

**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 ĂN MÒN THÉP TRÊN CƠ SỞ EPOXY**

TÓM TẮT LUẬN ÁN TIẾN SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa lý thuyết và hoá lý

Mã số: 9 44 01 19

Tp. Hồ Chí Minh - 2024

Công trình được hoàn thành tại: Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Người hướng dẫn khoa học:

1. Người hướng dẫn 1: TS. Phan Thanh Thảo, Viện Công nghệ Hoá học
2. Người hướng dẫn 2: PGS.TS. Tô Thị Xuân Hằng, Viện Kỹ thuật Nhiệt đới

Phản biện 1: PGS.TS. Lê Viết Hải, Trường ĐH Khoa học tự nhiên – ĐH Quốc gia TP. HCM

Phản biện 2: PGS.TS. Trần Nguyễn Minh Ân, Trường ĐH Công nghiệp TP.HCM – Bộ Công Thương

Phản biện 3: PGS.TS. Trần Quang Hiếu, Trường ĐH Công nghệ Sài Gòn – Bộ Giáo dục

Luận án được bảo vệ trước Hội đồng đánh giá luận án tiến sĩ cấp Học viện họp tại Học viện Khoa học và Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam vào hồi 14 giờ 00, ngày 22 tháng 11 năm 2024.

Có thể tìm hiểu luận án tại:

1. Thư viện Học viện Khoa học và Công nghệ
2. Thư viện Quốc gia Việt Nam

MỞ ĐẦU

1. Tính cấp thiết của luận án

Hydroxide lớp kép (LDH) là một họ của nhóm vật liệu khoáng sét anion có cấu trúc dạng lớp, với đặc tính trao đổi anion, chúng được sử dụng như một chất mang có khả năng lưu giữ anion chức năng và giải phóng chúng khi tiếp xúc với môi trường phù hợp. Tuy nhiên, do bản chất kết tụ tự nhiên của tinh thể LDH trong quá trình tổng hợp làm cản trở sự tiếp xúc toàn diện của môi trường ăn mòn với lớp kép, nơi lưu giữ anion của LDH, do vậy đã hạn chế quá trình khuếch tán của các anion ức chế ăn mòn ra môi trường đồng thời suy giảm khả năng trao đổi anion và làm giảm 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 từ 0,5 – 3 nm (nanosheet). Ở trạng thái này các tấm nano LDH có tính bất đẳng hướng cao, mang lại các hiệu ứng về mặt vật lý, hoá học đặc biệt. 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.

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. 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.

Đồng thời, 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. Với cấu trúc dạng lớp mỏng, rời rạc và đồng đều, hệ LDH nanocontainer

tạo thành có khả năng sắp xếp đồng nhất, có định hướng trong màng polymer, do vậy, tăng cường khả năng cản trở sự xâm thực của anion ăn mòn đến bề mặt kim loại và nâng cao hiệu quả 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 hệ vật liệu 2D LDH dạng lớp siêu mỏng 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.

2. 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:

- (1) Hình thái đồng nhất, pha tinh thể LDH có kích thước thấp (2~3 đơn lớp), độ dày trung bình nhỏ hơn 3,0 nm. Hạt LDH nanosheet có phân bố kích thước hẹp, 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) Khả năng phân tán tốt, tăng cường tính chất cơ lý lớp phủ hữu cơ và phù hợp ứng dụng trong chế tạo lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn trên cơ sở epoxy.

3. 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 điều kiện trao đổi anion (môi trường N_2 , thời gian, tỷ lệ mol BTSA: Al^{3+}) đến cấu trúc và khả năng mang ức chế ăn mòn của LDH nanosheet.

(4) Nghiên cứu khả năng phóng thích 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 và đánh giá hiệu quả bảo vệ của lớp phủ trong môi trường ăn mòn NaCl 3%.

4. Tính mới của luận án

(1) Cung cấp dữ liệu thực nghiệm chi tiết và cơ sở khoa học vững chắc 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; thiết lập thông số thủy nhiệt phù hợp để chế tạo LDH nanosheet với phân bố đồng nhất.

(2) Lần đầu tiên, LDH nanocontainer dạng tấm nano mang ức chế ăn mòn hữu cơ BTSA, được tổng hợp bằng phương pháp trao đổi anion. Dựa trên tỷ lệ mol BTSA : Al^{3+} và 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.

