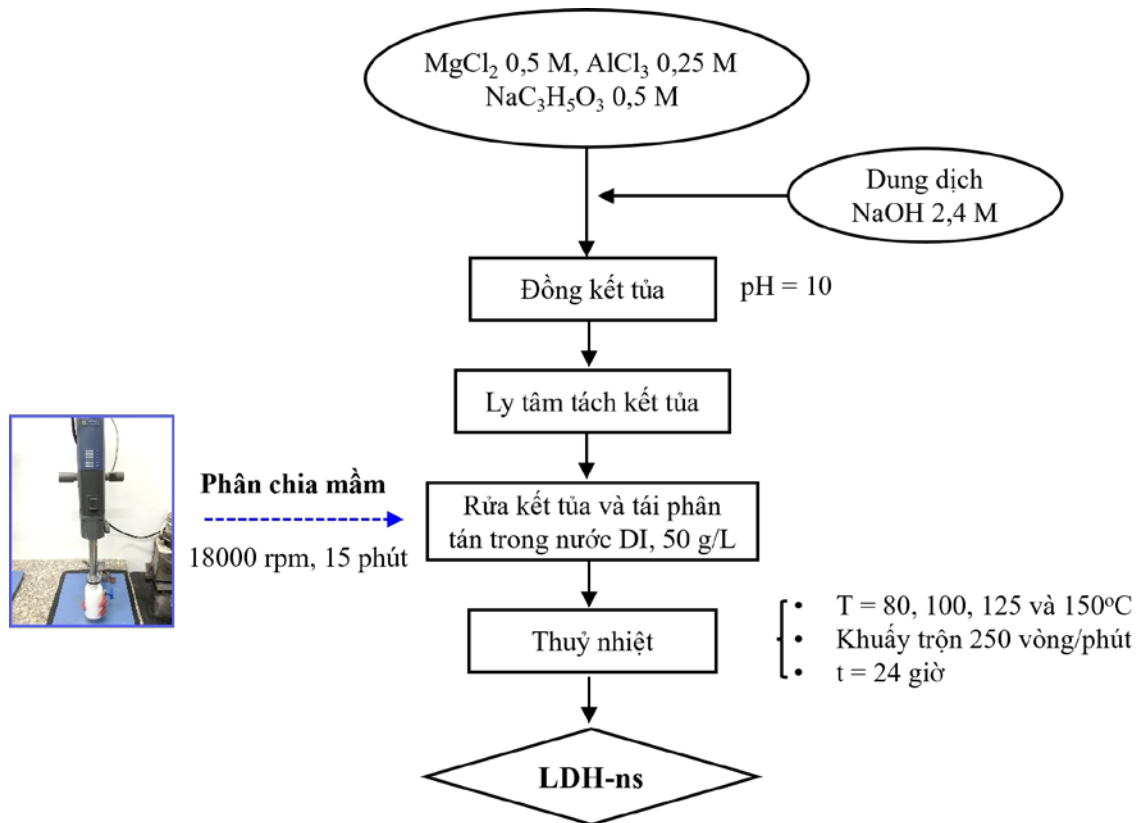
Quá trình hình thành các hạt nano trong hệ keo được chia làm hai giai đoạn quan trọng, bao gồm quá trình hình thành mầm (xảy ra ở giai đoạn đồng kết tủa) và quá trình tái cấu trúc và phát triển tinh thể (xảy ra ở giai đoạn già hóa/thủy nhiệt). Giai đoạn tái cấu trúc và phát triển tinh thể gồm nhiều quá trình riêng biệt và phức tạp, bao gồm sự

hoà tan các thành phần ít ổn định trong hệ và chuyển hoá thành các thành phần ổn định hơn, sự phát triển tinh thể từ các mầm có sẵn, quá trình kết tụ và bồi lớn Ostwald (Ostwald ripening). Nếu trong hệ còn dư lượng cation ban đầu thì các cation này tiếp tục hình thành các mầm thứ cấp trong quá trình già hoá. Do đó, rất khó để điều chỉnh kích thước hạt và sự phân bố của các hạt LDH mà không tách khỏi môi trường ban đầu [55,58]. Vì vậy, trong bước tiếp theo, sản phẩm đồng kết tủa bao gồm mầm và các lớp hydroxide (hỗn hợp được coi là tiền chất LDH) được tách ra khỏi môi trường tạo mầm bằng phương pháp rửa ly tâm để loại bỏ các muối thừa có thể ảnh hưởng đến kích thước cuối cùng của các hạt nano. Ở giai đoạn cuối cùng, thiết bị đồng hóa tốc độ cao được sử dụng để phân tán tiền chất LDH thu được sau quá trình tách loại khỏi dung dịch mẹ và tiến hành xử lý thủy nhiệt để tạo thành các tấm nano với hình dạng xác định.



Hình 2.3. Sơ đồ mô tả quá trình tổng hợp LDH nanosheet dựa trên cách tiếp cận tách loại và phân chia mầm

Quy trình tổng hợp LDH nanosheet được trình bày cụ thể trong Hình 2.4. Dung dịch NaOH 2,4 M được nhỏ giọt vào 200 mL dung dịch muối kim loại bao gồm $MgCl_2$ 0,5 M, $AlCl_3$ 0,25 M và sodium lactate 0,5 M cho đến khi đạt pH 10. Kết tủa (LDH-CI-P) được ly tâm, rửa hai lần và phân tán lại vào 300 mL nước khử ion (DI) bằng thiết bị đồng hóa tốc độ cao (IKA Ultra-Turrax T25) ở tốc độ 18000 vòng/phút trong 15 phút để thu được huyền phù LDH đồng nhất (LDH-CI-H). Huyền phù thu được được chuyển vào bình phản ứng cao áp 500 mL và gia nhiệt đến 125 °C với tốc độ khuấy 250 vòng/phút trong 24 giờ. Sau khi làm mát đến nhiệt độ phòng, các tấm LDH nanosheet được thu thập bằng cách ly tâm ở tốc độ 15000 vòng/phút và được ký hiệu là LDH-ns.



Hình 2.4. Quy trình tổng hợp có kiểm soát LDH nanosheet bằng phương pháp tách loại và phân chia mầm

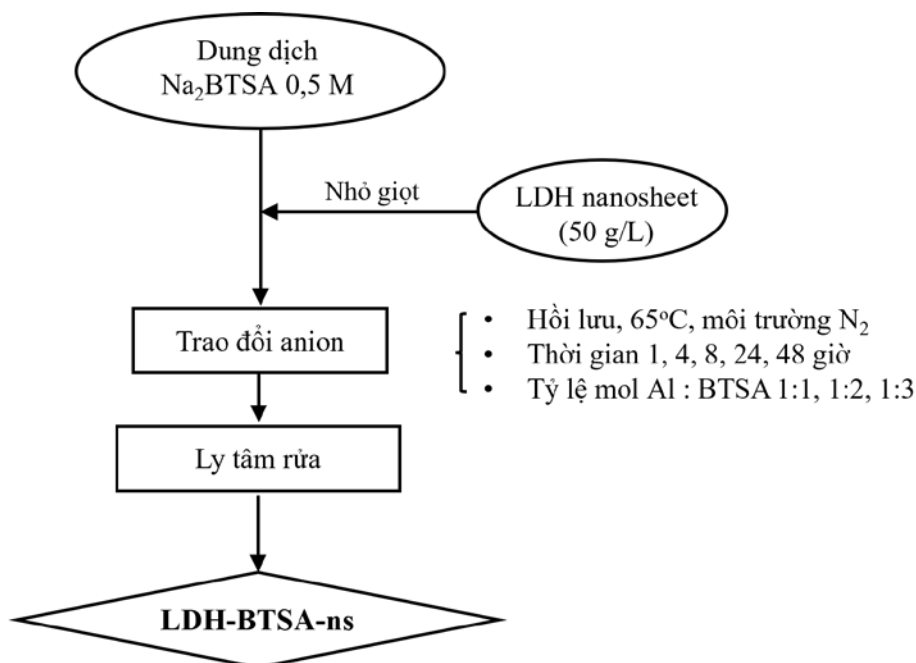
Một phần sản phẩm được sấy chân không ở 80 °C trong vòng 12 giờ, sau đó nghiền mịn để xác định các trung hoá lý, trong khi phần còn lại được phân tán vào nước DI để sử dụng cho các giai đoạn tổng hợp tiếp theo.

Để điều chỉnh kích thước của các tấm nanosheet, nhiệt độ thủy nhiệt được kiểm soát ở 80, 100, 125 và 150 °C. Sản phẩm được ký hiệu dựa theo nhiệt độ tổng hợp, ví dụ LDH-125-ns. Để làm rõ sự ảnh hưởng của quá trình phân chia mầm đến quá trình phát triển tinh thể LDH nanosheet, thực hiện tổng hợp mẫu LDH đối chứng sử dụng tiền chất LDH-Cl-P được thủy nhiệt trực tiếp sau khi tách loại khỏi dung dịch mẹ ban đầu.

2.2.3. Tổng hợp LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ

So với phương pháp đồng kết tủa, phương pháp trao đổi anion có thể hạn chế sự hình thành các sản phẩm không mong muốn từ phản ứng của cation Mg hoặc Al với chất ức chế và đồng thời tránh sự kết tủa của chất ức chế do độ hòa tan thấp của nó trong phương pháp đồng kết tủa trực tiếp. Quy trình tổng hợp LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ-BTSA (LDH-BTSA-ns) bằng phương pháp trao đổi anion được trình bày ở sơ đồ Hình 2.5. 60 mL huyền phù LDH-125-ns trong nước DI (50 g/L) được nhỏ từ từ vào dung dịch chứa 500 mL ethanol 70% (v/v) và 20 mL Na₂BTSA 0,5 M. Hỗn hợp phản ứng được khuấy đều và đun hoàn lưu ở 65 °C trong môi trường khí N₂. Sau

thời gian khảo sát, sản phẩm được ly tâm, rửa bằng ethanol và sấy chân không ở 55 °C đến khối lượng không đổi để thu hydroxide lớp kép mang ỨC CHẾ ĂN MÒN HỮU CƠ benzothiazolylthiosuccinic (LDH-BTSA-ns). Sản phẩm cuối cùng được nghiền thành bột mịn trước khi xác định các đặc trưng hoá lý. Thay vì LDH-ns, LDH-CO₃ cũng được sử dụng để đánh giá khả năng trao đổi giữa anion CO₃²⁻ và BTSA²⁻.



Hình 2.5. Quy trình tổng hợp LDH nanosheet mang ỨC CHẾ ĂN MÒN HỮU CƠ bằng phương pháp trao đổi ion

Để khảo sát khả năng mang ỨC CHẾ ĂN MÒN của nanosheet, thể tích Na₂BTSA được thay đổi ở các mức 20, 40 và 60 mL tương ứng tỷ lệ mol Al:BTSA là 1:1, 1:2 và 1:3. Ảnh hưởng của thời gian phản ứng đến thành phần LDH-BTSA-ns được khảo sát tại các thời điểm 1, 4, 8, 16, 24 và 48 giờ trao đổi.

LDH dạng khối mang ỨC CHẾ ĂN MÒN cũng được tổng hợp trực tiếp bằng phương pháp đồng kết tủa, dựa theo quy trình tham khảo từ các công bố trước đây [127], nhằm so sánh, đánh giá các đặc điểm về cấu trúc, hình thái và khả năng mang ỨC CHẾ ĂN MÒN. Quy trình tổng hợp thực hiện như sau: nhỏ chậm 200 mL dung dịch muối kim loại chứa 0,1 mol MgCl₂ và 0,05 mol AlCl₃ vào 200 mL dung dịch kiềm chứa 0,48 mol NaOH và 0,1 mol Na₂BTSA trong môi trường khí N₂. pH được duy trì ở 9~10 bằng cách thêm NaOH 2,4 M trong quá trình đồng kết tủa. Kết tủa được lọc, rửa với nước khử ion trước khi tiến hành thủy nhiệt ở 125 °C trong vòng 24 giờ. Sản phẩm LDH-BTSA-c được rửa với nước DI và cùn và sấy chân không ở 55 °C đến khối lượng không đổi trước khi phân tích các đặc trưng hoá lý.

2.3. Chế tạo lớp phủ epoxy bảo vệ chống ăn mòn thép

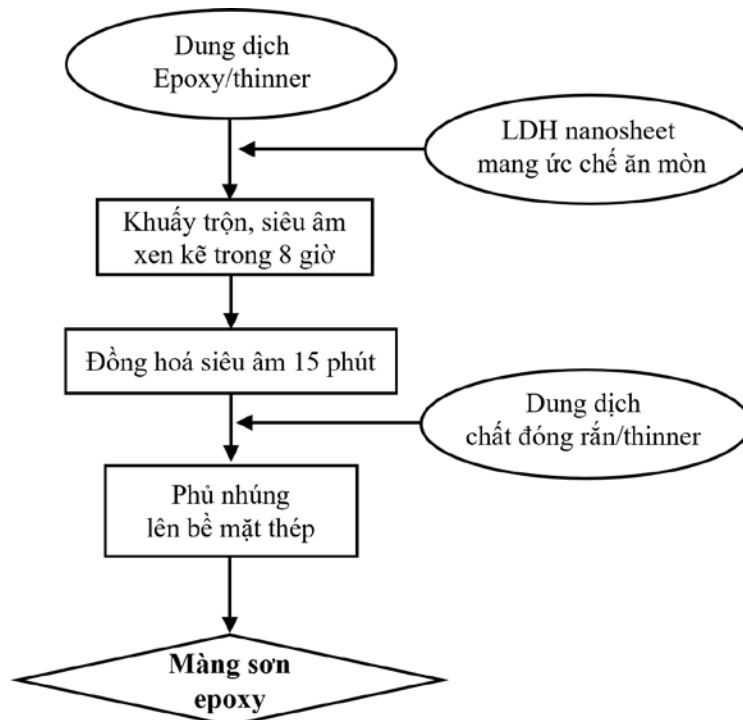
2.3.1. Quy trình chuẩn bị mẫu thép

Các bước chuẩn bị mẫu thép cho thử nghiệm phủ màng bảo vệ epoxy:

- Thép tấm S45C với kích thước 150 mm × 100 mm × 2 mm được rửa sạch dầu, mỡ bám trên bề mặt bằng xà phòng;
- Sử dụng máy mài đánh sạch gỉ sét bề mặt với giấy mài AA240, sau đó lần lượt làm mịn với giấy mài có cỡ hạt AA400 và AA800.
- Rửa sạch tấm thép sau mài bằng nước cất, lau với axeton và sấy khô. Mẫu thép được bảo quản trong túi zíp kín khí trước khi sử dụng.

2.3.2. Chế tạo màng epoxy chứa LDH mang ức chế ăn mòn hữu cơ

Lớp phủ epoxy được chuẩn bị trên cơ sở phối trộn epoxy bisphenol A và chất đóng rắn polyamine và được gia cường lần lượt bởi các chất độn LDH-ns, LDH-BTSA-c và LDH-BTSA-ns, với dung môi pha loãng là hỗn hợp của Xylene : MIBK : PGME với tỷ lệ khối lượng 50 : 25 : 25. Mẫu trắng được chuẩn bị đối chứng. Quy trình chế tạo màng được trình bày trong Hình 2.6.



Hình 2.6. Quy trình chế tạo màng sơn epoxy chứa chất độn ức chế ăn mòn LDH

Epoxy D.E.R 671-X75 và chất đóng rắn polyamine XUS 19036.00 lần lượt được pha loãng trong thinner để thu được hai pha dung dịch riêng lẻ, bao gồm pha A chứa 62,5% epoxy và pha B chứa 7,5 wt% chất đóng rắn. Chất độn ức chế ăn mòn được cho vào pha A với tỷ lệ 3 wt% và khuấy trộn trên máy khuấy từ kết hợp với siêu âm xen kẽ

trong vòng 8 giờ. Sau đó, dung dịch đóng rắn (pha B) được thêm vào hỗn hợp epoxy/LDH dạng sệt với tỷ lệ khối lượng 1:16 và siêu âm đuổi bọt khí. Tiến hành phủ nhúng hệ keo epoxy đồng nhất thu được lên các tấm thép đã chuẩn bị theo quy trình ở Mục 2.3.1 để tạo lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn. Quá trình nhúng các mẫu thép được thực hiện theo phương thẳng đứng với tốc độ nhúng $1,0 \text{ cm.s}^{-1}$, lặp lại 2 lần để đảm bảo độ đồng đều của lớp phủ. Sau quá trình nhúng, các lớp phủ epoxy được treo theo phương thẳng đứng trong tủ hút tại nhiệt độ phòng trong vòng 14 ngày để đảm bảo quá trình đóng rắn diễn ra hoàn toàn. Màng hình thành với độ dày $25 \pm 2 \text{ }\mu\text{m}$ được xác định bằng thiết bị đo độ dày MINITest 600 hãng ERICHEN và được bảo quản trong túi nhựa kín khí trước khi tiến hành các phân tích khác. Lớp phủ chống ăn mòn được ký hiệu dựa vào thành phần chất độn, EP-0 hoặc Ep/LDH-BTSA-ns.

2.4. Các phương pháp phân tích

2.4.1. Phương pháp phân tích cấu trúc vật liệu

Cấu trúc tinh thể vật liệu được phân tích qua nhiễu xạ XRD trên thiết bị Bruker D8 Advance (Đức) bức xạ Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) trong khoảng góc 2θ từ 2 đến 80° , thực hiện tại Viện Công nghệ Hoá học. Các mẫu vật liệu dạng rắn được nghiền mịn và rây qua sàng $75 \text{ }\mu\text{m}$ trước khi ép vào khuôn mẫu phân tích. Các mẫu kết tủa LDH dạng gel thu bằng ly tâm ở tốc độ 12000 vòng/phút, bảo quản ở 6°C và được đo trong vòng 2 giờ sau khi lấy mẫu.

Phổ hồng ngoại FT-IR dùng để dự đoán sự có mặt của các nhóm chức trong phân tử chất nghiên cứu dựa vào các số sóng đặc trưng. Phổ hồng ngoại được phân tích trong khoảng số sóng $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ trên thiết bị Tensor 27, Bruker (Đức) tại Viện Công nghệ Hóa học. Sản phẩm được đo với dạng ép viên KBr.

Thành phần anion trong lớp kép LDH-CO $_3$ và khối lượng phân hủy nhiệt của các hệ bình chứa nano tổng hợp lần lượt được xác định bằng phương pháp phân tích TG-DSC (trên thiết bị LabSys Evo TG-DSC 1600 Setaram, Pháp) và TG-DTA (trên thiết bị TGA-55, TA Instrument, Mỹ) trong khoảng $30 - 800^\circ\text{C}$, tốc độ gia nhiệt là 10°C/phút trong môi trường khí N $_2$, khối lượng mẫu được lấy dao động trong khoảng 5~20 mg.

Hàm lượng kim loại Mg và Al của LDH được xác định bằng phương pháp quang phổ phát xạ cảm ứng plasma (ICP) trên thiết bị ICP-OES 5800, Agilent Mỹ. Các mẫu LDH được hoà tan trong HNO $_3$ đậm đặc dưới sự hỗ trợ của sóng siêu âm tại 60°C , sau đó định mức và lọc qua màng PTFE $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ trước khi tiến hành phân tích.

Điện thế bề mặt và kích thước thủy động lực học của các hạt nano khi phân tán trong nước DI được xác định thông qua phương pháp đo điện thế zeta và tán xạ ánh sáng động (DLS) trên thiết bị SZ-100, Horiba (Nhật Bản) ở nhiệt độ 25 °C, tại Viện Công nghệ Hóa học. Mẫu đo được pha loãng với nước DI về nồng độ 0,1 g/L.

Hình thái, kích thước vật liệu LDH của các mẫu được kiểm tra bằng kính hiển vi quét phân giải cao FE-SEM, Hitachi SU 8010 (Nhật Bản), tại Viện Công nghệ nano - ĐH Quốc gia TP.HCM. Kích thước và độ dày tấm nanosheet được xác định bằng kính hiển vi nguyên tử lực - AFM, Omega Scope, Horiba (Pháp), tại Viện Công nghệ Hóa học. Mẫu được chuẩn bị bằng cách pha loãng tới nồng độ 100 ppm, đánh siêu âm và nhỏ giọt lên đế silicon wafer. Kích thước hạt trung bình và sự phân bố của kích thước được tính toán dựa trên ảnh SEM, kết hợp với sử dụng phần mềm ImageJ để đo đạc và phần mềm Origin để đưa ra số liệu thống kê.

Phân tích TEM kết hợp nhiễu xạ vùng tự chọn (SAED) thực hiện trên thiết bị kính hiển vi điện tử truyền qua TEM, JEOL JEM-2100 (Nhật Bản), tại Viện Khoa học vật liệu. Mẫu được chuẩn bị bằng cách pha loãng tới nồng độ 100 ppm trong ethanol, đánh siêu âm, nhỏ giọt lên lưới đồng và được làm khô trước khi tiến hành phân tích.

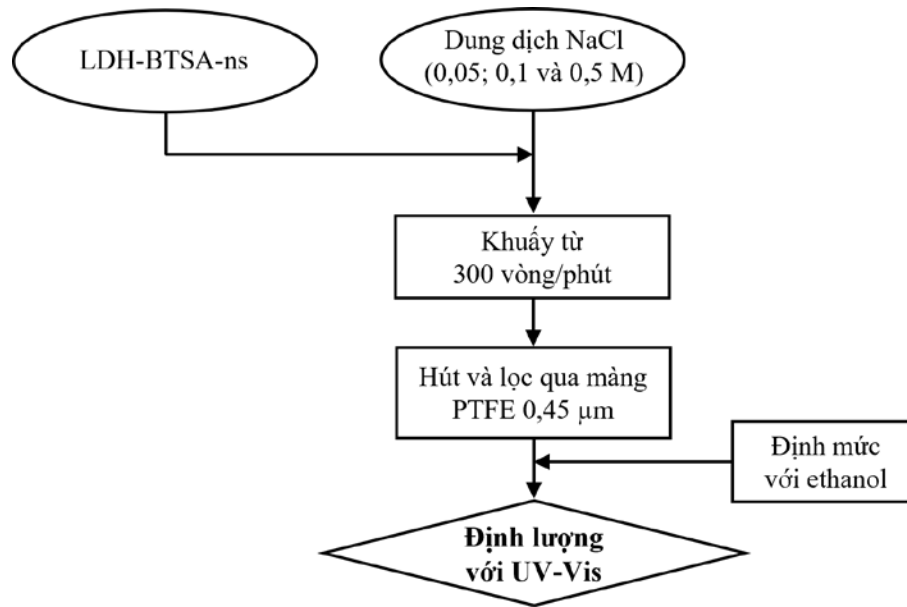
Thành phần nguyên tố bề mặt của điện cực thép và các hệ vật liệu tổng hợp được xác định trên thiết bị SEM kết hợp đầu dò EDS (IT200 JEOL, Nhật Bản), Viện Công nghệ Hóa học. Mẫu được nghiền mịn, rây qua sàng 75 μm và nén thành dạng viên mỏng để đảm bảo độ đồng đều của vật liệu.

Hàm lượng BTSA trong các hệ bình chứa nano LDH được xác định bằng phương pháp UV-Vis, thực hiện trên thiết bị Jasco V-630 (Nhật Bản) tại Viện Công nghệ Hoá học. Quy trình thực hiện như sau: 10,0 mg LDH-BTSA được hòa tan trong 1 mL dung dịch HNO_3 3 M, siêu âm trong vòng 5 phút ở 60 °C. Định mức dung dịch thu được với ethanol đến 10 mL và phân tích UV-Vis. Kết quả được tính toán dựa trên đường chuẩn BTSA trong cồn 90° ở các nồng độ 1, 5, 10, 20 và 50 mg/L tại bước sóng 280 nm.

2.4.2. Đánh giá khả năng giải phóng ức chế ăn mòn

Quy trình xác định khả năng giải phóng BTSA trong môi trường ăn mòn được mô tả ở Hình 2.7, cụ thể như sau: 300 mg LDH-BTSA-ns được phân tán trong 100 mL dung dịch NaCl ở các nồng độ khảo sát (0,05; 0,1 và 0,5 M). Tại các thời điểm khảo sát, mẫu được lọc qua màng PTFE 0,45 μm , mang 1,0 mL dung dịch sau lọc định mức lên 10 mL với ethanol. Hàm lượng BTSA trong mẫu được xác định bằng phương pháp UV-Vis,

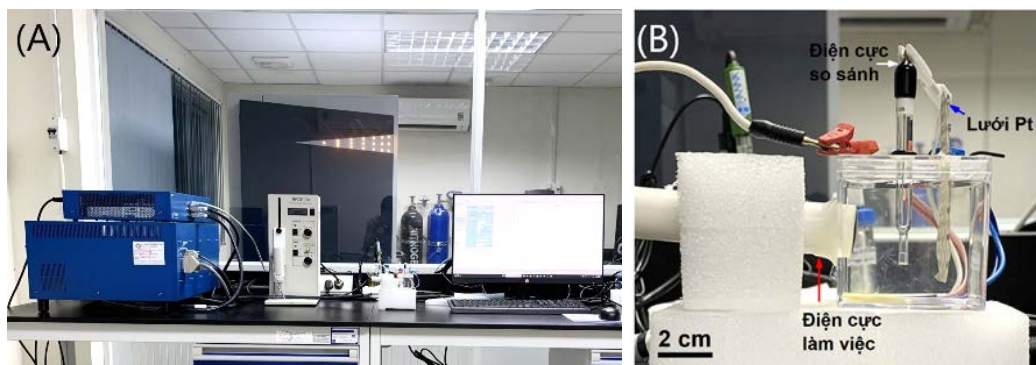
thực hiện trên thiết bị Jasco V-630 (Nhật Bản), kết quả được tính toán dựa trên đường chuẩn BTSA trong cồn với các nồng độ 1, 5, 10, 25 và 50 mg/L tại bước sóng 280 nm.



Hình 2.7. Quy trình xác định khả năng giải phóng ức chế của LDH trong môi trường ăn mòn

2.4.3. Phương pháp phân tích hiệu quả ức chế ăn mòn

Hiệu quả ức chế ăn mòn của các hệ vật liệu tổng hợp được xác định bằng phương pháp đo phân cực thế động (Tafel) và tổng trở điện hóa (EIS) trên thiết bị VSP Biologic (Pháp). Hệ đo 3 điện cực sử dụng được mô tả trong Hình 2.8, bao gồm: (1) điện cực tham chiếu Ag/AgCl (3,0 M KCl); (2) lưới bạch kim có diện tích 7,56 cm² làm điện cực đối; và (3) điện cực làm việc là mẫu thép carbon (dạng hình trụ được bọc epoxy) có diện tích 1,13 cm², được bố trí đối diện điện cực đối.



Hình 2.8. (A) Thiết bị điện hoá Biologic VSP và (B) hệ cell đo 3 điện cực

Phép đo phân cực thế động được thực hiện với tốc độ quét 1,0 mV.s⁻¹, trong khoảng ± 300 mV xung quanh điện thế mạch hở (E_{oc}). Các điện cực thép được ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M không chứa hoặc chứa ức chế LDH với hàm lượng 3 g/L trong vòng 2

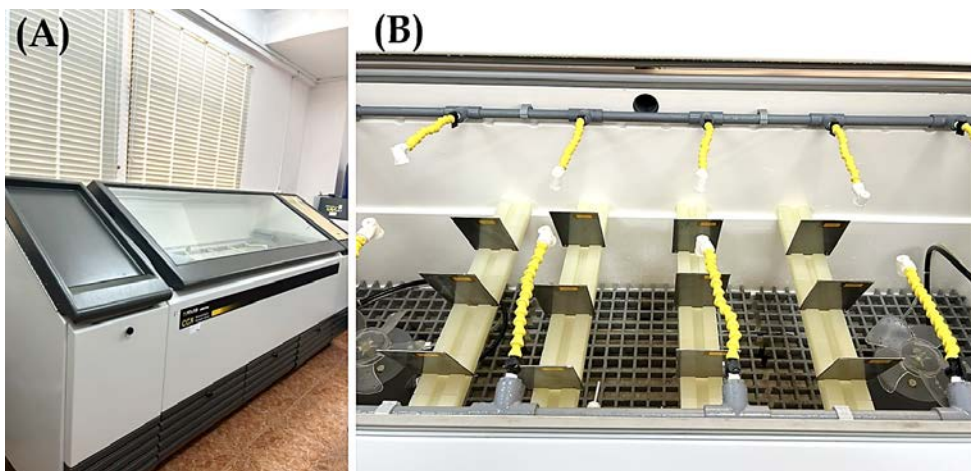
giờ trước khi thực hiện phép đo. Các thí nghiệm được thực hiện tối thiểu 3 lần nhằm đảm bảo độ lặp lại. Các giá trị thế ăn mòn (E_{corr}), mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}), hệ số Tafel anode (β_a) và cathode (β_c) được trích xuất từ đường Tafel bằng cách sử dụng chức năng Tafel-fit của phần mềm EC-Lab v11.43. Điều kiện ngoại suy Tafel được áp dụng trong khoảng ± 150 mV so với thế ăn mòn.

Phép đo tổng trở điện hóa được thực hiện trong khoảng tần số 100 kHz đến 10 mHz với biên độ thế cố định ở mức 5 mV. Dữ liệu tổng trở lần lượt được thu thập sau 2, 4, 8 và 24 giờ ngâm điện cực. Để so sánh hiệu quả của hệ LDH mang ức chế ăn mòn với ức chế ăn mòn ban đầu, điện cực cũng được ngâm trong dung dịch NaCl 0,1 M chứa $\text{Na}_2(\text{BTSA})$ 0,005 M và phân tích so sánh. Các thông số của phép đo tổng trở bao gồm: điện trở dung dịch (R_s), điện trở phân cực (R_p), điện trở màng (R_f) và sai số kèm theo được trích xuất bằng cách sử dụng chức năng Z-fit của phần mềm EC-Lab v11.43.

2.4.4. Các phương pháp phân tích màng sơn

(a) Tính chất cơ lý màng sơn và thử nghiệm gia tốc ăn mòn

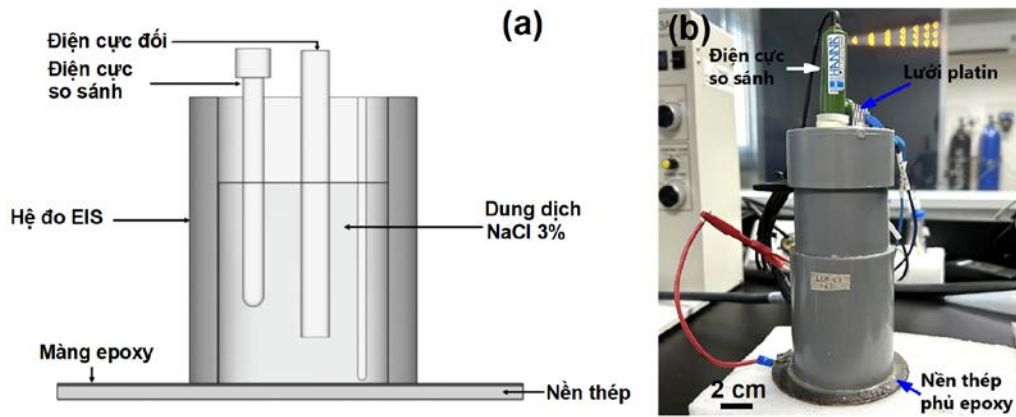
Độ dày, góc thấm ướt và độ bám dính của của màng được xác định lần lượt trên các thiết bị MINITest 600 (hãng ERICHEN, Hoa Kỳ), thiết bị OCA15EC (hãng Neurtek, Tây Ban Nha) và thiết bị PosiTest AT-A (hãng DeFelsko, Hoa Kỳ), mỗi phép đo được lặp lại tối thiểu 3 lần nhằm đảm bảo tính chính xác. Thử nghiệm gia tốc quá trình ăn mòn được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM B117 ở 25 °C, trên thiết bị mù muối CCX3000, hãng ATLAS, Hoa Kỳ (Hình 2.9). Trong quá trình mù muối, các mẫu được đảo vị trí với nhau mỗi 1 ngày/lần nhằm đảm bảo không có sự ảnh hưởng của vị trí đặt mẫu. Mức độ bong tróc của màng sơn trước và sau 360 giờ thử nghiệm mù muối được xác định theo ISO 2409-2013 bằng bộ thiết bị CC2000 (hãng TQC Sheen, Hà Lan).



Hình 2.9. Thiết bị mù muối CCX3000, ATLAS (A) và hình ảnh bố trí mẫu thử trong thử nghiệm gia tốc quá trình ăn mòn (B)

(b) Tổng trở điện hoá màng sơn

Để nghiên cứu hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn màng sơn của bằng phương pháp tổng trở, mẫu nghiên cứu là các mẫu thép được phủ màng sơn epoxy trên bề mặt và tiếp xúc với dung dịch điện ly theo mô hình thiết kế như Hình 2.10. Khi này, các mẫu tấm thép có/không phủ màng đóng vai trò là điện cực làm việc. Bề dày của các mẫu màng sơn khô trong các thí nghiệm khảo sát là tương đương nhau, xấp xỉ $25 \pm 2 \mu\text{m}$. Các mẫu màng sơn được ngâm trong dung dịch NaCl một ngày trước khi thực hiện quá trình đo, dữ liệu tổng trở được thu thập tại các thời điểm 1, 3, 7, 21 và 42 ngày ngâm.



Hình 2.10. (a) Sơ đồ và (b) hệ cell đo tổng trở màng sơn

Điều kiện phân tích được thiết lập ở chế độ quét tự động trong khoảng tần số từ 100 kHz – 10 mHz. Sơ đồ đo tổng trở là hệ 3 điện cực bao gồm: (1) điện cực làm việc - mẫu thép phủ màng sơn có gắn ống PVC chứa 250 mL dung dịch NaCl 0,5 M, diện tích tiếp xúc của bề mặt mẫu với môi trường ăn mòn là $28,26 \text{ cm}^2$; (2) điện cực so sánh Ag/AgCl/KCl 3M; (3) điện cực đối platinum dạng lưới có diện tích $42,56 \text{ cm}^2$. Các thông số của phép đo tổng trở bao gồm: điện trở dung dịch (R_s), điện trở phân cực (R_p), điện trở màng (R_f) được trích xuất bằng cách sử dụng chức năng Z-fit của phần mềm EC-Lab v11.43. Các phép đo điện hoá được thực hiện trên thiết bị điện hoá Biologic VSP tại Trường ĐH Khoa học tự nhiên TP. HCM và Viện Công nghệ Hoá học.

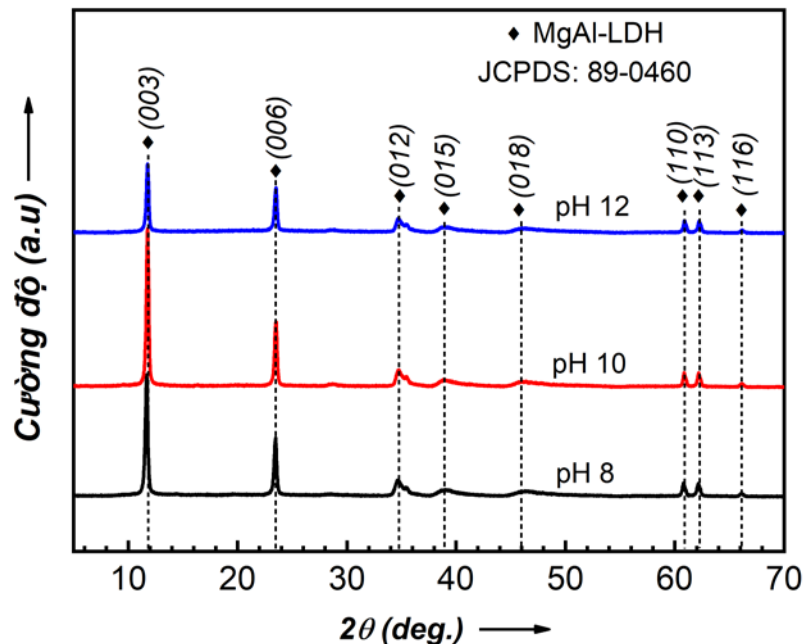
CHƯƠNG III: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tổng hợp có kiểm soát kích thước vật liệu hydroxide lớp kép

3.1.1. Ảnh hưởng của pH đến quá trình tổng hợp LDH

3.1.1.1. Ảnh hưởng của pH đến cấu trúc vật liệu

Ảnh hưởng của pH đến quá trình phát triển tinh thể vật liệu được khảo sát thông qua nhiễu xạ XRD của vật liệu LDH tạo thành (Hình 3.1). Các mẫu LDH được tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp với thủy nhiệt ở 125 °C trong 16 giờ. Sản phẩm LDH từ quy trình đồng kết tủa nhưng không xử lý thủy nhiệt (LDH-10-ap) cũng được tổng hợp nhằm so sánh cấu trúc tinh thể của hai hệ vật liệu. Kết quả XRD (Hình S1, Phụ lục) cho thấy mẫu LDH-10-ap có cường độ nhiễu xạ thấp, một số vùng nhiễu xạ có tín hiệu không rõ ràng, bị chồng lấn với nhau, thể hiện mức độ kết tinh kém sản phẩm đồng kết tủa. Sau quá trình thủy nhiệt, tất cả các mẫu thu được đều có các đỉnh nhiễu xạ được xác định rõ tại góc $2\theta = 11,6^\circ; 23,3^\circ; 34,5^\circ; 38,7^\circ; 46,4^\circ; 60,7^\circ; 62,0^\circ; \text{ và } 65,9^\circ$ lần lượt được gán cho các mặt phẳng tương ứng (003), (006), (012), (015), (018), (110), (113) và (116), liên quan đến cấu trúc vật liệu hydroxide lớp kép [JCPDS: 89-0460] và tương đồng tài liệu tham khảo [129,130]. Điều này cho thấy quá trình thủy nhiệt đã hoàn thiện cấu trúc và tăng cường cường độ tinh thể của vật liệu LDH.



Hình 3.1. Giảm đồ XRD của LDH-8, LDH-10 và LDH-12 thủy nhiệt tại 125 °C

Khoảng cách lớp kép d (basal spacing) được tính theo định luật Bragg: $d = \lambda / 2\sin\theta$. Trong đó, λ là bước sóng chùm tia tới ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) và θ là góc nhiễu xạ của mặt phẳng (003). Thông số mạng tinh thể được xác định thông qua hai giá trị a và c , trong đó a đặc

trung cho khoảng cách giữa hai kim loại hóa trị II và hóa trị III trong lớp brucite; c là độ dày của 1 đơn vị cấu trúc cơ sở trong mạng tinh thể LDH. Tham số mạng tinh thể a và c được tính toán lần lượt bằng phương trình $a = 2d(110)$ và $c = 3/2[d(003) + 2d(006)]$ [131,132]. Từ kết quả XRD, thông số mạng tinh thể của LDH tổng hợp ở pH 8, pH 10 và pH 12 được tính toán và thể hiện trong Bảng 3.1.

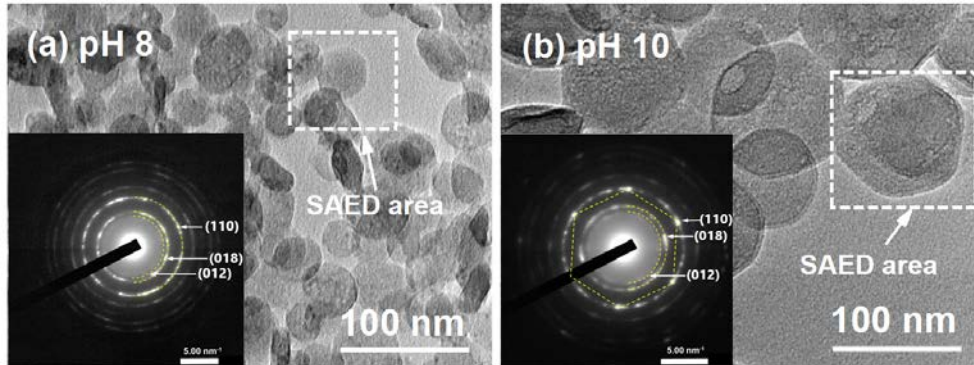
Bảng 3.1. Thông số mạng tinh thể của hydroxide lớp kép tổng hợp ở pH 8, pH 10 và pH 12, thủy nhiệt tại 125 °C trong 16 giờ

ST T	Điều kiện thí nghiệm			FWHM (003)	(003)		(110)		Thông số tinh thể	
	T (°C)	pH	t (giờ)		2θ	d(Å)	2θ	d (Å)	a (Å)	c (Å)
1	125	8	16	0,259	11,69	7,57	60,81	1,523	3,05	22,71
2	125	10	16	0,238	11,57	7,64	60,69	1,526	3,05	22,92
3	125	12	16	0,244	11,75	7,53	60,82	1,523	3,05	22,59

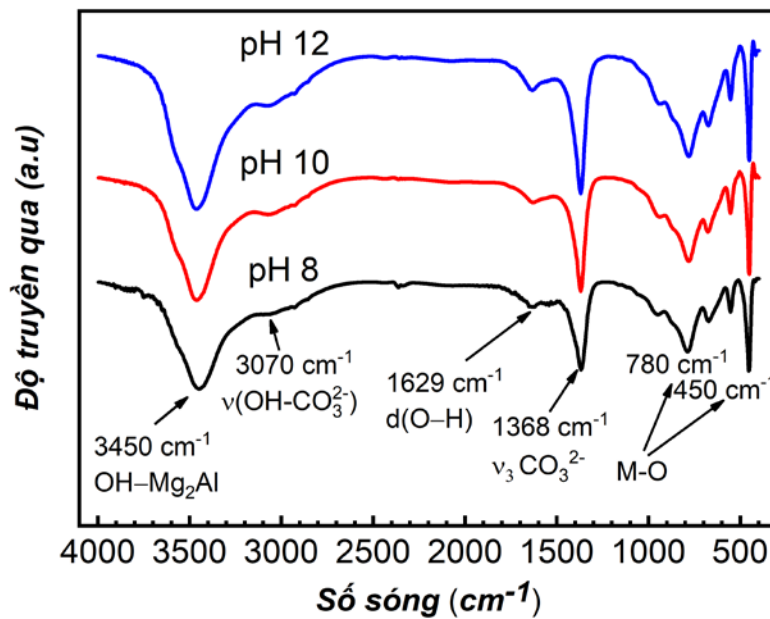
Giá trị $d(003)$ của các mẫu nằm trong khoảng từ 7,53 đến 7,64 Å; các giá trị của thông số mạng tinh thể $a = 3,05$ Å và c nằm trong khoảng 22,59 – 22,92 Å; các kết quả này phù hợp với tài liệu tham khảo đặc trưng cho vật liệu hydroxide lớp kép với anion xen kẽ carbonate [133,134]. Phân tích giá trị độ bán rộng (FWHM) của đỉnh nhiễu xạ đặc trưng tại mặt (003) chỉ ra rằng mẫu LDH tổng hợp ở pH 10 có cường độ đỉnh nhiễu xạ cao và sắc nét nhất (FWHM = 0,238) trong ba mẫu. Từ kết quả phân tích cho thấy quá trình đồng kết tủa ở khoảng pH 8 – 12 không gây ảnh hưởng lớn đến quá trình tổng hợp vật liệu. Tuy nhiên, pH thay đổi dẫn đến sự khác biệt về cường độ và độ rộng tương đối các đỉnh đặc trưng của LDH. Khi tăng pH từ 8 lên 10, cường độ nhiễu xạ tăng và độ bán rộng của vạch nhiễu xạ giảm. Tuy nhiên, tổng hợp ở pH 12, các đỉnh nhiễu xạ của mẫu LDH-12 có cường độ trở nên yếu và kém sắc nét hơn so với LDH-10. Điều này cho thấy kích thước tinh thể của LDH giảm trong môi trường có độ kiềm cao.

Phân tích ảnh TEM kết hợp nhiễu xạ electron vùng chọn lọc (SAED) của các mẫu LDH-8 và LDH-10 được thể hiện ở Hình 3.2. Ở pH 8, vật liệu chủ yếu có hình thái dạng tròn, kích thước chủ yếu trong khoảng 50 – 100 nm. Ở pH 10, hình thái lục giác của hạt chiếm ưu thế đồng thời kích thước hạt cũng có sự tăng lên đáng kể. Ở cả hai trường hợp, kết quả SAED đều cho thấy các vân nhiễu xạ đặc trưng tương ứng với các mặt phẳng nhiễu xạ (012), (018) và (110) của LDH [135], cho thấy sự ổn định trong cấu trúc tinh thể khi tổng hợp ở các pH khác nhau. Cũng lưu ý rằng, quá trình lắng đọng các phiến

LDH trên bề mặt lưới đồng (trong quá trình chuẩn bị mẫu) theo phương ngang (mặt phẳng a, b) chiếm ưu thế. Do vậy, với chùm electron tới bề mặt mẫu theo phương thẳng đứng sẽ không cho thấy tín hiệu nhiễu xạ trong vùng mặt phẳng ($00l$) – vùng tín hiệu rất rõ ràng trong kết quả XRD. Kết quả SAED cho thấy sự tương đồng với kết quả phân tích XRD, góp phần minh chứng cho sự hình thành của LDH- CO_3 .