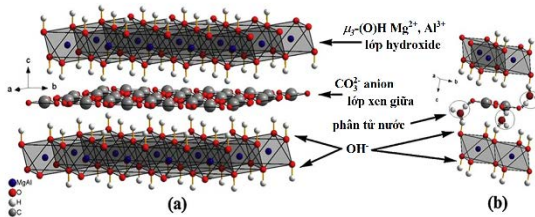
CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN

1.1. Vật liệu LDH nanosheet

1.1.1. Cấu trúc vật liệu LDH

Cấu trúc của vật liệu LDH được mô tả cụ thể trong Hình 1.1, trong đó bao gồm các tấm hydroxide và lớp xen giữa. Các tấm hydroxide hình thành trên cơ sở của hydroxide kim loại M^{II} và M^{III} được sắp xếp theo dạng $M(OH)_6$ 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. 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. Đặc điểm chủ yếu của họ vật liệu này là khả năng trao đổi anion của các anion lớp xen giữa. 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.



Hình 1.1. Cấu trúc vật liệu hydroxide lớp kẹp

Mặc dù LDH đã được nghiên cứu rộng rãi trong hầu hết các lĩnh vực, tuy nhiên phạm vi ứng dụng cũng như hiệu suất tổng thể 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 tách lớp hoặc tổng hợp LDH thành các tấm đơn lẻ sẽ tối ưu hóa tính dụng của mỗi tấm. Ở trạng thái này các tấm nano LDH 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. Cấu trúc cơ bản của LDH nanosheet tương tự như LDH dạng khối nhưng bề dày được giới hạn trong khoảng từ 0,5 – 3 nm tương ứng với pha tinh thể mặt c có kích thước thấp (< 6 đơn lớp).

1.1.2. Phương pháp tổng hợp có kiểm soát kích thước vật liệu LDH

Các phương pháp phổ biến bao gồm đồng kết tủa, thủy nhiệt, thủy phân urea và nung - tái cấu trúc. Trong đó phương pháp đồng kết tủa kết hợp thủy nhiệt được sử dụng phổ biến do khả năng tạo ra các tinh thể hydroxide lớp kẹp với nhiều ưu điểm bao gồm: (i) tinh thể LDH được tạo thành 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:

(a) *Kiểm soát điều kiện phát triển tinh thể*: kiểm soát các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình phát triển tinh thể vật liệu bao gồm nhiệt độ, thời gian thủy nhiệt để điều khiển kích thước hạt của vật liệu tạo thành.

(b) *Kiểm soát môi trường phát triển tinh thể*: Thực hiện tách loại mầm LDH ra khỏi môi trường phản ứng ban đầu để tránh việc hình thành các mầm thứ cấp trong quá trình già hoá, gây ảnh hưởng đến độ phân bố của sản phẩm tạo thành.

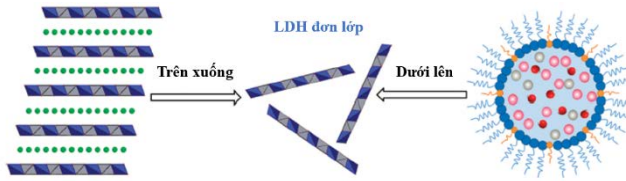
(c) *Kiểm soát điều kiện tạo mầm*: thay đổi các yếu tố như tốc độ khuấy trộn, thời gian tiếp xúc và nhiệt độ phản ứng để tạo thành các vi tinh thể mầm có kích thước đồng nhất trước khi bước qua giai đoạn già hoá.

1.1.3. Phương pháp tổng hợp vật liệu LDH nanosheet

Thông thường, tấm LDH nanosheet được tổng hợp dựa trên 2 phương pháp: bóc tách (*top-down*) và tổng hợp trực tiếp (*bottom-up*), với sơ đồ được mô tả trong Hình 1.2. 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 tổng hợp trực tiếp thường liên quan đến quá trình kiểm soát quá trình tạo mầm và phát triển tinh thể vật liệu.

(a) *Phương pháp bóc tách*: Quá trình bóc tách trong dung môi hữu cơ thường bao gồm nhiều giai đoạn, 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; (ii) thúc đẩy quá trình bóc tách xảy ra dưới tác động cơ học như khuấy trộn, siêu âm trong môi trường butanol hoặc formamide.