Hình 3.2. Ảnh TEM và nhiễu xạ SAED của (a) LDH-8 và (b) LDH-10



Hình 3.3. Quang phổ hồng ngoại của LDH tổng hợp tại pH 8, pH 10 và pH 12

Kết quả FTIR của vật liệu LDH tổng hợp tại pH 8, pH 10 và pH 12 được thể hiện ở Hình 3.3, vị trí các dao động được trình bày cụ thể trong Bảng 3.2. Các mẫu đều thể hiện rõ các dao động điển hình của vật liệu hydroxide lớp kép. Phổ FTIR của cả 3 mẫu đều thể hiện các dao động ở số sóng khoảng 3450 cm^{-1} , đặc trưng cho dao động hóa trị của nhóm $-\text{OH}$ liên kết với các cation Mg, Al trong lớp hydroxide [25]. Vai dao động nhỏ tại số sóng khoảng 3070 cm^{-1} đặc trưng cho liên kết hydro hình thành do tương tác cầu nối giữa các phân tử nước với anion carbonate trong lớp xen giữa [38]. Đỉnh tín hiệu yếu ở 1629 cm^{-1} đặc trưng cho dao động uốn của của phân tử nước (dO-H) xen giữa cầu

trúc hydroxide lớp kép. Anion carbonate cho các đỉnh tín hiệu tại số sóng 1368 cm^{-1} và 780 cm^{-1} [24,38]. Các đỉnh tín hiệu tại 672 cm^{-1} và 554 cm^{-1} đặc trưng với các dao động của Al–OH, đỉnh ở 451 cm^{-1} có liên quan đến dao động kéo dài M–O (M = Mg và Al) trong các lớp bát diện [25]. Kết quả phân tích FTIR chỉ ra rằng các mẫu khảo sát có sự tương đồng về các vị trí dao động đặc trưng, điều này cho thấy tính ổn định của phương pháp tổng hợp mặc dù thực hiện ở các giá trị pH khác nhau. Kết quả FTIR góp phần minh chứng cho sự hình thành của vật liệu hydroxide lớp kép.

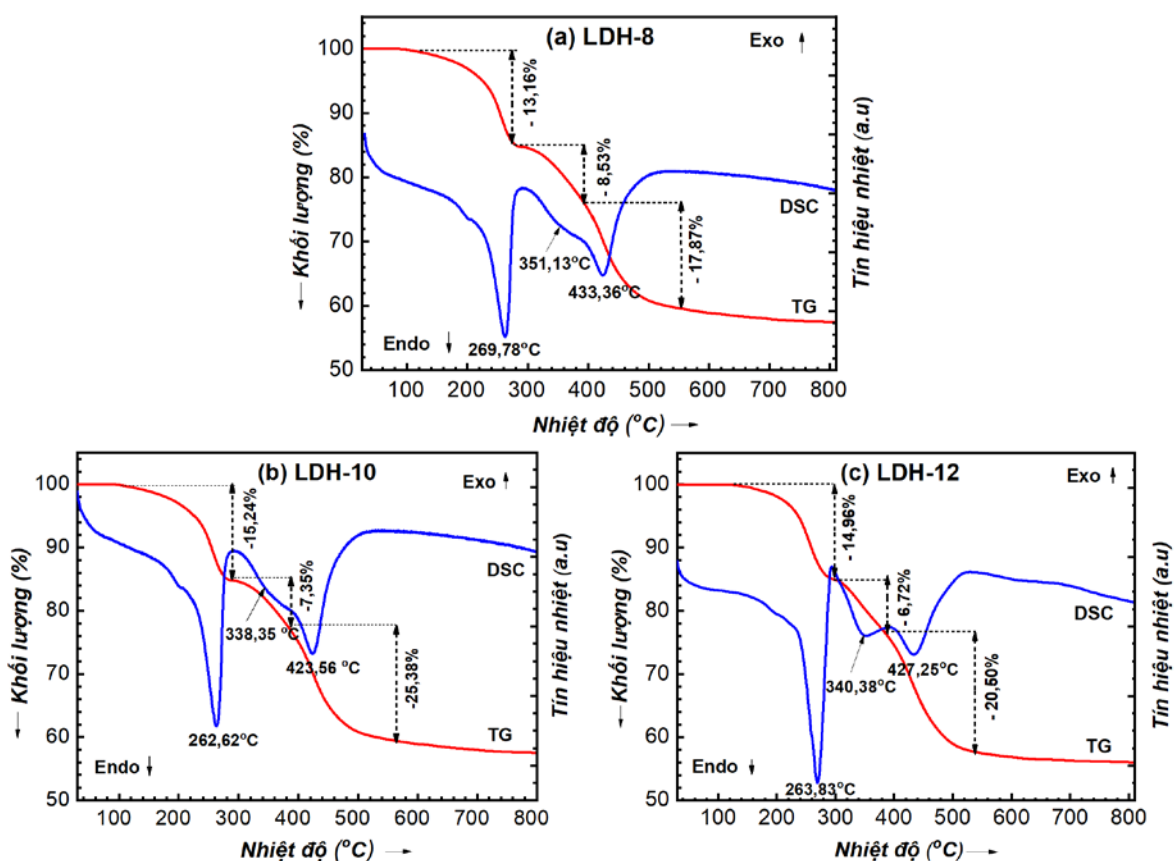
Bảng 3.2. Giá trị số sóng của quang phổ hồng ngoại vật liệu LDH tổng hợp tại các pH 8, pH 10 và pH 12

Số sóng (cm^{-1})			Đặc trưng	Tham khảo
LDH-8	LDH-10	LDH-12		
452	452	451	Dao động kéo giãn M–O và dao động uốn cong M–OH (M=Mg, Al) trong các lớp bát diện	[25]
554	553	553	Dao động liên kết Al–OH	[136]
663	673	677	Dao động hóa trị bất đối xứng ν_4 của CO_3^{2-} (C=O)	[42]
790	783	780	Dao động hóa trị bất đối xứng (ν_2) của CO_3^{2-} (sC=O) hoặc Al–OH	[25]
1365	1368	1368	Dao động hóa trị bất đối xứng (ν_3) của CO_3^{2-}	[24]
1633	1629	1622	Dao động uốn cong của các phân tử nước xen kẽ (dO–H)	[137]
3441	3453	3450	Dao động kéo dài của nhóm hydroxyl (–OH) liên kết với Mg và Al trong các lớp kiểu brucite (OH–Mg ₂ Al)	[25]

3.1.1.2. Ảnh hưởng của pH đến thành phần anion lớp kép

Khối lượng thành phần phân hủy nhiệt của LDH tổng hợp ở pH 8, pH 10 và pH 12 được ghi nhận từ giản đồ TG-DSC và được thể hiện lần lượt trong Hình 3.4. Quá trình nung được thực hiện từ nhiệt độ phòng đến $800\text{ }^\circ\text{C}$ với tốc độ gia nhiệt là $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{phút}$, độ giảm khối lượng của mẫu vật liệu tăng cùng với sự tăng của nhiệt độ xử lý. Lưu ý, mẫu được sấy chân không đến khối lượng không đổi tại $80\text{ }^\circ\text{C}$ trong 6 giờ trước khi tiến hành phân tích nhằm loại bỏ thành phần ẩm hấp phụ. Dựa trên tín hiệu DSC, các mẫu đều có 3 vùng tín hiệu thu nhiệt (tín hiệu endo) ứng với 3 giai đoạn giảm khối lượng đặc trưng được ghi nhận, tương đồng với đặc trưng của vật liệu LDH- CO_3 [133]. Trong giai đoạn đầu tiên từ 120 đến $280\text{ }^\circ\text{C}$, sự giảm khối lượng của LDH-8, LDH-10 và LDH-12 lần

lượt là 13,16%; 15,24%; và 14,96%, điều này được gán cho sự mất nước giữa các lớp xen kẽ [25]. Tiếp theo, trong khoảng 300 – 380 °C xảy ra sự phân hủy đồng thời các nhóm –OH và một phần anion CO_3^{2-} trong lớp kép [24], khối lượng mất đi ở giai đoạn này lần lượt là 8,53%; 7,35%; và 6,72% tương ứng với ba mẫu tổng hợp ở pH 8, 10 và 12. Phần CO_3^{2-} còn lại trong LDH-8, LDH-10 và LDH-12 được loại bỏ trong vùng giảm trọng lượng tiếp theo (380 – 450 °C) tương ứng với độ giảm khối lượng 17,87%; 25,38%; và 20,50%. Giai đoạn cuối cùng xảy ra ở nhiệt độ từ 450 đến 800 °C, do sự hình thành cấu trúc spinel (MgAl_2O_4) với sự mất khối lượng không đáng kể của ba mẫu [14].



Hình 3.4. Giảm đồ TG-DSC của LDH-8, LDH-10 và LDH-12

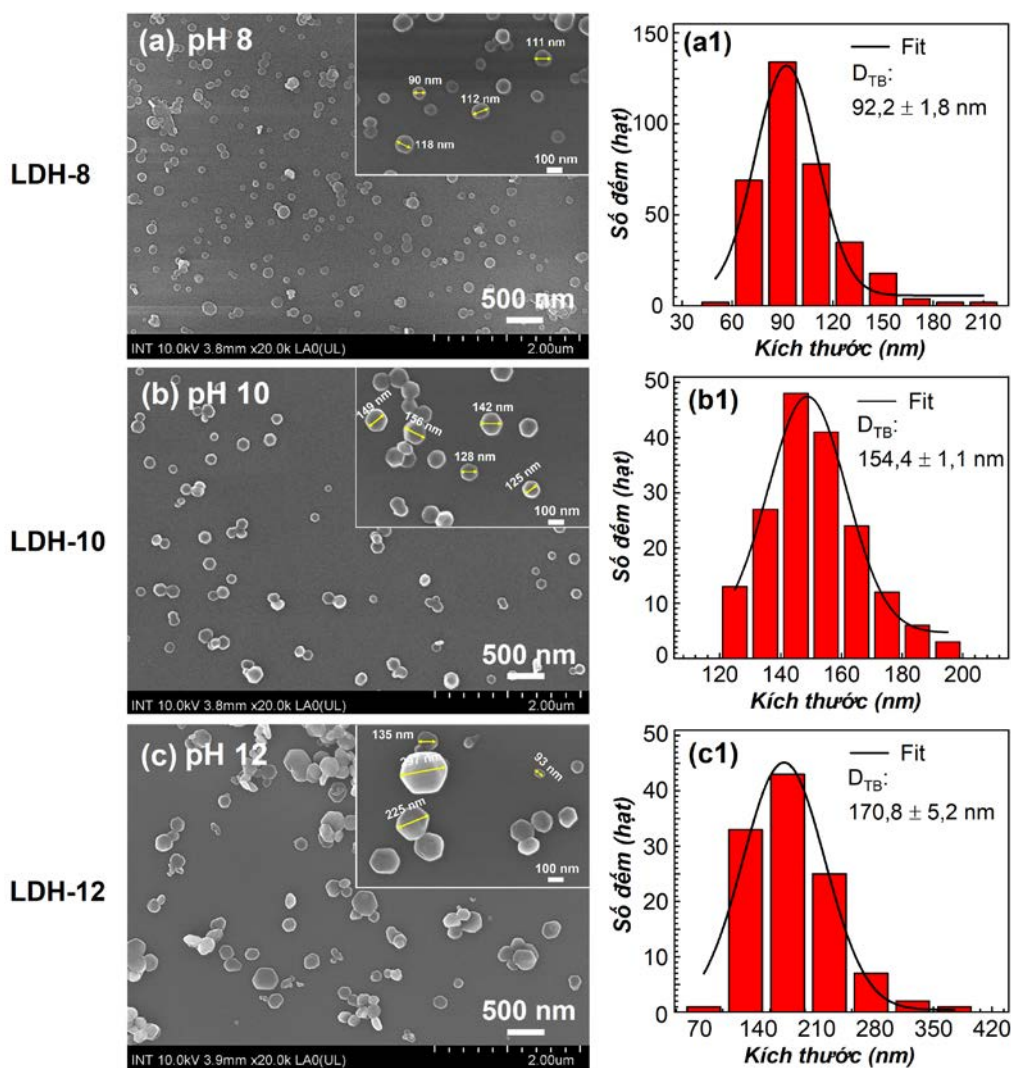
3.1.1.3. Ảnh hưởng của pH đến thành phần kim loại lớp hydroxide

Thành phần kim loại Mg, Al trong LDH được xác định bằng phương pháp ICP-OES, kết quả được trình bày cụ thể trong **Bảng S1**, Phụ lục. Mẫu tổng hợp ở pH 8 cho thấy hàm lượng Mg, Al thấp, chỉ đạt lần lượt 18,80% và 8,63% so với 23,50% và 11,6% của pH 10. Điều này cho thấy tại pH thấp, tỷ lệ chuyển hoá các cation thành hydroxide không cao. Tỷ lệ mol Mg/Al = 2,24 tương đương với tỷ lệ mol Mg/Al đã sử dụng. Tại pH 12, tỷ lệ mol Mg/Al tăng lên tới 3,22, thành phần Al chỉ chiếm 7,22% khối lượng hydroxide lớp kép. Nguyên nhân có thể dự đoán là do trong điều kiện kiềm dư, $\text{Al}(\text{OH})_3$

(pKa ~ 11,2) hình thành bị chuyển hoá một phần thành anion aluminate - $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ dạng hoà tan [145], và được loại bỏ ra khỏi hệ phản ứng thủy nhiệt trong giai đoạn rửa mẫu sau quá trình đông kết tủa. Do vậy trong quá trình tái cấu trúc ở giai đoạn thủy nhiệt, hàm lượng $\text{Al}(\text{OH})_3$ chuyển hoá vào các tấm hydroxide bát diện bị giảm đi, dẫn đến thành phần Al trong sản phẩm giảm rõ rệt ở điều kiện pH cao. Dựa trên các kết quả phân tích ICP và TGA-DSC, công thức phân tử của LDH được xác định tại **Bảng S1**, Phụ lục.

3.1.1.4. Ảnh hưởng của pH đến kích thước và hình thái LDH

Kết quả ảnh hiển vi điện tử (FE-SEM) cho thấy pH có ảnh hưởng lớn đến hình dạng và kích thước hạt nano LDH tạo thành (Hình 3.5). Ở pH thấp, LDH có dạng hạt phẳng với các cạnh bo tròn, mỏng và có sự phân bố đồng đều với $D_{\text{TB}} \sim 92,2 \pm 1,8$ nm (Hình 3.5-a,a1). Khi pH tăng, các hạt có kích thước lớn hơn và có xu hướng ngày càng hoàn thiện về hình thái lục giác, tương tự như các tài liệu tham khảo trước đây [58,71].



Hình 3.5. Ảnh FE-SEM và giản đồ phân bố kích thước hạt của LDH tổng hợp tại pH 8 (a, a1), 10 (b, b1), 12 (c, c1) trong điều kiện thủy nhiệt tại 125 °C, 16 giờ, khuấy 250 vòng/phút

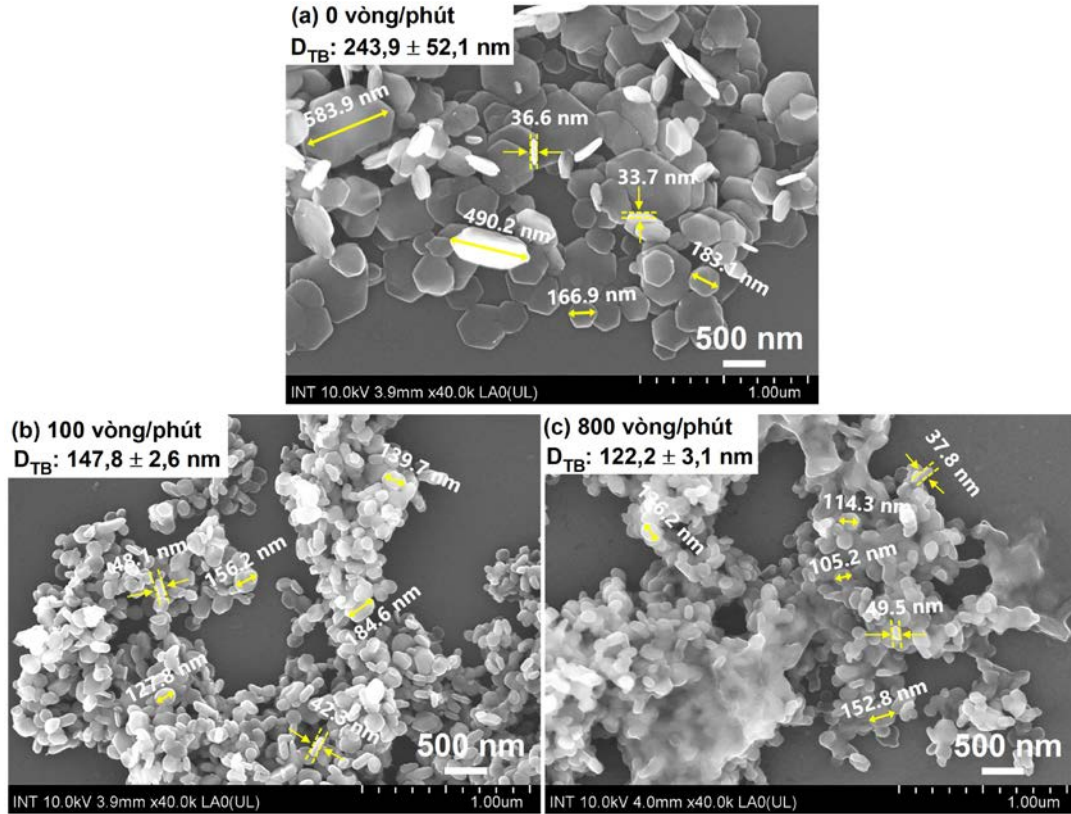
Ở pH 10 (Hình 3.5-b,b1), mẫu có sự phân bố kích thước hạt hẹp với $D_{TB} \sim 152,4 \pm 1,1$ nm và hình dạng lục giác của các tấm nano được quan sát rõ ràng. Ở pH 12, các hạt LDH được hình thành có hình dạng và kích thước hạt không đồng đều với giá trị $D_{TB} \sim 170,8$ nm kèm theo sai số lớn $\sim 5,2$ nm (Hình 3.5-c,c1); các hạt LDH này xuất hiện cả dạng hình cầu và lục giác không đồng đều. Yue Shi cho rằng, khi phản ứng xảy ra ở pH cao, quá trình đồng kết tủa ở pH cao dẫn đến sự bão hòa trong quá trình tạo mầm, gây ra sự tụ hợp và hạn chế sự phát triển hình dạng vật liệu một cách đồng đều [65]. Kết quả trên cho thấy việc duy trì độ pH là cần thiết để kiểm soát kích thước và hình thái đồng nhất của các hạt LDH. Trong đó, mẫu tổng hợp tại pH 10 có kích thước hạt đồng đều và hình dạng lục giác rõ ràng nhất trong các mẫu được khảo sát. Do vậy, tiến hành lựa chọn điều kiện này để khảo sát các yếu tố ảnh hưởng tiếp theo đến đặc điểm hình thái và cấu trúc tinh thể LDH.

3.1.2. Nghiên cứu kiểm soát hình thái và kích thước hạt LDH bằng quy trình thủy nhiệt có khuấy trộn

3.1.2.1. Ảnh hưởng của quá trình khuấy trộn đến hình thái và kích thước LDH

Tốc độ khuấy trộn được xem là yếu tố quyết định ảnh hưởng đến sự khuếch tán của các cation trong quá trình thủy nhiệt. Để khảo sát ảnh hưởng của khuấy trộn đến kích thước và hình thái LDH, nghiên cứu tiến hành thực hiện các thí nghiệm thủy nhiệt có khuấy trộn tại 100 và 800 vòng/phút và trong autoclave không có cánh khuấy để kiểm chứng. Kết quả FE-SEM cho thấy trong trường hợp không khuấy trộn, các hạt LDH hình thành không đồng đều về kích thước và hình dạng, với kích thước hạt phân bố trong phạm vi rộng trong khoảng 100 – 600 nm (Hình 3.6a). Khi không có sự hỗ trợ khuếch tán từ quá trình khuấy trộn, các hạt LDH phát triển mất định hướng, tạo thành những mảng lớn có hình dạng lục giác không hoàn chỉnh. Trong một số trường hợp, các hạt có xu hướng kết dính lại với nhau tạo thành các cụm có hình thái không đồng nhất. Khi thực hiện khuấy trộn nhẹ với tốc độ 100 vòng/phút. Các hạt LDH có hình thái đồng nhất, kích thước đồng đều trong khoảng 100 – 200 nm với $D_{TB} \sim 147,8$ nm (Hình 3.6b), gần với mẫu LDH-125 khuấy trộn ở 250 vòng/phút. Ở tốc độ khuấy trộn cao 800 vòng/phút, các hạt LDH vẫn cho thấy sự đồng đều về mặt hình thái. Tuy nhiên, kích thước LDH có sự giảm đi, với D_{TB} ở mức $\sim 122,2$ nm. Đáng chú ý, các hạt LDH có hiện tượng kết dính bề mặt tạo thành những mảng kết tụ lớn (Hình 3.6c). Các kết quả phân tích hiển vi điện tử cho thấy khuấy trộn trong quá trình thủy nhiệt có vai trò quan trọng trong việc ổn định hình thái và kích thước LDH. Trong trường hợp tốc độ khuếch tán diễn ra chậm

(không khuấy trộn), LDH phát triển mất định hướng, không đồng đều. Khi có sự hỗ trợ của khuấy trộn, các cation xuất hiện từ quá trình hoà tan các thành phần ít ổn định từ quá trình tạo mầm sẽ khuếch tán đồng đều hơn ở giai đoạn tái cấu trúc và phát triển tinh thể, hình thành nên các hạt LDH có kích thước đồng nhất.

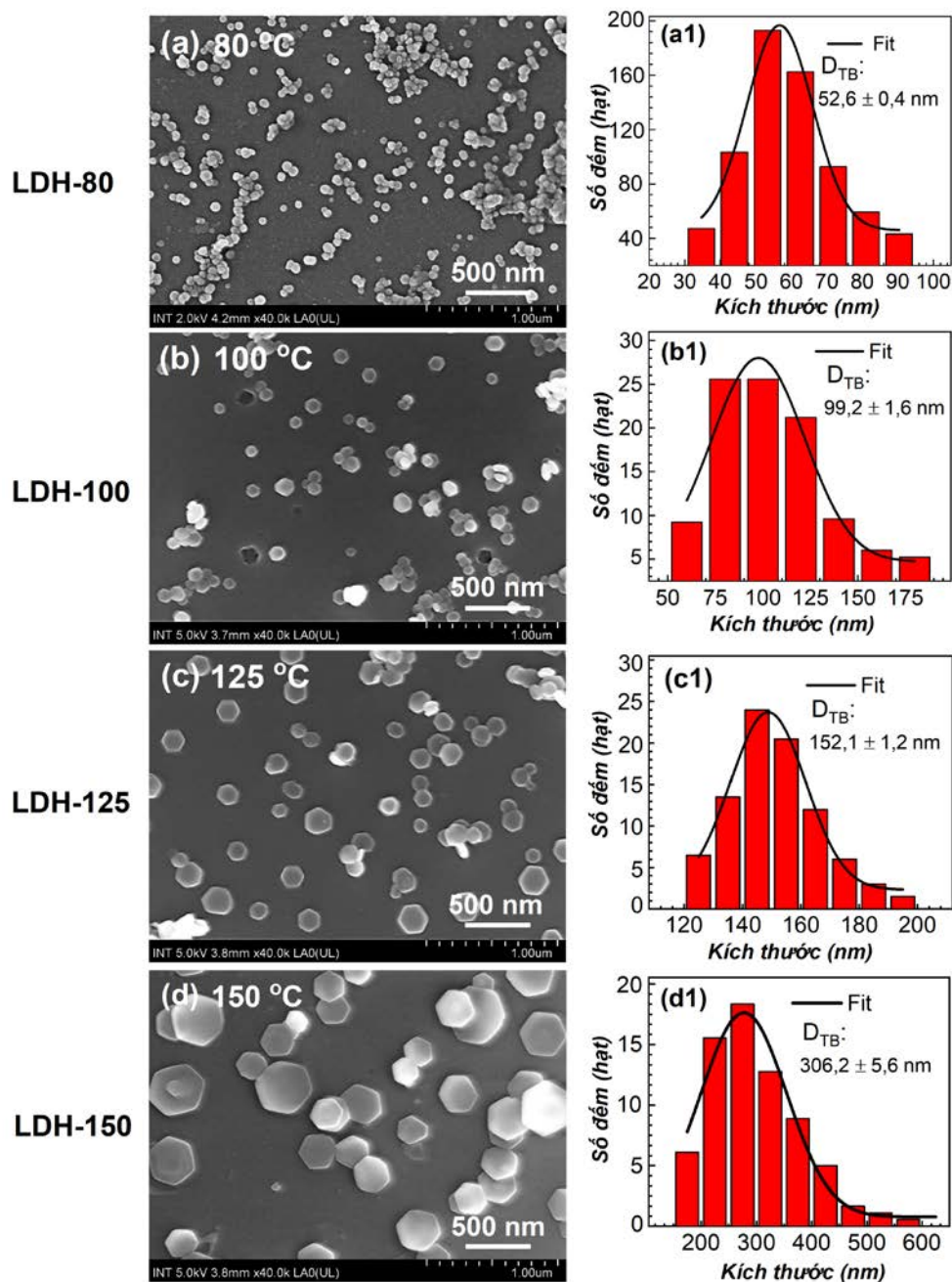


Hình 3.6. Ảnh FE-SEM LDH tổng hợp tại pH 10, 125 °C trong trường hợp không khuấy trộn (a) và khuấy trộn ở các tốc độ 100 (b) và 800 vòng/phút (c)

3.1.2.2. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến hình thái và kích thước hạt LDH

Kết quả phân tích hình thái trên ảnh FE-SEM cho thấy khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt từ 80 đến 150 °C, D_{TB} của vật liệu tăng từ ~50 đến 300 nm (Hình 3.7). Cụ thể, ở 80 °C, các hạt hình thành có dạng hình cầu với kích thước các hạt nano đồng đều và phân bố tập trung trong khoảng $52,6 \pm 0,4$ nm (Hình 3.7-a,a1). Ở 100 và 125 °C, kích thước các hạt tăng dần với hình dạng phiến lục giác được quan sát rõ, đặc biệt ở mẫu LDH-125. D_{TB} của LDH-100 và LDH-125 lần lượt là $99,2 \pm 1,6$ nm (Hình 3.7-b,b1) và $152,1 \pm 1,1$ nm (Hình 3.7-c,c1). Ở 150 °C, hạt LDH có dạng phiến lục giác với kích thước không đồng đều (Hình 3.7-d,d1), trải rộng trong khoảng 200 – 600 nm với D_{TB} khoảng 306,2 nm kèm sai số lớn (~5,6 nm). Điều này được giải thích là do nhiệt độ thủy nhiệt đã vượt quá ngưỡng tối ưu cho quá trình phát triển tinh thể LDH độc lập. Sự phát triển không đồng đều của các hạt diễn ra chủ yếu là do quá trình bồi lớn Ostwald diễn ra mạnh, trong đó những tinh thể mầm nhỏ, ít ổn định bị tan ra và trở thành nguồn cung cho sự phát

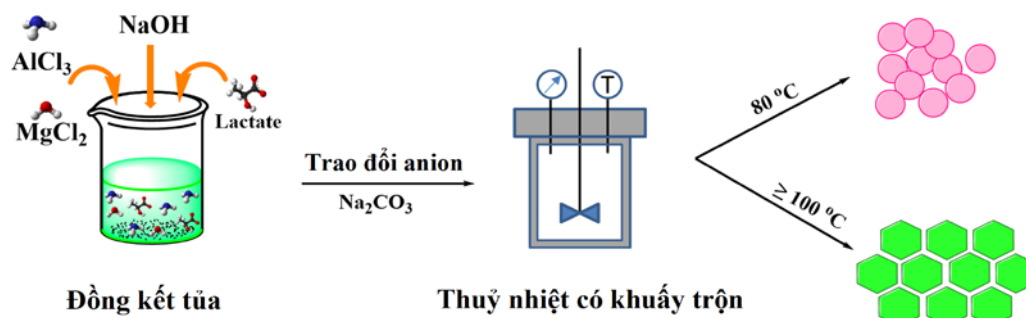
triển của các hạt lớn hơn, ổn định hơn [55,66]. Kết quả là sự phân bố kích thước được mở rộng, đặc biệt là về các hạt kích thước lớn.



Hình 3.7. Ảnh FE-SEM và giản đồ phân bố kích thước hạt của LDH-80 (a, a1), LDH-100 (b, b1), LDH-125 (c, c1) và LDH-150 (d, d1) được tổng hợp pH 10, thủy nhiệt ở 80, 100, 125 và 150 °C trong 24 giờ

Dựa trên các kết quả phân tích hiển vi điện tử, có thể rút ra rằng hình dạng và kích thước của LDH chịu sự ảnh hưởng lớn của quá trình thủy nhiệt bao gồm các yếu tố khuấy trộn và nhiệt độ. Quá trình thủy nhiệt (≥ 100 °C) thúc đẩy quá trình tái cấu trúc và phát triển tinh thể LDH diễn ra nhanh chóng và đồng đều hơn, dẫn tới việc hình thành các hạt có đường kính lớn hơn, phân bố hẹp và hình dạng lục giác rõ ràng so với khi chỉ thực hiện quá trình già hoá (80 °C). Tuy nhiên, sự phát triển tinh thể đồng đều cũng bị

giới hạn bởi nhiệt độ thủy nhiệt, khi nhiệt độ thủy nhiệt quá cao ($150\text{ }^{\circ}\text{C}$), sự cung cấp các phần tử cần thiết cho quá trình phát triển tinh thể diễn ra một cách nhanh chóng nhưng không cân bằng giữa các vị trí, đồng thời quá trình bồi lớn Ostwald diễn ra mạnh dẫn tới hình thành các khối hạt lớn hơn rõ ràng nhưng kích thước không đồng nhất [55]. Quy trình mô tả quá trình tổng hợp có kiểm soát kích thước và hình thái được biểu diễn tóm lược trong Hình 3.8.



Hình 3.8. Mô tả quy trình tổng hợp có kiểm soát hình dạng, kích thước LDH

3.1.2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ thủy nhiệt đến quá trình phát triển tinh thể LDH

Giản đồ XRD của các mẫu LDH thủy nhiệt trong khoảng $80 - 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ được khảo sát được trình bày và tóm tắt trong **Hình S2**, Phụ lục. Các mẫu đều thể hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu hydroxide lớp kép và không quan sát thấy các pha tạp chất nào khác. Bên cạnh đó, ở nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau, các đỉnh nhiễu xạ ở mặt phẳng (003) , (006) , (110) đều ghi nhận có độ sắc nét cao và hẹp. Điều này chứng tỏ cấu trúc đối xứng 3D của hydroxide lớp kép được hình thành trong quá trình thủy nhiệt. Giá trị độ bán rộng của đỉnh nhiễu xạ tại mặt phẳng (003) giảm dần theo sự tăng của nhiệt độ thủy nhiệt trong khoảng $80 - 125\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**Bảng S2**, Phụ lục), chứng tỏ khi nhiệt độ thủy nhiệt càng cao thì cường độ của đỉnh nhiễu xạ đặc trưng càng mạnh [41,42,133]. Tuy nhiên, khi thủy nhiệt đến $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, cường độ và độ sắc nét của đỉnh nhiễu xạ có dấu hiệu giảm. Từ kết quả XRD cho thấy nhiệt độ thủy nhiệt có ảnh hưởng đến cường độ tinh thể vật liệu, nhưng không ảnh hưởng đến thành phần pha tinh thể LDH- CO_3 . Điều này được hỗ trợ bởi kết quả FTIR khi quan sát thấy các dao động liên kết của vật liệu là tương tự nhau trong cả ba trường hợp (**Hình S3**, Phụ lục).

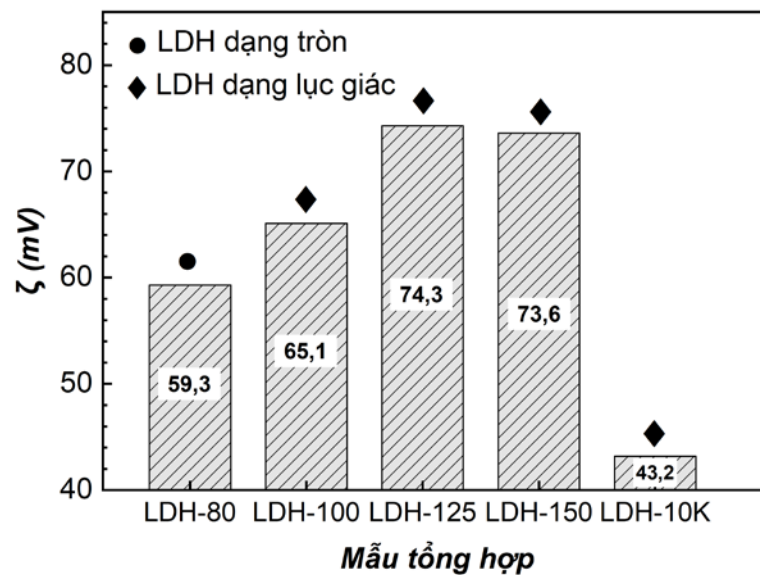
3.1.3. Mối liên hệ giữa kích thước hạt và diện tích bề mặt vật liệu

Diện tích bề mặt của các mẫu tổng hợp ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau trong điều kiện khuấy trộn và không khuấy trộn được xác định thông qua phân tích thế zeta (ζ) và được trình bày trong Hình 3.9. Các mẫu được phân tán trong nước DI với hàm

lượng 0,1 g/L trước khi tiến hành phân tích. Khi phân tán trong nước, do sự phân ly của các nhóm hydroxyl trên bề mặt nên LDH sẽ tích điện dương.

Bảng 3.3. Kích thước trung bình, điện thế zeta của các mẫu LDH-CO₃ tổng hợp

Mẫu	Hình thái	D _{TB} (nm)	Thế zeta (mV)
LDH -80	Hình cầu	52,6 ± 0,4	+59,3
LDH -100	Lục giác	99,2 ± 1,6	+65,1
LDH -125	Lục giác	152,1 ± 1,2	+74,3
LDH -150	Lục giác	306,2 ± 5,6	+73,6
LDH -10K	Lục giác	243,9 ± 52,1	+43,2



Hình 3.9. Điện thế zeta của các mẫu LDH tổng hợp tại các nhiệt độ khác nhau trong điều kiện có khuấy trộn (LDH-80, LDH-100, LDH-125 và LDH-150) và không khuấy trộn (LDH-10K)

Với mẫu LDH tổng hợp bằng phản ứng thủy nhiệt trong điều kiện không khuấy trộn, giá trị ζ (+43,2 mV) thấp hơn rõ rệt so với các mẫu có khuấy trộn, điều này cho thấy ảnh hưởng của sự phát triển mất định hướng của LDH trong quá trình hình thành hạt đến độ bền hệ keo. Trong trường hợp có sự hỗ trợ khuấy trộn, các mẫu LDH có giá trị thế zeta rất cao và ổn định. Hình thái và độ phân bố kích thước hạt cũng cho thấy sự ảnh hưởng đến điện tích bề mặt LDH. Mẫu LDH-80 dạng tròn với kích thước ~50 nm có thế zeta thấp hơn (+59,3 mV) so với các mẫu thủy nhiệt. Khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt lên 100 – 150 °C, điện thế zeta được cải thiện, đạt trong khoảng 65,1 – 73,6 mV. Quan sát thấy các hệ keo LDH chứa các hạt có hình dạng lục giác rõ ràng có điện thế zeta cao hơn hệ keo LDH chứa các hạt tròn có kích thước nhỏ (Bảng 3.3). Điện tích bề mặt phụ thuộc vào kết cấu bề mặt của vật liệu, các mẫu có kích thước đồng đều với bề mặt nhẵn

có độ phân bố điện tích trên bề mặt ổn định hơn [138]. Đây là cơ sở để phỏng đoán rằng quá trình thủy nhiệt đã thúc đẩy sự tái cấu trúc các khối hydroxide bát diện của LDH một cách toàn diện với mức độ tinh thể cao hơn, điều được quan sát thấy trong phân tích XRD (**Hình S2**, Phụ lục). Do vậy, việc phân ly các nhóm hydroxyl đẳng hướng với mật độ cao trên bề mặt làm cho LDH dạng tấm lục giác (thu được từ quá trình thủy nhiệt) có điện thế zeta cao hơn LDH dạng cầu (thu được từ quá trình già hoá). Các mẫu tổng hợp ghi nhận giá trị zeta lớn hơn +30 mV, chứng tỏ tính bền vững của hệ keo LDH [89].

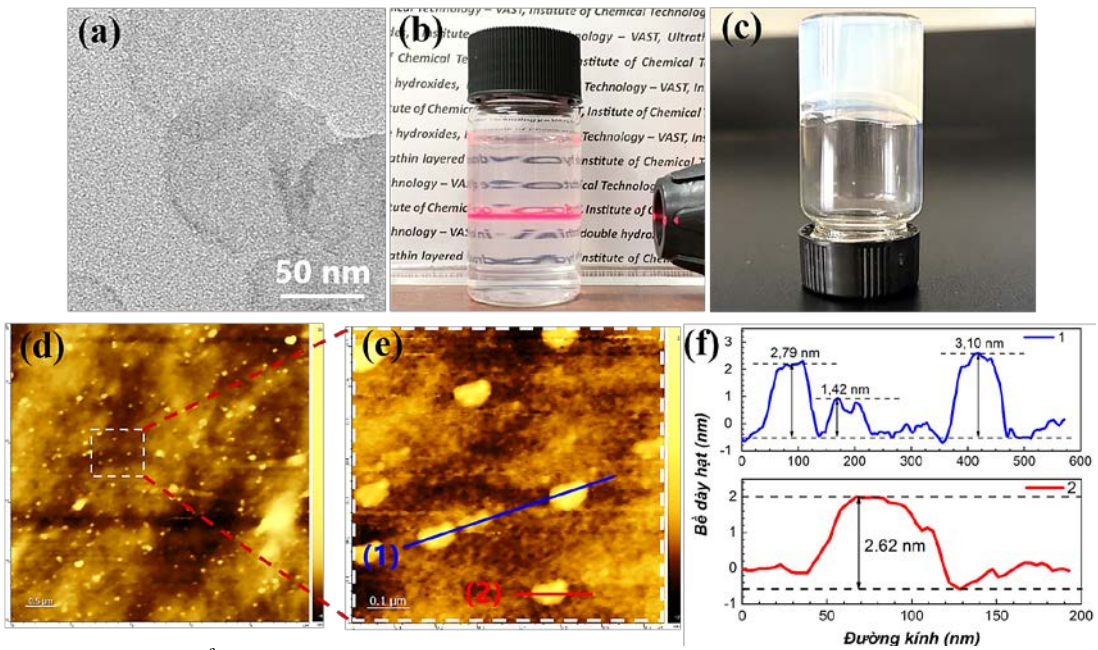
Tóm tắt kết quả phần 3.1.

Đã xây dựng được quy trình tổng hợp vật liệu LDH-CO₃ bằng phương pháp đồng kết tủa kết hợp xử lý thủy nhiệt. Điều kiện tổng hợp có kiểm soát nano LDH được xây dựng một cách cụ thể, bao gồm: (i) quá trình tạo mầm tại pH 10 và (ii) quá trình tái cấu trúc và phát triển tinh thể dưới sự hỗ trợ của khuấy trộn 250 vòng/phút, 24 giờ. Hình thái và kích thước hạt được kiểm soát bằng cách thay đổi nhiệt độ quá trình thủy nhiệt trong từ 80 °C đến 150 °C, D_{TB} đạt trong khoảng từ 50 đến 300 nm với phân bố hẹp. Các hạt hình thành có hình thái dạng cầu hoặc lục giác đồng nhất. Huyền phù LDH thể hiện giá trị điện thế zeta cao, các mẫu dạng tấm lục giác có điện tích bề mặt cao hơn, trong khoảng từ +65,1 đến +73,6 mV, so với LDH dạng hình cầu (+59,3 mV).

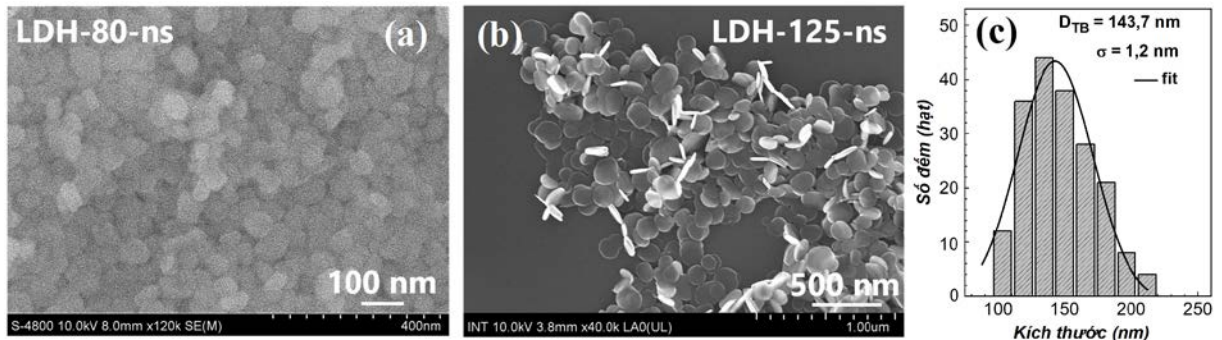
3.2. Tổng hợp LDH nanosheet với phương pháp tách loại và phân chia mầm

3.2.1. Hình thái vật liệu

Hình thái và kích thước của các tấm nano LDH thu được từ quá trình xử lý thủy nhiệt ở 125 °C được trình bày trong Hình 3.10. Hình ảnh TEM cho thấy các tấm LDH có hình thái của các tròn với độ tương phản rất nhạt (Hình 3.10a), phù hợp với đặc trưng của LDH dạng tấm siêu mỏng. Quan sát thấy chùm tia laser truyền qua hệ keo LDH-ns (1 g/L) một cách rõ ràng - hiệu ứng Tyndall (Hình 3.10b), minh chứng rằng các hạt nano LDH phân tán đồng đều trong dung dịch nước. Đồng thời, hệ keo ở nồng độ 50 g/L hình thành dạng gel (hiệu ứng thixotropic) khi để ở trạng thái tĩnh trong vòng 24 giờ (Hình 3.10c). Đây là hiệu ứng đặc trưng của các vật liệu khoáng sét anion khi ở trạng thái nanosheet [139,140]. Mẫu vật liệu được phân tán trong cồn và nhỏ giọt trên tấm silicon wafer trước khi tiến hành phân tích AFM, kết quả cho thấy sự phân bố rời rạc của các hạt LDH, không quan sát thấy sự kết tụ thành các khối lớn (Hình 3.10 d-f). Độ dày các tấm LDH có thể mỏng tới 1,42 nm, các tấm dày hơn (các hạt sáng hơn trên hình ảnh AFM) có thể là do sự xếp lớp của nhiều tấm hydroxide trong quá trình làm khô mẫu.



Hình 3.10. a) Ảnh TEM và (b) hình ảnh hệ keo LDH nanosheet trong nước DI ở nồng độ 3 g/L, hiệu ứng Tyndall xuất hiện khi chiếu chùm tia laser đến từ mặt bên, (c) ảnh hệ keo nanosheet với hiệu ứng “thixotropic” đặc trưng của các hệ LDH nanosheet ở nồng độ 50 g/L, (d) (e) hình ảnh AFM của nanosheet tại các độ phóng đại khác nhau, (f) kết quả bề dày và kích thước hạt xác định từ ảnh AFM



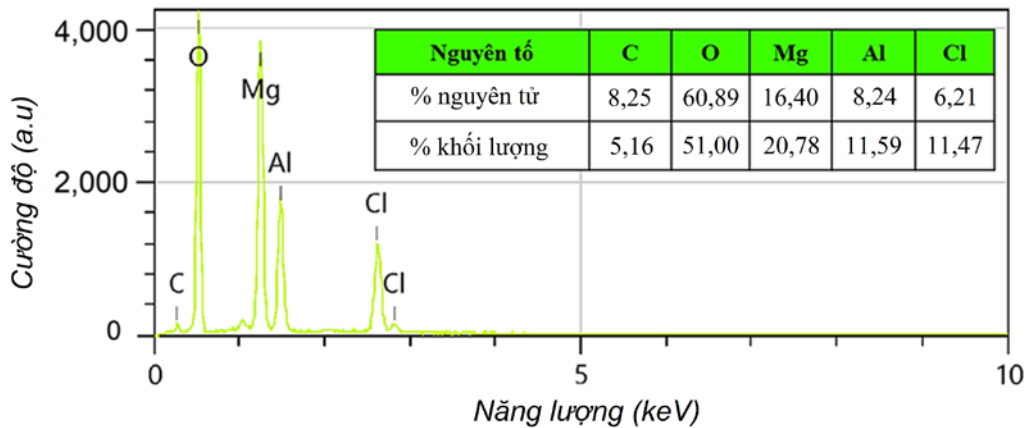
Hình 3.11. Ảnh FE-SEM của (a) LDH-80-ns, (b) LDH-125-ns và (c) giản đồ phân bố kích thước hạt của LDH-125-ns

Dựa theo kết quả phân tích AFM, đường kính của các tấm LDH (~ 100 nm) lớn hơn đáng kể so với độ dày ($\sim 1,42$ nm). Độ dày một đơn vị cơ sở MgAl LDH và kích thước của anion lactate đã được xác định ở các nghiên cứu trước đây lần lượt là 0,477 và 0,32 nm [89,121,141], tương ứng với khoảng cách lớp kép của nanosheet được xác định từ kết quả XRD là 0,784 nm (sẽ được trình bày ở Mục 3.2.2). Điều này có nghĩa rằng cấu trúc của LDH nanosheet tạo thành chỉ bao gồm 2 – 3 đơn vị cơ sở, minh chứng cho sự tổng hợp thành công của vật liệu LDH siêu mỏng bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp. Kết quả phân tích FE-SEM cho thấy các hạt LDH nanosheet có hình dạng đồng nhất với độ phân bố tập trung cao. Khi già hoá ở 80 °C, các hạt có kích thước đồng đều với dạng phiến tròn đồng nhất (Hình 3.11a). Khi nâng nhiệt độ thủy nhiệt lên 125 °C,

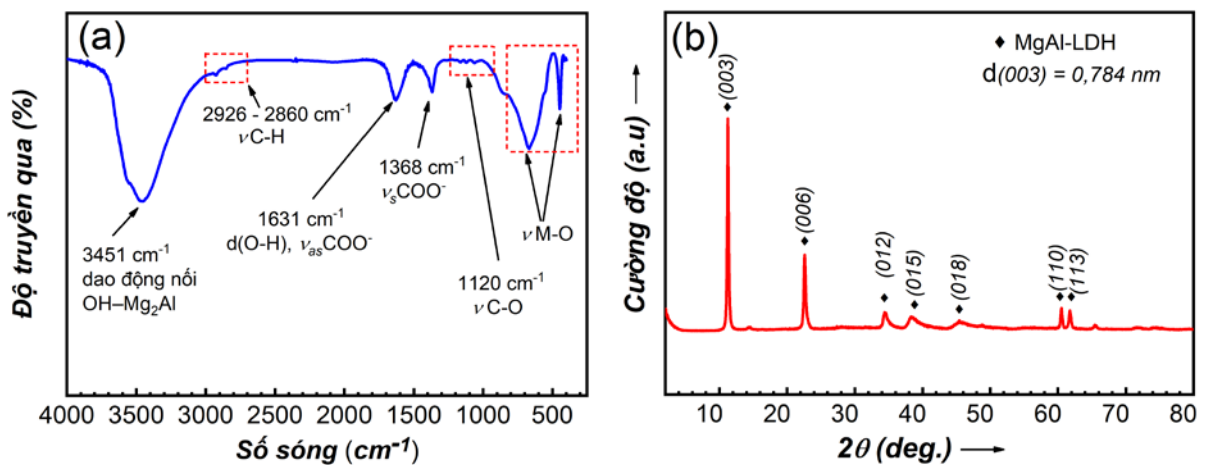
các tấm nano vẫn giữ nguyên hình dạng, kích thước hạt phân bố trung bình khoảng $143,7 \pm 1,2$ nm và độ phân bố hẹp trong khoảng 100 – 200 nm (Hình 3.11-b,c). Có thể nhận thấy sự khác biệt giữa hình thái LDH trong trường hợp có và không có sự hiện diện của ion CO_3^{2-} . LDH- CO_3 cho hình thái lục giác rõ ràng với độ dày tấm 40 ~ 50 nm (Hình S4, Phụ lục) trong khi LDH-ns có dạng tấm tròn với độ dày thấp hơn nhiều lần. Có thể nhận định rằng, lực tương tác mạnh của ion CO_3^{2-} đã làm tăng cường lực liên kết giữa các tấm hydroxide, do vậy LDH hình thành bị xếp lớp thành các khối dày.

3.2.2. Thành phần và cấu trúc LDH nanosheet

Thành phần hóa học của LDH nanosheet được đặc trưng bởi phân tích phổ tán xạ năng lượng tia X (EDS). Kết quả cho thấy các thành phần cơ bản LDH nanosheet bao gồm C, O, Mg, Al và Cl tương ứng phần trăm tỷ lệ mol lần lượt là 8,25%; 60,89%; 16,40%; 8,24% và 6,21% (Hình 3.12). Tỷ lệ mol Mg/Al là 1,99 tương tự như tỷ lệ mol lý thuyết được dùng trong quá trình tổng hợp.



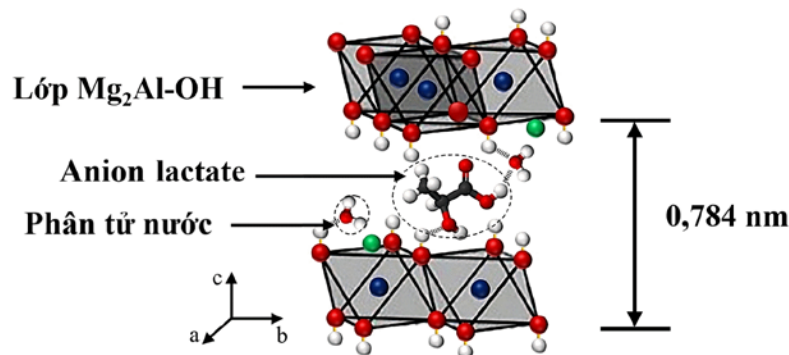
Hình 3.12. Kết quả phân tích thành phần LDH nanosheet bằng phương pháp EDS



Hình 3.13. (a) Quang phổ FTIR, (b) giản đồ XRD của LDH-ns

Dao động đặc trưng của các nhóm chức trong phân tử LDH-ns được xác định bằng quang phổ hồng ngoại FTIR (Hình 3.13a). Kết quả phân tích cho thấy dao động kéo giãn đặc trưng của các nhóm $-OH$ liên kết với ion kim loại ($OH-Mg_2Al$) trong các lớp kiểu brucite tại số sóng 3450 cm^{-1} [25,129]. Vùng tín hiệu tại khoảng số sóng 1631 cm^{-1} (bị chồng lấn với dao động uốn của phân tử nước ($dO-H$) trong cấu trúc lớp kép) và 1368 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho dao động bất đối xứng (ν_{as}) và đối xứng (ν_s) của nhóm carboxylate trong anion lactate [131]. Sự hiện diện của anion lactate còn được hỗ trợ bởi các đỉnh tín hiệu nhỏ trong vùng số sóng $2860 - 2926\text{ cm}^{-1}$ đặc trưng cho dao động nổi của nhóm $C-H$. Các đỉnh hấp thụ yếu tại vùng số sóng 1120 cm^{-1} đặc trưng cho các dao động hóa trị bất đối xứng của nhóm $C-O$. Bên cạnh đó tại số sóng 670 cm^{-1} cũng đặc trưng cho các dao động của $Al-OH$. Đỉnh hấp thụ khác tại 449 cm^{-1} cũng có liên quan đến dao động kéo dài $M-O$ ($M = Mg$ và Al) trong các lớp bát diện [25,142].

Giản đồ XRD (Hình 3.13b) của LDH-ns xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ các góc $2\theta = 11,3^\circ; 23,3^\circ; 34,7^\circ; 38,8^\circ; 60,5^\circ$ và $62,0^\circ$ tương ứng với các mặt phẳng nhiễu xạ đặc trưng (003), (006), (012), (015), (110) và (113) của vật liệu hydroxide lớp kép [41,133,136]. Cường độ các đỉnh nhiễu xạ cao cho thấy sự tái xếp lớp của vật liệu trong quá trình sấy [3,80]. Có thể thấy, với sự hiện diện của anion lactate trong lớp xen giữa, vị trí nhiễu xạ tại mặt (003) dịch chuyển về vị trí thấp hơn so với LDH- CO_3 ($2\theta = 11,6^\circ$). Do vậy, xác rằng kích thước lớp kép của LDH-ns ($0,784\text{ nm}$) đã có sự mở rộng hơn so với LDH- CO_3 ở cùng điều kiện thủy nhiệt ($0,758\text{ nm}$ - **Bảng S2**, Phụ lục).



Hình 3.14. Mô tả cấu trúc LDH nanosheet

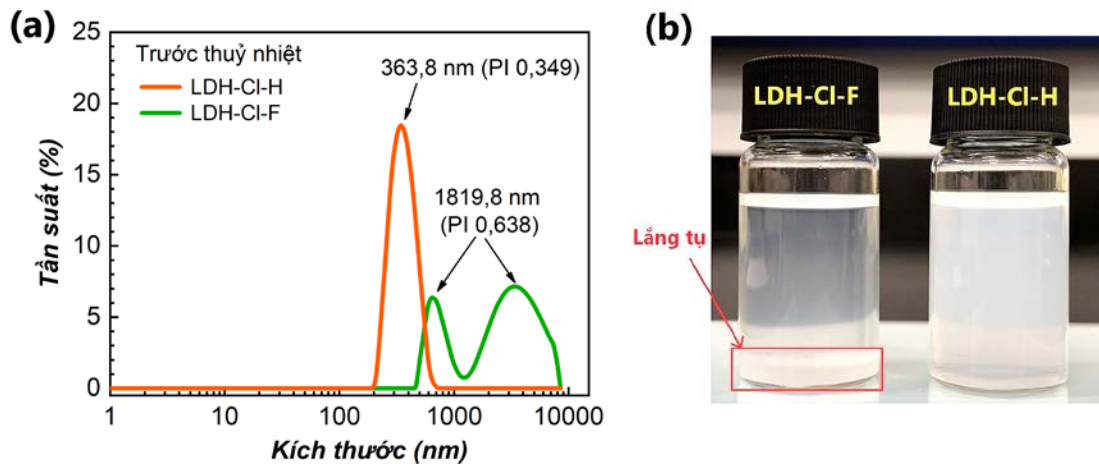
Kết hợp các kết quả phân tích thành phần và đặc trưng lý hoá, cấu trúc LDH nanosheet có thể được mô tả như Hình 3.14. Các đơn vị cơ sở của LDH được cấu thành từ các khối hydroxide bát diện của kim loại Mg, Al với tỷ lệ nguyên tử 2:1. Các nhóm hydroxyl phân bố trên các đỉnh của khối bát diện với nguyên tử hydro hướng về khi vực lớp kẹp giữa 2 tấm hydroxide, nơi được xen kẽ bởi các anion lactate, clorua và các phân

tử nước. Hệ quả là có sự hình thành một mạng lưới liên kết hydro giữa các nhóm hydroxyl với thành phần trong lớp xen kẽ, ra sự ổn định cấu trúc tổng thể của vật liệu.

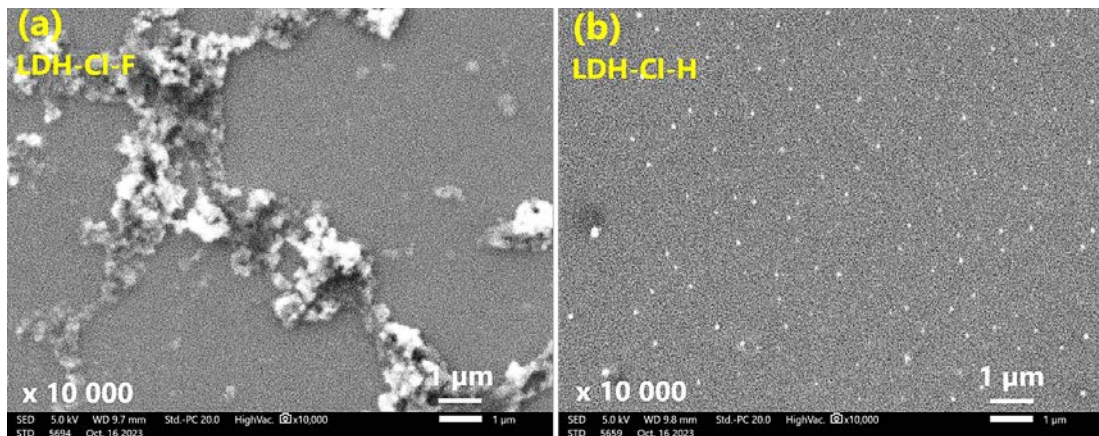
3.2.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của sự phân chia mầm đến quá trình phát triển tinh thể của vật liệu

Quá trình tổng hợp trực tiếp vật liệu LDH dạng tấm siêu mỏng được thực hiện dựa trên nguyên tắc kiểm soát điều kiện tạo mầm hoặc điều kiện phát triển tinh thể [5,6]. Việc đẩy nhanh quá trình tạo mầm có thể thực hiện bằng việc thực hiện phản ứng đồng kết tủa trong các bình phản ứng vi mô cỡ micromet hoặc dưới tốc độ khuấy trộn cao. Sự hình thành mầm diễn ra nhanh chóng dẫn đến hiện tượng “bùng nổ mầm” (*burst nucleation*), khi đó nhiều vi tinh thể mầm được tạo ra tại cùng một thời điểm, sau đó trở thành hạt nhân để tinh thể bắt đầu phát triển mà không có sự tạo mầm thêm nữa [64,143]. Tất cả các vi tinh thể mầm gần như được hình thành cùng một lúc nên khá đồng đều giống nhau, tạo điều kiện để phát triển các hạt giống nhau và góp phần hình thành nên hệ nano đơn phân tán. Bên cạnh đó, kiểm soát sự phát triển có định hướng của tinh thể phụ thuộc vào việc sử dụng các hợp chất có cấu trúc nhỏ và khả năng tạo liên kết hydro mạnh với bề mặt lớp hydroxide như H_2O_2 , NH_3 hoặc formamide [87,88,144]. Xuất hiện ngay trong quá trình tạo mầm, chúng xen vào khoảng cách giữa các lớp hydroxide, cạnh tranh vị trí với các anion từ muối kim loại ban đầu, đồng thời lôi cuốn một lượng lớn các phân tử nước vào khoảng không này. Hệ quả của quá trình là sự cản trở sự tiếp cận của các đơn vị hình thành tinh thể (*monomer*) lên bề mặt của tấm hydroxide (trục dọc, mặt *c*) do đó quá trình phát triển cấu trúc LDH nanosheet được ưu tiên diễn ra theo các trục ngang (mặt *a*, *b*). Sau giai đoạn phát triển tinh thể đạt ngưỡng tối đa, các phân tử hữu cơ vẫn cố định trên bề mặt, hạn chế sự kết tụ của các tấm nanosheet [88].

Ngoài các ưu điểm, việc sử dụng formamide cũng có một số điểm hạn chế bên cạnh yếu tố gây ảnh hưởng đến môi trường. Các vi tinh thể mầm hình thành đồng thời trong giai đoạn đồng kết tủa nên khá đồng đều, điều này tạo điều kiện cho các hạt phát triển giống nhau. Tuy nhiên, nếu quá trình tạo vi tinh thể tiếp tục diễn ra đồng thời trong quá trình hình thành hạt thì sự phát triển của hạt này có thể sẽ khác các hạt khác, do vậy việc điều khiển kích thước và tạo ra các dạng hạt đồng nhất về mặt hình dạng sẽ rất khó khăn [67]. Do vậy cần loại bỏ các ion dư thừa trong quá trình đồng kết tủa ra khỏi môi trường phát triển tinh thể. Việc loại bỏ các muối dư thừa, thông thường được thực hiện bằng cách rửa với nước, sẽ loại bỏ luôn formamide trong môi trường tổng hợp, đồng nghĩa với hiệu quả tổng hợp nanosheet suy giảm [79,80].



Hình 3.15. (a) Biểu đồ phân bố kích thước thủy động học - DLS và (b) hình ảnh trực quan của hỗn hợp hydroxide thu được từ quá trình đồng kết tủa kết hợp với xử lý (LDH-CI-H) và không xử lý đồng hoá (LDH-CI-F)



Hình 3.16. Ảnh SEM hỗn hợp hydroxide thu được từ quá trình đồng kết tủa trong trường hợp (a) không (b) xử lý đồng hoá

Nhằm kiểm soát kích thước, độ phân tán của mầm một cách đồng nhất, nghiên cứu này thực hiện quá trình phân tán mầm thông qua tác động cơ học - đồng hoá tốc độ cao. Hỗn hợp các hydroxide sau khi tách loại khỏi dung dịch mẹ bằng phương pháp tách rửa ly tâm được tái phân tán trong nước khử ion dưới sự hỗ trợ của thiết bị đồng hoá tốc độ cao, hệ huyền phù hình thành được xem là tiền chất nanosheet (LDH-CI-H). Để làm rõ cơ chế và sự ảnh hưởng của sự phân tán mầm, mẫu đối chứng không xử lý đồng hoá cũng được chuẩn bị để so sánh (LDH-CI-F). Hình 3.15 thể hiện sự phân bố kích thước hạt của tiền chất LDH được xác định bằng phép đo DLS và kết quả tóm tắt trong Bảng 3.4. Huyền phù LDH-CI-F có hai vùng phân bố kích thước hạt riêng biệt, với chỉ số đa phân tán cao (PI: 0,638), kích thước thủy động lực học trung bình trong khoảng 1819,8 nm. Điều này cho thấy sự hiện diện của các cụm hydroxide bị kết tụ trong mẫu kết tủa hình thành [89]. Trong khi đó, LDH-CI-H cho thấy sự phân bố kích thước hạt đồng đều với chỉ số PI thấp hơn (0,349) và kích thước thủy động lực học trung bình là 363,8 nm.

Quan sát trực quan cho thấy huyền phù LDH-Cl-F bị lắng tụ khi phân tán trong nước DI, không quan sát thấy hiện tượng này đối với LDH-Cl-H. Điều này minh chứng rằng hệ hydroxide có khả năng phân tán tốt hơn sau xử lý cơ học.

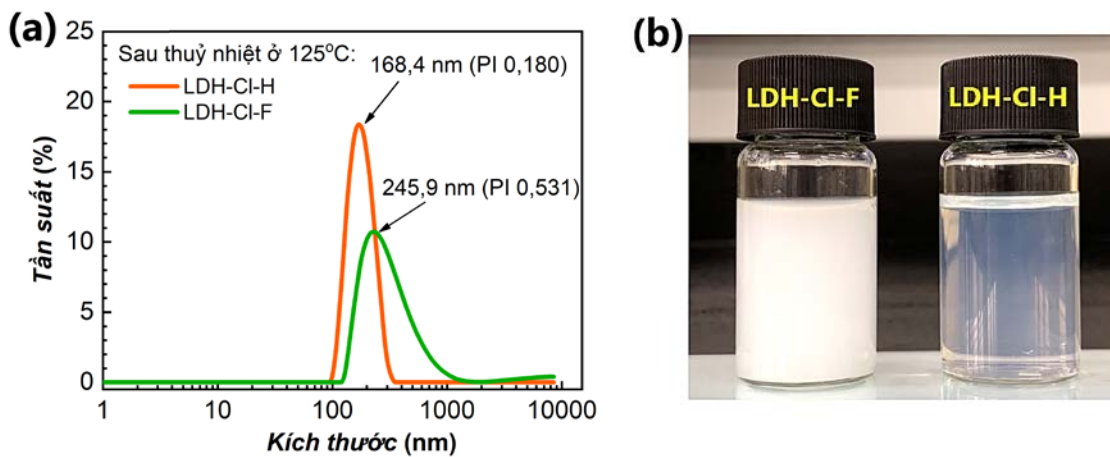
Trong giai đoạn tạo mầm, các vi tinh thể mầm phân bố xen kẽ trên các lớp hỗn hợp hydroxide của Mg/Al, các lớp này có sự chia sẻ điện tích bề mặt dẫn đến sự kết tụ thành các mảng lớn hydroxide vô định hình. Hệ quả là các vi tinh thể mầm cũng bị kết tụ trong quá trình đồng kết tủa. Việc kích thước và mức độ đa phân tán của tiền chất LDH giảm đi rõ rệt đồng nghĩa với các mảng hydroxide kết tụ bị phá vỡ thành các mảnh đồng đều hơn, do vậy các vi tinh thể mầm có sự phân bố đồng nhất hơn. Kết quả phân tích kích thước thủy động học được hỗ trợ bởi phân tích hiển vi điện tử SEM. Có thể quan sát rõ ràng các cụm mầm/hydroxide bị kết tụ ở mẫu LDH-Cl-F được phân tán hiệu quả dưới lực cắt thủy lực hình thành nên các cụm mầm/hydroxide được phân tán đồng đều trên nền silicon wafer (Hình 3.16). Ngoài ra, giá trị thế zeta của LDH-Cl-H cũng tăng đáng kể so với LDH-Cl-F, lần lượt là +45,1 và +14,8 mV (Bảng 3.4). Điều này minh chứng cho sự phân tán một cách có hiệu quả và ổn định các cụm hydroxide đồng kết tủa thông qua quá trình xử lý đồng hoá tốc độ cao.

Bảng 3.4. Thế zeta và kích thước hạt của các huyền phù keo LDH-Cl-F, LDH-Cl-H trước và sau xử lý thủy nhiệt ở 125 °C, 24 giờ

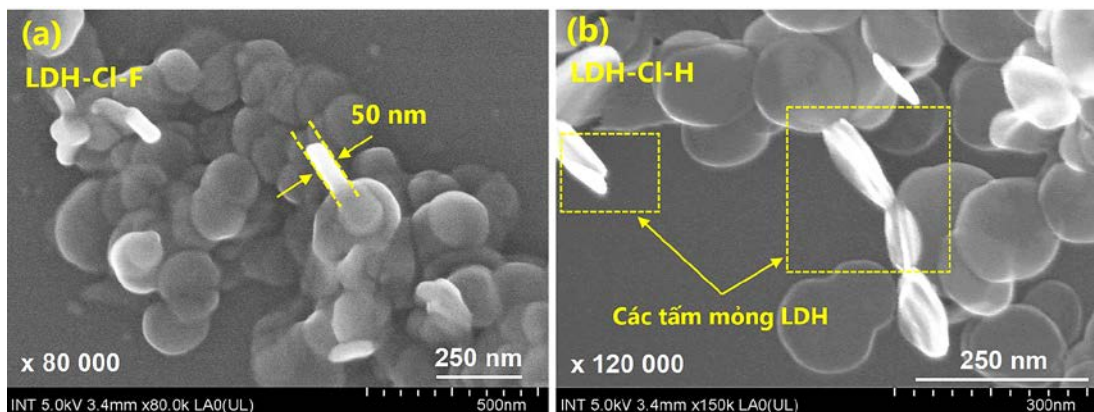
Tên mẫu	Nhiệt độ thủy nhiệt (°C)	Thế zeta (mV)	D _{TB} (nm)	Giá trị PI
LDH-Cl-F	-	+14,8	1819,8 ± 633,9	0,638
LDH-Cl-F	125	+35,2	245,9 ± 123,3	0,531
LDH-Cl-H	-	+45,1	363,8 ± 82,6	0,349
LDH-Cl-H	125	+73,9	168,4 ± 22,1	0,180

Sau quá trình xử lý thủy nhiệt, kích thước hạt giảm đã được quan sát trong hai mẫu. Sự giảm kích thước này có thể lí giải là do sự hoà tan các thành phần hydroxide kết tụ và chuyển hoá thành hydroxide lớp kép cấu trúc tinh thể thông qua quá trình khuếch tán và làm chín tinh thể [58,145]. Sau thủy nhiệt, mẫu LDH-Cl-H thu được các hạt có sự phân bố kích thước hẹp, trung bình ở khoảng 168,4 nm (Hình 3.17a) kèm giá trị PI thấp (0,180), minh chứng rằng các tinh thể mầm với kích thước đồng nhất đã tạo thành hệ nano đơn phân tán. Trong khi đó, LDH-Cl-F sau xử lý thủy nhiệt lại có phân bố rộng hơn với giá trị PI tăng đáng kể lên đến 0,531 và kích thước hạt lớn (245,9 nm), cho thấy có sự kết tụ của sản phẩm LDH trong quá trình hình thành và phát triển hạt.

Quan sát hình ảnh trực quan cho thấy sau thủy nhiệt, hệ keo nano LDH-Cl-H có màu trắng xanh và có độ trong hơn hẳn LDH-Cl-F - màu trắng đục (Hình 3.17b). Bỏ trợ cho kết quả phân tích DLS, kết quả FE-SEM (Hình 3.18) cho thấy có sự kết tụ của các hạt nano LDH trong hệ LDH-Cl-F sau thủy nhiệt. Ngoài ra, các hạt nano tạo thành có dạng khối với độ dày ghi nhận trong khoảng 50 nm. Điều này khác biệt với mẫu LDH-Cl-F, khi quan sát thấy vật liệu dạng tấm, rất mỏng trên nền silicon wafer. Mẫu nano LDH tạo thành trong ở LDH-Cl-F có dạng khối dày. Hiệu quả của quá trình phân chia mầm LDH đến độ bền sản phẩm cũng được xác định bằng phép đo điện thế zeta (Bảng 3.4). Hệ keo LDH nanosheet có giá trị thế zeta (+73,9 mV) lớn hơn đáng kể so với mẫu không được đồng hóa (+35,2 mV), minh chứng cho độ bền của hệ.



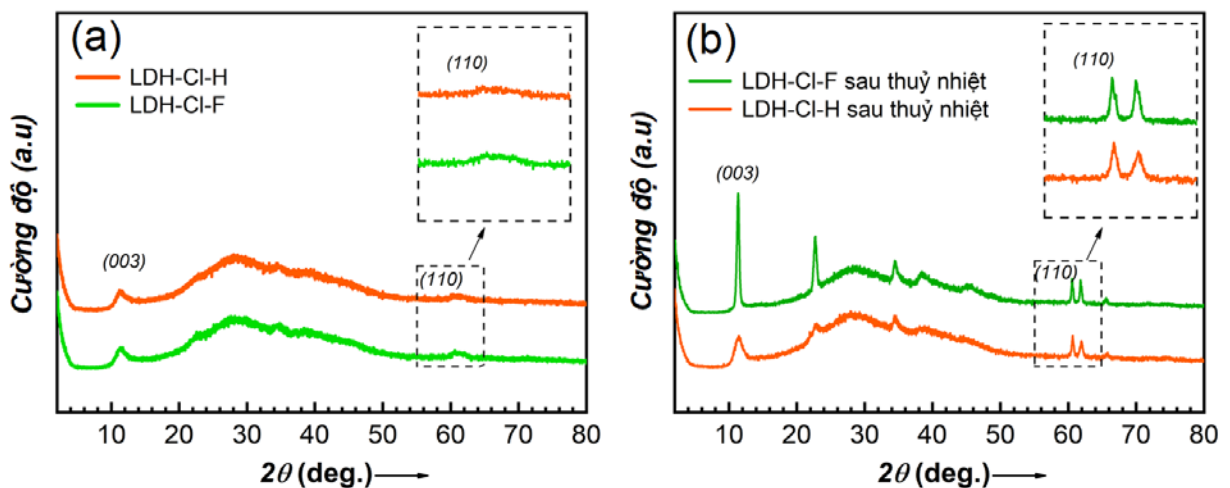
Hình 3.17. (a) Biểu đồ phân bố kích thước thủy động học và (b) hình ảnh trực quan huyền phù LDH-Cl-H và LDH-Cl-F sau thủy nhiệt tại 125 °C, 24 giờ



Hình 3.18. Ảnh SEM của LDH-Cl-F và LDH-Cl-H sau thủy nhiệt tại 125 °C, 24 giờ

Quá trình phát triển tinh thể LDH nanosheet cũng được xác định thông qua phân tích XRD (Hình 3.19). Mẫu kết tủa dạng gel của LDH-Cl-H và LDH-Cl-F thể hiện các đỉnh nhiễu xạ rộng, có vị trí tương tự nhau trên giản đồ XRD. Điều này cho thấy pha LDH với mức độ tinh thể kém đã được hình thành thông qua quá trình đồng kết tủa và

không bị ảnh hưởng bởi quá trình đồng hoá. Sau quá trình thủy nhiệt, cường độ các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc tinh thể của LDH trong mẫu LDH-Cl-F tăng đáng kể, đỉnh nhiễu xạ tại mặt (003) có cường độ cao và hẹp. Ngược lại, kết quả XRD của LDH-Cl-H chỉ cho thấy có sự tăng nhẹ về cường độ của các đỉnh nhiễu xạ tương ứng với mặt (001) nhưng tăng đáng kể của đỉnh nhiễu xạ của mặt (110), minh chứng rằng sự phát triển của các tấm LDH theo chiều ngang chiếm ưu thế hơn so với phát triển theo trục c [57]. Các phân tử lactate và nước nằm bao bọc trên bề mặt LDH đã hạn chế việc hình thành các lớp hydroxide hướng dọc theo trục c , do vậy quá trình xử lý thủy nhiệt đã thúc đẩy sự phát triển về phía bên của các tinh thể tấm nano thông qua sự khuếch tán của cation và quá trình sàng lọc tinh thể. Ngoài ra, vị trí viền của tấm hydroxide có năng lượng lớn, do vậy tốc độ phát triển ở các vị trí này cao hơn so với bề mặt (003) có năng lượng thấp, dẫn đến hình thái dạng tròn của LDH [68], như quan sát trong hình ảnh kính hiển vi điện tử quét. Sự phát triển đơn hướng của hạt chiếm ưu thế hình thành nên các hạt nano có điện tích bề mặt lớn, tạo nên hệ keo ổn định.



Hình 3.19. Giảm đồ XRD hệ huyền phù LDH-Cl-F và LDH-Cl-H (a) trước và (b) sau thủy nhiệt tại 125 °C, 24 giờ

Dựa vào các kết quả phân tích trên, nghiên cứu xác định rằng việc phân tán các cụm mầm LDH có vai trò quyết định trong việc kiểm soát kích thước và độ phân bố của LDH nanosheet. Sau giai đoạn hình thành mầm, hỗn hợp các hydroxide cấu trúc vô định hình và các vi tinh thể mầm LDH, được tách ra khỏi dung dịch mẹ và phân tán lại trong nước (LDH-Cl-F). Lực tương tác yếu giữa các lớp hydroxide bị kết tụ có thể dễ dàng bị phá vỡ dưới tác động của lực cắt thủy lực, dẫn đến sự phân tán đồng đều của các lớp này và mầm tinh thể LDH. Các mầm LDH phân tách trở thành hạt nhân để tinh thể bắt đầu phát triển một cách độc lập trong giai đoạn thủy nhiệt. Bề mặt tấm hydroxide bị bao

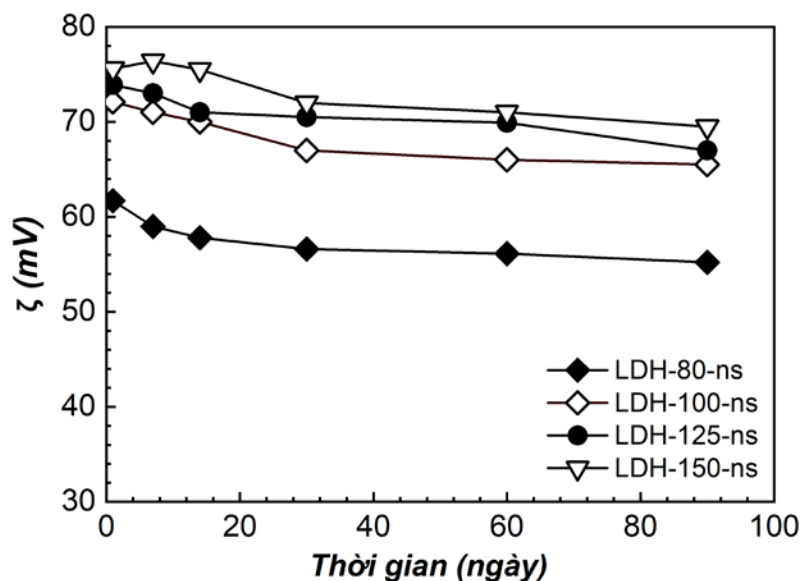
bọc bởi các phân tử nước và lactate, do vậy năng lượng tại vị trí viền của LDH cao hơn các vị trí bề mặt. Kết quả là sự phát triển đồng đều và có định hướng dọc theo mặt phẳng ngang trở nên chiếm ưu thế, hình thành nên các tấm nanosheet dạng hình tròn. Các tấm nano mỏng, đồng đều với mật độ điện tích bề mặt cao hạn chế được việc kết tụ do chuyển động Brownian gây ra và duy trì được tính ổn định của hệ keo [68]. Kích thước các tấm nanosheet được điều khiển thông qua quá trình thủy nhiệt. Nhiệt độ nuôi tinh thể cao dẫn đến tốc độ phát triển tinh thể nhanh, sau một thời gian ngắn các tinh thể nhỏ có thể phát triển (hoặc kết đám) tạo ra tinh thể lớn (vẫn giữ kích thước khá đồng đều). Sử dụng nhiệt độ cao trong quá trình phát triển tinh thể có thể hạn chế được quá trình bồi lớn Ostwald và sự mở rộng phân bố kích thước. Kết quả thực nghiệm cho thấy duy trì nhiệt độ trong khoảng 80 – 150 °C có thể thu được kích thước nanosheet phân bố trung bình trong khoảng 77,4 – 212,5 nm với chỉ số đa phân tán thấp $\sim 0,1$ (Bảng 3.4).

3.2.4. Nghiên cứu kiểm soát kích thước hạt LDH nanosheet

Quy trình tách loại và phân chia mầm có thể hình thành hạt LDH với pha tinh thể có kích thước thấp, với độ dày xấp xỉ 2 – 3 đơn vị cơ sở. Nhằm điều khiển tỷ lệ cạnh (*aspect ratio* - AR) của LDH nanosheet, nghiên cứu tiến hành kiểm soát nhiệt độ của quá trình thủy nhiệt có khuấy trộn trong khoảng 80 – 150 °C. Kết quả phân tích DLS (Hình S5, Phụ lục) cho thấy các mẫu nanosheet hình thành đều có phân bố kích thước hẹp với chỉ số PI thấp, trong khoảng từ 0,1 đến 0,2. Điều này minh chứng rằng các MgAl LDH nanosheet có khả năng phân tán một cách đồng nhất trong dung dịch nước. Kết quả kích thước thủy động lực học có sự tương đồng với kết quả phân tích hình ảnh FE-SEM ở các mẫu LDH-80-ns và LDH-125-ns đã tổng hợp (Hình 3.11). Kích thước trung bình của các nanosheet tăng từ 77,4 nm lên 115,4 nm; 168,4 nm và 212,5 nm tương ứng với nhiệt độ thủy nhiệt tăng từ 80 °C lên 100 °C; 125 °C và 150 °C. Nhiệt độ thủy nhiệt tăng đã thúc đẩy quá trình phát triển tinh thể theo phương ngang diễn ra một cách nhanh chóng, tạo nên các hạt LDH có đường kính lớn. Ở các nhiệt độ thủy nhiệt khác nhau, hình thái LDH-ns vẫn giữ ổn định ở dạng phiến mỏng, tròn (Hình S6, Phụ lục). Giả sử bề dày hạt bị giới hạn ở mức 1,42 nm, tỷ lệ AR của nanosheet cũng tăng lên theo nhiệt độ thủy nhiệt, đạt tối đa ~ 150 lần ở 150°C (mẫu LDH-150-ns). Khi phân tán trong nước hệ keo LDH nanosheet có giá trị thế zeta dương do sự phân ly của các nhóm hydroxyl trên bề mặt các tấm nano. Các hệ nanosheet thu được đều có giá trị thế zeta rất cao, vượt mức +60,0 mV (Bảng 3.5), minh chứng cho độ bền của hệ [89].

Bảng 3.5. Kích thước trung bình, điện thế zeta và tỷ lệ cạnh AR của các hệ nanosheet tổng hợp

Mẫu	Hình thái	D_{TB} (nm)	Chỉ số PI	Thế zeta (mV)	AR
LDH-80-ns	Tấm tròn	$77,4 \pm 10,5$	0,171	+61,7	54,5
LDH-100-ns	Tấm tròn	$115,4 \pm 15,6$	0,195	+72,1	81,3
LDH-125-ns	Tấm tròn	$168,4 \pm 22,1$	0,180	+73,9	118,6
LDH-150-ns	Tấm tròn	$212,5 \pm 22,3$	0,131	+75,6	149,6
LDH-CI-F	Tấm tròn	$245,9 \pm 123,3$	0,531	+35,2	4,9



Hình 3.20. Thế zeta theo thời gian của hệ keo LDH nanosheet thủy nhiệt tại các nhiệt độ khác nhau

Để đánh giá độ bền của hệ keo nanosheet, các mẫu LDH-ns tổng hợp được lưu mẫu và đánh giá điện thế ζ theo thời gian. Nhìn chung, các hệ nanosheet tạo thành đều có điện thế zeta giảm nhẹ trong thời gian bảo quản, tuy nhiên vẫn giữ ở mức cao $> +30$ mV sau 90 ngày khảo sát (Hình 3.20), chứng tỏ tính bền vững của hệ nano LDH [89].

Tóm tắt kết quả phần 3.2.

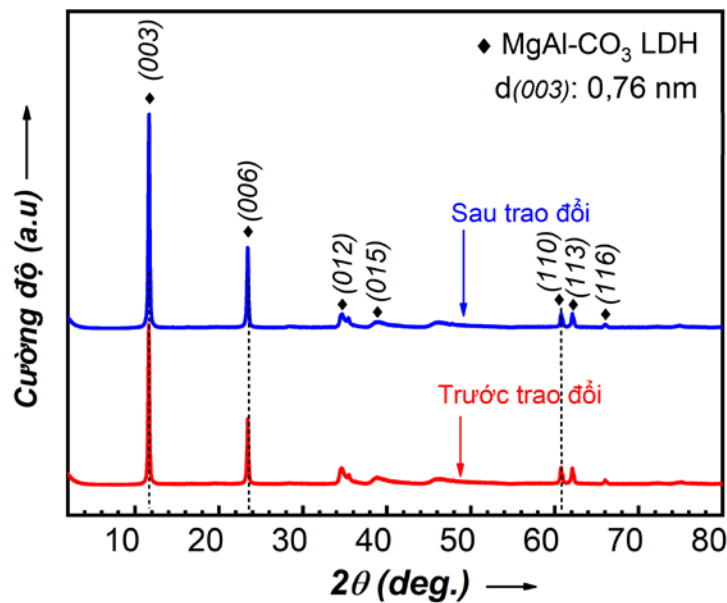
Đã tổng hợp thành công vật liệu LDH nanosheet bằng phương pháp tổng hợp trực tiếp hoàn toàn trong môi trường nước dựa trên cách tiếp cận tách loại và phân chia mầm. Dưới tác động của lực cắt thủy lực, lực tương tác yếu giữa các lớp hydroxide bị kết tụ bị phá vỡ, dẫn đến sự phân tán đồng đều của các lớp này và vi tinh thể mầm. Các cụm mầm LDH độc lập trở thành các hạt nhân để phát triển các hạt LDH đồng đều với bề dày hạn chế do bị bao bọc bởi các phân tử nước và lactate. Đồng thời, các vi tinh thể mầm đồng đều về mặt kích thước sẽ tạo điều kiện cho việc hình thành các hạt LDH với phân bố đồng nhất trong quá trình thủy nhiệt. Các tinh thể LDH nanosheet tạo thành chỉ

bao gồm 2 – 3 đơn vị cơ sở với độ dày 1,42 nm, chỉ số đa phân tán thấp $\sim 0,1$. Kích thước trung bình được điều khiển khoảng từ 77,4 nm đến 212,5 nm tương ứng với nhiệt độ thủy nhiệt trong khoảng 80 – 150 °C. Huyền phù nanosheet có độ bền cao với thế zeta đạt trên +60 mV và giữ ổn định sau 90 ngày bảo quản tại nhiệt độ phòng.

3.3. Tổng hợp LDH nanosheet mang ỨC CHẾ ĂN MÒN HỮU CƠ

3.3.1. Khả năng trao đổi ỨC CHẾ ĂN MÒN CỦA LDH-CO₃

Nhằm đánh giá khả năng trao đổi anion của ỨC CHẾ ĂN MÒN HỮU CƠ với LDH xen kẽ bởi anion carbonate, tiến hành lựa chọn mẫu LDH-125 làm tiền chất cho phản ứng trao đổi. Sự hình thành của LDH mang ỨC CHẾ ĂN MÒN HỮU CƠ được xác định thông qua sự thay đổi kích thước lớp kép của vật liệu. Khi có sự thay thế các anion của trong lớp chủ bằng các anion khách, sự chênh lệch về mặt kích thước giữa các anion chủ và khách sẽ làm thay đổi khoảng cách giữa hai lớp hydroxide. Khoảng cách này được xác định bằng giá trị $d(003)$ xác định từ giản đồ nhiễu xạ XRD [23,63].



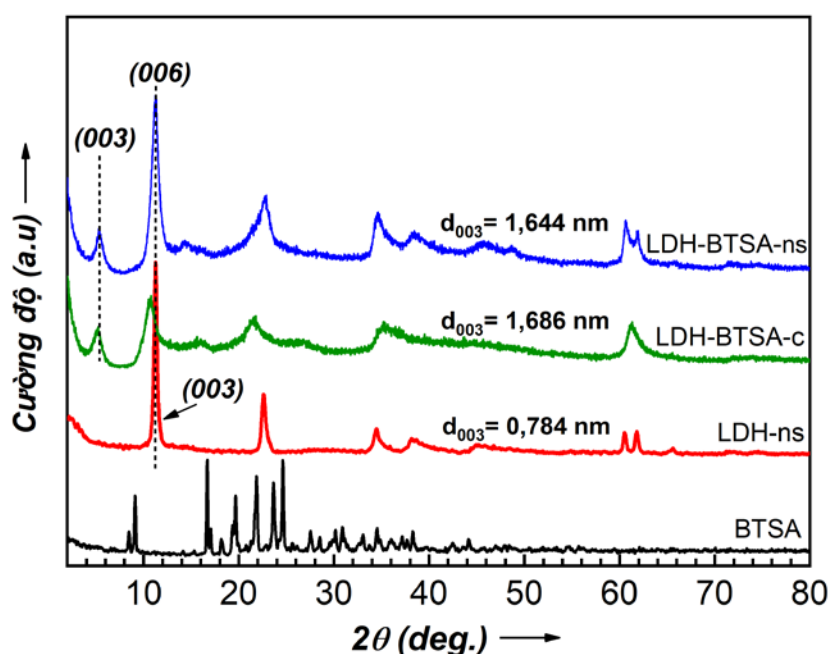
Hình 3.21. Kết quả XRD của LDH-CO₃ trước và sau khi trao đổi với anion BTSA²⁻

Dựa vào kết quả phân tích XRD (Hình 3.21) có thể thấy rằng các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của vật liệu LDH điển hình gần như tương tự nhau ở cả hai mẫu trước và sau phản ứng. Giá trị $d(003)$ trong cả hai trường hợp bằng nhau và bằng 0,76 nm. Do đó, có thể nhận định rằng không có sự thay thế anion khi thực hiện quá trình trao đổi. Quá trình trao đổi anion chỉ có thể xảy ra trong LDH khi lực xen kẽ của anion khách lớn hơn lực tương tác giữa anion ban đầu và lớp cation [147]. Tuy nhiên, ái lực của các anion carbonate trong không gian xen kẽ LDH với các cation kim loại mạnh đến mức chúng không thể dễ dàng trao đổi với các anion hữu cơ khác [148]. Trong trường hợp này, việc

đẩy CO_3^{2-} ra khỏi không gian xen kẽ của LDH bằng anion BTSA^{2-} không xảy ra. Do vậy, phương pháp trao đổi anion sử dụng tiền chất LDH- CO_3 không phù hợp để điều chế LDH mang ỨC CHẾ ĂN MÒN HỮU CƠ.

3.3.2. Đặc trưng lý hoá và hình thái LDH mang ỨC CHẾ ĂN MÒN HỮU CƠ

Trong khi LDH- CO_3 không thể hiện đặc tính trao đổi anion với ỨC CHẾ ĂN MÒN HỮU CƠ, LDH-ns lại thể hiện đặc tính này một cách rõ rệt khi khoảng cách lớp kép trong sản phẩm (LDH-BTSA-ns) được mở rộng và tương tự với sản phẩm được tổng hợp từ phương pháp đồng kết tủa (LDH-BTSA-c). So sánh giản đồ XRD của BTSA với các mẫu LDH cho thấy sự vắng mặt của các tín hiệu nhiễu xạ của BTSA trong vùng nhiễu xạ (00l) của LDH (Hình 3.22), minh chứng rằng không có sự bao phủ của BTSA trên bề mặt tấm LDH.