(b) *Phương pháp tổng hợp trực tiếp*: dựa trên nguyên tắc kiểm soát quá trình tạo mầm và phát triển tinh thể của LDH nanosheet, hiện được xem là phương pháp tổng hợp đơn giản vì không cần tổng hợp trước vật liệu dạng khối ban đầu.



Hình 1.2. Sơ đồ tổng hợp LDH nanosheet theo các mô hình từ trên xuống (top-down) và từ dưới lên (bottom-up)

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.

1.2. LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ

1.2.1. Cơ chế bảo vệ chống ăn mòn

LDH thể hiện được tác dụng 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. 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 thâm thấu của khí 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. Khi được biến tính với các anion ức chế ăn mòn, 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.

1.2.2. Tình hình nghiên cứu ứng dụng LDH nanosheet vào lớp phủ bảo vệ chống ăn mòn

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. Kết quả nghiên cứu cho thấy LDH nanosheet có độ phân tán tốt hơn so với LDH thông thường, dẫn đến mức độ định hướng cao 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 .

CHƯƠNG 2. THỰC NGHIỆM

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

MgCl₂.6H₂O 98%, AlCl₃.6H₂O 99%, NaOH 98% từ nhà cung cấp Alfa Aesar. NaC₃H₅O₃ 60%, Na₂CO₃ 99,8%, C₂H₅OH 99,9 % và NaCl 99,5% từ nhà cung cấp Scharlau. Ước chế ăn mòn BTSA 98,5% phân phối bởi Zhengzhou HQ Material, và khí N₂ 99,999% (SunAir). Các quá trình tổng hợp và rửa sử dụng nước khử ion. Epoxy D.E.R 671-X75 (450 – 500 g/eq), chất đóng rắn polyamine XUS 19036.00 (34 g/eq) của Dow Chemical.

Điện cực và tấm thép S45C được xử lý bằng giấy nhám SiC. Thành phần bề mặt thép sau khi được đánh bóng (xác định bởi EDS) 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 mẫu kim loại Fe.

2.2. 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 có khuấy trộn. Kích thước hạt LDH được điều khiển thông qua kiểm soát nhiệt độ thủy nhiệt với các điều kiện tổng hợp vật liệu được cố định ở pH 10 và 24 giờ thủy nhiệt trong 24 giờ.

2.3. Tổng hợp LDH nanosheet

LDH nanosheet được tổng hợp dựa trên cách tiếp cận tách loại và phân chia mầm. Sau quá trình đồng kết tủa, các vi tinh thể mầm được tách loại khỏi môi trường phản ứng ban đầu và được tái phân tán bằng thiết bị đồng hoá tốc độ cao. Các vi tinh thể mầm được tái cấu trúc và phát triển trong môi trường thủy nhiệt. Để điều chỉnh kích thước của các tấm nanosheet, tiến hành điều khiển nhiệt độ của hệ thủy nhiệt trong khoảng từ 80 – 125°C.

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

LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ BTSA (LDH-BTSA-ns) được phương pháp trao đổi anion.

2.5. Chế tạo lớp phủ epoxy bảo vệ ăn mòn thép

- Mẫu thép được làm sạch trước khi phủ màng epoxy.

- Chất độn LDH-BTSA được phối trộn cơ học vào nền epoxy
- Phủ nhúng hỗn hợp Epoxy/LDH-BTSA lên tấm thép và để khô hoàn toàn trong 14 ngày để thu lớp màng phủ epoxy ($25 \pm 2 \mu\text{m}$).

2.6. Đánh giá khả năng giải phóng ức chế và bảo vệ chống ăn mòn

Khả năng giải phóng ức chế ăn mòn của được xác định bằng phương pháp UV-Vis. Mẫu được phân tán trong dung dịch NaCl, lọc qua màng PTFE $0,45 \mu\text{m}$, và định mức với ethanol. Hàm lượng BTSA trong mẫu được xác định dựa trên đường chuẩn ở các nồng độ 1, 5, 10, 20 và 50 mg/L tại bước sóng 280 nm.