Hình 3.22. Giản đồ nhiễu xạ XRD của ỨC CHẾ ĂN MÒN BTSA, LDH-ns, LDH-BTSA-c và LDH-BTSA-ns

Sau khi phản ứng trao đổi anion hoàn tất, góc nhiễu xạ của mặt (003) của LDH nanosheet có sự dịch chuyển sang vị trí thấp hơn, khoảng cách lớp của LDH tăng từ 0,784 nm lên 1,644 nm [24,75]. Tương tự, thông số mạng tinh thể tại mặt (003) - mặt c, đặc trưng cho kích thước một đơn vị tinh thể - tăng từ 2,35 nm lên 4,93 nm sau khi có sự hiện diện của BTSA (Bảng 3.6). Các kết quả này cho thấy anion ỨC CHẾ ĂN MÒN HỮU CƠ đã được chèn vào cấu trúc vật liệu, gây ra sự mở rộng khoảng cách giữa các tấm hydroxide. Khi so sánh giản đồ XRD của LDH-ns và LDH-BTSA-ns có thể thấy rằng các đỉnh đặc trưng ở các mặt phẳng (00l) bị thay đổi đáng kể sau khi xen kẽ anion BTSA^{2-} vào cấu trúc vật liệu. Tuy nhiên, vị trí nhiễu xạ tại mặt (110) là tương đương nhau, tham số mạng tinh

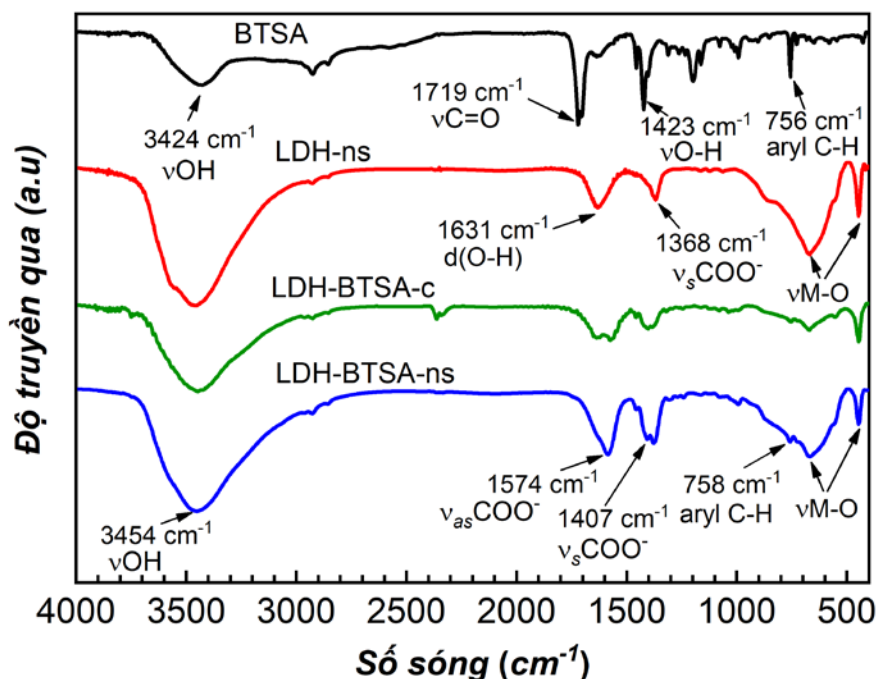
thể a của chúng tương tự nhau (0,3058 so với 0,3038 nm, Bảng 3.6). Điều này cho thấy không có sự thay đổi liên kết giữa các kim loại trong tám cation, vì thế quá trình trao đổi anion không gây ảnh hưởng đến cấu trúc đến các tấm này [121]. Các đỉnh nhiễu xạ của tại mặt phẳng (110) và (113) được mở rộng, cho thấy mức độ kết tinh của LDH-BTSA-ns thấp hơn so với tiền chất LDH. Điều này có thể quy cho kích thước lớn của anion xen kẽ [22,38]. Trong trường hợp LDH-BTSA-c, tín hiệu nhiễu xạ tại (110) và (113) có sự chồng lấn, minh chứng cho sự phát triển mất định hướng của tinh thể LDH-BTSA khi tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Bên cạnh đó, với cùng điều kiện chuẩn bị mẫu phân tích, các đỉnh nhiễu xạ của LDH-BTSA-ns có cường độ và độ sắc nét cao hơn LDH-BTSA-c, chứng tỏ LDH mang ức chế ăn mòn được tổng hợp bằng phương pháp trao đổi ion có độ kết tinh cao hơn so với khi tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa. Kết quả phân tích nhiễu xạ XRD cho thấy đã tổng hợp thành công LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn bằng cả hai phương pháp trao đổi ion và đồng kết tủa.

Bảng 3.6. Khoảng cách lớp kép và thông số mạng tinh thể của LDH nanosheet trước và sau khi trao đổi anion

Mặt nhiễu xạ	LDH-ns				LDH-BTSA-ns			
	2θ	d (nm)	Thông số mạng tinh thể (nm)		2θ	d (nm)	Thông số mạng tinh thể (nm)	
			a	c			a	c
(003)	11,279	0,7839	0,3058	2,3517	5,372	1,6438	0,3038	4,9314
(006)	22,643	0,3924			11,238	0,7867		
(110)	60,509	0,1529			60,951	0,1519		

Sự hiện diện của BTSA trong cấu trúc của các bình chứa nano được minh chứng qua quang phổ FTIR (Hình 3.23). Đối với BTSA tinh khiết, đỉnh tín hiệu ở số sóng 3424 cm^{-1} kèm vai hấp thụ nhỏ tại vùng 3000 – 3100 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho nhóm –OH và C–H trong cấu trúc vòng thơm của BTSA. Đỉnh tín hiệu ở 756 cm^{-1} và 1423 cm^{-1} lần lượt được gán dao động của C–H liên hợp trong cấu trúc vòng thơm [113] và dao động uốn của nhóm O–H trong nhóm chức COOH. Dao động kéo dài của C=O trong nhóm chức carboxylic được đặc trưng bởi đỉnh tín hiệu mạnh ở số sóng 1719 cm^{-1} [126,127]. So sánh kết quả giữa LDH-BTSA-ns và BTSA tinh khiết cho thấy sự biến mất của các đỉnh điển hình của nhóm COO⁻ ở số sóng 1719 cm^{-1} và sự xuất hiện của các đỉnh mới ở khoảng 1574 cm^{-1} và 1402 cm^{-1} , có thể được quy cho các dao động bất đối xứng và đối xứng của các nhóm COO⁻ [126,127]. Điều này có thể là do các anion BTSA²⁻ đã xen kẽ

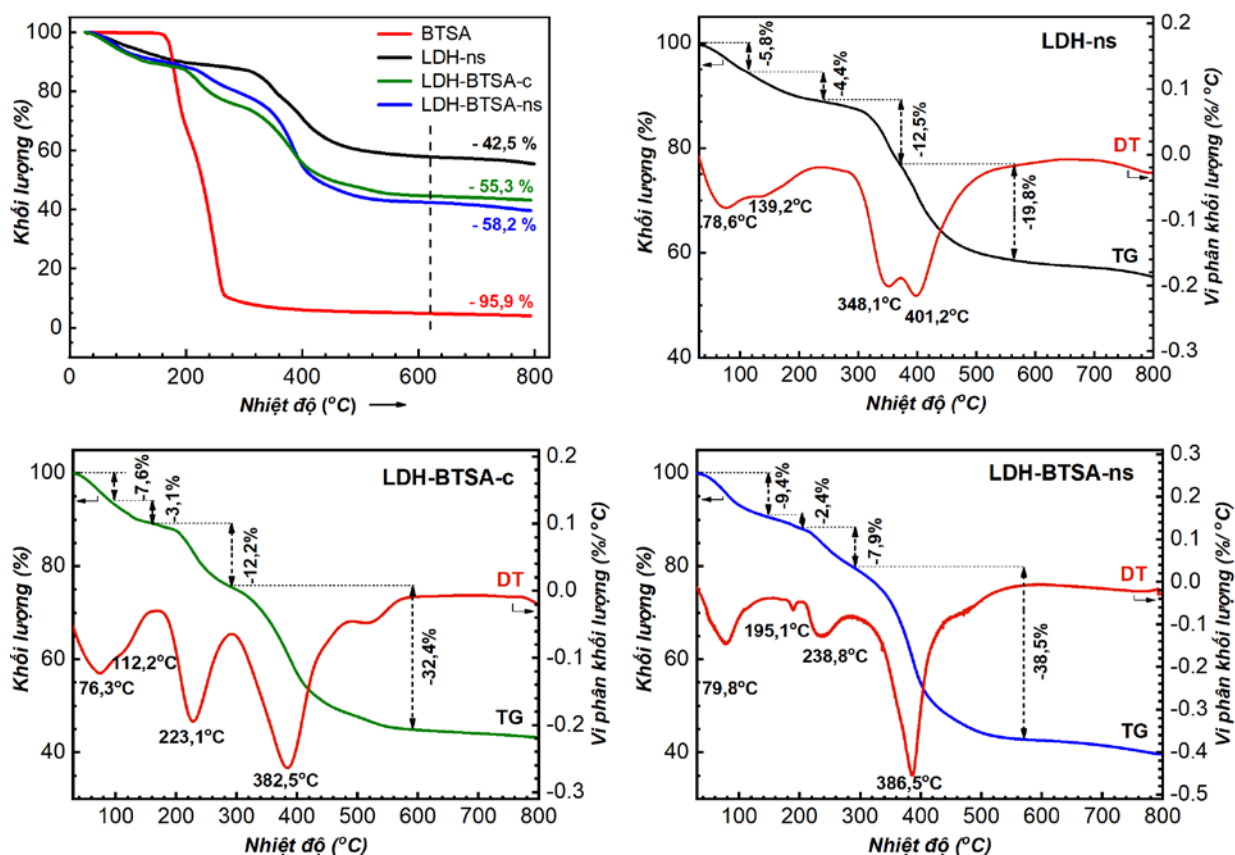
vào trong cấu trúc lớp kép. Lúc này, các nhóm COO^- có sự tương tác tĩnh điện với bề mặt tấm hydroxide, hình thành nên hệ chất ổn định với mức năng lượng thấp hơn BTSA ở trạng thái tự do, do vậy bước sóng có sự dịch chuyển về mức số sóng thấp hơn. Vùng tín hiệu rộng với đỉnh hấp thụ ở khoảng số sóng 3454 cm^{-1} hình thành bởi sự chồng lấn tín hiệu dao động của nhóm $-\text{OH}$ liên kết cation kim loại ($\text{OH}-\text{Mg}_2\text{Al}$) trong lớp hydroxide [25] và tín hiệu $-\text{OH}$ trong cấu trúc BTSA [113]. Ngoài ra, quan sát thấy tín hiệu của nhóm $\text{C}-\text{H}$ liên hợp trong vòng thơm (số sóng 758 cm^{-1}) và liên kết $\text{M}-\text{O}$ (kim loại-oxygen) trong vùng số sóng $400 - 700\text{ cm}^{-1}$ vẫn hiện diện trong LDH-BTSA-ns. Sự thay đổi đáng kể về cường độ và vị trí đỉnh hấp thụ minh chứng cho sự tương tác giữa chất ức chế hữu cơ xen kẽ và lớp hydroxide của LDH [141]. Kết quả FTIR có sự tương đồng với kết quả XRD, cho thấy có sự xen kẽ của anion chất ức chế hữu cơ vào lớp xen kẽ của LDH.



Hình 3.23. Quang phổ hồng ngoại FTIR của ức chế ăn mòn BTSA, LDH-ns, LDH-BTSA-c và LDH-BTSA-ns

Tính chất nhiệt và độ giảm khối lượng theo nhiệt độ của ức chế ăn mòn BTSA, LDH-ns và các hệ LDH-BTSA được xác định bằng phương pháp TGA, kết quả được trình bày trong Hình 3.24. Dựa trên tín hiệu đường vi phân khối lượng, các mẫu LDH đều có 3 giai đoạn giảm khối lượng được ghi nhận, tương đồng với đặc trưng của các hệ bình chứa nano LDH [111,120]. Trong giai đoạn đầu của chu trình nung, các mẫu LDH có độ giảm khối lượng xấp xỉ 10~11%, tương ứng với vùng bay hơi của nước hấp phụ (trong khoảng $40 - 120\text{ }^\circ\text{C}$) và nước trong cấu trúc lớp kép (trong khoảng $120 - 200\text{ }^\circ\text{C}$).

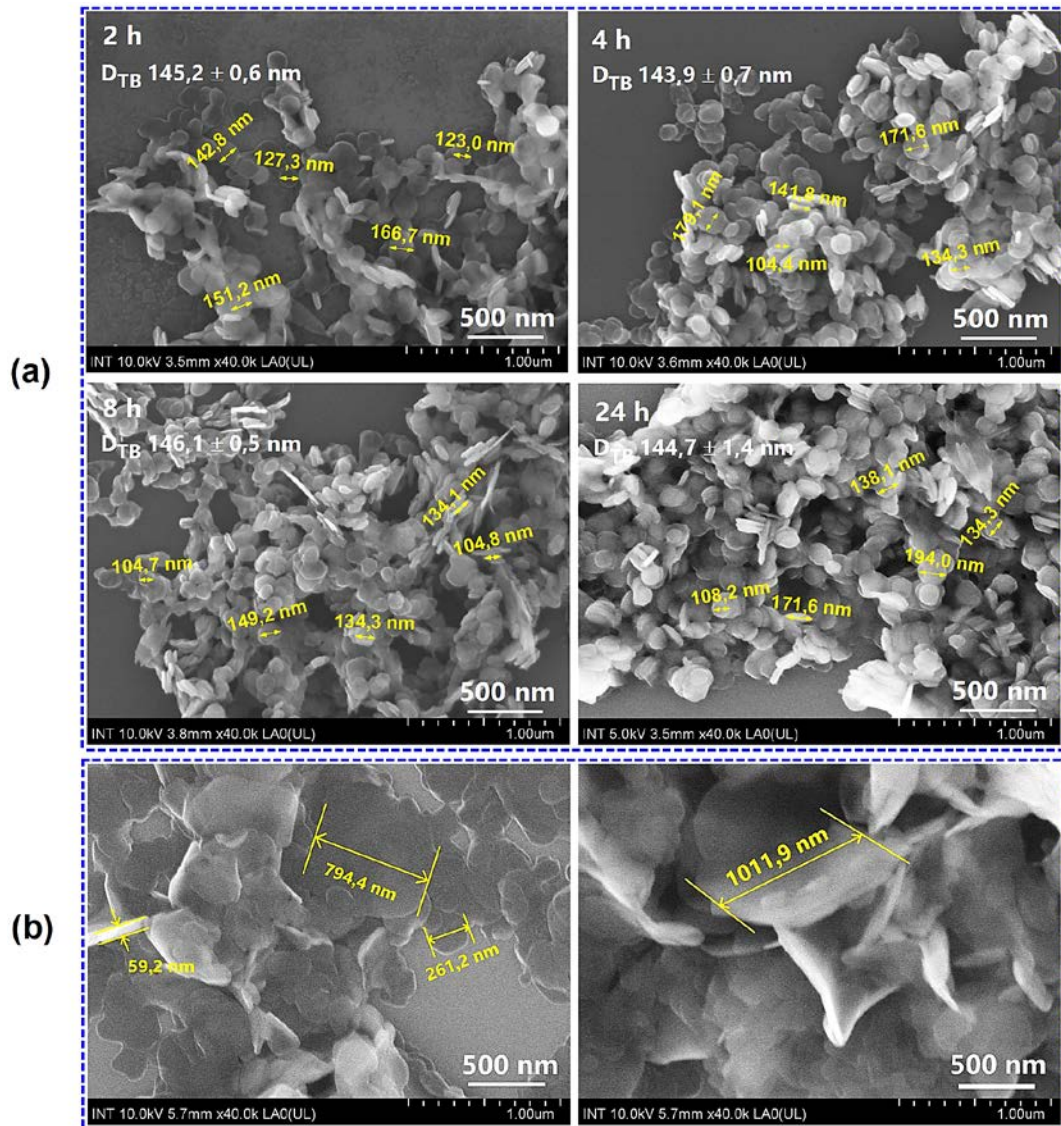
Ở giai đoạn tiếp theo, trong khoảng từ 180 đến 280 °C, sự giảm khối lượng ở các mẫu LDH-BTSA được gán cho sự phân hủy của nhóm -OH trong lớp xen kẽ [25,121]. Đáng lưu ý, mẫu LDH-ns có vùng phân hủy nhóm -OH cao hơn khoảng 110 °C so với các mẫu LDH-BTSA, điều này có thể liên quan đến sự khác biệt đáng kể giữa kích thước tinh thể của các hệ vật liệu tổng hợp [14]. Khoảng cách giữa các lớp (d_{003}) càng nhỏ thì năng lượng liên kết giữa các anion xen kẽ với bề mặt các tấm hydroxide càng cao và độ ổn định cấu trúc của LDH càng mạnh [162], do vậy cần một mức năng lượng lớn hơn để có thể bẻ gãy liên kết và phân hủy các anion này. Ngoài ra, sự khác biệt trong cường độ tín hiệu vi phân (trong vùng 180 – 280 °C) giữa hai mẫu LDH-BTSA-c và LDH-BTSA-ns cho thấy số lượng nhóm -OH hình thành có thể phụ thuộc vào điều kiện tổng hợp cũng như kích thước và kết cấu của hạt [14].



Hình 3.24. Kết quả phân tích nhiệt TGA của ức chế ăn mòn BTSA và các hệ bình chứa nano LDH-ns, LDH-BTSA-c và LDH-BTSA-ns

Quan sát thấy tiền chất BTSA bị phân hủy gần như hoàn toàn (độ giảm khối lượng > 90%) trong khoảng nhiệt độ 180 – 320 °C. Ngược lại, BTSA trong cấu trúc LDH-BTSA bị phân hủy ở khoảng 280 – 550 °C. Điều này là do hiệu ứng rào cản của cấu trúc lớp kép đã làm chậm quá trình khuếch tán của các hợp chất dễ bay hơi [111]. Kết thúc chu trình nung, độ mất khối lượng của LDH-ns và LDH-BTSA-ns lần lượt là 42,5% và

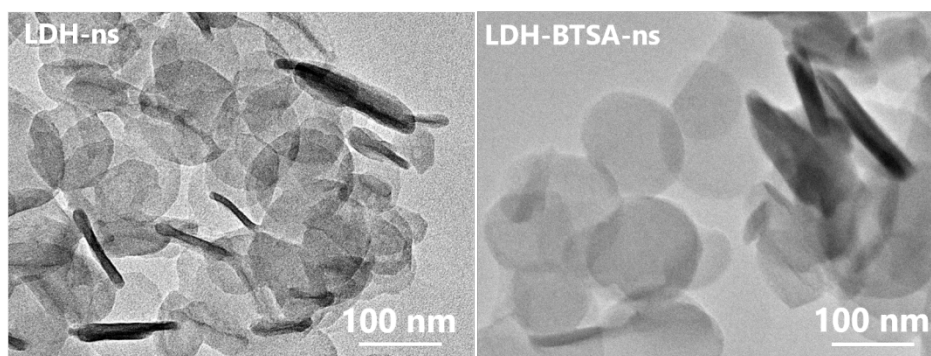
58,2%, thành phần còn lại sau phân huỷ nhiệt bao gồm pha spinel và than hoá hình thành sau quá trình nung. So sánh kết quả giảm trọng lượng giữa hai loại LDH và tiền chất BTSA, hàm lượng BTSA trong vùng xen kẽ của nanosheet được tính toán là khoảng 38,5%. Hàm lượng BTSA trong LDH-BTSA-ns cao hơn LDH-BTSA-c khoảng 6,1%, điều này minh chứng cho khả năng nạp BTSA tốt hơn vào lớp xen kẽ của vật liệu bằng phương pháp trao đổi ion.



Hình 3.25. Ảnh FE-SEM của (a) LDH-BTSA-ns sau 2, 4, 8 và 24 giờ trao đổi anion và (b) LDH-BTSA-c tổng hợp bằng phương pháp đồng kết tủa

Kích thước hạt và sự phân bố của các tấm nano là những yếu tố quan trọng để phát huy tối đa các đặc tính của vật liệu [70]. Việc tăng trưởng không đều của các hạt nano có thể dẫn đến hiện tượng kết tụ, điều này là nhược điểm chính đã hạn chế khả năng ứng dụng thực tiễn của LDH, vì nó gây cản trở việc tiếp cận các tâm hoạt động trên bề mặt cạnh của tinh thể. Hệ quả là sự khuếch tán vào - ra của các anion trong lớp xen kẽ và

môi trường bị hạn chế và làm giảm hiệu quả trao đổi anion [8,70]. Để quan sát, đánh giá cụ thể hình thái của LDH-BTSA-ns sau quá trình trao đổi anion, các mẫu sản phẩm được tiến hành phân tích hiển vi điện tử SEM (Hình 3.25a). Giảm đồ phân bố kích thước hạt của các mẫu LDH-BTSA-ns tổng hợp sau 1, 4, 8 và 24 giờ trao đổi anion được trình bày trong **Hình S7**, Phụ lục. Các hạt LDH-BTSA-ns có dạng tấm tròn, đồng đều, kích thước hạt trung bình duy trì ở khoảng $144,7 \text{ nm} \pm 1,4 \text{ nm}$ với hình thái không biểu hiện những thay đổi đáng kể trong vòng 24 giờ trao đổi anion. Do vậy, có thể nhận định rằng quá trình trao đổi anion để chuyển đổi từ dạng nanosheet sang LDH-BTSA-ns chỉ có sự chuyển đổi về cấu trúc, không có sự chuyển đổi về hình thái [38]. Điều này được hỗ trợ bởi kết quả ảnh TEM (Hình 3.26) khi cho thấy sự tương đồng về mặt kích thước và hình thái giữa sản phẩm LDH-BTSA-ns với nanosheet ban đầu. Ngược lại với LDH-BTSA-ns, LDH-BTSA-c tổng hợp bằng quá trình đồng kết tủa cho thấy sự phát triển không đồng đều của các tấm nano, kích thước hạt được phát hiện trong khoảng 200 – 1000 nm (Hình 3.25b). Hình dạng của các hạt LDH-BTSA-c cũng không đồng nhất, quan sát thấy có sự kết tụ thành các mảng lớn trong quá trình tổng hợp. Kết quả ảnh hiển vi điện tử cho thấy LDH-BTSA-ns có hình dạng đồng đều và kích thước được kiểm soát so với LDH-BTSA-c bị kết tụ, điều này góp phần minh chứng cho tính hiệu quả của phương pháp trao đổi anion khi tổng hợp các hệ vật liệu LDH mang ức chế ăn mòn hữu cơ.



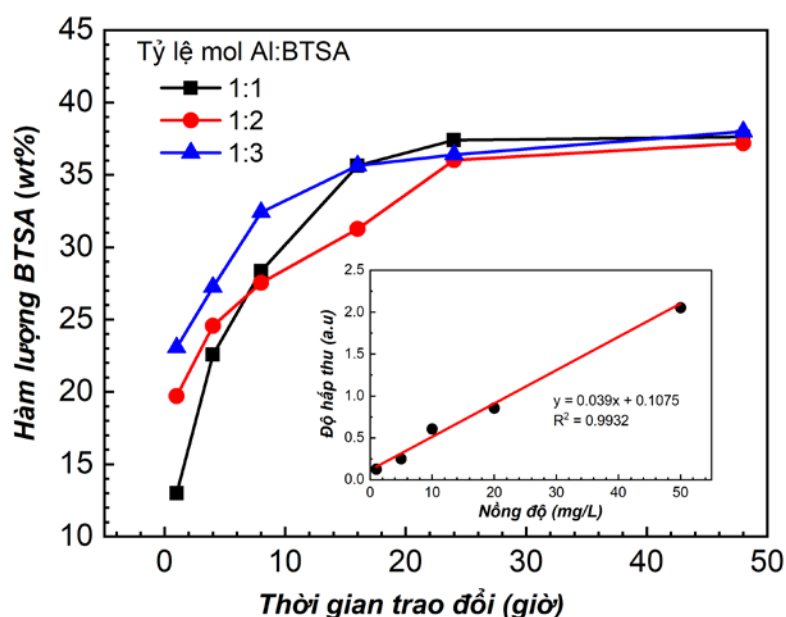
Hình 3.26. Kết quả ảnh TEM nanosheet LDH-ns và LDH-BTSA-ns

Thành phần nguyên tố trong sản phẩm LDH-BTSA-ns được xác định bằng phân tích EDS (**Hình S8**, Phụ lục). Kết quả cho thấy LDH-BTSA-ns có thành phần bao gồm 6 nguyên tố chủ chốt C, O, Mg, Al, N, S, với tỷ lệ mol nguyên tố Mg/Al là 2,02, tương đương với tỷ lệ mol kim loại của LDH-ns sử dụng ban đầu (1,99; đã được phân tích trong Mục 3.2.2). Điều này cho thấy sự có mặt của BTSA không làm thay đổi thành phần kim loại trong lớp hydroxide. Do vậy, có thể xác định phản ứng trao đổi anion xảy ra không ảnh hưởng đến cấu trúc của các tấm hydroxide, điều đã được xác nhận trong phân

tích XRD. Hàm lượng S trong LDH-BTSA-ns là 7,56%, trong khi hàm lượng nguyên tố S trong BTSA ban đầu là 20,13% (xác định bởi phân tích EDS, **Hình S9**, Phụ lục). Dựa trên các tham số trên, hàm lượng BTSA trong LDH-BTSA-ns được xác định là 37,56% khối lượng. Kết quả này phù hợp với các phân tích TGA và UV-Vis (sẽ được trình bày trong Mục 3.3.3). Sự khác biệt giữa các kết quả thu được từ các phương pháp phân tích khác nhau là không đáng kể. Ngoài ra, việc không phát hiện dư lượng anion Cl^- trong thành phần của LDH-BTSA-ns đã khẳng định sự thay thế hoàn toàn các anion này bởi các anion ức chế hữu cơ và cho thấy quá trình trao đổi anion đã hoàn thành thành công sau 24 giờ phản ứng.

3.3.3. Khả năng mang ức chế ăn mòn BTSA của LDH nanosheet

Nhằm nghiên cứu khả năng nạp ức chế ăn mòn vào cấu trúc LDH nanosheet, tiến hành lấy mẫu LDH-BTSA-ns tại các thời điểm khác nhau trong quá trình trao đổi anion và phân tích hàm lượng BTSA bằng phương pháp quang phổ UV-Vis tại bước sóng 280 nm, kết quả được trình bày trong Hình 3.27.



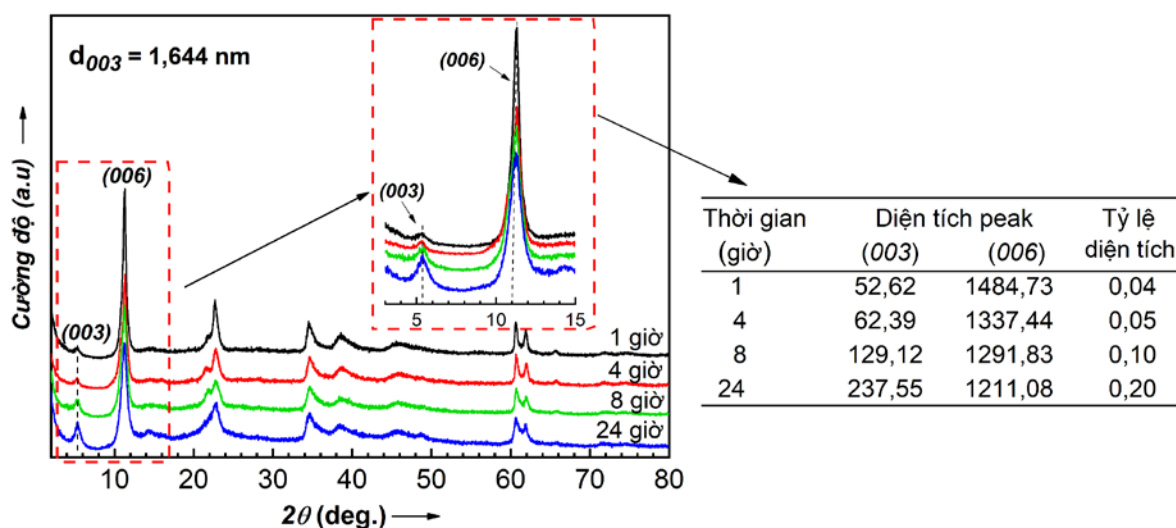
Hình 3.27. Hàm lượng BTSA xen kẽ trong cấu trúc LDH-BTSA-ns tại các thời điểm trao đổi khác nhau với tỷ lệ mol Al:BTSA 1:1, 1:2, 1:3

Khi bắt đầu phản ứng, khả năng mang BTSA của LDH-ns có tương quan với lượng tỷ lệ Al:BTSA sử dụng. Ở nồng độ BTSA càng cao, khả năng trao đổi càng nhanh. Sau một giờ đầu tiên, hàm lượng BTSA xen kẽ đạt 12,98%; 19,52%; và 23,11% tương ứng với tỷ lệ Al:BTSA 1:1; 1:2 và 1:3. Điều này duy trì ổn định trong vòng 8 giờ đầu tiên của phản ứng. Qua đó có thể nhận định rằng, khi số lượng phân tử BTSA ban đầu tăng, quá trình trao đổi/cạnh tranh với các ion Cl^- trong lớp kép của LDH có sự thuận lợi về

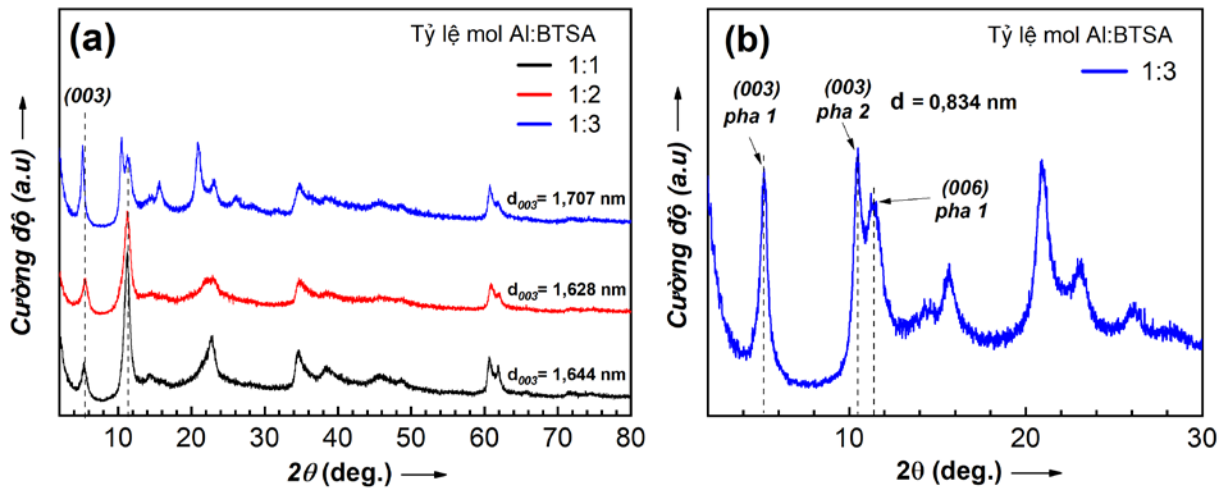
mật độ học hơn. Sau 24 giờ, hàm lượng BTSA dần đạt ổn định và đạt ~38% ở cả 3 tỷ lệ mol phản ứng, cho thấy phản ứng đã đạt bão hoà. So sánh với phương pháp đồng kết tủa, hàm lượng BTSA trong LDH-BTSA-c sau 24 giờ thủy nhiệt ghi nhận ở mức thấp hơn, chỉ đạt ~34,1%. Kết quả này cho thấy ưu điểm của hệ nanosheet khi có khả năng mang nhiều ỨC CHẾ hơn vật liệu dạng khối.

3.3.4. Cấu trúc pha tinh thể LDH-BTSA tổng hợp từ phản ứng trao đổi ion

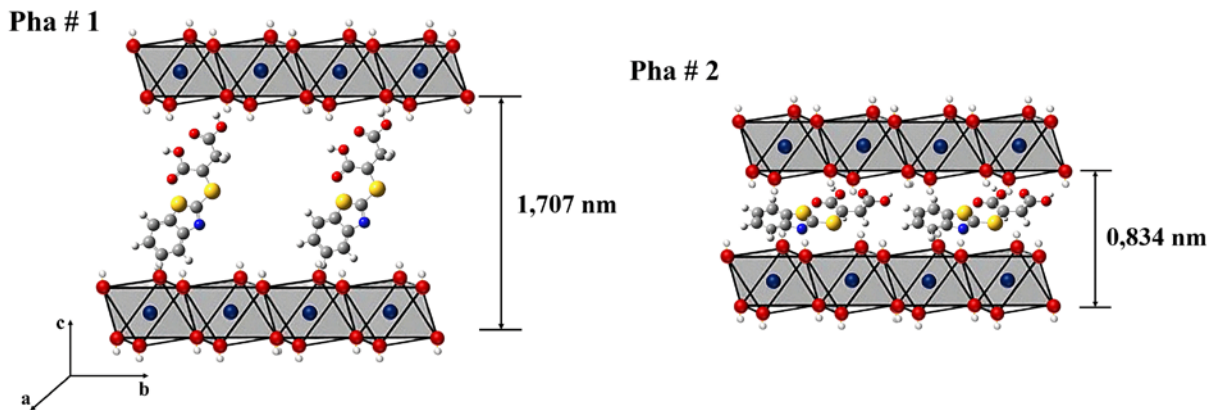
Nhằm nghiên cứu ảnh hưởng của hàm lượng BTSA đến cấu trúc của hydroxide lớp kép mang ỨC CHẾ ăn mòn, phân tích nhiễu xạ XRD được thực hiện trên mẫu LDH-BTSA-ns sử dụng tỷ lệ mol Al:BTSA 1:1 tại các thời điểm 1, 4, 8 và 24 giờ trao đổi (Hình 3.28). Kết quả cho thấy rằng chỉ sau một giờ đầu tiên, cường độ tín hiệu nhiễu xạ giảm rõ rệt so với LDH-ns ban đầu (xem Hình 3.22), đồng thời tín hiệu nhiễu xạ tại mặt (003) đã có sự dịch chuyển về vị trí thấp hơn ở góc $2\theta = 5,37^\circ$, khoảng cách lớp kép lúc này được mở rộng lên 1,644 nm. Trong suốt 24 giờ phản ứng, các vị trí nhiễu xạ tại mặt phẳng (001) không có sự thay đổi đáng kể, điều này khẳng định sự ổn định của cấu trúc LDH trong quá trình diễn ra phản ứng trao đổi anion. Quan sát thấy cường độ và diện tích đỉnh nhiễu xạ tại mặt (003) tăng dần theo thời gian trao đổi. Mặc dù khó có thể kết luận mối quan hệ giữa cường độ và hàm lượng BTSA trong phân tích XRD, tuy nhiên có thể quan sát thấy tỷ lệ diện tích giữa các đỉnh nhiễu xạ tại (003) và (006) tăng theo hàm lượng BTSA có trong mẫu. Điều này minh chứng rằng số lượng ngày càng tăng của các thành phần hữu cơ xen kẽ vào khoảng cách cơ bản có thể ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của LDH.



Hình 3.28. Giản đồ XRD và tỷ lệ diện tích peak mặt (003) và (006) của LDH-BTSA-ns trao đổi với tỷ lệ mol Al:BTSA 1:1 trong vòng 1, 4, 8 và 24 giờ



Hình 3.29. (a) Giản đồ XRD các mẫu LDH-BTSA-ns trao đổi với các tỷ lệ mol Al:BTSA lần lượt là 1:1, 1:2, 1:3 và (b) tín hiệu nhiễu xạ tại mặt phẳng nhiễu xạ (001) của mẫu trao đổi ở tỷ lệ mol 1:3



Hình 3.30. Mô phỏng cấu hình 2 pha tinh thể LDH-BTSA-ns tổng hợp với tỷ lệ mol Al:BTSA 1:3

Giản đồ XRD của LDH-BTSA-ns với các tỷ lệ mol Al:BTSA lần lượt là 1:1, 1:2 và 1:3 được trình bày trong Hình 3.29a. Mẫu tổng hợp ở hai tỷ lệ mol 1:1 và 1:2 cho tín hiệu nhiễu xạ tại hai mặt (003) và (006) tương tự nhau, khoảng các lớp được xác định lần lượt là 1,644 nm và 1,628 nm. Tuy nhiên, khi nâng tỷ lệ Al:BTSA lên 1:3, giản đồ XRD của LDH-BTSA-ns cho thấy sự mở rộng và phân tách của một số đỉnh nhiễu xạ tại mặt (001). Điều này cho thấy có nhiều hơn một pha tinh thể hình thành tại tỷ lệ mol trao đổi cao. Cụ thể, tín hiệu nhiễu xạ tại vị trí $2\theta = 10,6^\circ$, được gán cho mặt phẳng nhiễu xạ (003) của pha #2 chồng lấn với lên phản xạ (006) của pha #1 tại vị trí góc $2\theta = 11,2^\circ$, tạo nên vùng nhiễu xạ rộng không đối xứng trong khoảng $2\theta = 10 - 12,5^\circ$ (Hình 3.29b). Khoảng cách lớp kép $d(003)$ của pha #2 được xác định là 0,834 nm. Các pha tinh thể LDH-BTSA-ns có cùng thành phần, tuy nhiên lại có khoảng cách lớp kép khác nhau, điều này có thể là do thay đổi về chiều hướng không gian của BTSA khi xen kẽ trong

lớp kép. Với tỷ lệ mol BTSA : Al thấp, các phân tử BTSA xen kẽ vào lớp kép một cách có trật tự, không có sự chèn ép về mặt không gian giữa các phân tử nên BTSA sắp xếp đồng bộ theo một phương thẳng đứng trong lớp kép. Ở nồng độ cao, nhiều phân tử BTSA cạnh tranh tham gia phản ứng ngay trong giai đoạn đầu tiên, sự sắp xếp các phân tử có sự hỗn loạn tạo nên các pha tinh thể khác nhau trong LDH. Dựa trên khoảng cách lớp kép cấu trúc hai pha tinh thể LDH-BTSA-ns được mô tả trong Hình 3.30.

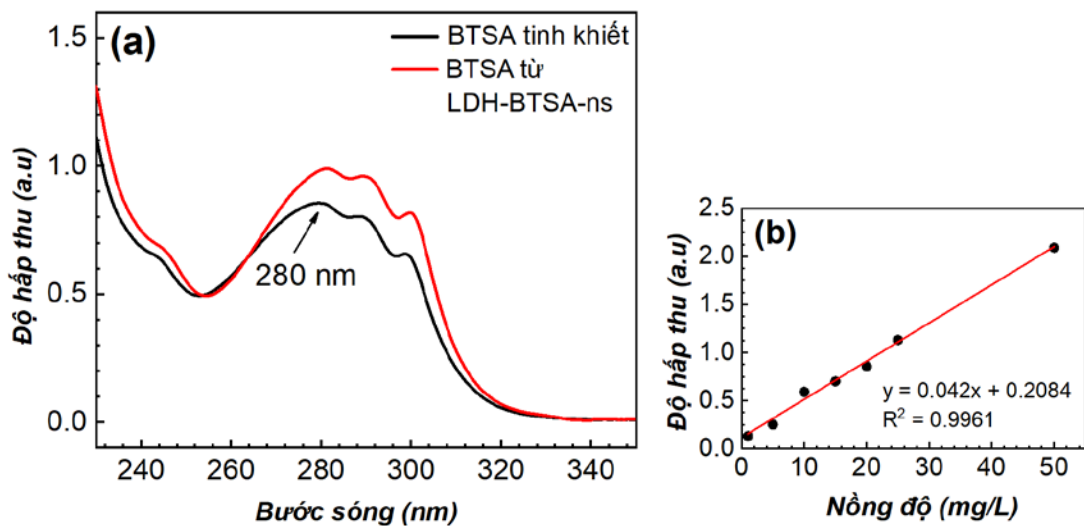
Tóm tắt kết quả phần 3.3.

Đã tổng hợp thành công vật liệu LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ bằng phương pháp trao đổi anion. Sản phẩm LDH-BTSA-ns hình thái đồng nhất, kích thước đồng đều ở khoảng ~150 nm với phân bố hẹp. Khả năng mang ức chế ăn mòn của hệ nanosheet được kiểm soát và đạt tối đa 38% sau 24 giờ trao đổi anion. Nghiên cứu cũng đã đặc trưng được thành phần, cấu trúc và mô phỏng được cấu hình tinh thể của hệ. Khi có sự xuất hiện của BTSA^{2-} , khoảng cách lớp kép của sản phẩm LDH-BTSA-ns được mở rộng lên tới 1,644 nm, gấp đôi so với LDH-ns nanosheet ban đầu (0,784 nm). Ở tất cả các tỷ lệ Al:BTSA sử dụng (thay đổi từ 1:1 đến 1:3), quá trình trao đổi đều đạt cân bằng sau 24 giờ phản ứng. Với hàm lượng anion BTSA^{2-} ban đầu lớn, sự sắp xếp các anion trong quá trình trao đổi không đồng đều, tạo thành sản phẩm LDH có 2 cấu hình tinh thể khác nhau với kích thước $d(003)$ lần lượt là 1,707 nm và 0,834 nm.

3.4. Nghiên cứu hiệu quả và cơ chế ức chế của LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ

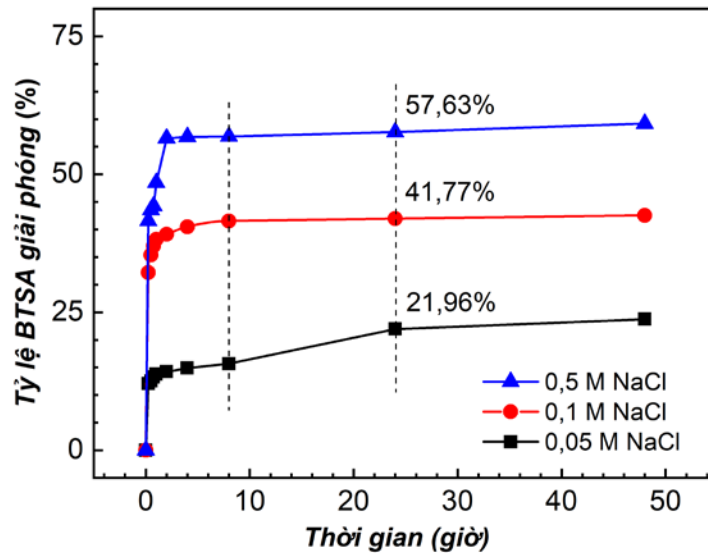
3.4.1. Nghiên cứu khả năng giải phóng ức chế trong môi trường ăn mòn

Vật liệu hydroxide lớp kép có khả năng trao đổi với anion ăn mòn và giải phóng anion ức chế hữu cơ, đây được xem yếu tố quan trọng nhất ảnh hưởng đến hiệu quả của hệ ức chế ăn mòn [1,114,141]. Để tìm hiểu khả năng giải phóng chất ức chế của LDH-BTSA-ns trong môi trường Cl^- , tiến hành thực hiện phản ứng trao đổi anion ở các nồng độ dung dịch NaCl khác nhau. BTSA^{2-} giải phóng từ LDH-BTSA-ns hiển thị đỉnh hấp thu ở khoảng ở khoảng 280 nm, 290 nm và 301 nm trùng lặp với đặc trưng của BTSA ban đầu (Hình 3.31a). Điều này cho thấy quá trình vào – ra cấu trúc lớp kép LDH không làm ảnh hưởng đến tính chất của BTSA. Hàm lượng anion BTSA phóng thích được định lượng dựa trên đường chuẩn anion BTSA^{2-} được xây dựng trong khoảng nồng độ 1 – 50 mg/L trong dung dịch NaCl 0,1M (Hình 3.31b).

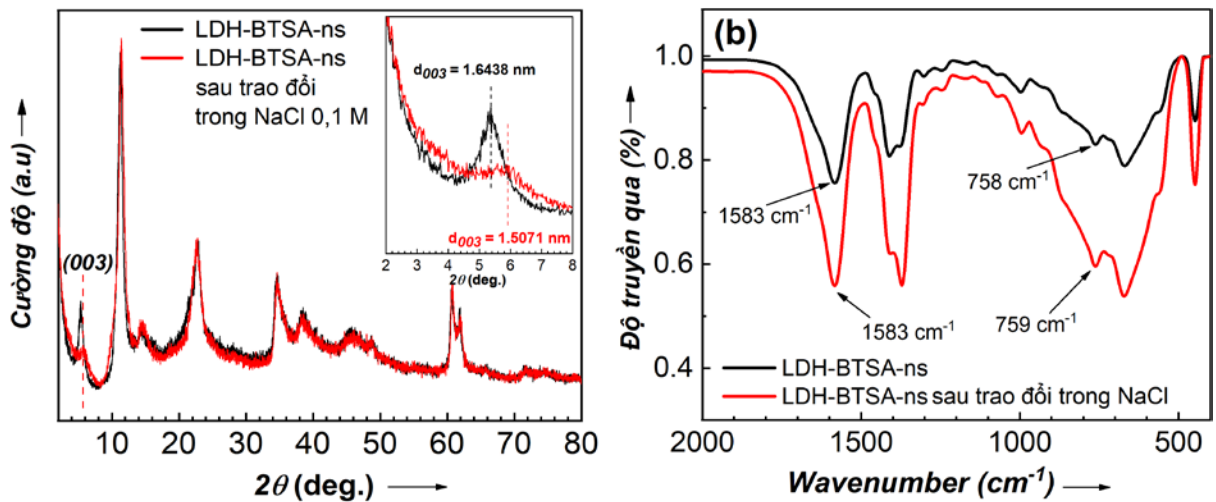


Hình 3.31. (a) Quang phổ UV-Vis của anion BTSA^{2-} ban đầu và BTSA^{2-} giải phóng trong dung dịch NaCl 0,1 M, (b) đường chuẩn anion BTSA^{2-} trong dung dịch NaCl 0,1M

Ngay khi tiếp xúc với môi trường ăn mòn, một lượng lớn các anion BTSA^{2-} đã được giải phóng. Chỉ sau 15 phút đầu tiên, tỷ lệ này đạt lần lượt là 12,08%; 32,20% và 40,59% tương ứng với các nồng độ NaCl 0,05M; 0,1M và 0,5M. Quá trình giải phóng BTSA gần như đạt mức bão hòa sau 8 giờ tiếp xúc (Hình 3.32). Sau một ngày trao đổi, tỷ lệ giải phóng chất hữu cơ đạt 21,96%; 41,77% và 57,63 % tương ứng với nồng độ các nồng độ NaCl từ thấp đến cao. Có thể thấy rõ khả năng giải phóng ức chế ăn mòn phụ thuộc vào nồng độ của các anion xâm thực. Với số lượng nhiều hơn, anion Cl^- có thể tạo tương tác tĩnh điện mạnh hơn với các tấm hydroxide tích điện dương, do vậy chúng dễ dàng thâm nhập và thay thế anion BTSA trong các lớp xen kẽ [149].



Hình 3.32. Tỷ lệ BTSA giải phóng ở các nồng độ NaCl 0,05M; 0,1M; và 0,5M



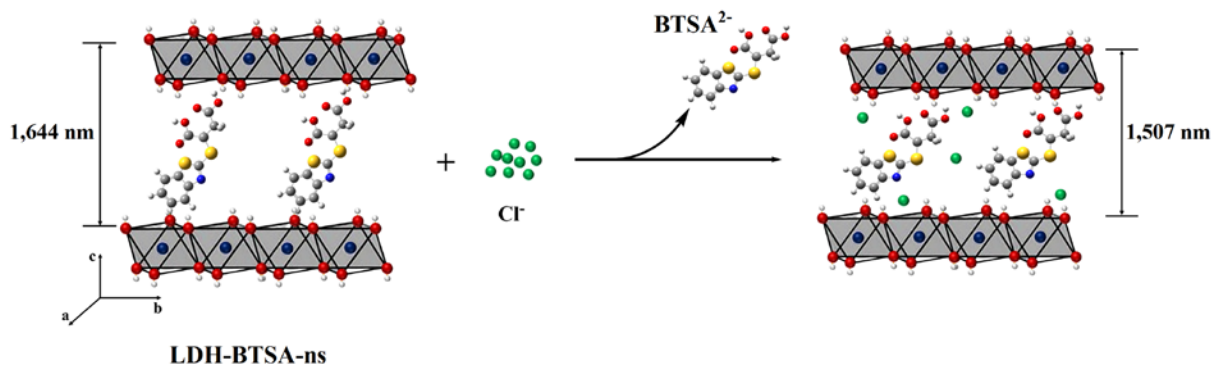
Hình 3.33. Giảm đồ nhiễu xạ XRD (a) và quang phổ FTIR (b) của LDH-BTSA-ns trước và sau 24 giờ ngâm trong NaCl 0,1M

Sự thay đổi cấu trúc của LDH-BTSA-ns sau khi trao đổi 24 giờ với dung dịch NaCl 0,1 M được xác định thông qua phân tích nhiễu xạ XRD (Hình 3.33a). Vị trí của các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của LDH-BTSA-ns trước và sau khi tiếp xúc với môi trường ăn mòn là tương tự nhau ngoại trừ sự dịch chuyển và suy giảm cường độ trên mặt nhiễu xạ (003). Sau khi giải phóng BTSA, khoảng cách lớp kép của LDH-BTSA-ns giảm từ 1,644 nm xuống 1,507 nm (**Bảng S3**, Phụ lục). Khi quá trình trao đổi xảy ra, các anion ức chế được phóng thích ra môi trường, trong khi ở chiều hướng ngược lại, anion ăn mòn đi vào trong khoảng không lớp kép. Vì vậy, có sự xáo trộn trong việc sắp xếp các thành phần trong khoảng không này và làm thay đổi khoảng cách giữa các tấm hydroxide. Bên cạnh đó, kích thước của anion Cl⁻ nhỏ hơn anion BTSA, điều này có thể làm giảm khoảng cách giữa các lớp sau khi giải phóng BTSA. Sự giảm đáng kể về cường

độ của đỉnh nhiễu xạ tại mặt phẳng (003) cũng được quan sát thấy. Tuy khó có thể lượng hoá được mối tương quan của sự thay đổi cường độ nhiễu xạ tại mặt này đến hàm lượng BTSA, nhưng dựa trên kết quả thực nghiệm có thể kết luận rằng hàm lượng BTSA suy giảm làm giảm cường độ nhiễu xạ tại mặt (003). Kết quả FTIR (Hình 3.33b) cho thấy vị trí các dao động của LDH-BTSA-ns trước và sau trao đổi là tương tự nhau, không có sự thay đổi đáng kể. Tín hiệu đặc trưng của nhóm COO^- (số sóng 1583 cm^{-1}) và nhóm C-H liên hợp trong vòng thơm (số sóng 759 cm^{-1}) trong phân tử BTSA vẫn hiện diện trong sản phẩm sau trao đổi. Điều này cho thấy ức chế ăn mòn vẫn còn được lưu trữ trong các bình chứa nano và quá trình trao đổi anion đã đạt trạng thái cân bằng [141].

Bảng 3.7. Thành phần nguyên tố của LDH-ns và LDH-BTSA-ns sau 24 giờ trao đổi trong dung dịch NaCl 0,1 M

Mẫu	Thành phần (wt%)				Tỷ lệ mol		BTSA (wt%)
	Mg	Al	S	Cl	Mg:Al	BTSA:Al	
LDH-ns	20,78	11,59	-	11,47	1,99	-	-
LDH-BTSA-ns	14,73	8,08	7,56	-	2,02	0,787	37,56
LDH-BTSA-ns sau trao đổi	16,34	9,00	5,01	2,07	2,01	0,468	22,27



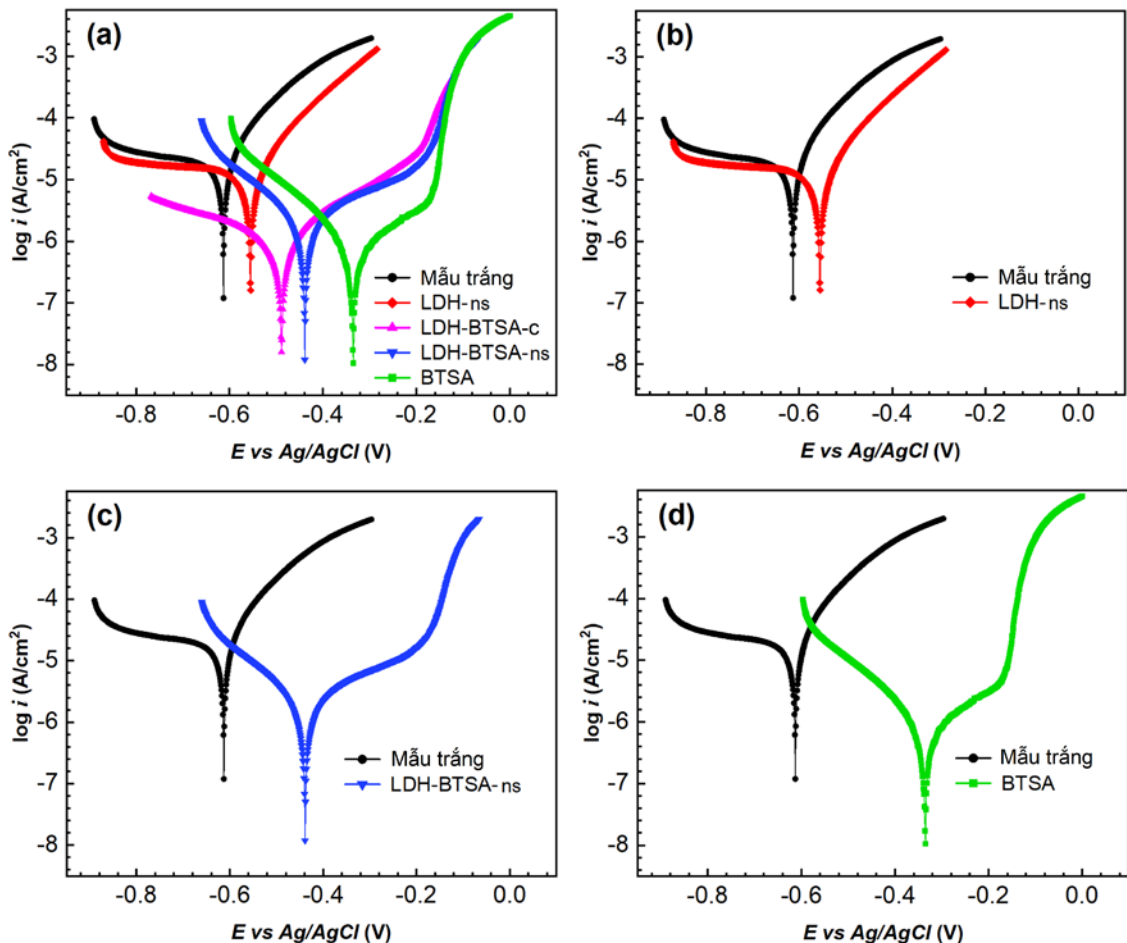
Hình 3.34. Mô tả quá trình trao đổi anion của LDH-BTSA-ns trong môi trường NaCl

Kết quả EDS cho thấy sau khi giải phóng trong dung dịch NaCl, thành phần nguyên tố S (đặc trưng cho BTSA) giảm, kèm theo đó là sự xuất hiện của anion Cl^- trong cấu trúc LDH (Hình S10, Phụ lục). Tỷ lệ nguyên tố Mg/Al là tương đương nhau trong cả hai trường hợp LDH-ns và LDH-BTSA-ns, lần lượt là 2,02 và 2,01 (Bảng 3.7). Điều này cho thấy thành phần cation Mg^{2+} hầu như không bị hoà tan vào trong môi trường ăn mòn, minh chứng cho độ bền của các tấm nanosheet trong quá trình trao đổi anion, điều đã được xác nhận trong phân tích XRD. Sau trao đổi, tỷ lệ mol BTSA : Al giảm từ 0,787 xuống 0,468, trong khi hàm lượng nguyên tố S trong LDH-BTSA-ns ban đầu là 7,56%.

Dựa vào các tham số trên, có thể xác định được hàm lượng BTSA còn lại trong cấu trúc LDH sau 24 giờ trao đổi là 22,27%, thấp hơn khoảng 40% so với lượng BTSA ban đầu. Sự xuất hiện của thành phần anion Cl^- đã xác nhận vai trò hoạt động của LDH trong môi trường ăn mòn, bao gồm việc giải phóng ỨC CHẾ và bẫy anion ăn mòn vào trong cấu trúc lớp của chúng qua phản ứng trao đổi anion [141,150]. Dựa vào kết quả phân tích đặc trưng lý hoá trước và sau khi ngâm trong dung dịch NaCl, phản ứng của LDH-BTSA-ns trong môi trường ăn mòn được thể hiện trong Hình 3.34.

3.4.2. Hiệu quả và cơ chế ỨC CHẾ ăn mòn thép của hệ vật liệu LDH

Hiệu quả ỨC CHẾ ăn mòn thép của các hệ vật liệu LDH-ns, LDH-BTSA-c và LDH-BTSA-ns trong dung dịch NaCl 0,1 M được xác định bằng phương pháp phân cực thế động và tổng trở điện hoá. Nhằm phân tích đối chiếu, mẫu thép ngâm trong dung dịch BTSA^{2-} 0,005M/NaCl 0,1M cũng được tiến hành khảo sát. Kết quả đường Tafel thu được sau 2 giờ tiếp xúc với môi trường ăn mòn được trình bày trong Hình 3.35. Các thông số ngoại suy Tafel tương ứng được liệt kê trong Bảng 3.8, bao gồm: thế ăn mòn E_{corr} , mật độ dòng ăn mòn i_{corr} , hệ số Tafel anode (β_a), cathode (β_c).



Hình 3.35. Đường Tafel của điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1M không chứa và chứa LDH-ns, LDH-BTSA-c, LDH-BTSA-ns 3 g/L và Na_2BTSA 0,005M

Điện cực thép carbon ngâm trong dung dịch NaCl 0,1M có giá trị thế ăn mòn ở mức $-613,6 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$. Khi có sự xuất hiện của LDH-ns, thế ăn mòn của điện cực thép dịch chuyển sang giá trị dương hơn ($-555,2 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$). Tuy nhiên, giá trị mật độ dòng anode ghi nhận trong trường hợp này thấp hơn không đáng kể so với mẫu trắng ($12,99 \mu\text{A.cm}^{-2}$ so với $19,20 \mu\text{A.cm}^{-2}$), cho thấy bản thân cấu trúc LDH chỉ làm tăng nhẹ khả năng chống ăn mòn [151]. Mẫu thép ngâm trong dung dịch NaCl chứa BTSA 0,005 M có thế ăn mòn dịch chuyển sang giá trị dương cao ($-335,1 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$) và mật độ dòng ăn mòn thấp ($0,60 \mu\text{A.cm}^{-2}$), điều này cho thấy khả năng ức chế mạnh của BTSA^{2-} . Các anion BTSA^{2-} có khả năng bám vào các lớp oxide hình thành trên bề mặt điện cực, qua đó làm cản trở sự trao đổi electron của phản ứng hoà tan kim loại Fe thành Fe^{2+} [127]. Ngoài ra, phản ứng giữa chất ức chế hữu cơ và các ion sắt được giải phóng từ bề mặt điện cực có thể dẫn đến sự hình thành các màng chắn bằng các sản phẩm không hòa tan trên bề mặt chất nền, góp phần làm giảm tốc độ ăn mòn [111,113].

Bảng 3.8. Các thông số thu được từ đường Tafel của điện cực thép trong dung dịch NaCl 0,1 M có và không có chất ức chế sau 2 giờ ngâm

Môi trường	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A.cm}^{-2}$)	β_a (mV.dec^{-1})	$-\beta_c$ (mV.dec^{-1})
Mẫu trắng	$-613,6 \pm 5,2$	$19,20 \pm 1,21$	$102,4 \pm 9,6$	$885,4 \pm 38,3$
LDH-ns	$-555,2 \pm 7,4$	$12,99 \pm 1,13$	$114,4 \pm 8,1$	$820,3 \pm 32,1$
LDH-BTSA-c	$-489,8 \pm 5,3$	$2,52 \pm 0,16$	$191,7 \pm 12,2$	$198,0 \pm 11,4$
LDH-BTSA-ns	$-439,5 \pm 5,4$	$1,87 \pm 0,12$	$202,2 \pm 10,7$	$143,1 \pm 12,5$
BTSA	$-335,1 \pm 1,9$	$0,60 \pm 0,02$	$178,4 \pm 22,2$	$112,0 \pm 10,6$

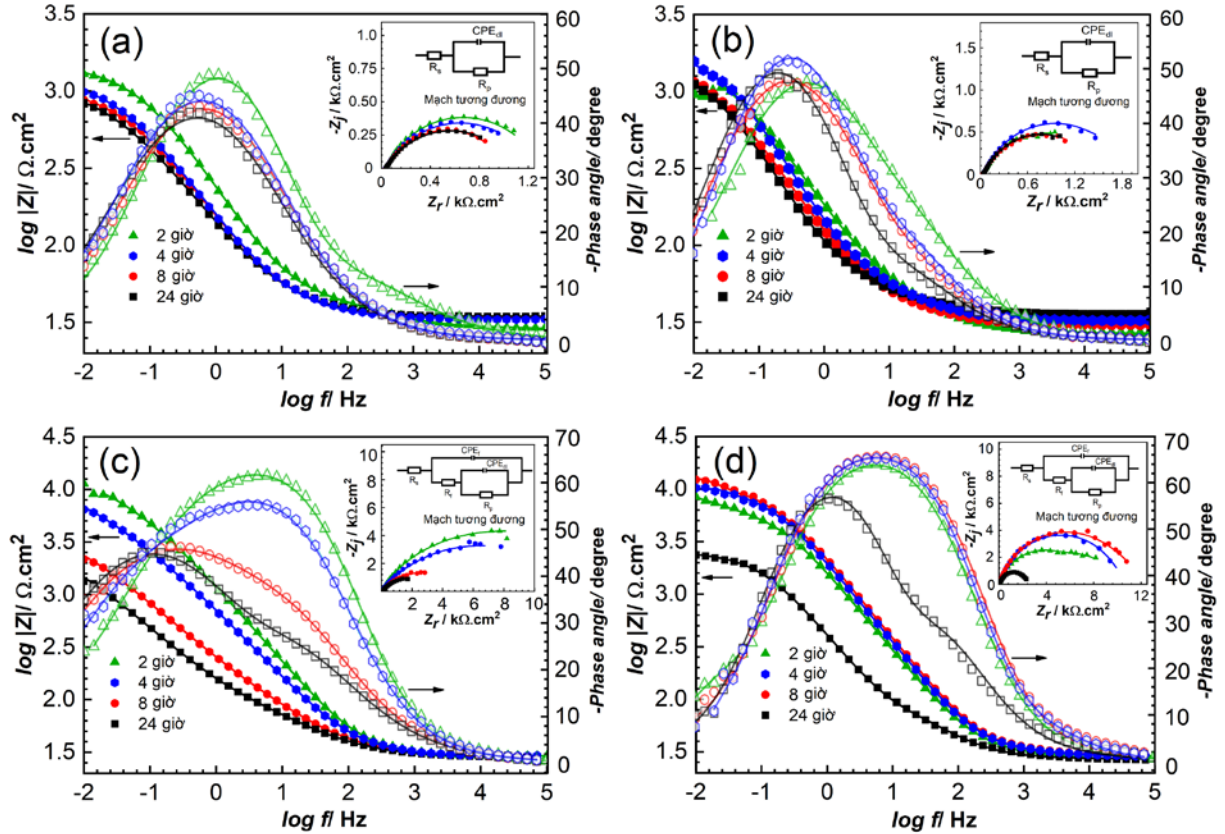
Với sự hiện diện của BTSA trong cấu trúc LDH, thế ăn mòn của điện cực dịch chuyển về giá trị dương cao hơn so rõ rệt so với mẫu trắng, lần lượt là $-439,5 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$ và $-489,8 \text{ mV}_{\text{Ag/AgCl/KCl}}$ tương ứng với hai mẫu LDH-BTSA-ns và LDH-BTSA-c. Kết quả này có thể được lý giải là do cấu trúc phiến với điện tích dương của LDH lắng đọng lên bề mặt điện cực, đồng thời phóng thích ức chế, dẫn tới việc hình thành lớp bảo vệ thụ động và làm thế ăn mòn dịch chuyển về giá trị dương hơn [149,151]. Đồng thời, quan sát thấy mật độ dòng ăn mòn cũng giảm đi hơn đáng kể, mẫu thép ngâm trong dung dịch LDH-BTSA-ns có i_{corr} thấp hơn so với mẫu ngâm trong dung dịch LDH-BTSA-c ($1,87 \mu\text{A.cm}^{-2}$ so với $2,52 \mu\text{A.cm}^{-2}$). Điều này thể hiện ưu điểm vật liệu nanosheet, với cấu trúc mỏng và đồng đều, chúng có khả năng chèn vào các vị trí khuyết tật trên bề mặt thép và hình thành lớp che chắn với mật độ cao hơn vật liệu dạng khối.

Kết quả phân tích phân cực thể động cho thấy cả hai mẫu thép ngâm trong dung dịch chứa LDH-BTSA đều có E_{corr} dịch chuyển về vị trí dương $> +85$ mV so dung dịch mẫu trắng, do đó xác định rằng LDH-BTSA hoạt động với vai trò chất ức chế anode [152], tương tự như BTSA [127]. Đoạn dốc cao rõ rệt ở cuối đường Tafel anode (Hình 3.35c) thường được quan sát thấy trên các mẫu điện cực thép ngâm trong dung dịch ăn mòn chứa các hệ bình chứa nano LDH [126,149], đặc trưng cho sự hình thành lớp che chắn các điểm ăn mòn cục bộ trên bề mặt điện cực [153]. Trên thực tế, bề mặt điện cực luôn có sự không đồng nhất, do vậy có khả năng hình thành các điểm ăn mòn cục bộ khi tiếp xúc với môi trường ăn mòn. Khi có mặt LDH-BTSA, lớp rào cản vật lý được hình thành (có thể bởi sản phẩm ăn mòn, sản phẩm phức giữa ức chế ăn mòn và Fe^{2+} , các hạt LDH mang ức chế...), lớp này che phủ và hạn chế sự khuếch tán của Cl^- vào các vị trí ăn mòn cục bộ và ngăn chặn quá trình ăn mòn lan rộng [113].

Hệ số góc Tafel thể hiện sự ảnh hưởng của chất ức chế đến động học của quá trình hấp phụ xảy ra tại anode và khử oxy tại cathode. Hệ số Tafel thấp cho thấy quá trình phản ứng xảy ra ở tốc độ cao hơn. Kết quả ngoại suy Tafel ở Bảng 3.8 cho thấy các mẫu ngâm trong dung dịch chứa chất ức chế có hệ số β_a có sự tăng, trong khi hệ số β_c giảm so với dung dịch mẫu trắng. Điều này xác nhận LDH-BTSA và BTSA hoạt động với vai trò ức chế anode, làm giảm phản ứng hoà tan sắt trên bề mặt điện cực. Hệ số β_a của mẫu ngâm trong dung dịch chứa LDH-BTSA-ns ($202,2 \text{ mV.dec}^{-1}$) cao hơn so với dung dịch chứa BTSA²⁻ ($178,4 \text{ mV.dec}^{-1}$) và gấp gần 2 lần so với dung dịch mẫu trắng ($102,4 \text{ mV.dec}^{-1}$). Dựa trên cơ sở này, có thể nhận định rằng lớp bảo vệ hình thành bởi LDH-BTSA-ns có hiệu quả tốt hơn trong việc hấp phụ Cl^- và cản trở sự khuếch tán của chúng đến bề mặt kim loại. Mặt khác, quan sát thấy hệ số β_a của mẫu ngâm trong dung dịch LDH-BTSA-ns cao hơn so với LDH-BTSA-c ($191,7 \text{ mV.dec}^{-1}$), điều này cho thấy cấu trúc nanosheet bảo vệ bề mặt điện cực tốt hơn và làm giảm được tốc độ phản ứng hoà tan sắt so với vật liệu dạng khối.

Hiệu quả và cơ chế ức chế của LDH mang anion ức chế hữu cơ được nghiên cứu bằng các phép đo EIS. Biểu đồ Nyquist và Bode của các điện cực thép sau 2, 4, 8 và 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1M không chứa và chứa LDH-ns, BTSA²⁻ và LDH-BTSA-ns lần lượt được trình bày trong Hình 3.36. Các tham số bao gồm R_s , R_p và R_f lần lượt đại diện cho điện trở dung dịch, điện trở phân cực và điện trở màng bảo vệ thu được từ các giản đồ tổng trở và được trình bày trong Bảng 3.9, trong đó R_p là tham số

được sử dụng để đánh giá hiệu quả ức chế và R_f đặc trưng cho hiệu quả của màng bảo vệ hình thành trên bề mặt điện cực [149,150]. Hiệu suất ức chế được xác định theo phương trình: $\eta_R = 100\% \times (R_p^0 - R_p^n) / R_p^0$; trong đó R_p^n và R_p^0 là mật độ ăn mòn của điện cực tiếp xúc với NaCl khi có và không có chất ức chế [109,121,149].



Hình 3.36. Đồ thị tổng trở dạng Bode và Nyquist (đính kèm) của điện cực thép sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1M (a) không chứa và (b) chứa LDH-ns 3g/L, (c) $Na_2 BTSA$ 0,005M và (d) LDH-BTSA-ns 3 g/L

Điện trở dung dịch của các mẫu thử có sự thay đổi nhỏ, có thể do sự có mặt của các thành phần khác nhau trong dung dịch NaCl 0,1M. Trong trường hợp không có chất ức chế, đồ thị tổng trở của điện cực thép được đặc trưng bởi 1 cung (Hình 3.36a). Giá trị R_p sau 2 giờ ngâm đạt $1300 \Omega.cm^2$ và có xu hướng giảm dần khi tiếp tục ngâm, điều này cho sự gia tăng tốc độ ăn mòn theo thời gian. Với điện cực thép ngâm trong dung dịch NaCl chứa có LDH-ns, giản đồ tổng trở vẫn đặc trưng bởi 1 cung (Hình 3.36b). Sau 2 giờ ngâm, giá trị R_p đạt $1571 \Omega.cm^2$ cao hơn so với khi ngâm trong dung dịch mẫu trắng. Sự lắng đọng cấu trúc phiến của LDH trên bề mặt thép đã hình thành lớp che chắn trên bề mặt, do vậy giá trị R_p được nâng cao [23,132,151]. Tuy nhiên, khi tăng thời gian ngâm, giá trị R_p giảm xuống, điều này có thể là do lớp LDH chen chắn có độ dày và mật độ thấp nên anion ăn mòn dễ dàng xuyên qua và phản ứng với bề mặt điện cực

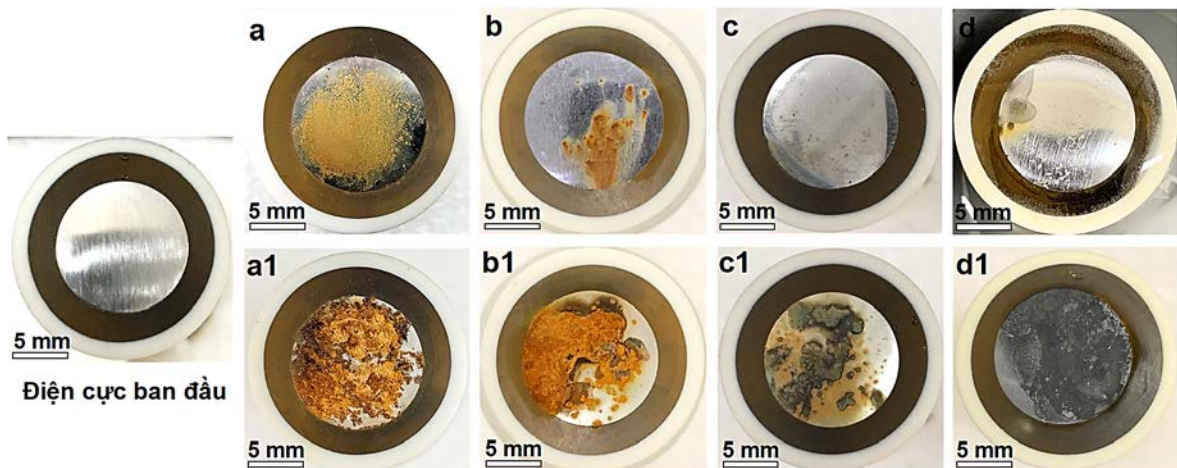
[151]. Bên cạnh đó, do giới hạn về mặt bản chất hoá học nên phản ứng trao đổi anion LDH-ns và ion ăn mòn Cl^- hầu như không xảy ra, do vậy hiệu quả ức chế bị giới hạn.

Sau 2 giờ ngâm trong dung dịch BTSA 0,005M/NaCl 0,1M, mẫu thử cho thấy giá trị R_p đạt rất cao, ở mức $14190 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Tuy nhiên, giá trị này giảm đáng kể khi thời gian ngâm tăng lên, cho thấy sự suy giảm hiệu quả bảo vệ của BTSA theo thời gian. Sau 24 giờ, hiệu quả bảo vệ của BTSA chỉ còn 56,04%. Trong khi đó, điện cực thép ngâm trong dung dịch LDH-BTSA-ns cho thấy giá trị R_p ban đầu ở mức $6905 \Omega \cdot \text{cm}^2$ và tiếp tục tăng lên $9703 \Omega \cdot \text{cm}^2$ và $11271 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sau 4 và 8 giờ tiếp xúc, tương ứng với hiệu quả bảo vệ là 81,17%; 87,39% và 90,44%. Dựa trên hàm lượng LDH-BTSA-ns sử dụng 3 g/L, nồng độ BTSA^{2-} giải phóng từ LDH trong dung dịch NaCl 0,1 M được tính toán chỉ ở khoảng $1,5 \cdot 10^{-3} \text{M}$, thấp hơn 3 lần so với BTSA^{2-} đối chứng ($5 \cdot 10^{-3} \text{M}$). Điều này cho thấy ưu điểm của hệ bình chứa nano mang ức chế ăn mòn trong việc giải phóng có kiểm soát chất ức chế hữu cơ và duy trì sự ổn định của hiệu quả ức chế theo thời gian. Sau ngâm 24 giờ, giá trị R_p vẫn duy trì ở mức cao $3270 \Omega \cdot \text{cm}^2$, hiệu quả bảo vệ đạt 67,61%.

Bảng 3.9. Các thông số trích xuất từ giản đồ tổng trở điện hoá của điện cực thép ngâm trong dung dịch NaCl 0,1M có và không có chất ức chế ăn mòn, trong 2, 4, 8 và 24 giờ ở nhiệt độ phòng

Môi trường	Thời gian ngâm (h)	R_s ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_t ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	η_R %
NaCl 0,1M	2	$27,3 \pm 0,1$	1300 ± 72	-	
	4	$33,3 \pm 0,2$	1224 ± 81	-	
	8	$33,8 \pm 0,2$	1078 ± 86	-	
	24	$34,5 \pm 0,2$	1059 ± 82	-	
LDH-ns 3g/L	2	$26,8 \pm 0,2$	1571 ± 126	-	17,25
	4	$32,6 \pm 0,3$	1776 ± 113	-	31,08
	8	$30,4 \pm 0,3$	1501 ± 122	-	28,18
	24	$30,7 \pm 0,2$	1440 ± 93	-	26,46
BTSA ²⁻ 0,005M	2	$29,2 \pm 0,1$	14190 ± 1012	3457 ± 333	90,84
	4	$29,1 \pm 0,1$	9979 ± 963	2660 ± 210	87,73
	8	$28,9 \pm 0,2$	4935 ± 384	$266,2 \pm 19$	78,16
	24	$28,2 \pm 0,1$	2409 ± 277	$94,3 \pm 10$	56,04
LDH- BTSA-ns 3g/L	2	$29,1 \pm 0,1$	6905 ± 511	2746 ± 298	81,17
	4	$29,4 \pm 0,1$	9703 ± 812	1406 ± 167	87,39
	8	$29,8 \pm 0,1$	11271 ± 933	1261 ± 94	90,44
	24	$30,6 \pm 0,2$	3270 ± 168	$135,8 \pm 38$	67,61

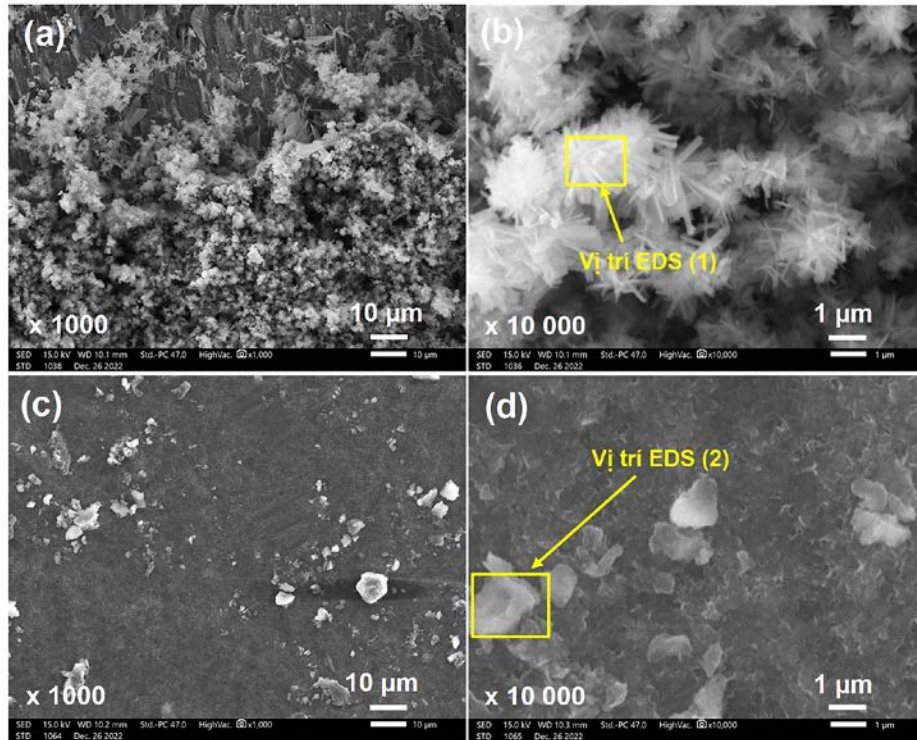
Đồ thị tổng trở của điện cực thép ngâm trong dung dịch chứa BTSA và LDH-BTSA-ns đều được đặc trưng bởi 2 cung (Hình 3.36-c,d), cho thấy sự hình thành lớp màng ức chế trên bề mặt điện cực và được đặc trưng bởi giá trị R_f [108,111,118]. Với thời gian ngâm tăng, giá trị R_f của các mẫu chứa BTSA giảm mạnh hơn so với các mẫu chứa LDH-BTSA-ns. Sau 24 giờ, giá trị R_f được xác định khoảng $94,3 \Omega \cdot \text{cm}^2$ và $135,8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ tương ứng các mẫu ngâm trong dung dịch chứa BTSA và LDH-BTSA-ns. Điều này cho thấy lớp ức chế được hình thành bởi LDH-BTSA-ns ổn định hơn so với BTSA tự do. Giá trị góc pha liên quan đến khả năng xâm thực của nước đến bề mặt điện cực [154]. Sau 24 giờ ngâm, góc pha của điện cực ngâm trong dung dịch chứa LDH-BTSA-ns duy trì ở tần số cao và có giá trị lớn hơn (-56°) so với mẫu trắng (-39°), LDH-ns (-46°), và BTSA^{2-} (-44°). Điều này cho thấy lớp bảo vệ hình thành bởi LDH-BTSA-ns cản trở tốt hơn sự xâm thực của nước đến bề mặt điện cực [153].



Hình 3.37. Hình ảnh trực quan bề mặt điện cực ban đầu và sau khi ngâm 2 và 24 giờ trong dung dịch NaCl 0,1M không chứa ức chế (a,a1) và chứa LDH-ns 3 g/L (b,b1), Na₂BTSA 0,005 M (c,c1) và LDH-BTSA-ns 3 g/L (d,d1)

Hình ảnh trực quan bề mặt điện cực thép sau 2 và 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1M không chứa và chứa LDH-ns 3 g/L, Na₂BTSA 0,005 M và LDH-BTSA-ns 3 g/L được trình bày trên Hình 3.37. Mẫu trước khi thử nghiệm được đánh bóng với giấy nhám SiC 800 để đảm bảo bề mặt bóng và đồng đều. Sau 2 giờ ngâm, bề mặt điện cực ngâm trong dung dịch mẫu trắng và LDH-ns xuất hiện các vết rỉ màu nâu đỏ rõ ràng, loang rộng trên bề mặt (Hình 3.37-a,b). Quá trình ăn mòn tiếp tục diễn ra mạnh ở hai mẫu này khi tiếp tục nâng thời gian ngâm. Sau 24 giờ, bề mặt cả hai điện cực đều có các vết rỉ đều, rõ rệt và sâu (Hình 3.37-a1,b1). Không quan sát thấy hiện tượng này ở điện cực ngâm trong dung dịch BTSA và LDH-BTSA-ns (Hình 3.37-c,d). Mẫu ngâm trong dung dịch

BTSA (Hình 3.37-c1) chỉ xuất hiện lớp rỉ mỏng, xen kẽ với các vùng màu xanh xám loang rộng trên bề mặt - điều thường được quan sát thấy trên các mẫu điện cực thép ngâm trong dung dịch ức chế ăn mòn hữu cơ [111,112]. Trong khi đó không quan sát thấy các vết rỉ trên mẫu trong LDH-BTSA-ns ngoài trừ lớp phủ màu xám trên bề mặt (Hình 3.37-d1). Các kết quả quan sát bề mặt này phù hợp với các kết quả đo điện hóa.



Bảng 3.10. Kết quả phân tích EDS bề mặt điện cực sau 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1M không chứa chất ức chế và chứa 3 g/L LDH-BTSA-ns

Hình 3.38. Ảnh SEM bề mặt điện cực sau 24 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1M (a,b) không chứa và (c,d) chứa LDH-BTSA-ns 3 g/L

Dung dịch		Thành phần nguyên tố (wt%)							
		Fe	O	C	Mg	Al	S	N	Cl
Blank	Bề mặt	69,3	28,5	2,2	-	-	-	-	-
	Hạt (1)	56,1	40,1	3,8	-	-	-	-	-
LDH-BTSA-ns	Bề mặt	42,6	26,5	14,2	8,2	4,1	2,4	1,8	0,2
	Hạt (2)	11,7	40,1	21,1	12,0	6,4	5,8	2,7	0,3

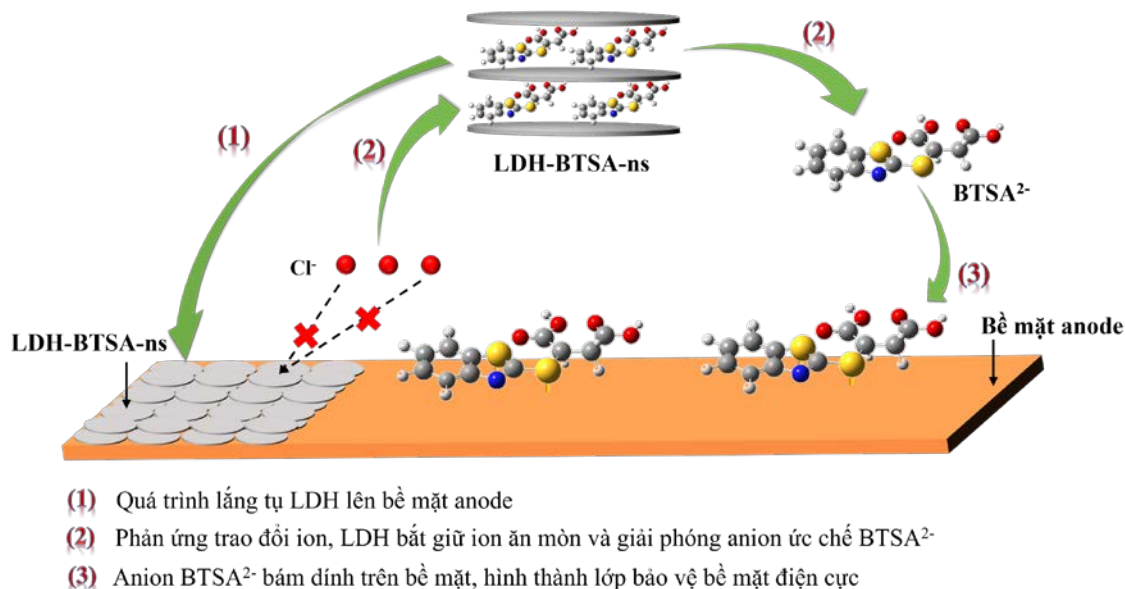
Hình thái và thành phần bề mặt điện cực ngâm trong dung dịch NaCl không chứa và chứa LDH-BTSA-ns 3 g/L sau 24 giờ ngâm được phân tích với SEM và EDS. Khi không có chất ức chế, các tinh thể của sản phẩm ăn mòn được quan sát rõ ràng, bao phủ trên bề mặt điện cực (Hình 3.38-a,b). Thành phần nguyên tố sắt và oxi chiếm chủ đạo trên bề mặt điện cực, với hàm lượng lần lượt là 69,3% và 28,5 % (Bảng 3.10). Kết quả

phân tích EDS tại vị trí sản phẩm ăn mòn cho thấy hàm lượng Fe và O lượt là 56,1% và 40,1%, xác nhận sự hình thành của oxide sắt trên bề mặt điện cực [132].

Khi có mặt LDH-BTSA-ns, dễ dàng quan sát thấy các hạt có dạng tấm - tương tự các tấm nanosheet - bao phủ trên bề mặt của điện cực (Hình 3.38-c,d). Đồng thời, không quan sát thấy có sự xuất hiện của các sản phẩm ăn mòn - oxide sắt, điều này cho thấy hiệu quả chống ăn mòn của LDH-BTSA-ns. Kết quả EDS xác nhận sự hiện diện của các nguyên tố Mg, Al và S, minh chứng sự hiện diện của các bình chứa nano trên bề mặt điện cực. Hàm lượng các nguyên tố Fe, Mg, Al và S trên bề mặt lần lượt là 42,6%; 8,2%; 4,1% và 2,4%. Ngoài thành phần LDH dạng tấm mỏng, sản phẩm dạng khối khác cũng được quan sát thấy, nằm rải rác trên bề mặt điện cực (Hình 3.38d). Thực hiện phân tích EDS trên các hạt này cho thấy hàm lượng Fe (11,7%) thấp và nhưng hàm lượng S (5,8%) cao hơn so với bề mặt (Bảng 3.10). Các hợp chất dị vòng có khả năng hấp phụ lên bề mặt kim loại thông qua các electron π trong các liên kết liên hợp đồng nguyên tử ($>C=C<$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$) hoặc dị nguyên tử ($>C=O$, $-C=N-$) hoặc các nhóm chức phân cực như $-OH$ hoặc $-COO^-$. Đồng thời các dị nguyên tử như N, S, và O chứa các cặp electron tự do có khả năng hình thành liên kết phối trí với các orbital d trống của nguyên tử Fe và tạo nên lớp phủ bảo vệ bề mặt kim loại [155,163]. Ngoài ra, quá các phân tử hữu cơ hấp phụ có thể cạnh tranh/cản trở với các phân tử nước xâm thực bề mặt kim loại và làm giảm tốc độ ăn mòn [164]. Kết quả EDS có thể minh chứng sự hiện diện của sản phẩm phức giữa ion sắt và BTSA giải phóng từ bình chứa nano, dẫn đến sự hình thành các sản phẩm không tan trên bề mặt thép. Ngoài ra, thành phần Cl^- cũng được phát hiện trong ở các sản phẩm ăn mòn trên bề mặt điện cực, minh chứng cho khả năng bắt giữ anion ăn mòn của lớp màng che chắn.

Phân tích SEM/EDS đã hỗ trợ cho các kết quả nghiên cứu về hiệu quả ức chế ăn mòn của LDH-BTSA-ns và cho thấy sự tương đồng với các phép đo điện hóa. Sơ đồ mô tả vai trò của LDH-BTSA-ns trong quá trình ức chế ăn mòn được thể hiện trong Hình 3.39. Ở giai đoạn đầu, các tấm LDH-BTSA-ns dạng phiến mỏng lắng tụ và che phủ các tâm hoạt động trên bề mặt kim loại. Khi tiếp xúc với môi trường ăn mòn, LDH-BTSA-ns bắt giữ các anion ăn mòn Cl^- và đồng thời giải phóng anion ức chế $BTSA^{2-}$ từ lớp kẹp ra môi trường. Lúc này, các phân tử ức chế hữu cơ hấp phụ lên bề mặt kim loại và hình thành các liên kết phối trí dựa trên các cặp electron tự do của nguyên tử nitơ, lưu huỳnh và oxy trong cấu trúc. Hệ quả là có sự hình thành lớp bảo vệ bề mặt điện cực và kiểm

hãm quá trình anode xảy ra, do vậy quan sát thấy mật độ dòng anode giảm [164]. Đồng thời, sự kết hợp giữa lớp bảo vệ hình thành bởi BTSA hấp phụ và LDH-BTSA-ns lắng tụ trên bề mặt thép đã tạo nên các rào cản ngăn chặn sự xâm nhập của nước và anion Cl^- đến bề mặt điện cực, giúp duy trì hiệu quả chống ăn mòn theo thời gian [111,156].



Hình 3.39. Sơ đồ mô tả cơ chế bảo vệ chống ăn mòn điện cực thép carbon của LDH-BTSA-ns trong môi trường NaCl

Tóm tắt kết quả phân 3.4.

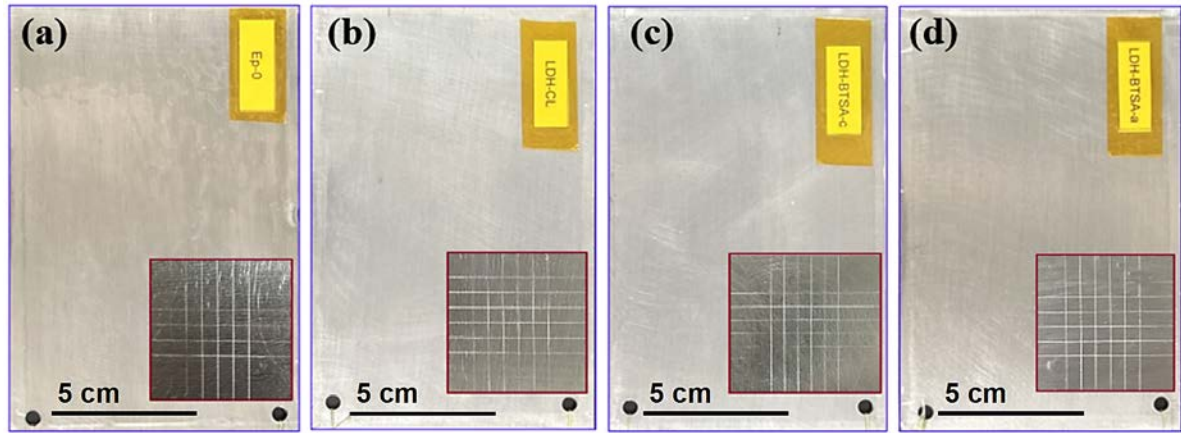
Nghiên cứu đã xác định LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn BTSA có khả năng giải phóng các anion ức chế và bẫy anion ăn mòn vào trong cấu trúc khi tiếp xúc với môi trường ăn mòn. Sau khi quá trình trao đổi đạt trạng thái cân bằng, anion ức chế BTSA^{2-} vẫn tồn tại trong cấu trúc LDH. Kết quả phân tích tổng trở điện hoá cho thấy hệ LDH-BTSA-ns có khả năng duy trì hiệu quả ức chế vượt trội hơn so với BTSA. Hiệu quả ức chế của LDH-BTSA-ns tăng lên mức 90,4% sau 8 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1M. Phân tích bề mặt cho thấy sự hình thành của lớp màng chắn trên bề mặt điện cực, do quá trình lắng đọng của cấu trúc phiến mỏng của LDH và các sản phẩm không tan của BTSA với các ion sắt, hoạt động như lớp bảo vệ bề mặt kim loại khỏi các anion ăn mòn và duy trì hiệu quả ức chế theo thời gian.