Hiệu quả ức chế ăn mòn của LDH được xác định bằng phương pháp đo đường cong phân cực (Tafel) và tổng trở điện hóa (EIS) trên thiết bị VSP Biologic (Pháp). Hệ đo 3 điện cực, bao gồm: (1) điện cực tham chiếu Ag/AgCl (3 M KCl); (2) lưới bạch kim với vai trò điện cực đối; và (3) điện cực làm việc thép carbon được ngâm trong NaCl 0,1M.

2.8. Phân tích màng sơn

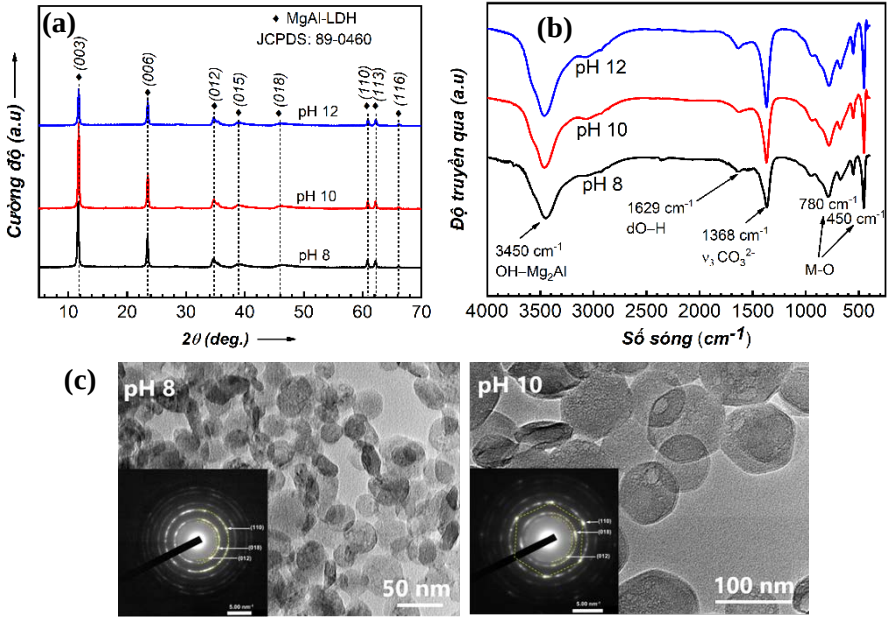
Tính chất cơ lý màng: Độ dày, góc thấm ướt, độ bám dính và mức độ bong tróc của màng được xác định lần lượt trên các thiết bị MINITest 600, OCA15EC, PosiTest AT-A và CC2000 hãng TQC Sheen theo ISO 2409-2013. Thử nghiệm gia tốc quá trình ăn mòn được thực hiện trên thiết bị mù muối CCX3000 hãng ATLAS (Mỹ) theo tiêu chuẩn ASTM B117. Phổ tổng trở của các mẫu màng sơn phủ trên tấm thép được đo trên thiết bị điện hoá Biologic VSP.

CHƯƠNG 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

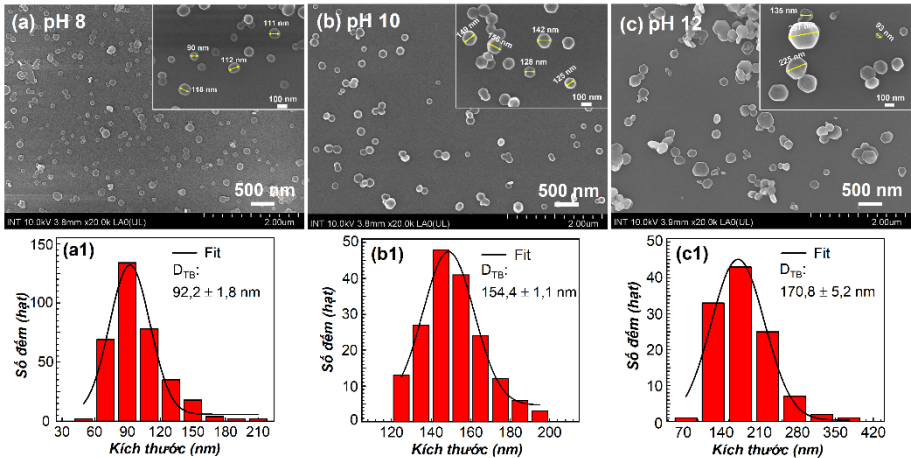
3.1. Tổng hợp có kiểm soát kích thước hạt LDH