3.5. Đánh giá hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn epoxy chứa LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn

3.5.1. Chế tạo và tính chất cơ lý của màng sơn epoxy

Nhằm nghiên cứu tính chất bảo vệ của màng sơn epoxy khi có mặt LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ, tiến hành chế tạo các mẫu màng epoxy chứa LDH-ns,

LDH-BTSA-c và LDH-BTSA-ns với hàm lượng 3 wt% và so sánh đối chiếu với màng epoxy nguyên bản (Ep-0). Các màng sơn được phủ nhúng lên tấm thép carbon có kích thước 150 mm x 100 mm x 2 mm, độ dày màng sau 14 ngày đóng rắn là $25 \pm 2 \mu\text{m}$.



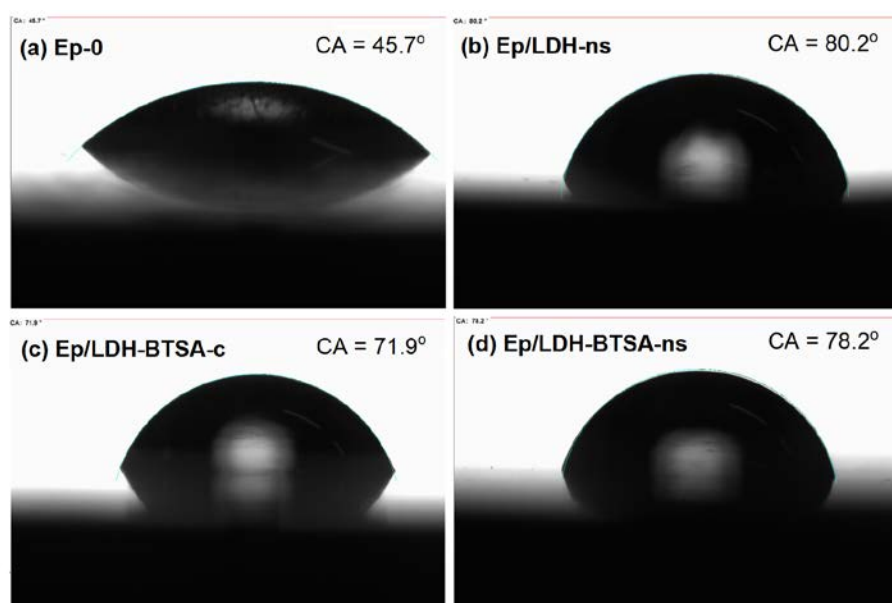
Hình 3.40. Hình ảnh ngoại quan các màng sơn chế tạo (a) Ep-0, (b) Ep/LDH-ns, (c) Ep/LDH-BTSA-c và (d) EP/LDH-BTSA-ns và hình ảnh thử nghiệm trong trục thực hiện theo vết thử cắt ô vuông theo TCVN 2097:2015 (ảnh đính kèm)

Bảng 3.11. Tính chất vật lý của các màng sơn epoxy được chế tạo có chứa các vật liệu nghiên cứu khảo sát ở 25 °C

Màng sơn	Hàm lượng	Độ dày (μm)	Độ cứng tương đối	Độ bám dính (MPa)	Phân nhóm bong tróc
Ep-0	0%	25 ± 2	$0,68 \pm 0,02$	$1,86 \pm 0,13$	0
Ep/LDH-ns	3%	25 ± 2	$0,89 \pm 0,06$	$2,02 \pm 0,19$	0
Ep/LDH-BTSA-c	3%	25 ± 2	$0,73 \pm 0,05$	$2,22 \pm 0,11$	0
Ep/LDH-BTSA-ns	3%	25 ± 2	$0,79 \pm 0,03$	$2,56 \pm 0,12$	0

Phân tích cảm quan cho thấy các màng sơn có ngoại quan tương tự nhau với khả năng bám dính tốt trên bề mặt thép carbon. Thử nghiệm mức độ bong tróc của màng, thực hiện theo vết thử cắt ô vuông (TCVN 2097:2015), cho thấy tất cả các màng đều có độ bám dính tốt, các cạnh của vết cắt nhẵn, không có hiện tượng bong tróc xảy ra (Hình 3.40) và thuộc phân loại nhóm 0 (nhóm tốt nhất) theo tiêu chuẩn này. Tất cả các màng sơn đều có độ cứng $\geq 0,57$ (Bảng 3.11), phù hợp với yêu cầu về độ cứng của lớp sơn lót theo TCVN 8789:2011. Độ cứng màng sơn tăng lên khi có sự hiện diện của chất độn LDH. Điều này cho thấy rằng ở tỷ lệ 3%, LDH không những không gây cản trở đến quá trình khô mạch mà còn đóng vai trò là chất gia cường cho lớp phủ polymer. Màng Ep/LDH-ns có độ cứng cao nhất $\sim 0,89$, thể hiện rằng LDH xen kẽ bởi các anion vô cơ có khả năng cải thiện tính chất cơ lý tốt hơn so với anion hữu cơ. Ep/LDH-BTSA-ns có độ cứng cao hơn so với Ep/LDH-BTSA-c (0,79 so với 0,73), chứng tỏ rằng cấu trúc

LDH dạng tấm mỏng có khả năng cấp phối đồng đều vào nền polymer hơn, do vậy màng tạo thành có tính chất cơ lý được cải thiện. Kết quả thử nghiệm bong bật cho thấy độ bám dính của màng sơn tăng khi có sự hiện diện của pha gia cường LDH-BTSA, nguyên nhân có thể là do thành phần BTSA có khả năng tương tác tốt với nền thép [118]. Đồng thời cũng quan sát thấy màng tạo thành từ các hạt nano LDH-BTSA-ns có kích thước nhỏ, đồng đều và có độ bám tốt hơn màng tạo từ các hạt nano dạng khối bị kết tụ. Các kết quả phân tích tính chất cơ lý phù hợp với các kết quả nghiên cứu trước đây về thành phần pha gia cường LDH trong lớp phủ epoxy [113,157].



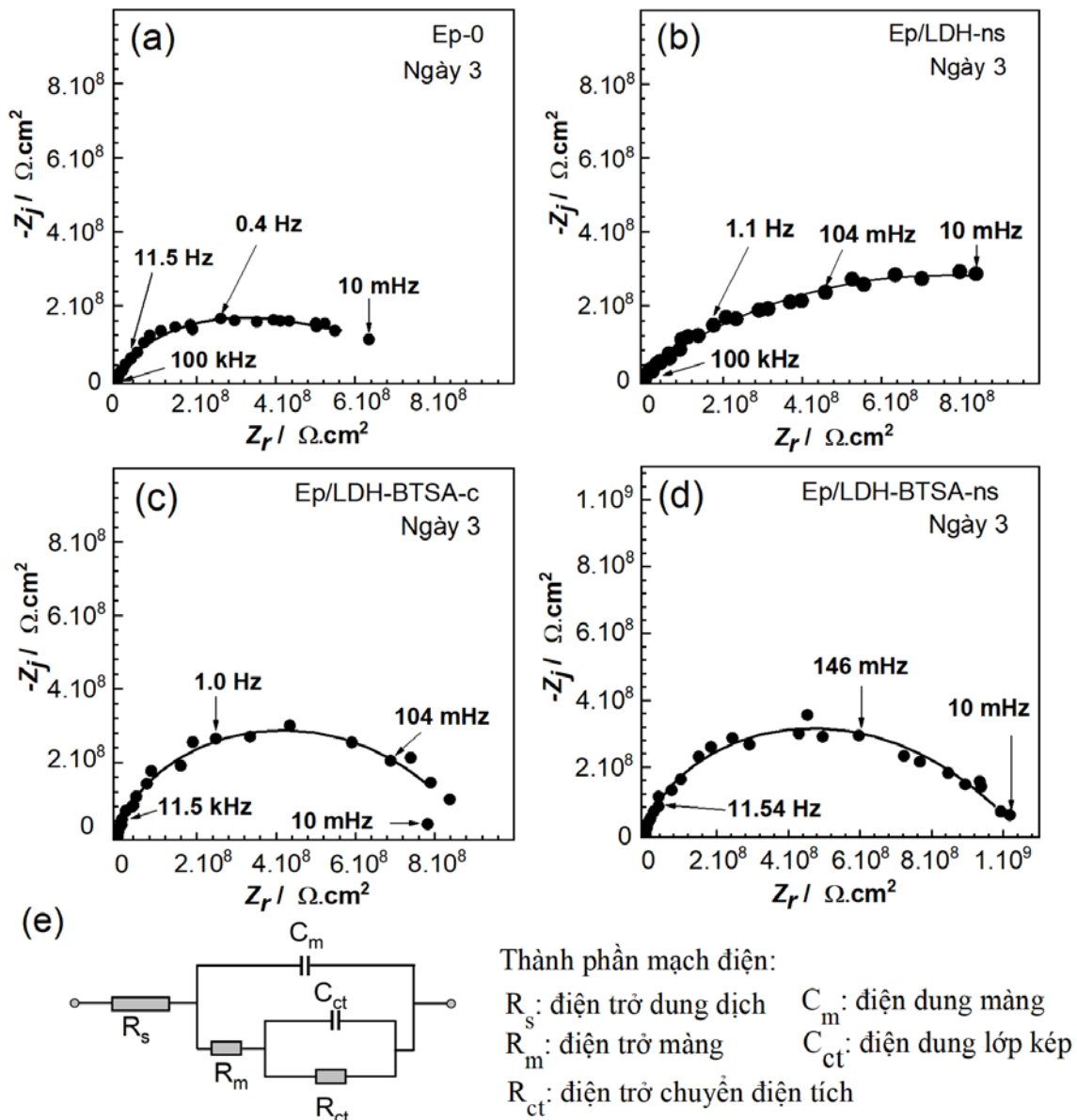
Hình 3.41. Góc thấm ướt của các màng sơn (a) Ep-0, (b) Ep/LDH-ns, (c) Ep/LDH-BTSA-c và (d) EP/LDH-BTSA-ns ở nhiệt độ thử nghiệm 25 °C

Khả năng bảo vệ của lớp phủ chống ăn mòn phụ thuộc rất nhiều vào tính kỵ nước của màng. Do vậy, tiến hành thử nghiệm đo góc thấm ướt để nghiên cứu tác động của các hệ vật liệu LDH tổng hợp đến đặc tính kỵ nước của lớp phủ epoxy. Kết quả thực nghiệm cho thấy sự có mặt của LDH đã làm tăng đáng kể góc thấm ướt của màng (Hình 3.41). Điều này cho thấy cấu trúc dạng phiến của LDH đã cải thiện được độ nhám của bề mặt màng ở cấp cỡ vi mô, làm gia tăng số lượng các đệm khí hình thành giữa lớp phủ và giọt nước, giúp giọt nước không bị loang rộng ra [165]. Ngoài ra, đặc tính kỵ nước của màng còn liên quan đến khả năng lấp đầy các điểm khuyết tật hoặc lỗ rỗng trong nền polymer. Mẫu Ep/LDH-ns và Ep/LDH-BTSA-ns có góc tiếp xúc cao, ở mức xấp xỉ 80°. Trong khi đó, màng Ep/LDH-BTSA-c có góc thấm ướt thấp hơn đáng kể, chỉ ở 71,9°. Đó là cơ sở để cho rằng thành phần nanosheet dạng tấm mỏng có khả năng tăng cường độ che chắn và hạn chế quá trình khuếch tán của nước vào trong lớp phủ tốt hơn

so với vật liệu LDH dạng khối. Dự đoán rằng mẫu epoxy sử dụng LDH-BTSA-ns sẽ có hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn cao hơn mẫu sử dụng LDH-BTSA-c.

3.5.2. Đánh khả năng bảo vệ chống ăn mòn của màng sơn bằng phương pháp phân tích tổng trở điện hoá

Khả năng bảo vệ chống ăn mòn lớp phủ được đánh giá bằng phương pháp tổng trở điện hoá (EIS) theo thời gian ngâm trong dung dịch NaCl 3% tại điện thế mạch hở của hệ trong vòng 42 ngày. Mỗi phép đo tổng trở được thực hiện trong khoảng tần số 100 kHz đến 10 mHz với bảy điểm đo/ bậc thập phân. Các thông số điện hóa gồm giá trị điện trở và điện dung màng (R_m và C_m), điện trở chuyển điện tích (R_{ct}) và điện dung lớp chuyển tiếp (C_{ct}) nhận được từ sự mô phỏng EIS được trình bày cụ thể trong Bảng 3.12.

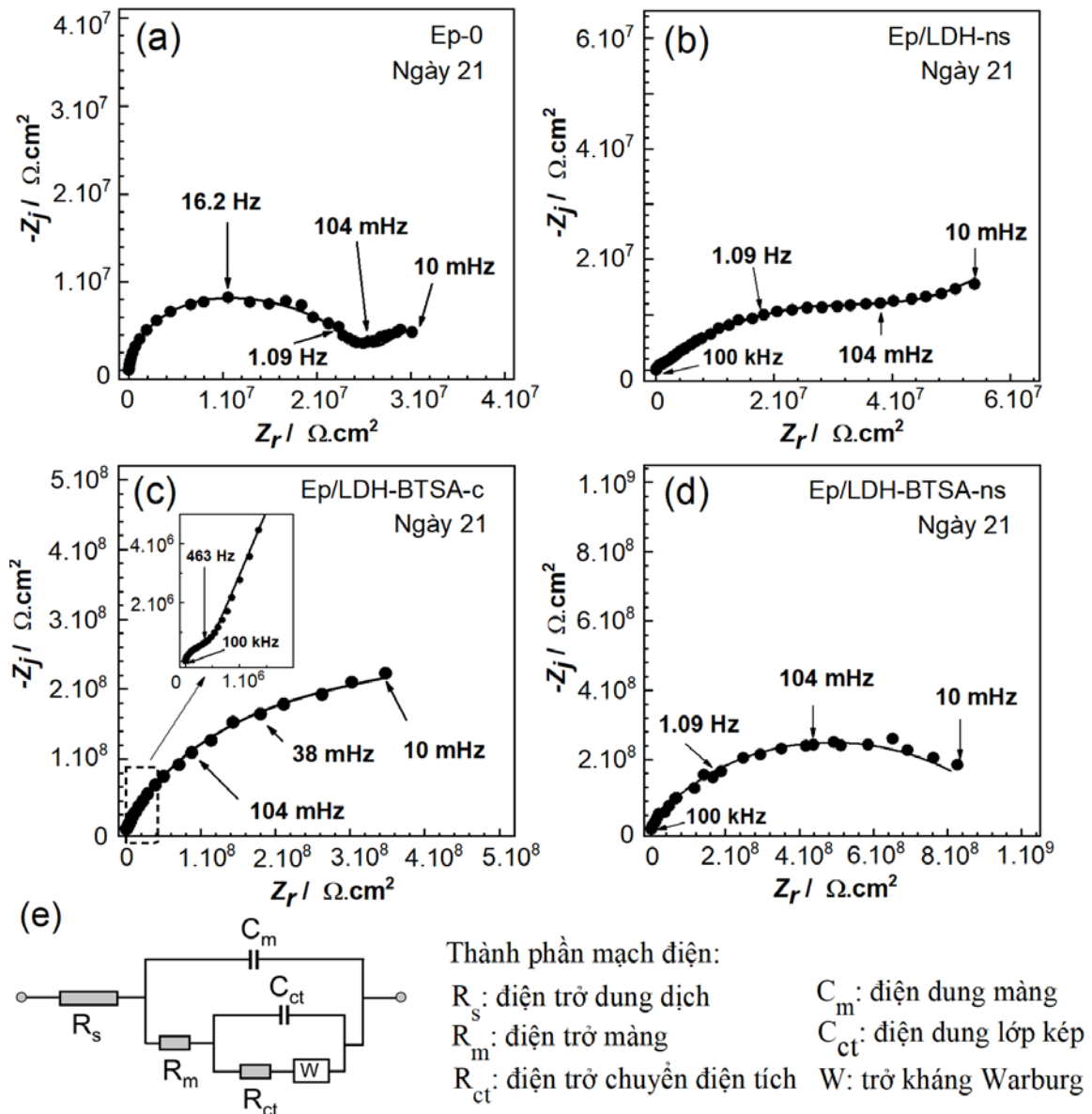


Hình 3.42. Giản đồ Nyquist của các mẫu màng (a) Ep-0, (b) Ep/LDH-ns, (c) Ep/LDH-BTSA-c, (d) Ep/LDH-BTSA-ns và (e) sơ đồ mạch của hệ sau 3 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%

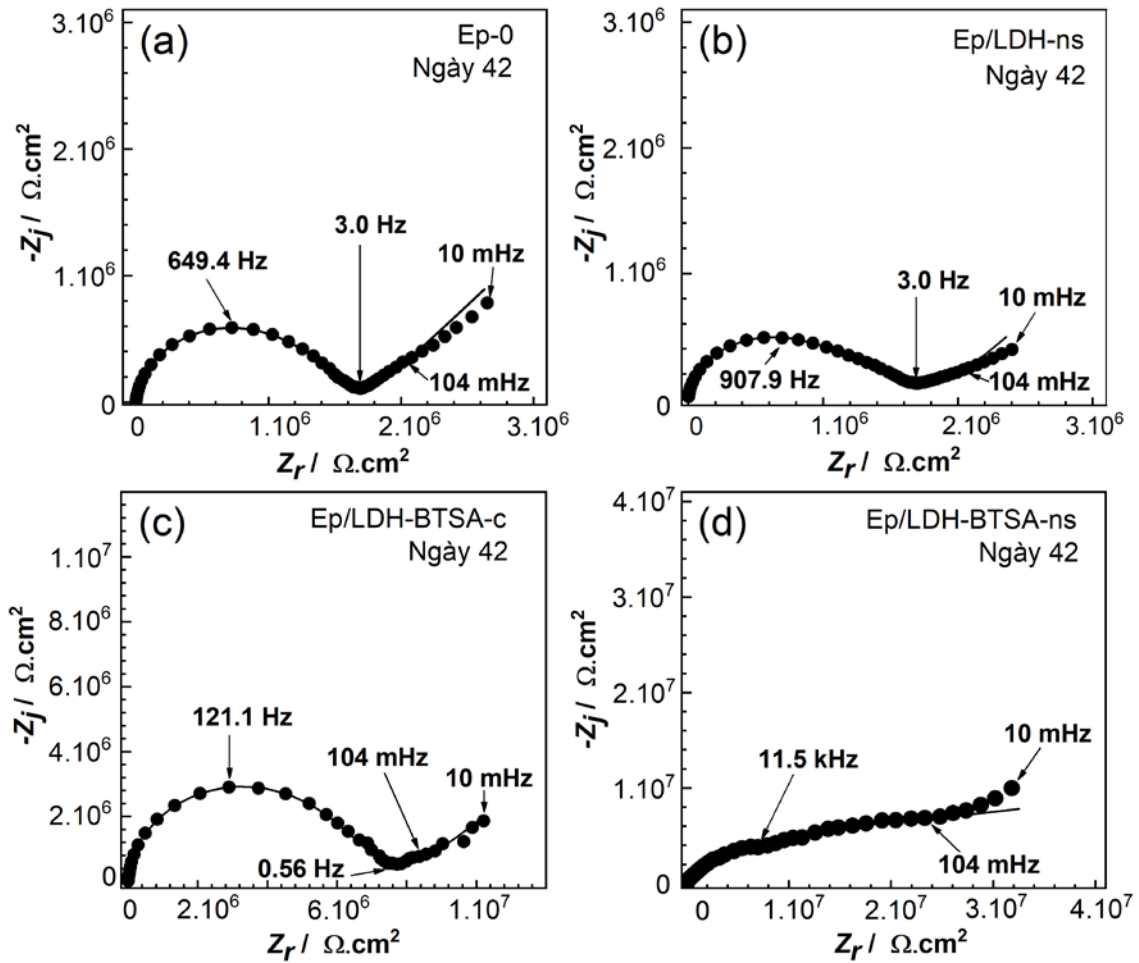
Tại thời điểm đầu ngâm mẫu, màng sơn chưa ngấm nước nên gần như cách điện hoàn toàn. Lúc này, màng sơn đóng vai trò như điện trở thuần dung, đường biểu diễn tổng trở điện hóa được thể hiện là một đường gần như thẳng đứng và chỉ đo được ở tần số cao (**Hình S11**, Phụ lục). Sau 3 ngày ngâm mẫu, phổ tổng trở dạng Nyquist của các lớp phủ epoxy thể hiện một cung duy nhất ít nhiều xác định ở tần số cao, đặc trưng cho đặc tính của màng (Hình 3.42a-d). Điều này cho thấy đã có sự khuếch tán của dung dịch điện ly đến vào cấu trúc của màng epoxy thông qua các vị trí khuyết tật hoặc lỗ xóp hình thành trong quá trình chế tạo [158]. Lúc này, sơ đồ mạch điện tương đương bao gồm điện trở màng R_m song song với điện dung màng C_m . Đồng thời, xuất hiện thêm thành phần điện trở chuyển điện tích và điện dung của lớp kép song song với điện trở màng R_m , đặc trưng cho các quá trình diễn ra trên giao diện bề mặt kim loại và màng sơn [115,150]. Như vậy, thành phần điện hoá của màng sơn tại thời điểm này được thể hiện trong Hình 3.42e, bao gồm: điện trở màng R_m mắc nối tiếp với hệ thống điện trở lớp chuyển tiếp R_{ct} song song với tụ điện C_{ct} và toàn bộ hệ thống này song song với tụ điện C_m . Tổng trở màng (ngoại suy từ chiều rộng bán cung Nyquist) có giá trị rất lớn ($> 10^8 \Omega.cm^2$), cho thấy tại thời điểm này các màng đều có khả năng bảo vệ bề mặt kim loại tốt. Giảm đồ Nyquist các mẫu Ep/LDH-BTSA-c và Ep/LDH-BTSA-ns cho thấy sự hình thành các cung với độ khép kín cao, thể hiện khả năng phân tán và che chắn hiệu quả của cấu trúc dạng phiến của LDH trong nền epoxy.

Sau 21 ngày ngâm, phổ tổng trở Nyquist của các mẫu màng Ep-0, Ep/LDH-ns và Ep/LDH-BTSA xuất hiện cung thứ 2 tại vùng tần số thấp (Hình 3.43a-c), cho thấy đã có quá trình ăn mòn diễn ra tại bề mặt kim loại. Lúc này, nền thép bị ăn mòn dưới tác dụng của dung dịch điện ly theo thời gian, thì ngoài điện trở và điện dung đặc trưng cho màng sơn còn xuất hiện thêm thành phần trở kháng Warburg nối tiếp với điện trở R_{ct} của lớp chuyển tiếp, đặc trưng cho sự cản trở khuếch tán tại bề mặt kim loại do sản phẩm ăn mòn gây ra [158]. Sơ đồ mạch của hệ được trình bày như trong Hình 3.43e. Điểm đáng lưu ý là sau 3 tuần ngâm mẫu, giá trị tổng trở (được ngoại suy từ chiều rộng bán cung Nyquist) của LDH-ns trong vùng tần số thấp (1,09 Hz – 0,01Hz) có sự suy giảm rõ rệt và thấp hơn so với màng epoxy nguyên bản. Qua đó có thể nhận định rằng sự hiện diện của anion Cl^- trong cấu trúc LDH-ns đã làm giảm hiệu quả bảo vệ của màng. Trong quá trình khuấy trộn nhằm tạo màng, một phần các ion Cl^- đã bị trao đổi và đi vào nền polymer. Khi có sự thấm ướt thì dung dịch điện ly, các anion này nhanh chóng trở thành

cầu nối và thúc đẩy quá trình xâm thực diễn ra mạnh hơn. Giá trị tổng trở của mẫu màng chứa LDH-BTSA-c có sự suy giảm nhưng vẫn cao hơn rõ rệt so với Ep-0. Điều này cho thấy đã có sự hình thành lớp bảo vệ chống ăn mòn trên bề mặt điện cực. BTSA²⁻ được giải phóng từ các bình chứa nano ra ngoài môi trường và đi đến bề mặt kim loại, hình thành nên lớp che chắn, cản trở sự tiếp cận của NaCl và làm giảm tốc độ phản ứng hoà tan kim loại tại bề mặt điện cực. Mẫu Ep/LDH-BTSA-ns vẫn chỉ thể hiện 1 cung xác định (Hình 3.43d), điều này cho thấy khả năng che chắn tốt của cấu trúc nanosheet trong màng sơn. Các hạt nanosheet dạng tấm mỏng sắp xếp đặc khít trong màng, do vậy phục hồi và che chắn được các cho vị trí khuyết tật và lỗ xốp trong màng sơn và làm chậm quá trình khuếch tán của dung dịch điện ly đến bề mặt kim loại.



Hình 3.43. Giản đồ Nyquist của các mẫu màng (a) Ep-0, (b) Ep/LDH-ns, (c) Ep/LDH-BTSA-c, (d) Ep/LDH-BTSA-ns và (e) sơ đồ mạch của hệ sau 21 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%

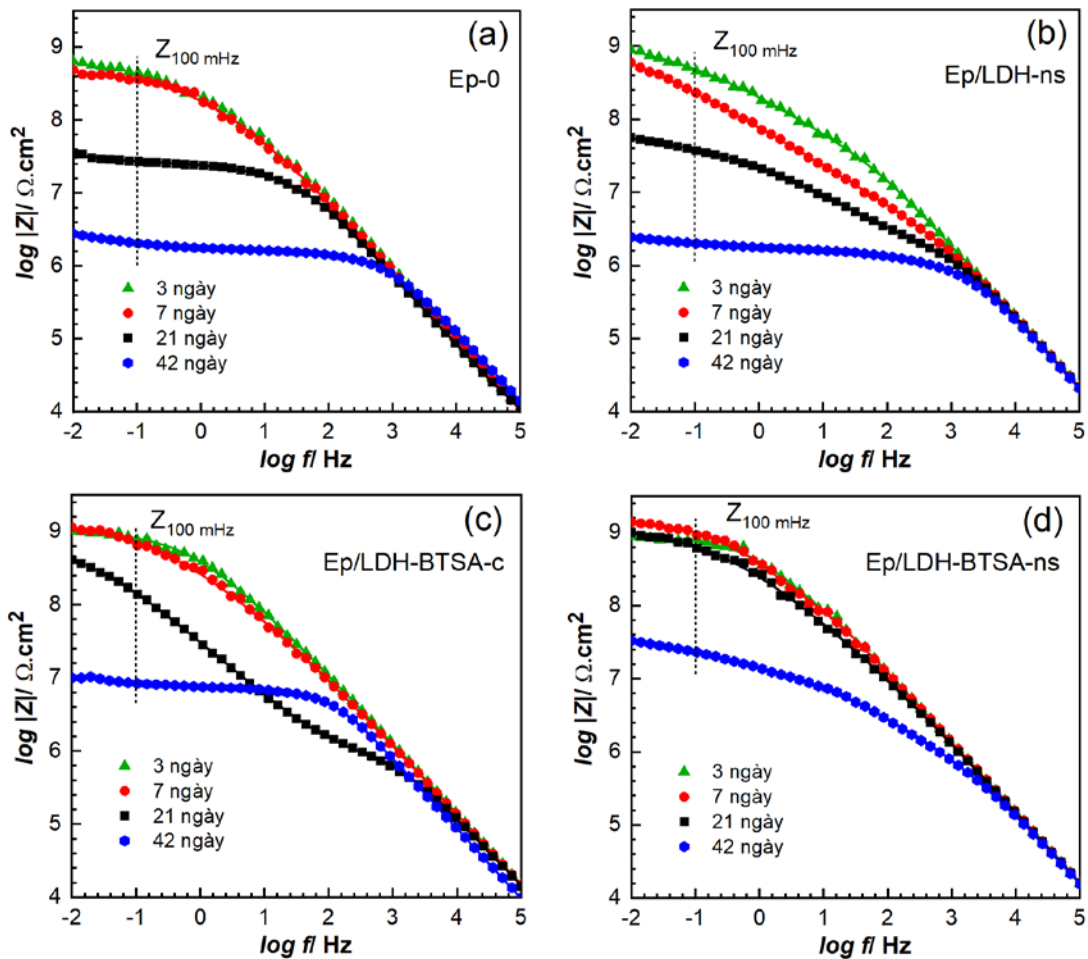


Hình 3.44. Giản đồ Nyquist của các mẫu màng (a) Ep-0, (b) Ep/LDH-ns, (c) Ep/LDH-BTSA-c, (d) Ep-LDH-BTSA-ns 42 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%

Sau 42 ngày ngâm mẫu, tổng trở của bốn màng sơn epoxy chế tạo đều có xu hướng giảm và hình thành nên cung thứ 2 rõ ràng (Hình 3.44). Điều này cho thấy dung dịch điện ly đã đi đến bề mặt kim loại và xảy ra phản ứng ăn mòn [159]. Sơ đồ mạch của các hệ tại thời điểm này vẫn là sơ đồ sử dụng cho hệ ở 21 ngày ngâm mẫu. Quan sát thấy giản đồ Nyquist của màng Ep/LDH-ns có chiều cao bán cung thấp hơn màng Ep-0, cho thấy khả năng bảo vệ của màng bị suy giảm. Màng Ep/LDH-BTSA-ns có giá trị phần thực Z_r cao hơn đáng kể so với Ep-0 và Ep/LDH-BTSA-c, điều này thể hiện cấu trúc nanosheet có hiệu quả che chắn tốt hơn so với cấu trúc vật liệu dạng khối. Kết quả này phù hợp với kết quả đo đặc góc thấm ướt của màng.

Mô đun tổng trở ở tần số thấp $Z_{100\text{mHz}}$ là một thông số quan trọng để đánh giá độ bền ăn mòn của màng sơn. Tổng trở tại vùng tần số này đặc trưng cho quá trình ăn mòn tại mặt phân cách của lớp phủ và nền thép, giá trị tổng trở cao khẳng định sự có mặt của anion đối cải thiện khả năng bảo vệ của lớp phủ epoxy đối với thép trong dung dịch NaCl 3% [113]. Phân tích giản đồ tổng trở dạng Bode (Hình 3.45) cho thấy các màng

màng epoxy chế tạo đều có giá trị $Z_{100\text{mHz}}$ suy giảm sau 42 ngày ngâm nhưng giữa các mẫu thể hiện quá trình giảm/tăng tổng trở khác biệt nhau. Giá trị $Z_{100\text{mHz}}$ của màng Ep-0 được ghi nhận sự sụt giảm nhẹ từ ở mức $6,2 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ về $5,8 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sau 3 và 7 ngày ngâm mẫu, sau đó lần lượt sụt giảm xuống $5,2 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$ và $3,7 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sau 21 và 42 ngày ngâm. Trong khi đó màng Ep/LDH-ns cho thấy chiều hướng sụt giảm nhanh hơn của giá trị tổng trở $Z_{100\text{mHz}}$ trong cả bốn thời ngâm mẫu. Ngay trong 7 ngày đầu tiên, giá trị $Z_{100\text{mHz}}$ đã giảm nhanh về mức $3,7 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ so với mức $7,8 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ của 3 ngày đầu tiên. Sau 42 ngày ngâm, giá trị này chỉ còn đạt mức $2,5 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, thấp hơn cả màng epoxy nguyên bản. Đồng thời biểu đồ có dạng uốn cong tại vùng tần số thấp, chứng tỏ màng có dấu hiệu bị phá hủy sau thời gian ngâm mẫu [159,160].



Hình 3.45. Biểu đồ Bode các màng (a) Ep-0, (b) Ep/LDH-ns, (c) Ep/LDH-BTSA-c, (d) Ep-LDH-BTSA-ns sau 3, 7, 21 và 42 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%

Màng Ep/LDH-BTSA-c và Ep/LDH-BTSA-ns đều có giá trị $Z_{100\text{mHz}}$ ban đầu cao, lần lượt ở mức $8,8 \cdot 10^8$ và $9,5 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Ngoài ra, từ khoảng tần số 10 Hz, đường tổng trở của các mẫu Ep/LDH-BTSA có dạng đường tuyến tính, khẳng định khả năng che chắn tốt của lớp phủ [113]. Sau 7 ngày ngâm mẫu có giá trị $Z_{100\text{mHz}}$ màng Ep/LDH-

BTSA-c sụt giảm nhẹ so với thời điểm ban đầu, về mức $8,1.10^8 \Omega.cm^2$ và lần lượt giảm về $2,1.10^8 \Omega.cm^2$ và $9,1.10^6 \Omega.cm^2$ sau 21 và 42 ngày ngâm. So sánh thấy mức độ giảm tổng trở của màng Ep/LDH-BTSA-c thấp hơn so với màng Ep-0, điều này chứng tỏ tính hiệu quả của cấu trúc bình chứa nano dạng phiến. Màng Ep/LDH-BTSA-ns có sự khác biệt, khi cho thấy giá trị tổng trở Z_{100mHz} không có sự sụt giảm rõ ràng trong vòng 21 ngày ngâm mẫu. Đồng thời quan sát thấy sau 7 ngày, giá trị Z_{100mHz} tăng lên $1,6.10^9 \Omega.cm^2$. Điều này cho thấy khả năng giải phóng ăn mòn vượt trội của vật liệu dạng nanosheet so với vật liệu dạng khối khi phân tán trong nền polymer. Sau 42 ngày ngâm mẫu, giá trị Z_{100mHz} của mẫu Ep/LDH-BTSA-ns duy trì ở mức $3,3.10^7 \Omega.cm^2$, cao hơn khoảng 4 lần so với Ep/LDH-BTSA-c, 9 lần so với Ep-0 và 13 lần so với Ep/LDH-ns.

Bảng 3.12. Kết quả xác định giá trị các thành phần điện trở và điện dung của màng sơn Ep-0, Ep-ns, Ep/LDH-BTSA-c, và Ep/LDH-BTSA-ns sau 3, 7, 21 và 42 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%

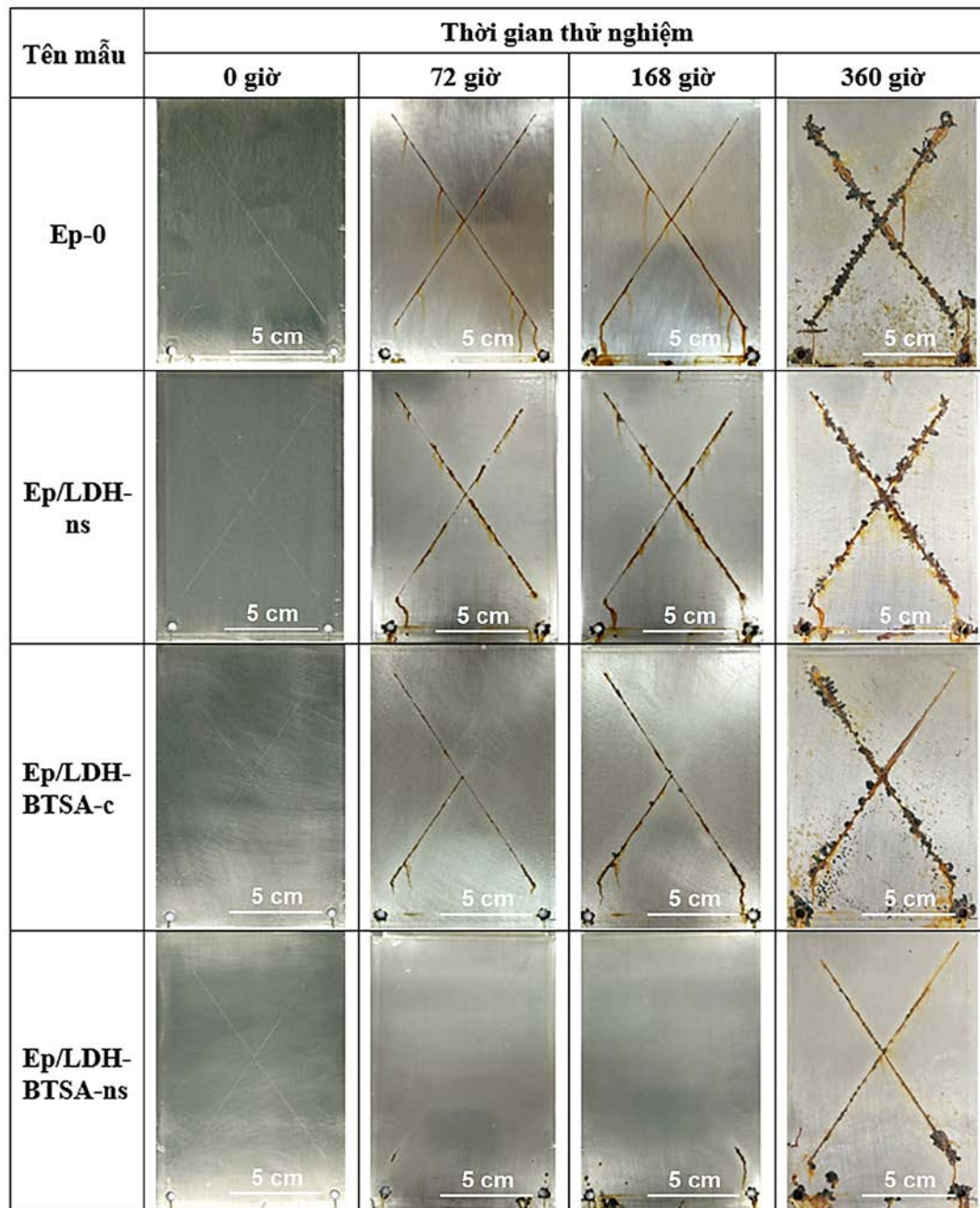
Mẫu	Thời gian ngâm (ngày)	R_m ($\Omega.cm^2$)	C_m ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	C_{ct} ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)
Ep-0	3	$1,36.10^7$	$1,50.10^{-7}$	$6,61.10^8$	$9,89.10^{-7}$
	7	$1,02.10^7$	$1,84.10^{-7}$	$4,58.10^8$	$9,61.10^{-7}$
	21	$3,11.10^5$	$1,89.10^{-7}$	$7,91.10^7$	$2,29.10^{-5}$
	42	$5,09.10^5$	$1,44.10^{-7}$	$1,27.10^6$	$1,98.10^{-5}$
Ep/LDH-ns	3	$2,06.10^7$	$1,49.10^{-7}$	$1,31.10^9$	$1,87.10^{-6}$
	7	$1,68.10^6$	$7,55.10^{-7}$	$1,55.10^8$	$3,90.10^{-6}$
	21	$1,01.10^6$	$6,25.10^{-7}$	$5,03.10^7$	$1,02.10^{-5}$
	42	$1,17.10^5$	$7,35.10^{-7}$	$1,85.10^6$	$3,39.10^{-5}$
Ep/LDH-BTSA-c	3	$3,67.10^7$	$1,95.10^{-7}$	$2,29.10^9$	$7,63.10^{-7}$
	7	$1,64.10^7$	$1,87.10^{-7}$	$1,53.10^9$	$8,20.10^{-7}$
	21	$2,85.10^6$	$2,83.10^{-7}$	$4,80.10^8$	$6,22.10^{-6}$
	42	$1,05.10^6$	$2,29.10^{-7}$	$2,32.10^7$	$7,91.10^{-5}$
Ep/LDH-BTSA-ns	3	$1,16.10^8$	$1,27.10^{-7}$	$2,32.10^9$	$3,39.10^{-7}$
	7	$3,96.10^7$	$1,95.10^{-7}$	$3,11.10^9$	$5,37.10^{-7}$
	21	$3,12.10^6$	$1,33.10^{-7}$	$1,02.10^9$	$1,13.10^{-6}$
	42	$1,24.10^6$	$7,07.10^{-7}$	$1,78.10^8$	$1,70.10^{-6}$

Bảng 3.12 thể hiện sự thay đổi của điện trở màng trong các khoảng thời gian 3, 7, 21 và 42 ngày ngâm mẫu. Giá trị điện trở màng (R_m) đặc trưng cho tính chất che chắn của màng sơn, sự giảm điện trở màng là thể hiện sự suy giảm tính chất của màng do chất

điện li ngấm vào màng sơn, sự tăng của điện trở màng thể hiện sự tăng khả năng che chắn của màng sơn giữa chất điện li với bề mặt kim loại [107,159,161]. Giá trị điện trở màng của các mẫu sau 3 ngày ngấm trong dung dịch NaCl 3% đều cao ($>10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Nhìn chung, khi thời gian ngấm trong dung dịch NaCl tăng, giá trị điện trở màng giảm dần và điện dung màng tăng dần cho thấy khả năng bảo vệ nền thép của màng sơn suy giảm theo thời gian. Tuy nhiên, diễn biến sự thay đổi R_m có sự khác biệt ở các hệ màng. Lớp phủ Ep/LDH-BTSA-c và Ep/LDH-BTSA-ns có điện trở màng cao và ổn định hơn so với màng Ep-0 và Ep/LDH-ns nhờ cơ chế chống ăn mòn của các bình chứa nano. Màng Ep/LDH-ns có hiệu quả bảo vệ tốt ở thời điểm ban đầu do cải thiện được tính chất cơ lý và có góc thấm ướt cao. Tuy nhiên, sau 7 ngày ngấm, khi chất điện ly đã có sự thấm ướt màng thì hiệu quả bảo vệ giảm đi rõ rệt so. Giá trị R_m chỉ ở mức $1,68 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ thấp hơn so với cả màng Ep-0 ($1,02 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Điều này cho thấy bên cạnh kích thước, thành phần anion là yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến hiệu quả bảo vệ của LDH. Ở thời điểm 21 ngày ngấm mẫu, khi dung dịch điện ly đã khuếch tán vào trong cấu trúc màng và đi đến bề mặt thép, giá trị điện trở màng của màng mẫu chứa LDH-BTSA-ns giữ ở mức cao nhất, đạt mức $3,12 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ gấp 10 lần so với màng epoxy nguyên bản. Sau 42 ngày ngấm mẫu, khi quá trình ăn mòn đã diễn ra trên cả bốn hệ nghiên cứu, giá trị điện trở màng R_m của các mẫu Ep-0, Ep/LDH-ns, Ep/LDH-BTSA-c và Ep/LDH-BTSA-ns đạt lần lượt là $5,09 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$; $1,17 \cdot 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$; $1,05 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ và $1,24 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Màng epoxy chứa LDH-BTSA-ns có giá trị R_m cao hơn màng chứa LDH-BTSA-c. Như vậy sự có mặt của cấu trúc bình chứa nano dạng tấm mỏng đã làm tăng khả năng che chắn và hiệu quả bảo vệ của màng epoxy.

3.5.3. Kết quả thử nghiệm gia tốc ăn mòn

Để đánh giá khả năng bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy có và không sử dụng các hệ bình chứa nano mang ức chế ăn mòn, các mẫu sau khi tạo màng được để khô hoàn toàn và thử nghiệm gia tốc ăn mòn trong tủ phun mù muối với dung dịch NaCl 5 wt%. Các màng sơn có độ dày màng khô tương đương nhau ($25 \pm 2 \mu\text{m}$) và được tạo khuyết điểm trên các màng bằng cách rạch chữ “X” (thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM D1654 – 08). Quy trình thử nghiệm gia tốc được thực hiện theo tiêu chuẩn ASTM B117 trong vòng 360 giờ tại nhiệt độ phòng. Kết quả thử nghiệm phun mù muối của các màng sơn Ep-0, Ep/LDH-ns, Ep/LDH-BTSA-c và Ep/LDH-BTSA-ns ở các thời điểm 72, 168 và 360 giờ được trình bày trong Hình 3.46.



Hình 3.46. Kết quả thử nghiệm gia tốc ăn mòn các mẫu màng epoxy Ep-0, Ep/LDH-ns, Ep/LDH-BTSA-c và Ep-LDH-BTSA-ns trong vòng 0, 72, 168 và 360 giờ thử nghiệm phun mù muối theo tiêu chuẩn ASTM B117

Sau 72 giờ thử nghiệm, các mẫu đã xuất hiện ăn mòn tại vị trí vết rạch. Màng Ep-0 và LDH-ns bị ăn mòn nhiều nhất với các vết rỉ xuyên suốt toàn bộ vị trí các vết rạch, đồng thời quan sát thấy có hiện tượng thẩm thấu dung dịch ăn mòn vào phía dưới màng sơn, điều cũng được quan sát thấy ở mẫu màng Ep/LDH-BTSA-c. Màng LDH-ns có một số điểm ăn mòn cục bộ dọc theo bề mặt vết rạch, với cường độ mạnh. Tuy nhiên, ở mẫu Ep/LDH-BTSA-c các vết rỉ nhạt hơn và không rõ ràng tại vị trí giao cắt. Mẫu màng Ep/LDH-BTSA-ns hầu như không bị rỉ tại các vết rạch, ngoại trừ tại vị trí bắt đầu vết cắt. Đồng thời không quan sát thấy hiện tượng xâm thực phía dưới màng sơn.

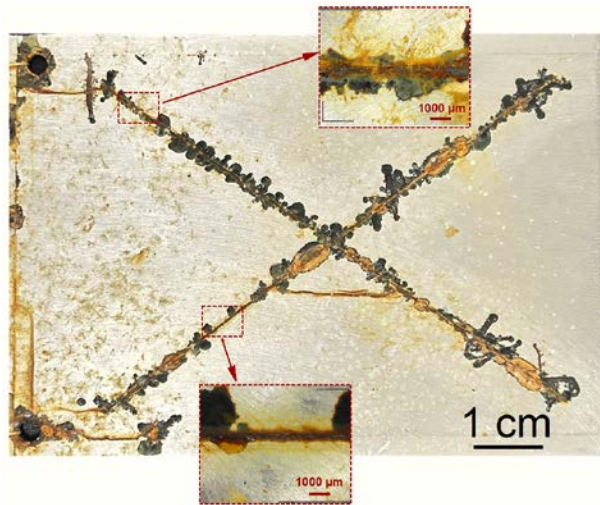
Sau 168 giờ, các mẫu Ep-0 và Ep/LDH-ns có sự phát triển mạnh của các vị trí ăn mòn dọc theo bề mặt vết cắt. Mẫu Ep/LDH-ns có cường độ ăn mòn mạnh nhất, vết rỉ có đường kính lớn và sản phẩm ăn mòn màu nâu đỏ xuất hiện nhiều trên bề mặt màng sơn. Đồng thời quan sát thấy sự xâm thực mạnh của môi trường ăn mòn vào dưới màng Ep/LDH-ns ngay cả tại các vị trí nằm xa vết rạch. Mẫu màng Ep/LDH-BTSA-c cũng có sự xâm thực này, một số vị trí dưới vết rạch xuất hiện các sản phẩm ăn mòn màu xanh xám, có thể dự đoán rằng đây là sản phẩm tạo thành giữa ức chế ăn mòn hữu cơ BTSA giải phóng và thành phần Fe^{2+} từ bề mặt tấm thép. Trong khi đó, mẫu màng Ep/LDH-BTSA-ns vẫn cho thấy hiệu quả bảo vệ gần như toàn diện đối với bề mặt thép tấm, chỉ có một số ít điểm rỉ dưới màng, không quan sát thấy hiện tượng ăn mòn xuất hiện tại vị trí vết dao cắt chữ X.

Khi kéo dài thời gian mù muối lên 360 giờ, ba mẫu Ep-0, Ep/LDH-ns và Ep/LDH-BTSA-c đều bị ăn mòn mạnh, với sản phẩm ăn mòn xuất hiện dày đặc tại các vị trí rạch mẫu. Ngoài ra, quan sát thấy hiện tượng bong tróc màng sơn tại dọc theo vết rạch cho thấy màng sơn đã bắt đầu bị phá hủy. Đồng thời, có thể quan sát rõ các vị trí ăn mòn dưới lớp phủ xung quanh vị trí khuyết tật và trên toàn bộ bề mặt mẫu. Trong khi đó, cường độ ăn mòn với mẫu Ep/LDH-BTSA-ns là thấp hơn rõ rệt cũng như màng vẫn bảo toàn tính toàn vẹn, không xuất hiện sự bong tróc. Kết quả này thu được là nhờ lớp phủ chứa nanosheet có độ bám dính cao hơn, nên khi quá trình ăn mòn diễn ra, các vị trí vết cắt không bị bong tróc. Do vậy đã hạn chế ăn mòn dưới lớp phủ và mức độ bảo vệ ăn mòn được cải thiện đáng kể so với hai màng sơn đối chứng. Kết quả thử nghiệm cho thấy màng sơn epoxy chứa chất độn ức chế ăn mòn cấu trúc nanosheet có hiệu quả bảo vệ vượt trội so với màng sơn sử dụng vật liệu dạng khối. Các kết quả đo đặc gia tốc ăn mòn là phù hợp với đặc tính màng sơn đã khảo sát ở các pháp đo điện hoá.

3.5.4. Phân tích độ rộng vết rỉ và độ bám dính màng sơn sau thử nghiệm gia tốc ăn mòn

Để đánh giá và phân loại hiệu quả bảo vệ của các màng sơn, nghiên cứu tiến hành xác định giá trị độ bám dính và độ rộng vết rỉ của các mẫu màng sơn sau thử nghiệm gia tốc ăn mòn. Độ rộng vết rỉ được phân tích trên thiết bị quang học DinoXcope, giá trị này được xác định là giá trị trung bình của 10 lần đo tại các điểm khác nhau trên mẫu thử nghiệm. Vết rỉ của các mẫu màng sơn epoxy thử nghiệm có màu nâu đỏ đặc trưng do nền thép bị ăn mòn và có xu hướng lan rộng ở tất cả các mẫu. Hình ảnh vết rỉ của mẫu Ep-0 sau 360 giờ thử nghiệm phun mù muối được trình bày trên Hình 3.47. Kết

quả xác định độ bám dính, độ rộng vết gỉ và đánh giá khả năng chống ăn mòn của các mẫu thử nghiệm theo tiêu chuẩn ASTM D1654 – 08 được trình bày trong Bảng 3.13.



Hình 3.47. Hình ảnh vết rỉ màng sơn sau 360 giờ thử nghiệm phun mù muối

Bảng 3.13. Kết quả xác định độ bám dính, độ rộng vết rỉ và khả năng bảo vệ chống ăn mòn của các màng sơn epoxy theo ASTM D1654-08

Tên mẫu	Độ bám dính (MPa)	Độ rộng vết gỉ (μm)	Khả năng chống ăn mòn theo ASTM D1654-08
Ep-0	$0,87 \pm 0,08$	$902,61 \pm 8,7$	6
Ep/LDH-ns	$0,81 \pm 0,08$	$1006,4 \pm 9,2$	6
Ep/LDH-BTSA-c	$1,26 \pm 0,10$	$586,3 \pm 6,9$	8
Ep/LDH-BTSA-ns	$1,77 \pm 0,11$	$262,7 \pm 4,2$	9

Sau 360 giờ thử nghiệm, độ rộng vết gỉ của 3 mẫu màng sơn có sự khác biệt rõ rệt. Mẫu Ep/LDH-BTSA-ns có độ rộng vết gỉ là $262,7 \pm 4,2 \mu\text{m}$, có khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại tốt nhất trong các mẫu thử nghiệm (mức 9). Mẫu màng sơn Ep/LDH-BTSA-c có độ rộng vết gỉ là $586,3 \pm 6,9 \mu\text{m}$, khả năng bảo vệ chống ăn mòn chống ăn mòn đạt mức 8, theo tiêu chuẩn ASTM D1654-08. Mẫu màng sơn epoxy nguyên bản và màng chứa LDH-ns thể hiện khả năng bảo vệ kém nhất ở mức 6, với bề mặt vết rỉ có kích thước trung bình lần lượt là $902,61 \pm 8,7 \mu\text{m}$ và $1006,4 \pm 9,2 \mu\text{m}$. Sự khác biệt về khả năng chống ăn mòn giữa các mẫu thử nghiệm sử dụng phụ gia LDH là do ảnh hưởng bởi độ đồng đều của chất độn trong màng polymer. Khi sử dụng hạt nano LDH-BTSA-ns với hình thái và kích thước đồng nhất, chất độn ức chế có khả năng phân bố đồng nhất trên màng và che chắn được các vị trí khuyết tật cũng như các lỗ xỏ vi sai hình thành trong quá trình tạo mẫu. Đồng thời, khi vật liệu gia cường được sắp xếp một cách

đồng nhất thì chất cơ lý của màng tăng lên, đảm bảo độ bền vững của lớp phủ trong môi trường xâm thực. Với độ đồng nhất của chất độn trong nền polymer, các phân tử BTSA giải phóng sẽ có khả năng hấp phụ đồng đều lên bề mặt điện cực, qua đó làm tăng độ bám dính của màng, điều đã được chứng minh qua thử nghiệm bong bật (Bảng 3.13). Qua đó hạn chế được sự quá trình phá huỷ màng do xâm thực gây ra. Các kết quả thực nghiệm gia tốc đã xác định rằng, màng epoxy sử dụng vật liệu gia cường LDH-BTSA cấu trúc nanosheet có hiệu quả bảo vệ cao hơn so với vật liệu dạng khối.

Tóm tắt kết quả phần 3.4.

Sự có mặt của LDH-BTSA-ns với hàm lượng 3% đã cải thiện được rõ rệt tính chất cơ lý của màng sơn epoxy: (i) độ cứng tương đối của màng tăng từ 0,68 lên 0,79; (ii) độ bám dính tăng từ 1,86 lên 2,56 Mpa; (iii) góc thấm ướt tăng từ 45,7° lên 78,2°. Kết quả phân tích tổng trở điện hoá cho thấy màng epoxy sử dụng hệ ức chế ăn mòn nanosheet có khả năng che chắn tốt hơn so với màng epoxy sử dụng vật liệu độn dạng khối. Sau 42 ngày ngâm mẫu, giá trị điện trở màng Ep/LDH-BTSA-ns giữ mức $1,24 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, cao hơn so với màng Ep/LDH-BTSA-c ($1,05 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Modul tổng trở $Z_{100\text{mHz}}$ của mẫu Ep/LDH-BTSA-ns duy trì ở mức $3,3 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, cao hơn gấp 4 lần so với Ep/LDH-BTSA-c và 13 lần so với Ep/LDH-ns. Kết quả thử nghiệm mù muối xác nhận khả năng bảo vệ vượt trội của màng sơn Ep/LDH-BTSA-ns. Sau 360 giờ thử nghiệm, độ rộng vết rỉ của màng ghi nhận ở mức thấp $262,7 \pm 4,2 \mu\text{m}$, độ bám dính vẫn duy trì ở mức cao $\sim 1,77 \text{ MPa}$, khả năng chống ăn mòn của màng được phân loại thuộc mức 9 (mức cao nhất) theo ASTM D1654-08.

CHƯƠNG 4: KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

4.1. Kết luận

Qua thời gian nghiên cứu, nghiên cứu sinh đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp các vật liệu, phân tích và làm rõ cơ chế tổng hợp vật liệu, xác định tính chất chống ăn mòn và ứng dụng thành công các vật liệu tổng hợp được trong lớp phủ bảo vệ nền thép carbon. Luận án này đã đạt được các mục tiêu nghiên cứu với các kết quả chính như sau:

- (1) Thiết lập thông số thủy nhiệt phù hợp để tổng hợp LDH-CO₃ với hình thái và kích thước được kiểm soát, bao gồm: (i) tạo mầm ở pH 10 và (ii) thủy nhiệt có khuấy trộn ở 250 vòng/phút trong 24 giờ. Kích thước hạt được điều khiển trong khoảng từ 50 – 300 nm với nhiệt độ thủy nhiệt thay đổi trong khoảng từ 80 – 150 °C. Ở nhiệt độ thủy nhiệt $\geq 100^{\circ}\text{C}$, LDH có hình thái dạng tấm lục giác, có thế zeta cao, đạt trên +60 mV.
- (2) Luận án đã cung cấp được dữ liệu thực nghiệm chi tiết và cơ sở khoa học để tổng hợp thành công vật liệu phân lớp 2D LDH nanosheet trong môi trường nước bằng phương pháp tách loại và phân chia mầm, bao gồm: (i) quá trình tạo mầm ở pH 10; (ii) ly tâm tách loại mầm; (iii) phân chia mầm bằng thiết bị đồng hoá tốc độ cao (18000 vòng/phút) và (iv) tái cấu trúc - phát triển tinh thể dưới sự hỗ trợ của khuấy trộn ở 250 vòng/phút trong 24 giờ. Làm rõ sự ảnh hưởng của việc phân chia các cụm mầm LDH đến quá trình hình thành nanosheet với hình thái và kích thước đồng nhất.
- (3) LDH nanosheet tạo thành có hình thái đồng nhất với pha tinh thể kích thước thấp (~1,42 nm) tương đương 2~3 đơn vị cơ sở, chỉ số đa phân tán thấp (PI~0,1), thế zeta cao (> +60 mV) và độ ổn định cao (> 90 ngày). D_{TB} được kiểm soát 77,2 – 212,5 nm bằng quy trình thủy nhiệt có khuấy trộn trong khoảng nhiệt độ 80 – 150 °C.
- (4) Lần đầu tiên, LDH nanocontainer dạng tấm mỏng mang ức chế ăn mòn được tổng hợp bằng phương pháp trao đổi anion. Xây dựng được các điều kiện kiểm soát hàm lượng ức chế ăn mòn trong cấu trúc lớp kép của LDH. Hàm lượng ức chế ăn mòn đạt cao ~38%. Đồng thời, sản phẩm đảm bảo được sự đồng đều về hình thái, kích thước.
- (5) Nghiên cứu khả năng phóng thích ức chế ăn mòn và hiệu quả ức chế ăn mòn của hệ bình chứa nano LDH-BTSA-ns: nồng độ của anion xâm thực (Cl⁻) càng cao thì ức chế giải phóng càng hiệu quả, đạt tối đa ở 57,63% sau 24 giờ phơi nhiễm trong dung dịch NaCl 0,5 M. Kết quả phân tích tổng trở điện hoá cho thấy LDH-BTSA-ns có khả năng duy trì hiệu quả ức chế theo thời gian vượt trội hơn so với BTSA, hiệu quả ức chế ăn mòn thép ở mức cao, đạt tối đa 90,4%.

(6) Nghiên cứu ứng dụng hệ vật liệu LDH-BTSA dạng tấm mỏng vào chế tạo lớp phủ epoxy bảo vệ chống ăn mòn thép. Sự có mặt của LDH-BTSA-ns (3 wt%) đã cải thiện được rõ rệt tính chất cơ lý của màng sơn epoxy: (i) độ cứng tương đối của màng tăng từ 0,68 lên 0,79; (ii) độ bám dính tăng từ 1,86 lên 2,56 MPa; (iii) góc thấm ướt tăng từ 45,7° lên 78,2°.

(7) Các kết quả phân tích tổng trở điện hoá đã xác định hệ vật liệu nanosheet mang ức chế ăn mòn có khả năng che chắn tốt hơn vật liệu dạng khối khi phân tán trong màng sơn. Sau 42 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%, modul tổng trở $Z_{100\text{mHz}}$ của mẫu Ep/LDH-BTSA-ns duy trì ở mức $3,3 \cdot 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, cao hơn gấp 4 lần so với Ep/LDH-BTSA-c và 9 lần so với Ep-0. Màng Ep/LDH-BTSA-ns cho thấy hiệu quả bảo vệ vượt trội sau 360 giờ thử nghiệm mù muối.

(8) Bước đầu xây dựng cơ sở khoa học cho phương pháp tổng hợp vật liệu nanosheet LDH hoàn toàn trong môi trường nước, với tính ứng dụng cao và vai trò là nền tảng cơ bản cho các ứng dụng thực tế.

4.2. Kiến nghị

Do hạn chế về mặt thời gian thực hiện luận án, nghiên cứu sinh đề nghị một số nội dung cần nghiên cứu ở giai đoạn tiếp theo, bao gồm:

- Tổng hợp có kiểm soát kích thước LDH và LDH nanosheet xen kẽ bởi các anion vô cơ khác nhau như NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} ... và đánh giá ảnh hưởng thành phần anion xen kẽ đến hiệu quả trao đổi ức chế ăn mòn hữu cơ. Nghiên cứu ảnh hưởng kích thước hạt LDH đến hiệu quả ức chế ăn mòn.
- Nghiên cứu chuyên sâu, làm rõ thành phần, cấu trúc sản phẩm ăn mòn hình thành trong môi trường NaCl khi có mặt LDH-BTSA-ns.
- Làm rõ ảnh hưởng LDH nanosheet đến khả năng cải thiện tính kỵ nước của màng.
- Mở rộng nghiên cứu về ảnh hưởng của thành phần pha gia cường LDH-BTSA-ns đến tính chất cơ lý màng phủ epoxy. So sánh, đánh giá hiệu quả bảo vệ của hai lớp phủ sử dụng pha gia cường LDH-BTSA-ns và BTSA nguyên bản.
- Biến tính LDH-BTSA-ns với một số chất trợ phân tán như silan nhằm tăng cường độ phân tán của hệ nanosheet trong nền polymer.
- Mở rộng, nghiên cứu chuyên sâu về ảnh hưởng của phụ gia đến thời gian thấm ướt của màng sơn bằng phương pháp EIS.

**DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH CÔNG BỐ
LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN**

- **Minh Vuong Phan**, Thi Kim Thoa Tran, Quynh Nhu Pham, Manh Huy Do, Thi Hong No Nguyen, Minh Ty Nguyen, Thanh Thao Phan, Thi Xuan Hang To. *Controllable synthesis of layered double hydroxide nanosheets to build organic inhibitor-loaded nanocontainers for enhanced corrosion protection of carbon steel*. Nanoscale Advances, 2024 6(2), 606-619. (SCIE, Q1, IF~4,6).
- **Minh Vuong Phan**, Thi Kim Thoa Tran, Quynh Nhu Pham, Manh Huy Do, Thi Hong No Nguyen, Minh Ty Nguyen, Thanh Thao Phan, Thi Xuan Hang To. *Controllable Synthesis of Hollow Silica Nanoparticles Using Layered Double Hydroxide Templates and Application for Thermal Insulation Coating*. ACS Omega, 2023, 8(34), 31399-31409. (SCIE, Q2, IF~3,7).
- **Phan Minh Vuong**, Tran Thi Kim Thoa, Pham Quynh Nhu, Nguyen Thi Hong No, Nguyen Minh Ty, Do Manh Huy, Phan Thanh Thao, To Thi Xuan Hang. *Controllable synthesis of uniform MgAl-hydrotalcite nanoplates and their size-dependent on anti-corrosion properties of carbon steel*. Vietnam Journal of Chemistry, 2022, 60, 32-40. (Scopus, Q3).

DANH MỤC TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Chen, Z.; Scharnagl, N.; Zheludkevich, M. L.; Ying, H.; Yang, W., 2023, Micro/nanocontainer-based intelligent coatings: Synthesis, performance and applications—A review, *Chem. Eng. J.*, 451, 138582.
2. Bai, X.; Shi, A.; Zhang, F.; Jiang, Z.; Liao, D.; Zhang, H., 2023, Preparation of Mg-Al layered double hydroxides ultrathin nanosheets and its application in adsorption of methyl orange, *Nano*, 18 (03), 2350020.
3. Kameda, T.; Ikeda, D.; Kumagai, S.; Saito, Y.; Yoshioka, T., 2021, Synthesis of layered double hydroxide nanosheets in an aqueous solvent and their Ni²⁺ uptake characteristics, *Appl. Clay. Sci.*, 200, 105911.
4. Wang, P.; Zhang, X.; Zhou, B.; Meng, F.; Wang, Y.; Wen, G., 2023, Recent advance of layered double hydroxides materials: Structure, properties, synthesis, modification and applications of wastewater treatment, *J. Environ. Chem. Eng.*, 111191.
5. Xie, J.; Khalid, Z.; Oh, J. M., 2023, Recent advances in the synthesis of layered double hydroxides nanosheets, *Bull. Korean Chem. Soc.*, 44 (2), 100-111.
6. Yu, J.; Wang, Q.; O'Hare, D.; Sun, L., 2017, Preparation of two dimensional layered double hydroxide nanosheets and their applications, *Chem. Soc. Rev.*, 46(19), 5950-5974.
7. Chen, Z.; Fan, Q.; Huang, M.; Cölfen, H., 2022, Synthesis of two-dimensional layered double hydroxides: a systematic overview, *CrystEngComm.*, 24(26), 4639-4655.
8. Zhang, Y.; Xu, H.; Lu, S., 2021, Preparation and application of layered double hydroxide nanosheets, *RSC. Adv.*, 11(39), 24254-24281.
9. Bouali, A.; Serdechnova, M.; Blawert, C.; Tedim, J.; Ferreira, M.; Zheludkevich, M., 2020, Layered double hydroxides (LDHs) as functional materials for the corrosion protection of aluminum alloys: A review, *Appl. Mater. Today.*, 21, 100857.
10. Oaki, Y., 2021, Exfoliation chemistry of soft layered materials toward tailored 2D materials, *Chem. Lett.*, 50(2), 305-315.
11. Safarpour, M.; Arefi-Oskoui, S.; Khataee, A., 2020, A review on two-dimensional metal oxide and metal hydroxide nanosheets for modification of polymeric membranes, *J. Ind. Eng. Chem.*, 82, 31-41.
12. Li, Z.; Chu, Z.; Jiang, Y.; Bai, Y.; Xu, M.; Xu, K.; Gao, D.; Leroux, F.; Feng, Y., 2024, Ultrathin antioxidant intercalated layered double hydroxides for polypropylene composites: Fabrication and anti-aging performance related to thickness, *Chem. Eng. Sci.*, 120208.
13. Chubar, N.; Gilmour, R.; Gerda, V.; Mičušík, M.; Omastova, M.; Heister, K.; Man, P.; Fraissard, J.; Zaitsev, V., 2017, Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability, *Adv. Colloid. Interface. Sci.*, 245, 62-80.
14. Valente, J.; Rodriguez-Gattorno, G.; Valle-Orta, M.; Torres-Garcia, E., 2012, Thermal decomposition kinetics of MgAl layered double hydroxides, *Mater. Chem. Phys.*, 133(2-3), 621-629.

15. Li, L.; Ma, R.; Ebina, Y.; Iyi, N.; Sasaki, T., 2005, Positively charged nanosheets derived via total delamination of layered double hydroxides, *Chem. Mater.*, 17(17), 4386-4391.
16. Intasa-ard, S.; Ogawa, M., 2022, Simple and cost-effective mass production of nitrate type MgAl layered double hydroxide: Titration from concentrated solution, *Appl. Clay Sci.*, 228, 106615.
17. Hermosin, M.; Pavlovic, I.; Ulibarri, M.; Cornejo, J., 1996, Hydrotalcite as sorbent for trinitrophenol: sorption capacity and mechanism, *Water Res.*, 30(1), 171-177.
18. Jiabin, L.; Bei, L.; Jikang, W.; Lei, H.; Yufei, Z., 2021, Recent advances in layered double hydroxides and their derivatives for biomedical applications, *Acta Chim. Sin.*, 79(3), 238.
19. Duan, M.; Liu, S.; Jiang, Q.; Guo, X.; Zhang, J.; Xiong, S., 2022, Recent progress on preparation and applications of layered double hydroxides, *Chin. Chem. Lett.*, 33(10), 4428-4436.
20. Chen, G.; Wan, H.; Ma, W.; Zhang, N.; Cao, Y.; Liu, X.; Wang, J.; Ma, R., 2020, Layered metal hydroxides and their derivatives: controllable synthesis, chemical exfoliation, and electrocatalytic applications, *Adv. Energy Mater.*, 10(11), 1902535.
21. Tang, L.; Xie, X.; Li, C.; Xu, Y.; Zhu, W.; Wang, L. J. M., 2022, Regulation of structure and anion-exchange performance of layered double hydroxide: Function of the metal cation composition of a brucite-like layer, *Materials*, 15(22), 7983.
22. Ulibarri, M.; Pavlovic, I.; Barriga, C.; Hermosin, M.; Cornejo, J., 2001, Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity, *Appl. Clay Sci.*, 18(1-2), 17-27.
23. Vieira, D.; Sokol, D.; Smalenskaite, A.; Kareiva, A.; Ferreira, M.; Vieira, J.; Salak, A., 2019, Cast iron corrosion protection with chemically modified MgAl layered double hydroxides synthesized using a novel approach, *Surf. Coat. Technol.*, 375, 158-163.
24. Bernard, E.; Zucha, W. J.; Lothenbach, B.; Mäder, U., 2022, Stability of hydrotalcite (Mg-Al layered double hydroxide) in presence of different anions, *Cem. Concr. Res.*, 152, 106674.
25. Madej, D.; Tyrała, K., 2020, In situ spinel formation in a smart nano-structured matrix for no-cement refractory castables, *Materials*, 13(6), 1403.
26. Jin, L.; Zeng, H.-Y.; Du, J.-Z.; Xu, S., 2020, Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides for polymer flame retardancy, *Appl. Clay Sci.*, 187, 105481.
27. Wu, M.; Zhang, J.; Peng, Y.; Zhou, J.; Ruan, X.; Liu, J.; Liu, Q.; Xi, Y., 2017, Frost, R.; Qian, G., An investigation into mechanism of cation adsorption by reconstruction of calcined layered double hydroxide, *Microporous Mesoporous Mater.*, 242, 182-189.
28. Szerlauth, A.; Balog, E.; Takács, D.; Sáring, S.; Varga, G.; Schuszter, G.; Szilágyi, I., 2022, Self-assembly of delaminated layered double hydroxide nanosheets for the recovery of lamellar structure, *Colloid Interface Sci. Commun.*, 46, 100564.
29. Reichle, W.; Kang, S.; Everhardt, D., 1986, The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral, *J. Catal.*, 101(2), 352-359.

30. Ko, S.-J.; Yamaguchi, T.; Salles, F.; Oh, J.-M., 2021, Systematic utilization of layered double hydroxide nanosheets for effective removal of methyl orange from an aqueous system by π - π stacking-induced nanoconfinement, *J. Environ. Manage.*, 277, 111455.
31. Johnston, A.-L.; Lester, E.; Williams, O.; Gomes, R., 2021, Understanding Layered Double Hydroxide properties as sorbent materials for removing organic pollutants from environmental waters, *J. Environ. Chem. Eng.*, 9(4), 105197.
32. Farhan, A.; Khalid, A.; Maqsood, N.; Iftexhar, S.; Sharif, H. M. A.; Qi, F.; Sillanpää, M.; Asif, M. B., 2023, Progress in layered double hydroxides (LDHs): Synthesis and application in adsorption, catalysis and photoreduction, *Sci. Total Environ.*, 169160.
33. Huang, G.; Ma, S.; Zhao, X.; Yang, X.; Ooi, K., 2010, Intercalation of bulk guest into LDH via osmotic swelling/restoration reaction: control of the arrangements of thiacalix [4] arene anion intercalates, *Chem. Mater.*, 22(5), 1870-1877.
34. Li, B.; Zhang, Y.; Zhou, X.; Liu, Z.; Liu, Q.; Li, X., 2016, Different dye removal mechanisms between monodispersed and uniform hexagonal thin plate-like MgAl-CO₃²⁻-LDH and its calcined product in efficient removal of Congo red from water, *J. Alloys. Compd.*, 673, 265-271.
35. Zhou, H.; Jiang, Z.; Wei, S., 2018, A new hydrotalcite-like absorbent FeMnMg-LDH and its adsorption capacity for Pb²⁺ ions in water, *Appl. Clay. Sci.*, 153, 29-37.
36. Wang, H.; Yao, H.; Chen, L.; Yu, Z.; Yang, L.; Li, C.; Shi, K.; Li, C.; Ma, S., 2021, Highly efficient capture of uranium from seawater by layered double hydroxide composite with benzamidoxime, *Sci. Total Environ.*, 759, 143483.
37. Liang, J.; Ma, R.; Iyi, N.; Ebina, Y.; Takada, K.; Sasaki, T., 2010, Anion Exchange, and Exfoliation of Co-Ni layered double hydroxides: a route to positively charged Co-Ni hydroxide nanosheets with tunable composition, *Chem. Mater.*, 22(2), 371-378.
38. Naik, B.; Arulraj, J.; Kolinjavadi, M. R.; Rajamathi, M., 2019, Solvent-mediated and mechanochemical methods for anion exchange of carbonate from layered double hydroxides using ammonium salts, *ACS. Omega*, 4(22), 20072-20079.
39. Iyi, N.; Yamada, H., 2012, Efficient decarbonation of carbonate-type layered double hydroxide (CO₃²⁻-LDH) by ammonium salts in alcohol medium, *Appl. Clay Sci.*, 65, 121-127.
40. Miyata, S., 1983, Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays. Clay. Miner.*, 31, 305-311.
41. Miyata, S., 1973, Kumura, T., Synthesis of new hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties, *Chem. Lett.*, 2(8), 843-848.
42. Miyata, S., 1975, The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties-I: the systems Mg²⁺-Al³⁺-NO₃⁻, Mg²⁺-Al³⁺-Cl⁻, Mg²⁺-Al³⁺-ClO₄⁻, Ni²⁺-Al³⁺-Cl⁻ and Zn²⁺-Al³⁺-Cl⁻, *Clays. Clay. Miner.*, 23, 369-375.
43. Miyata, S.; Okada, A., 1977, Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties-the systems Mg²⁺Al³⁺-SO₄²⁻ and Mg²⁺Al³⁺-CrO₄²⁻, *Clays. Clay. Miner.*, 25, 14-18.
44. Miyata, S., 1980, Physico-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition, *Clays. Clay. Miner.*, 28, 50-56.

45. Iyi, N.; Matsumoto, T.; Kaneko, Y.; Kitamura, K., 2004, A novel synthetic route to layered double hydroxides using hexamethylenetetramine, *Chem. Lett.*, 33(9), 1122-1123.
46. Iyi, N.; Tamura, K.; Yamada, H., 2009, One-pot synthesis of organophilic layered double hydroxides (LDHs) containing aliphatic carboxylates: extended "homogeneous precipitation" method, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 340(1), 67-73.
47. Iyi, N.; Ebina, Y.; Sasaki, T., 2011, Synthesis and characterization of water-swallowable LDH (layered double hydroxide) hybrids containing sulfonate-type intercalant, *J. Mater. Chem.*, 21(22), 8085-8095.
48. Ulibarri, M.; Pavlovic, I.; Hermosin, M.; Cornejo, J., 1995, Hydrotalcite-like compounds as potential sorbents of phenols from water, *Appl. Clay. Sci.*, 10(1-2), 131-145.
49. Feitknecht, W.; Gerber, M., 1942, Double hydroxides and basic double salts. II Mixed precipitates from calcium-aluminium salts solutions. III Magnesium-aluminium double hydroxides, *Helv. Chim. Acta.*, 25, 106-137.
50. Theiss, F. L.; Ayoko, G. A.; Frost, R. L., 2016, Synthesis of layered double hydroxides containing Mg²⁺, Zn²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ layer cations by co-precipitation methods - A review, *Appl. Surf. Sci.*, 383, 200-213.
51. Wei, C.; Yan, X.; Zhou, Y.; Xu, W.; Gan, Y.; Zhang, Y.; Zhang, N., 2022, Morphological control of layered double hydroxides prepared by co-precipitation method, *Crystals*, 12(12), 1713.
52. Bujoli-Doeuff, M.; Force, L.; Gadet, V.; Verdaguer, M.; El Malki, K.; De Roy, A.; Besse, J.; Renard, J., 1991, A new two-dimensional approach to molecular-based magnets: Nickel (II)-chromium (III) double hydroxide systems, *Mater. Res. Bull.*, 26(7), 577-587.
53. Oh, J.-M.; Hwang, S.-H.; Choy, J.-H., 2002, The effect of synthetic conditions on tailoring the size of hydrotalcite particles, *Solid. State. Ion*, 151(1-4), 285-291.
54. Labajos, F.; Rives, V.; Ulibarri, M., 1992, Effect of hydrothermal and thermal treatments on the physicochemical properties of Mg-Al hydrotalcite-like materials, *J. Mater. Sci.*, 27, 1546-1552.
55. Zhao, Y.; Li, F.; Zhang, R.; Evans, D. G.; Duan, X., 2002, Preparation of layered double-hydroxide nanomaterials with a uniform crystallite size using a new method involving separate nucleation and aging steps, *Chem. Mater.*, 14(10), 4286-4291.
56. Zhang, Y.; Li, H.; Du, N.; Zhang, R.; Hou, W., 2016, Large-scale aqueous synthesis of layered double hydroxide single-layer nanosheets, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 501, 49-54.
57. Pang, X.; Sun, M.; Ma, X.; Hou, W., 2014, Synthesis of layered double hydroxide nanosheets by coprecipitation using a T-type microchannel reactor, *J. Solid. State. Chem*, 210(1), 111-115.
58. Xu, Z. P.; Stevenson, G. S.; Lu, C. Q.; Lu, G. Q.; 2006, Bartlett, P. F.; Gray, P. P., Stable suspension of layered double hydroxide nanoparticles in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.*, 128(1), 36-37.

59. Okamoto, K.; Iyi, N.; Sasaki, T., 2007, Factors affecting the crystal size of the MgAl-LDH (layered double hydroxide) prepared by using ammonia-releasing reagents, *Appl. Clay. Sci.*, 37(1-2), 23-31.
60. Benhiti, R.; Ait Ichou, A.; Zaghloul, A.; Aziam, R.; Carja, G.; Zerbet, M.; Sinan, F.; Chiban, M., 2020, Synthesis, characterization, and comparative study of MgAl-LDHs prepared by standard coprecipitation and urea hydrolysis methods for phosphate removal, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 27, 45767-45774.
61. El Khanchaoui, A.; Sajjedine, M.; Mansori, M.; Essoumhi, A., 2022, Anionic dye adsorption on ZnAl hydrotalcite-type and regeneration studies based on “memory effect”, *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 102(15), 3542-3560.
62. Dos Reis, M. J.; Silvério, F.; Tronto, J.; Valim, J. B., 2004, Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg–Al–CO₃ layered double hydroxides, *J. Phys. Chem. Solids.*, 65(2-3), 487-492.
63. Panda, H.; Srivastava, R.; Bahadur, D., 2011, Synthesis and in situ mechanism of nuclei growth of layered double hydroxides, *Bull. Mater. Sci.*, 34, 1599-1604.
64. Tathod, A. P.; Gazit, O. M., 2016, Fundamental insights into the nucleation and growth of Mg–Al layered double hydroxides nanoparticles at low temperature, *J. Cryst. Growth.*, 16(12), 6709-6713.
65. Shi, Y.; Wang, J.; Yamamoto, E.; Osada, M., 2020, Hard-template Synthesis of Hollow Mesoporous Silica Nanoplates Using Layered Double Hydroxide, *Chem. Lett.*, 49(9), 1078-1080.
66. Do, M. H.; Wang, T.; Cheng, D.-g.; Chen, F.; Zhan, X.; Gong, J., 2014, Zeolite growth by synergy between solution-mediated and solid-phase transformations, *J. Mater. Chem. A*, 2(35), 14360-14370.
67. Bai, S.; Li, T.; Wang, H.; Tan, L.; Zhao, Y.; Song, Y.-F., 2021, Scale-up synthesis of monolayer layered double hydroxide nanosheets via separate nucleation and aging steps method for efficient CO₂ photoreduction, *Chem. Eng. J.*, 419, 129390.
68. Sun, X.; Dey, S. K., 2015, Insights into the synthesis of layered double hydroxide (LDH) nanoparticles: Part 2. Formation mechanisms of LDH, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 458, 160-168.
69. Wang, Q.; Tang, S. V. Y.; Lester, E.; O'Hare, D., 2013, Synthesis of ultrafine layered double hydroxide (LDHs) nanoplates using a continuous-flow hydrothermal reactor, *Nanoscale.*, 5(1), 114-117.
70. Tichit, D.; Layrac, G.; Gérardin, C., 2019, Synthesis of layered double hydroxides through continuous flow processes: A review, *Chem. Eng. J.*, 369, 302-332.
71. Chen, B.; Sun, Q.; Wang, D.; Zeng, X. F.; Wang, J. X.; Chen, J. F., 2020, High-gravity-assisted synthesis of surfactant-free transparent dispersions of monodispersed MgAl-LDH nanoparticles, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 59(7), 2960-2967.
72. Sun, P.; Ma, R.; Bai, X.; Wang, K.; Zhu, H.; Sasaki, T., 2017, Single-layer nanosheets with exceptionally high and anisotropic hydroxyl ion conductivity, *Sci. Adv.*, 3(4), e1602629.
73. Yu, J.; Ruengkajorn, K.; Crivoi, D.-G.; Chen, C.; Buffet, J.-C.; O'Hare, D., 2019, High gas barrier coating using non-toxic nanosheet dispersions for flexible food packaging film, *Nat. Commun.*, 10(1), 2398.

74. Jain, S.; Trivedi, R.; Banshiwal, J. K.; Singh, A.; Chakraborty, B., 2023, *Two-dimensional materials (2DMs): classification, preparations, functionalization and fabrication of 2DMs-oriented electrochemical sensors*, In 2D Materials-Based Electrochemical Sensors, Elsevier.; pp 45-132.
75. Wang, Q.; O'Hare, D., 2012, Recent advances in the synthesis and application of layered double hydroxide (LDH) nanosheets, *Chem. Rev.*, 112(7), 4124-4155.
76. Ma, R.; Sasaki, T., 2012, Synthesis of LDH nanosheets and their layer-by-layer assembly, *Recent. Pat. Nanotechnol.*, 6(3), 159-168.
77. Liang, H.; Meng, F.; Cabán-Acevedo, M.; Li, L.; Forticaux, A.; Xiu, L.; Wang, Z.; Jin, S., 2015, Hydrothermal continuous flow synthesis and exfoliation of NiCo layered double hydroxide nanosheets for enhanced oxygen evolution catalysis, *Nano letters.*, 15(2), 1421-1427.
78. Hibino, T.; Jones, W., 2001, New approach to the delamination of layered double hydroxides, *J. Mater. Chem.*, 11(5), 1321-1323.
79. Wypych, F.; Bubniak, G.; Halma, M.; Nakagaki, S., 2003, Exfoliation and immobilization of anionic iron porphyrin in layered double hydroxides, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 264(1), 203-207.
80. Kang, H.; Huang, G.; Ma, S.; Bai, Y.; Ma, H.; Li, Y.; Yang, X., 2009, Coassembly of inorganic macromolecule of exfoliated LDH nanosheets with cellulose, *J. Phys. Chem. C.*, 113(21), 9157-9163.
81. Venugopal, B.; Ravishankar, N.; Perrey, C. R.; Shivakumara, C.; Rajamathi, M., 2006, Layered double hydroxide– CdSe quantum dot composites through colloidal processing: effect of host matrix– nanoparticle interaction on optical behavior, *J. Phys. Chem. B.*, 110(2), 772-776.
82. Yuan, Y.; Zhang, Y.; Shi, W., 2011, A novel approach for preparing exfoliated UV-cured polymer/LDH nanocomposites via pre-exfoliated organic LDH, *Appl. Clay. Sci.*, 53(4), 608-614.
83. Wang, J.; Zhao, L.; Shi, H.; He, J., 2011, Highly Enantioselective and Efficient Asymmetric Epoxidation Catalysts: Inorganic Nanosheets Modified with α -Amino Acids as Ligands, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39(50), 9171-9176.
84. Cermelj, K.; Ruengkajorn, K.; Buffet, J.-C.; O'Hare, D., 2019, Layered double hydroxide nanosheets via solvothermal delamination, *J. Energy. Chem.*, 35, 88-94.
85. Hu, G.; Wang, N.; O'Hare, D.; Davis, J., 2006, One-step synthesis and AFM imaging of hydrophobic LDH monolayers, *Chem. Commun.*, (3), 287-289.
86. Wang, C. J.; Wu, Y. A.; Jacobs, R. M.; Warner, J. H.; Williams, G. R.; O'Hare, D., 2011, Reverse micelle synthesis of Co–Al LDHs: control of particle size and magnetic properties, *Chem. Mater.*, 23(2), 171-180.
87. Yan, Y.; Liu, Q.; Wang, J.; Wei, J.; Gao, Z.; Mann, T.; Li, Z.; He, Y.; Zhang, M.; Liu, L., 2012, Single-step synthesis of layered double hydroxides ultrathin nanosheets, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 371(1), 15-19.
88. Yu, J.; Martin, B. R.; Clearfield, A.; Luo, Z.; Sun, L., 2015, One-step direct synthesis of layered double hydroxide single-layer nanosheets, *Nanoscale.*, 7(21), 9448-9451.

89. Li, L.; Gu, Z.; Gu, W.; Xu, Z., 2016, Direct synthesis of layered double hydroxide nanosheets for efficient siRNA delivery, *RSC Adv.*, 6(98), 95518-95526.
90. Qin, Q.; Hu, Y.; Wang, J.; Yang, Y.; Lei, T.; Cui, Z.; 2023, Guo, S.; Qin, S., Preparation of water-dispersed monolayer LDH nanosheets by SMA intercalation to hinder the restacking upon redispersion in water, *Nanoscale Adv.*, 5(11), 2873-2878.
91. Li, L.; Ma, R.; Ebina, Y.; Iyi, N.; Sasaki, T., 2005, Positively Charged Nanosheets Derived via Total Delamination of Layered Double Hydroxides, *Chem. Mater.*, (17), 4386-4391.
92. Wu, Q.; Olafsen, A.; Vistad, B.; Roots, J.; 2005, Norby, P., Delamination and restacking of a layered double hydroxide with nitrate as counter anion, *J. Mater. Chem.*, 15(44).
93. Hu, G.; Wang, N.; O'Hare, D.; Davis, J., 2006 One-step synthesis and AFM imaging of hydrophobic LDH monolayers, *Chem. Commun.*, (3), 287-289.
94. Hur, T.-B.; Phuoc, T. X.; Chyu, M. K., 2010, New approach to the synthesis of layered double hydroxides and associated ultrathin nanosheets in de-ionized water by laser ablation, *J. Appl. Phys.*, 108(11), 114312.
95. Yan, Y.; Liu, Q.; Wang, J.; Wei, J.; Gao, Z.; Mann, T.; Li, Z.; He, Y.; Zhang, M.; Liu, L., 2012, Single-step synthesis of layered double hydroxides ultrathin nanosheets, *J. Colloid Interface Sci.*, 371(1), 15-19.
96. Wang, Q.; O'Hare, D., 2013, Large-scale synthesis of highly dispersed layered double hydroxide powders containing delaminated single layer nanosheets, *Chem. Commun.*, 49(56), 6301-6303.
97. Chen, L.; Sun, B.; Wang, X.; Qiao, F.; Ai, S., 2013, 2D ultrathin nanosheets of Co-Al layered double hydroxides prepared in L-asparagine solution: enhanced peroxidase-like activity and colorimetric detection of glucose, *J. Mater. Chem. B*, 1(17), 2268-2274.
98. Song, F.; Hu, X., 2014, Exfoliation of layered double hydroxides for enhanced oxygen evolution catalysis. *Nat. Commun.*, 5, 4477-4485.
99. Wei, Y.; Li, F.; Liu, L., 2014, Liquid exfoliation of Zn-Al layered double hydroxide using NaOH/urea aqueous solution at low temperature. *RSC Adv.*, 4(35), 18044-18051.
100. Zhang, Z.; Min, L.; Chen, P.; Zhang, W.; 2017, Wang, Y., Nature-inspired delamination of layered double hydroxides into monolayered nanosheets in water, *Mater. Lett.*, 195, 198-200.
101. Li, H.; Tran, T. N.; Lee, B. J.; Zhang, C.; Park, J. D.; Kang, T. H.; Yu, J. S., 2017, Synthesis of Water-Dispersible Single-Layer CoAl-Carbonate Layered Double Hydroxide, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 9(24), 20294-20298.
102. Liu, R.; Wang, Y.; Liu, D.; Zou, Y.; Wang, S., 2017, Water-Plasma-Enabled Exfoliation of Ultrathin Layered Double Hydroxide Nanosheets with Multivacancies for Water Oxidation, *Adv. Mater.*, 29(30), 1701546.
103. Wang, Y.; Zhang, Y.; Liu, Z.; Xie, C.; Feng, S.; Liu, D.; Shao, M.; Wang, S., 2017, Layered Double Hydroxide Nanosheets with Multiple Vacancies Obtained by Dry Exfoliation as Highly Efficient Oxygen Evolution Electrocatalysts, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56(21), 5867-5871.
104. Chen, B.; Zhang, Z.; Kim, S.; Lee, S.; Lee, J.; Kim, W.; Yong, K., 2018, Ostwald Ripening Driven Exfoliation to Ultrathin Layered Double Hydroxides Nanosheets for

- Enhanced Oxygen Evolution Reaction. *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 10(51), 44518-44526.
105. Zhao, Y.; Zhang, X.; Jia, X.; Waterhouse, G. I. N.; Shi, R.; Zhang, X.; Zhan, F.; Tao, Y.; Wu, L.-Z.; Tung, C.-H.; O'Hare, D.; Zhang, T., 2018, Sub-3 nm Ultrafine Monolayer Layered Double Hydroxide Nanosheets for Electrochemical Water Oxidation, *Adv. Energy Mater.*, 8(18), 1703585.
106. Cao, Y.; Zheng, D.; Zhang, F.; Pan, J.; Lin, C., 2022, Layered double hydroxide (LDH) for multi-functionalized corrosion protection of metals: A review. *J. Mater. Sci. Technol.*, 102, 232-263.
107. Jin, Z.; Liu, H.; Wang, Z.; Zhang, W.; Chen, Y.; Zhao, T.; Meng, G.; Liu, H.; Liu, H., 2022, Enhancement of anticorrosion and antibiofouling performance of self-healing epoxy coating using nano-hydrotalcite materials and bifunctional biocide sodium pyrithione, *Prog. Org. Coat.*, 172, 107121.
108. Rodriguez, J.; Bollen, E.; Nguyen, T.; Portier, A.; Paint, Y.; Olivier, M.-G., 2020, Incorporation of layered double hydroxides modified with benzotriazole into an epoxy resin for the corrosion protection of Zn-Mg coated steel, *Prog. Org. Coat.*, 149, 105894.
109. Li, J.; Luo, M.; Chen, Z.; Zhuang, E.; Yu, B.; Chen, Y.; Nong, Y., 2023, Anti-corrosion mechanism of MgAl-LDHs inhibitors with varying anionic charge on reinforcing steel in simulated concrete pore solutions, *Constr. Build. Mater.*, 363, 129882.
110. Deip, A. R.; Leal, D. A.; Sakae, G. H.; Maia, F.; Berton, M. A. C., 2020, Ferreira, M. G. S.; Marino, C. E. B., Performance of commercial LDH traps for chloride ion in a commercial corrosion protection primer for petrochemical industry, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 55(1), 66-74.
111. Truc, T. A.; Thuy, T. T.; Oanh, V. K.; Hang, T. T. X.; Nguyen, A. S.; Caussé, N.; Pébère, N., 2019, 8-hydroxyquinoline-modified clay incorporated in an epoxy coating for the corrosion protection of carbon steel, *Surf. Interfaces*, 14, 26-33.
112. Thuy, D. N.; Xuan, H. T. T.; Nicolay, A.; Paint, Y.; Olivier, M.-G., 2016, Corrosion protection of carbon steel by solvent free epoxy coating containing hydrotalcites intercalated with different organic corrosion inhibitors, *Prog. Org. Coat.*, 101, 331-341.
113. Nguyen, D. T.; To, H. T. X.; Gervasi, J.; Paint, Y.; Gonon, M.; Olivier, M.-G., 2018, Corrosion inhibition of carbon steel by hydrotalcites modified with different organic carboxylic acids for organic coatings, *Prog. Org. Coat.*, 124, 256-266.
114. Leal, D. A.; Kuznetsova, A.; Silva, G. M.; Tedim, J.; Wypych, F.; Marino, C. E. B., 2022, Layered materials as nanocontainers for active corrosion protection: a brief review, *Appl. Clay. Sci.*, 225, 106537.
115. Cui, G.; Bi, Z.; Wang, S.; Liu, J.; Xing, X.; Li, Z.; Wang, B., 2020, A comprehensive review on smart anti-corrosive coatings. *Prog. Org. Coat.*, 148, 105821.
116. Dariva, C. G.; Galio, A. F., 2014, Corrosion inhibitors—principles, mechanisms and applications. *Developments in corrosion protection.*, 16, 365-378.
117. Bieleman, J., *Additives for coatings*. John Wiley & Sons: 2008.
118. Braig, A., 1998, *Proceeding of the Symposium on Advance in Corrosion Protection by Organic Coatings III. Electrochemical Society: I. Sekine (Ed.)*, pp 18–31.