3.1.1. Ảnh hưởng của pH đến cấu trúc và hình thái hạt LDH

Quá trình đồng kết tủa ở khoảng pH 8 – 12 không gây ảnh hưởng lớn cấu trúc tinh thể vật liệu (Hình 3.1a). Các mẫu LDH đều thể hiện rõ các dao động điển hình của vật liệu hydroxide lớp kép, cho thấy tính ổn định của phương pháp tổng hợp mặc dù thực hiện ở các giá trị pH khác nhau (Hình 3.1b). Các mẫu tổng hợp thể hiện các vân nhiễu xạ đặc trưng tương ứng với các mặt phẳng nhiễu xạ (012), (018) và (110) của LDH.



Hình 3.1. Kết quả XRD (a) và FTIR (b) các mẫu LDH tổng hợp ở các pH 8, 10 và 12, (c) ảnh TEM và SAED LDH tổng hợp ở pH 8, 10.



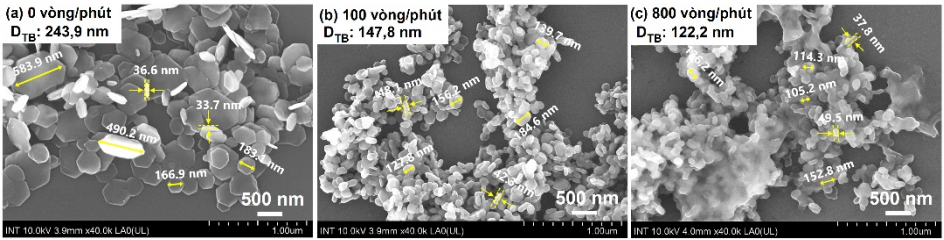
Hình 3.2. Ảnh FE-SEM và giản đồ phân bố kích thước hạt các mẫu LDH tổng hợp ở pH 8 (a,a1), 10 (b,b1) và 12 (c,c1)

Việc duy trì độ pH và điều kiện khuấy trộn trong quá trình xử lý thủy nhiệt là cần thiết để kiểm soát kích thước và hình dạng đồng nhất của các hạt nano. Ở

pH thấp, LDH có dạng hạt phẳng với các cạnh bo tròn, mỏng, với DTB $\sim 92,2 \pm 1,8$ nm (Hình 3.2-a,a1). Khi tăng pH lên 10, các hạt nano lớn hơn và có xu hướng ngày càng hoàn thiện về hình thái lục giác, với DTB $\sim 152,4 \pm 1,1$ nm. Ở pH 12, các hạt nano hình thành có hình dạng và kích thước hạt không đồng đều với giá trị DTB $\sim 170,8$ nm kèm theo sai số lớn $\sim 5,2$ nm (Hình 3.2-c,c1).

3.1.2. Ảnh hưởng của khuếch tán đến hình thái và kích thước LDH

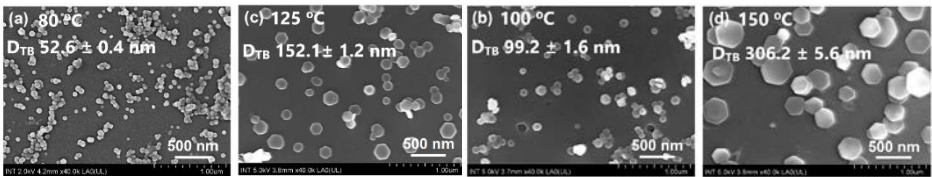
Trong trường hợp tốc độ khuếch tán diễn ra chậm (không khuấy trộn), LDH phát triển mất định hướng, không đồng đều. Khi có sự hỗ trợ của khuấy trộn, các cation khuếch tán đồng đều hơn ở giai đoạn tái cấu trúc và phát triển tinh thể, hình thành nên các hạt LDH có kích thước đồng nhất (Hình 3.3).