119. Funke, W., 1988, Organic coatings in corrosion protection. In *Surface Coatings-2*, Springer.; pp 107-135.
120. Liu, A.; Tian, H.; Li, W.; Wang, W.; Gao, X.; Han, P.; Ding, R., 2018, Delamination and self-assembly of layered double hydroxides for enhanced loading capacity and corrosion protection performance, *Appl. Surf. Sci.*, 462, 175-186.
121. Ma, L.; Qiang, Y.; Zhao, W., 2021, Designing novel organic inhibitor loaded MgAl-LDHs nanocontainer for enhanced corrosion resistance, *Chem. Eng. J.*, 408, 127367.
122. Wu, B.; Zuo, J.; Dong, B.; Xing, F.; Luo, C., 2019, Study on the affinity sequence between inhibitor ions and chloride ions in MgAl layer double hydroxides and their effects on corrosion protection for carbon steel, *Appl. Clay. Sci.*, 180, 105181.
123. Akbari, Y. H. A.; Rostami, M.; Sari, M. G.; Ramezanzadeh, B., 2023, Evaluation of MgAl LDH incorporated Gallic acid anti-corrosion impact on Mild steel in tempered 3.5% NaCl solutions: Integrated Electrochemical and Morphological studies. *J. Ind. Eng. Chem.*, 127, 365-377.
124. Liu, A.; Ju, X.; Tian, H.; Yang, H.; Li, W., 2019, Direct synthesis of layered double hydroxides monolayer nanosheets for co-assembly of nanobrick wall hybrid film with excellent corrosion resistance, *Appl. Surf. Sci.*, 493, 239-249.
125. Bai, W.; Zhang, X.; He, Z.; Qian, Y.; Jian, R.; Lin, Y.; Xu, Y., 2023, Intelligent anti-corrosion coating with multiple protections using active nanocontainers of ZnAl LDH equipped with ZIF-8 encapsulated environment-friendly corrosion inhibitors, *Prog. Org. Coat.*, 185, 107940.
126. Hang, T. T. X.; Truc, T. A.; Duong, N. T.; Pébère, N.; Olivier, M.G., 2012, Layered double hydroxides as containers of inhibitors in organic coatings for corrosion protection of carbon steel, *Prog. Org. Coat.*, 74(2), 343-348.
127. Hang, T. T. X.; Truc, T. A.; Duong, N. T.; Vu, P. G.; Hoang, T., 2012, Preparation and characterization of nanocontainers of corrosion inhibitor based on layered double hydroxides, *Appl. Clay. Sci.*, 67, 18-25.
128. Hibino, T.; Kobayashi, M., 2005, Delamination of layered double hydroxides in water, *J. Mater. Chem.*, 15(6), 653-656.
129. Trujillano, R.; González-García, I.; Morato, A.; Rives, V., 2018, Controlling the synthesis conditions for tuning the properties of hydrotalcite-like materials at the nano scale, *ChemEngineering*, 2(3), 31.
130. Peng, D.; Zhang, Y., 2023, Engineering of mixed metal oxides photocatalysts derived from transition-metal-based layered double hydroxide towards selective oxidation of cyclohexane under visible light, *Appl. Catal., A.*, 653, 119067.
131. Jaubertie, C.; Holgado, M.; San Román, M.; Rives, V., 2006, Structural characterization and delamination of lactate-intercalated Zn₃Al-layered double hydroxides, *Chem. Mater.*, 18(13), 3114-3121.
132. Nguyen, T. D.; Tran, B. A.; Vu, K. O.; Nguyen, A. S.; Trinh, A. T.; Pham, G. V.; To, T. X. H.; Phan, M. V.; Phan, T. T., 2019, Corrosion protection of carbon steel using hydrotalcite/graphene oxide nanohybrid, *J. Coat. Technol. Res.*, 16(2), 585-595.
133. Cavani, F.; Trifiro, F.; Vaccari, A., 1991, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications, *Catal. Today.*, 11(2), 173-301.

134. Yu, W.; Du, N.; Hou, W., 2021, Solvothermal synthesis of carbonate-type layered double hydroxide monolayer nanosheets: Solvent selection based on characteristic parameter matching criterion, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 587, 324-333.
135. Wang, K.; Huang, X.; Liu, Y.; Fei, W.; Gu, Z., 2020 Different morphologies of SiO₂@Mg-Al-LDH nanocomposites as catalyst for the synthesis of propylene glycol methyl ether, *J. Nanopart. Res.*, 22, 1-14.
136. Costantino, U.; Marmottini, F.; Nocchetti, M.; Vivani, R., 1998, New synthetic routes to hydrotalcite-like compounds—characterisation and properties of the obtained materials, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 10, 1439-1446.
137. Hernandez-Moreno, M. J.; Ulibarri, M. A.; Rendon, J.; Serna, C. J., 1985, IR characteristics of hydrotalcite-like compounds, *Phys. Chem. Miner.*, 12(1), 34-38.
138. Maira, A.; Yeung, K. L.; Lee, C.; Yue, P. L.; Chan, C. K., 2000, Size effects in gas-phase photo-oxidation of trichloroethylene using nanometer-sized TiO₂ catalysts, *J. Catal.*, 192(1), 185-196.
139. Li, P.; Hu, M.; Liu, M.; Zhang, H.; Liu, G.; Xing, Y.; Xia, X.; Guo, J., 2022, Thixotropic and hydration effects of Mg/Al-layered double hydroxide and sodium montmorillonite composite dispersion on oil well cement paste, *Cem. Concr. Compos.*, 134, 104785.
140. Zhang, S.; Chen, Z.; He, H.; Jiang, Y., 2024, Zn–Al LDH nanosheets exfoliated in a LiOH/urea solution in situ: an effective strategy for fabricating cellulosic fibres with enhanced mechanical properties, *Cellulose*, 31(6), 3517-3531.
141. Poznyak, S.; Tedim, J.; Rodrigues, L.; Salak, A.; Zheludkevich, M.; Dick, L.; Ferreira, M., 2009, Novel inorganic host layered double hydroxides intercalated with guest organic inhibitors for anticorrosion applications, *ACS. Appl. Mater. Interfaces*, 1(10), 2353-2362.
142. Fajrina, N.; Yusof, N.; Ismail, A.; Jaafar, J.; Aziz, F.; Salleh, W.; Nordin, N., 2021, MgAl-CO₃ layered double hydroxide as potential filler in substrate layer of composite membrane for enhanced carbon dioxide separation, *J. Environ. Chem. Eng*, 9(5), 106164.
143. Galvão, T. L.; Neves, C. S.; Caetano, A. P.; Maia, F.; Mata, D.; Malheiro, E.; Ferreira, M. J.; Bastos, A. C.; Salak, A. N.; Gomes, J. R., 2016, Control of crystallite and particle size in the synthesis of layered double hydroxides: Macromolecular insights and a complementary modeling tool, *J. Colloid Interface Sci.*, 468, 86-94.
144. Sun, P.; Ma, R.; Bai, X.; Wang, K.; Zhu, H.; Sasaki, T., 2017, Single-layer nanosheets with exceptionally high and anisotropic hydroxyl ion conductivity. *Sci. Adv.*, 3(4), e1602629.
145. Eliseev, A.; Lukashin, A.; Vertegel, A.; Tarasov, V.; Tret'yakov, Y. D. 2002, A study of crystallization of Mg–Al double hydroxides, *Doklady Chemistry*, Kluwer Academic/Plenum Publishers.; pp 339-343.
147. Gomez, N. A. G.; Machado Silva, G.; Wypych, F., 2021, Intercalation of anionic organic ultraviolet absorbers in bimetallic and trimetallic layered double hydroxides for low-density polyethylene protection, *Polym. Bull.*, 1-18.
148. Zheng, Y.; Chen, Y., 2017, Preparation of polypropylene/Mg–Al layered double hydroxides nanocomposites through wet pan-milling: formation of a second-staging structure in LDHs intercalates, *RSC. Adv.*, 7(3), 1520-1530.

149. Nguyen, T. D., Nguyen, A. S., Tran, B. A., Vu, K. O., Phan, T. T., Scharnagl, N., Zheludkevich, M. L., To, T. X. H., 2020, Molybdate intercalated hydrotalcite/graphene oxide composite as corrosion inhibitor for carbon steel, *Surf. Coat. Technol.*, 399, 126165.
150. Tabish, M.; Yasin, G.; Anjum, M. J.; Malik, M. U.; Zhao, J.; Yang, Q.; Manzoor, S.; Murtaza, H.; Khan, W. Q., 2021, Reviewing the current status of layered double hydroxide-based smart nanocontainers for corrosion inhibiting applications, *J. Mater. Res. Technol.*, 10, 390-421.
151. Alibakhshi, E.; Ghasemi, E.; Mahdavian, M.; Ramezanzadeh, B., 2017, A comparative study on corrosion inhibitive effect of nitrate and phosphate intercalated Zn-Al-layered double hydroxides (LDHs) nanocontainers incorporated into a hybrid silane layer and their effect on cathodic delamination of epoxy topcoat, *Corros. Sci.*, 115, 159-174.
152. Liu, K.; Li, P.; Li, X.; Zhang, W.; Zou, J.; Liu, Y.; Li, P.; Cui, H.; Yang, Y.; Ai, W., 2024, The development of a novel bio-based corrosion inhibitor: using biomass-derived 5-hydroxymethylfurfural (5-HMF) as a starting material. *RSC Adv.*, 14(10), 6848-6855.
153. Rodriguez, J.; Bollen, E.; Nguyen, T.; Portier, A.; Paint, Y.; Olivier, M.-G., 2020, Incorporation of layered double hydroxides modified with benzotriazole into an epoxy resin for the corrosion protection of Zn-Mg coated steel. *Prog. Org. Coat.*, 149, 105894.
154. Zuo, Y.; Pang, R.; Li, W.; Xiong, J.; Tang, Y., 2008, The evaluation of coating performance by the variations of phase angles in middle and high frequency domains of EIS, *Corros. Sci.*, 50(12), 3322-3328.
155. Verma, C.; Ebenso, E. E.; Quraishi, M., 2017, Corrosion inhibitors for ferrous and non-ferrous metals and alloys in ionic sodium chloride solutions: A review, *J. Mol. Liq.*, 248, 927-942.
156. Calegari, F.; da Silva, B. C.; Tedim, J.; Ferreira, M. G.; Berton, M. A.; Marino, C. E., 2020, Benzotriazole encapsulation in spray-dried carboxymethylcellulose microspheres for active corrosion protection of carbon steel. *Prog. Org. Coat.*, 138, 105329.
157. Hang, T. T. X.; Duong, N. T.; Truc, T. A.; Hoang, T.; Thanh, D. T. M.; Daopiset, S., 2015, Effects of hydrotalcite intercalated with corrosion inhibitor on cathodic disbonding of epoxy coatings, *J. Coat. Technol. Res.*, 12, 375-383.
158. Abrantes Leal, D; Wypych, F.; Bruno Marino. 2020, Zinc-layered hydroxide salt intercalated with molybdate anions as a new smart nanocontainer for active corrosion protection of carbon steel, *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 12(17), 19823-19833.
159. Liu, A.; Tian, H.; Li, S.; Ju, X.; Yang, H.; Sun, Y.; Wang, L.; Li, W., 2021, Bioinspired layered hybrid coatings with greatly enhanced barrier effect and active corrosion protection performance, *Prog. Org. Coat.*, 152, 106131.
160. Montemor, M. F., 2014, Functional and smart coatings for corrosion protection: A review of recent advances, *Surf. Coat. Technol.*, 258, 17-37.
161. Wu, L.; Chen, Y.; Dai, X.; Yao, W.; Wu, J.; Xie, Z.; Jiang, B.; Yuan, Y.; Pan, F., 2022, Corrosion resistance of the GO/ZIF-8 hybrid loading benzotriazole as a multifunctional composite filler-modified MgAlY layered double hydroxide coating. *Langmuir.*, 38 (33), 10338-10350.

162. Wang, X., Zhao, H; Chang, L.,Z, Yu.; Xiao, Z.,Tang, S.; Huang, C., Fan, J., Yang, S., 2022, First-Principles Study on Interlayer Spacing and Structure Stability of NiAl-Layered Double Hydroxides. *ACS Omega.*,7, 39169–39180.
163. C.Verma, D.K. Verma, Eno E. Ebenso, M.A. Quraishi, 2018, Sulfur and phosphorus heteroatom- containing compounds as corrosion inhibitors: An overview, *Heteroatom Chemistry.*;e21437.
164. T.B.N, Dao.; X.B, Lai.; K.L.D, Ngo.; T.D, Manh.; T.V, Dinh.; X.N.T, Thu.; D.K., Nguyen., D.N, Nguyen., 2023, Inhibition properties of Vang tea-water extract for carbon steel corrosion in acidic environments. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 149, 104941.
165. Pancrecious, J.K.; Gopika, P.S.; Suja, P.; Ulaeto, S.B.; Bhoje Gowd, E.; Rajan, T.P.D, 2022, Role of layered double hydroxide in enhancing wear and corrosion performance of self-lubricating hydrophobic Ni-B composite coatings on aluminium alloy, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 634, 128017.

PHỤ LỤC BẢNG

Bảng S1. Kết quả phân tích thành phần kim loại và công thức phân tử của hydroxide lớp kép

pH	Khối lượng (wt%)		Tỷ lệ mol [Mg]/[Al]	Công thức
	Mg	Al		
8	18,80	8,63	2,39	$Mg_{0,705}Al_{0,295}(OH)_2[CO_3^{2-}]_{0,148}.0,572H_2O$
10	23,50	11,6	2,24	$Mg_{0,692}Al_{0,308}(OH)_2[CO_3^{2-}]_{0,154}.0,682H_2O$
12	21,12	7,28	3,22	$Mg_{0,763}Al_{0,237}(OH)_2[CO_3^{2-}]_{0,119}.0,645H_2O$

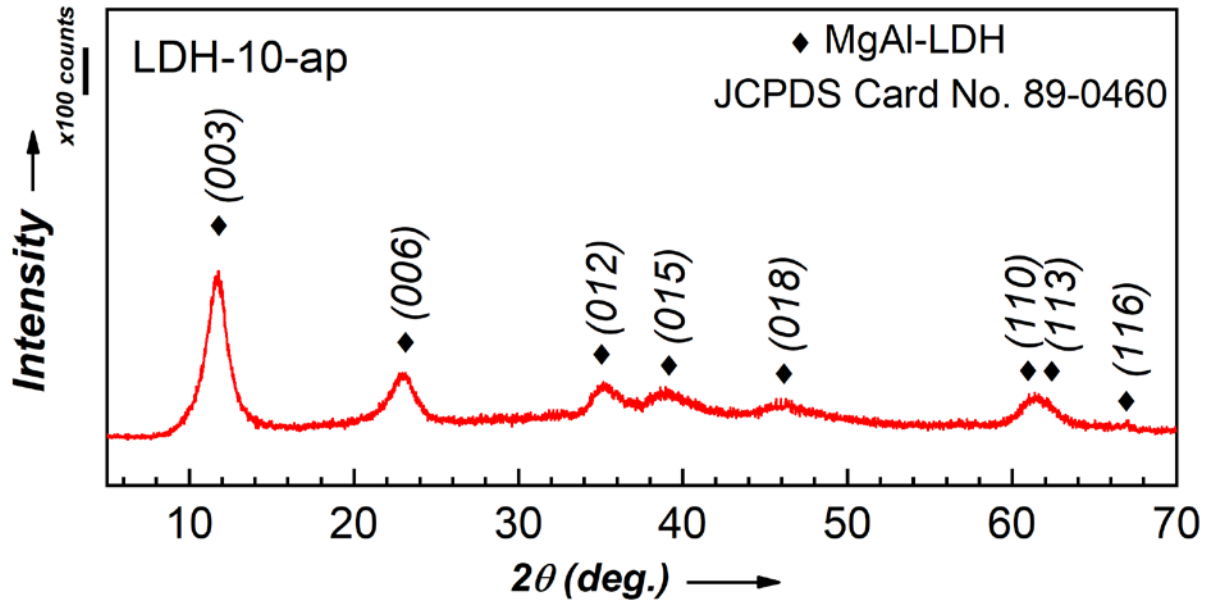
Bảng S2. Thông số mạng tinh thể của hydroxide lớp kép thủy nhiệt tại 80, 100, 125 và 150 °C ở pH 10 trong 24 giờ

STT	Điều kiện thí nghiệm			FWHM (003)	(003)		(110)		Tham số mạng tinh thể	
	T (°C)	pH	t (giờ)		2θ	d (Å)	2θ	d (Å)	a (Å)	c (Å)
	1	80	10		24	0,378	11,53	7,67	60,80	1,523
2	100	10	24	0,275	11,81	7,49	60,91	1,521	3,042	22,47
3	125	10	24	0,246	11,67	7,58	60,87	1,522	3,044	22,74
4	150	10	24	0,271	11,53	7,67	60,57	1,529	3,058	23,01

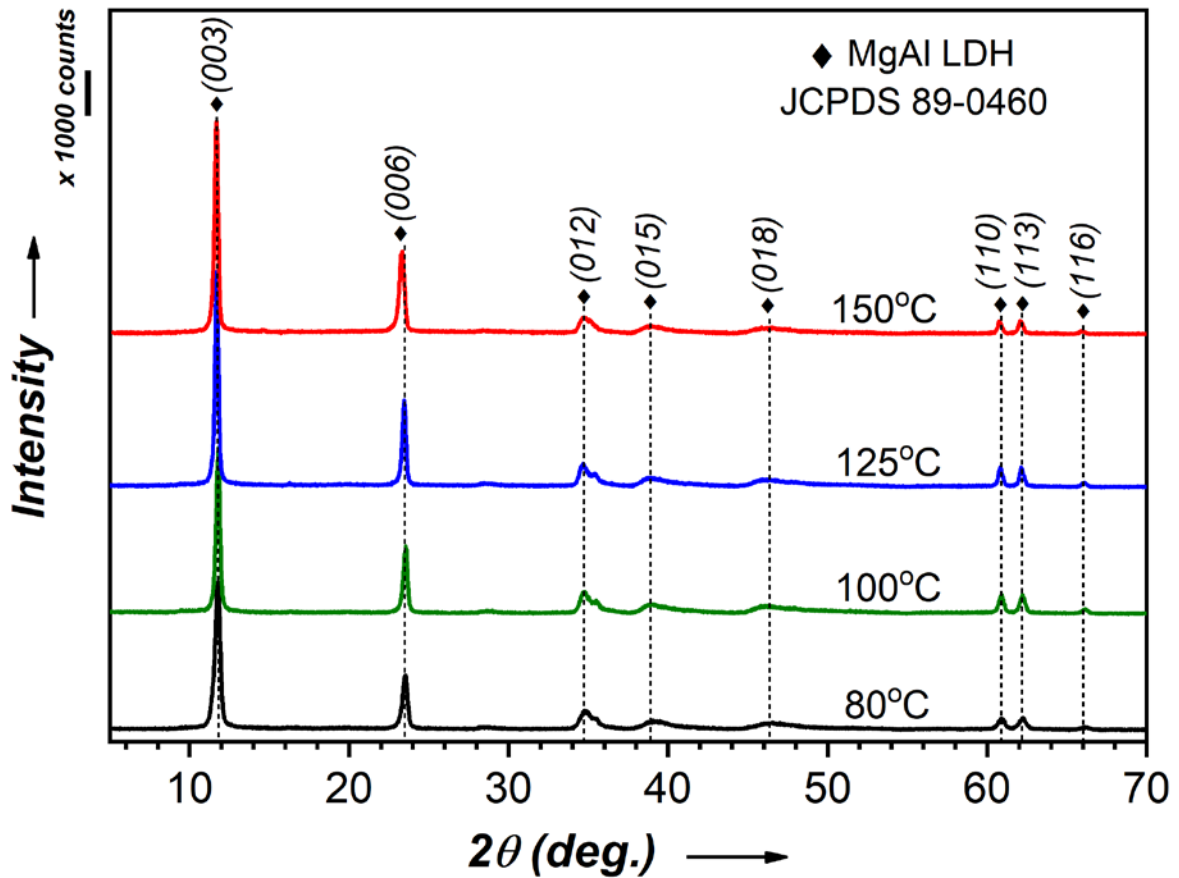
Bảng S3. Khoảng cách lớp kép và thông số mạng tinh thể của LDH-BTSA-ns trước và sau khi trao đổi trong dung dịch NaCl 0,1 M

Mặt nhiễu xạ	LDH-BTSA-ns				LDH-BTSA-ns sau 24 giờ trao đổi trong dung dịch NaCl 0,1 M			
	2θ	d (nm)	Tham số mạng tinh thể (nm)		2θ	d (nm)	Tham số mạng tinh thể (nm)	
			a	c			a	c
(003)	5,372	1,6438			5,9032	1,5071		
(006)	11,238	0,7867	0,3038	4,9314	11,231	0,7869	0,3039	4,5213
(110)	60,951	0,1519			60,962	0,1519		

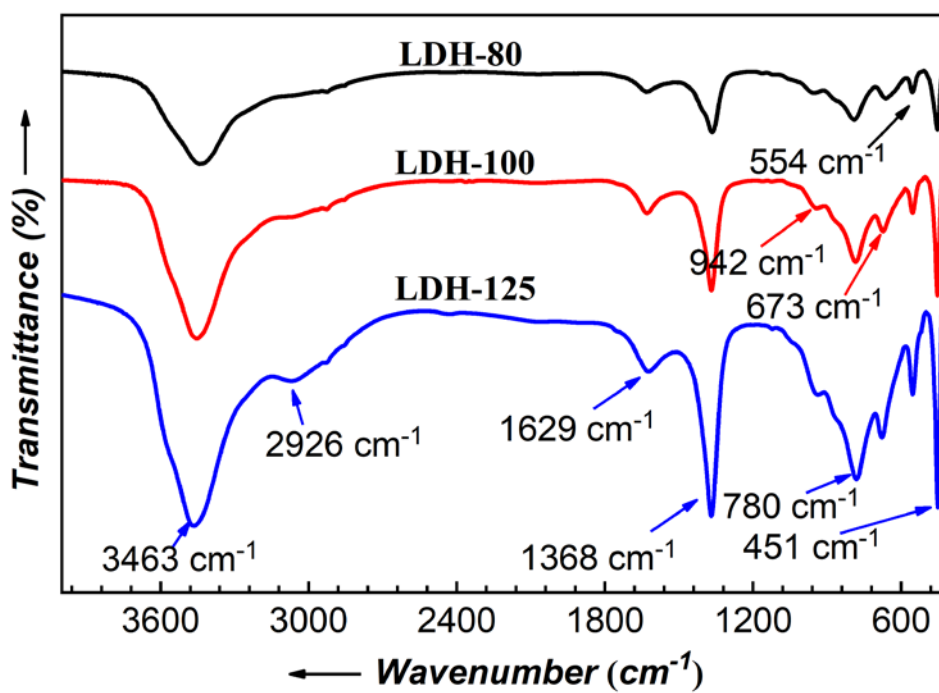
PHỤ LỤC HÌNH ẢNH



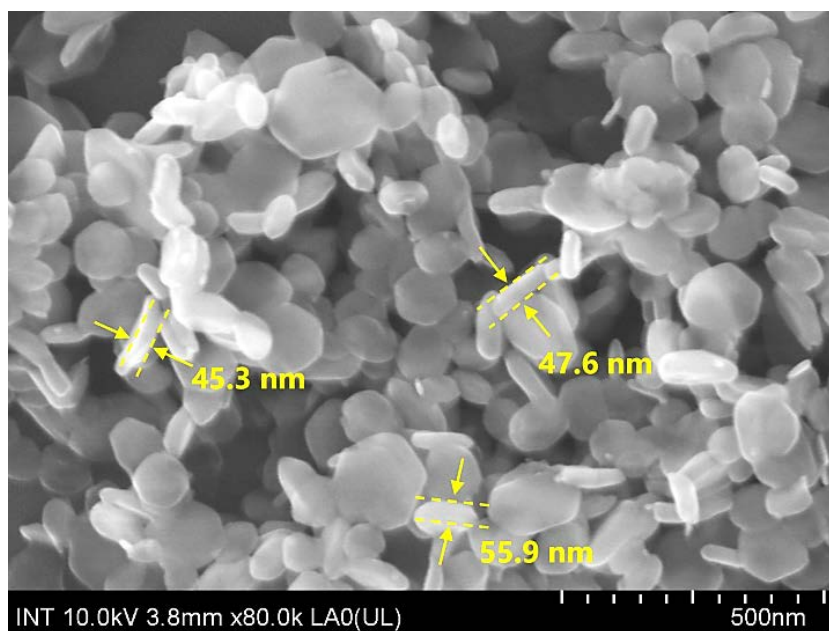
Hình S1. Giảm đồ XRD của mẫu LDH-10 không xử lý thủy nhiệt



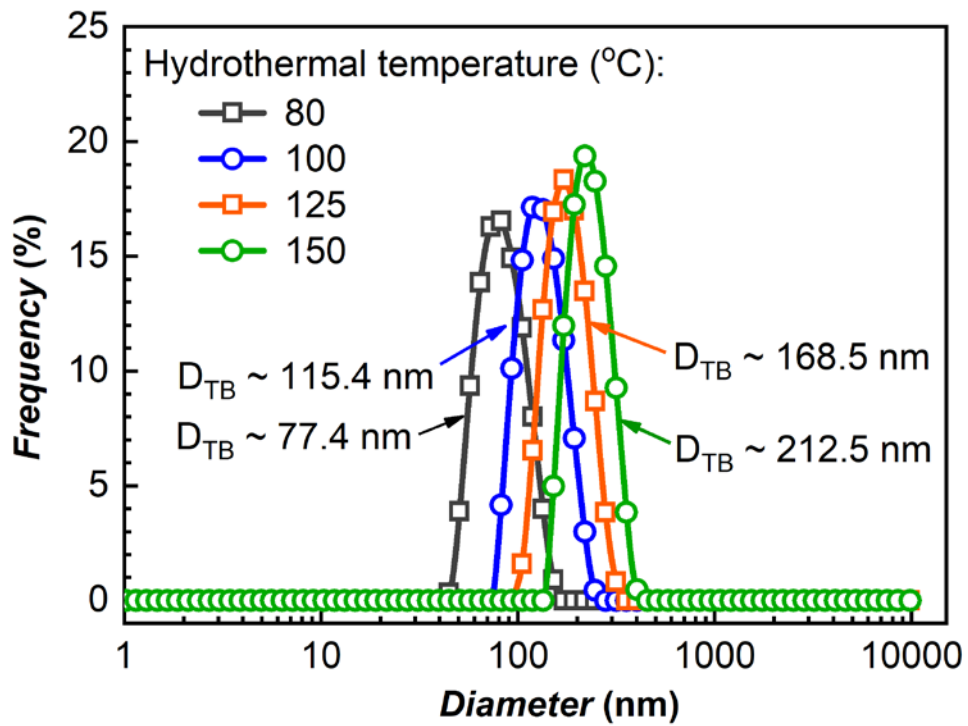
Hình S2. Giảm đồ XRD vật liệu LDH thủy nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau: 80, 100, 125, 150 °C



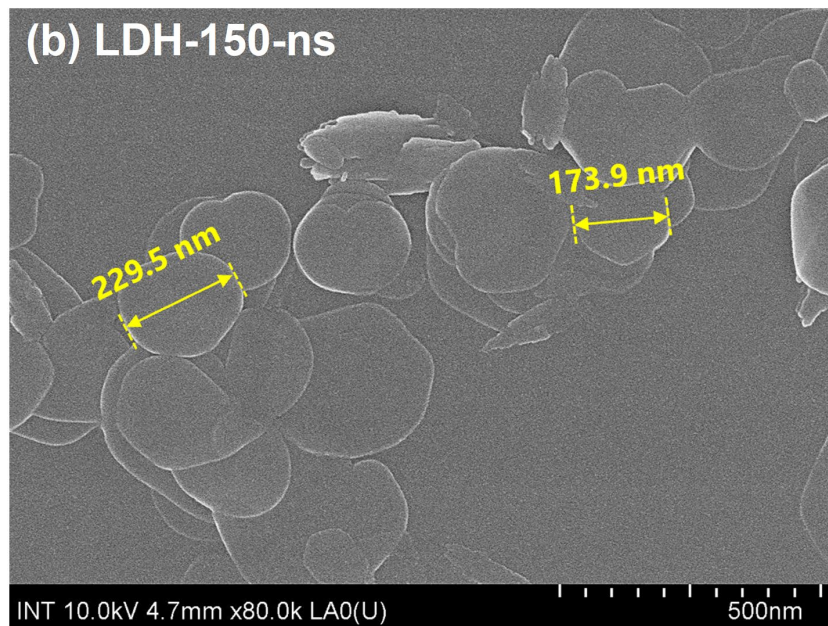
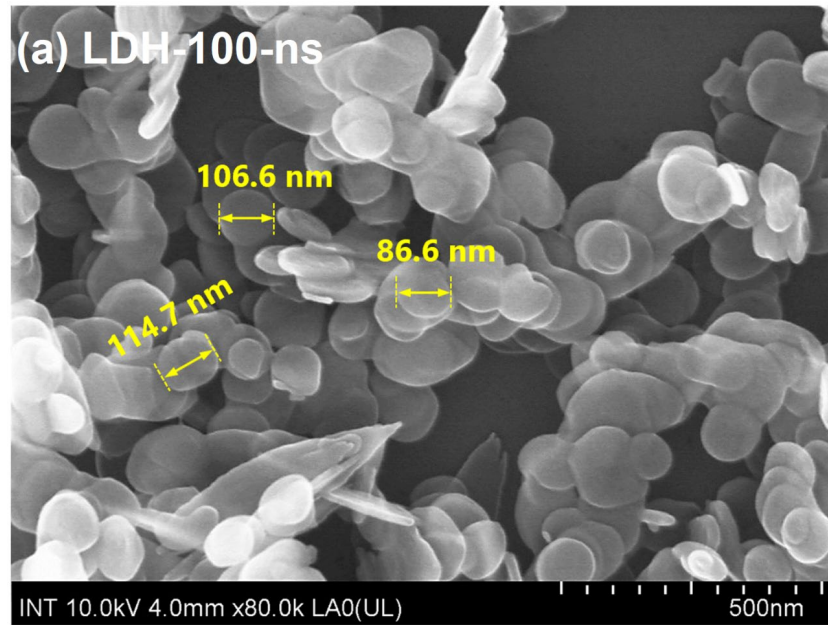
Hình S3. Quang phổ FTIR vật liệu LDH thủy nhiệt ở 80 °C , 100 °C và 125 °C



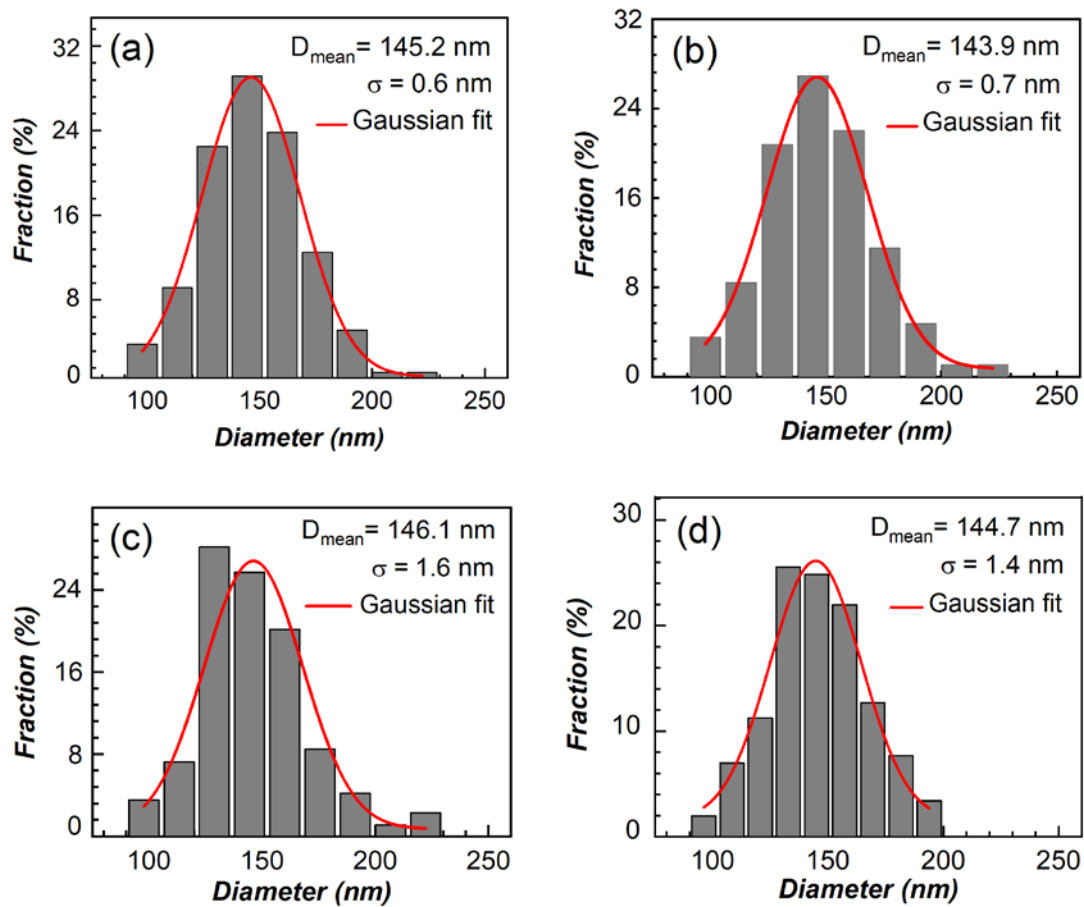
Hình S4. Ảnh SEM LDH-125 ở độ phóng đại 80 000



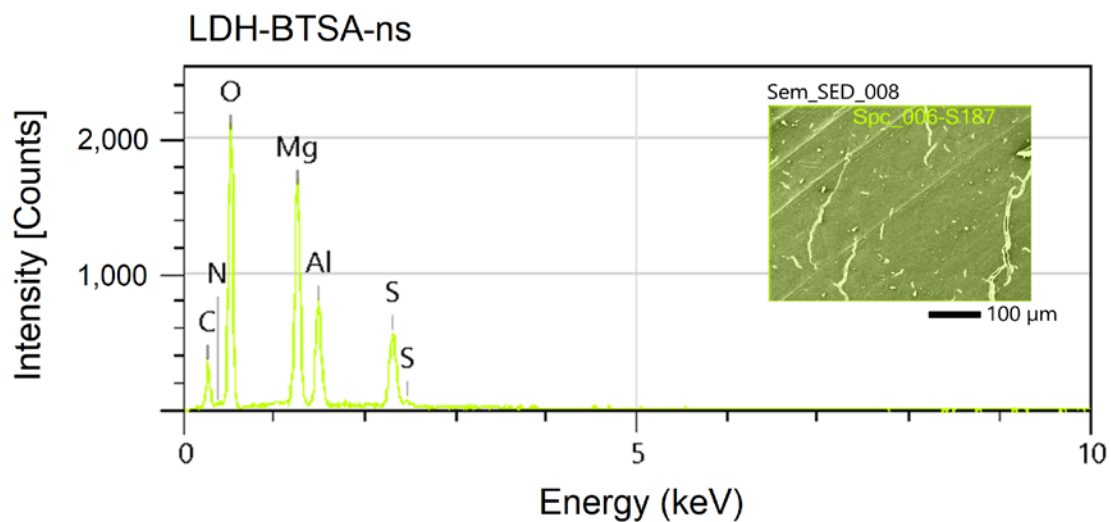
Hình S5. Biểu đồ phân bố kích thước hạt (DLS) của LDH -ns thủy nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau



Hình S6. Ảnh FE-SEM LDH nanosheet tổng hợp với cách tiếp cận tách loại và phân chia mầm, thủy nhiệt tại 100 và 150 °C

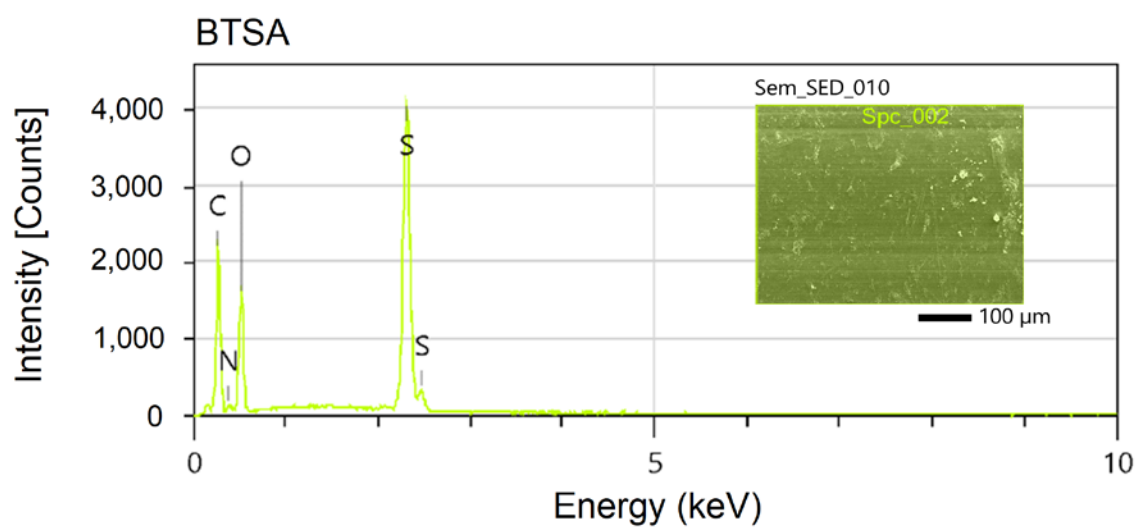


Hình S7. Giải đồ phân bố kích thước hạt LDH-BTSA-ns sau: (a) 2, (b) 4, (c) 8 và (d) 24 giờ tổng hợp bằng phương pháp trao đổi anion



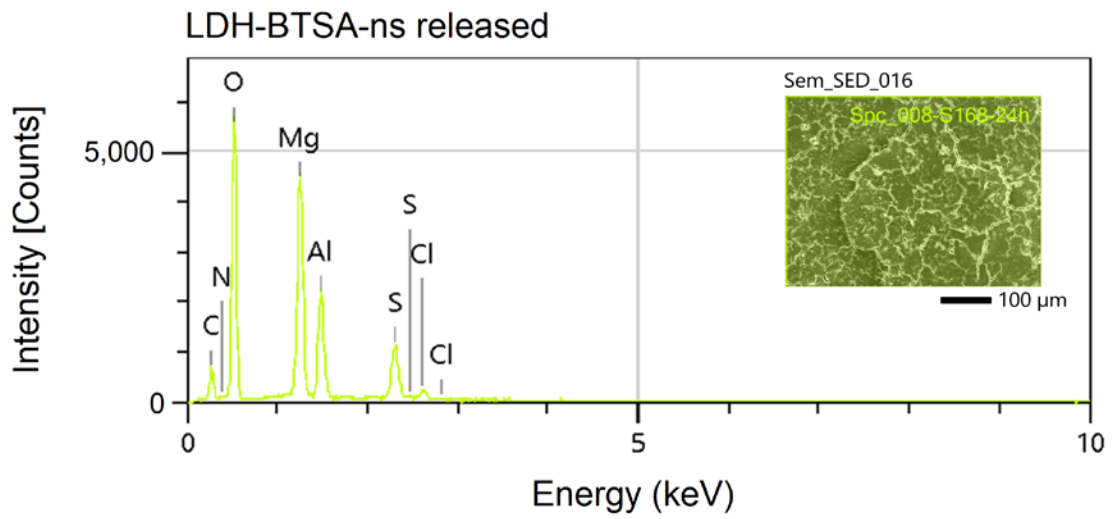
Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	18.34±0.25	25.88±0.35
O	K	48.15±0.43	50.98±0.46
Mg	K	14.73±0.18	10.28±0.12
Al	K	8.08±0.15	5.08±0.09
Cl	K	-	-
N	K	3.12±0.18	3.77±0.22
S	K	7.56±0.13	4.00±0.07
Total		100.00	100.00

Hình S8. Kết quả thành phần nguyên tố (EDS) của LDH-BTSA-ns



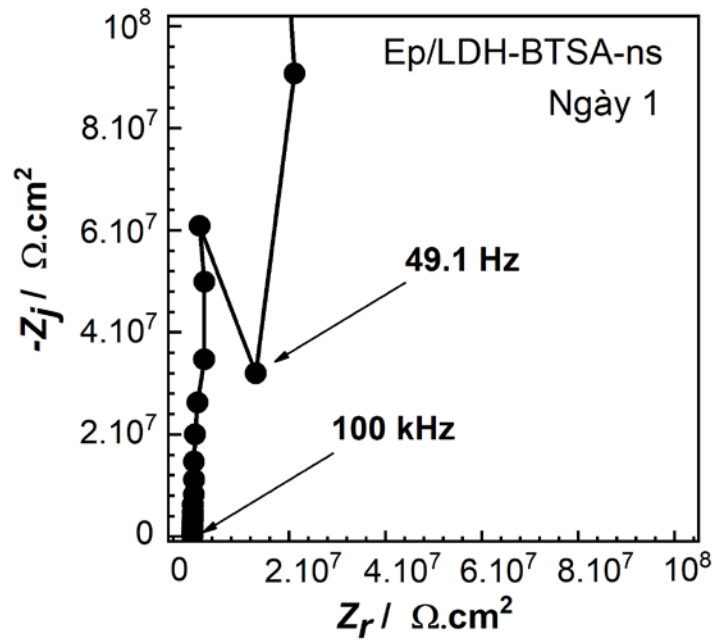
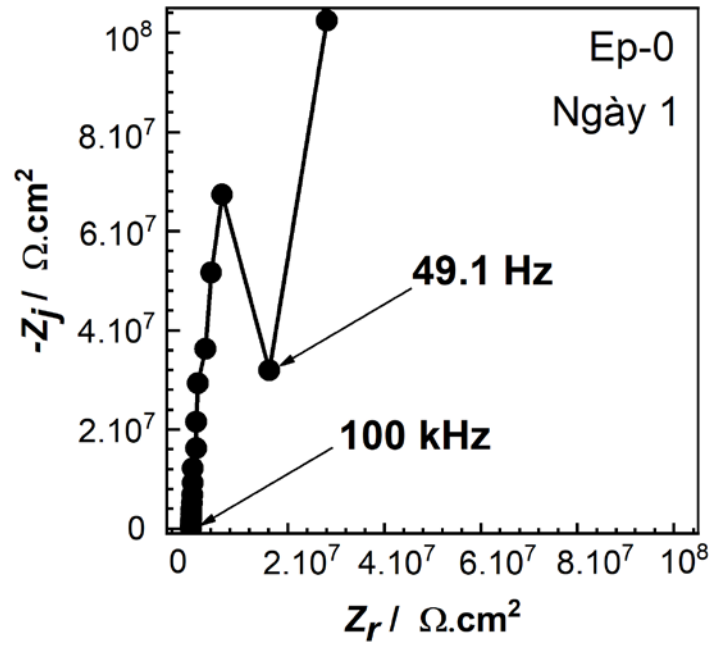
Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	46.11±0.40	59.35±0.55
O	K	26.11±0.43	24.18±0.21
N	K	7.65±0.41	8.09±0.44
S	K	20.13±0.19	8.38±0.09
Total		100.00	100.00

Hình S9. Kết quả thành phần nguyên tố (EDS) của BTSA



Element	Line	Mass%	Atom%
C	K	15.08±0.24	21.70±0.34
O	K	49.83±0.43	53.38±0.47
Mg	K	16.34±0.18	11.62±0.13
Al	K	9.00±0.15	5.77±0.10
Cl	K	2.07±0.06	0.92±0.05
N	K	2.67±0.17	3.77±0.22
S	K	5.01±0.12	2.84±0.06
Total		100.00	100.00

Hình S10. Kết quả EDS của LDH-BTSA-ns sau khi trao đổi trong dung dịch NaCl 0,1 M trong vòng 24 giờ



Hình S11. Tổng trở màng sơn Ep-0 và Ep/LDH-BTSA-ns sau 1 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3%