Hình 3.3. Ảnh FE-SEM LDH thủy nhiệt ở các điều kiện khuấy trộn khác nhau

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

Khi tăng nhiệt độ thủy nhiệt từ 80 đến 150 °C thì D_{TB} của vật liệu tăng từ ~ 50 đến 300 nm. Hình dạng và kích thước của LDH chịu sự ảnh hưởng lớn của các yếu tố khuấy trộn và nhiệt độ (Hình 3.4). Khi chỉ thực hiện quá trình già hoá (80 °C), hạt tạo thành có dạng cầu, kích thước nhỏ ~ 50 nm. Quá trình thủy nhiệt (≥ 100 °C) giúp hình thành các hạt nano có dạng lục giác.

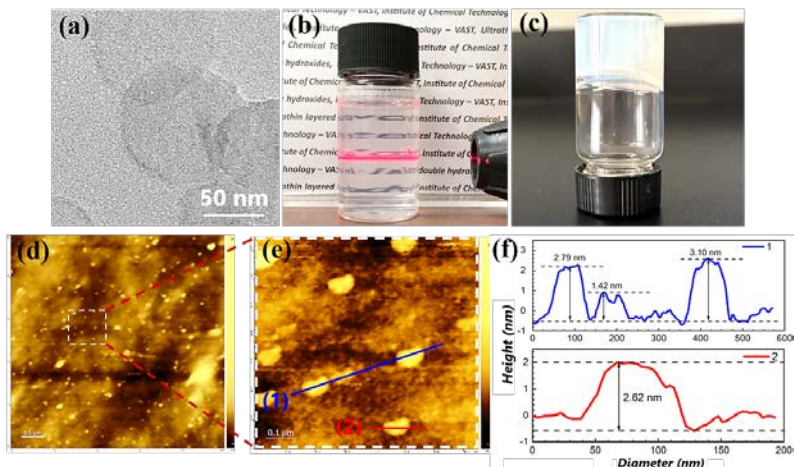


Hình 3.4. Ảnh FE-SEM LDH tổng hợp thủy nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau

3.2. Tổng hợp LDH nanosheet với cách tiếp cận tách loại và phân chia mầm

3.2.1. Hình thái vật liệu

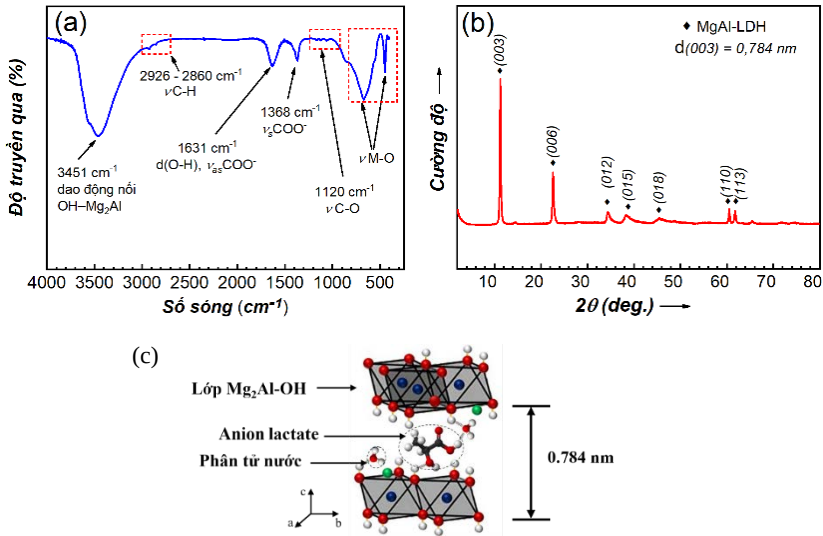
Các tấm LDH nanosheet có hình thái tròn với độ tương phản rất nhạt trên ảnh TEM (Hình 3.5a). Hệ keo LDH-ns thể hiện rõ hiệu ứng Tydall khi có chùm tia laze chiếu tới từ cạnh bên (Hình 3.5b) và hiệu ứng thixotropic khi để yên hệ ở trạng thái tĩnh trong vòng 24 giờ (Hình 3.5c). Các tấm LDH nanosheet phân bố rời rạc, với độ dày thấp nhất đạt tới 1,42 nm (Hình 3.5-d,e,f).



Hình 3.5. Ảnh TEM (a), hình ảnh trực quan (b,c) và kết quả AFM vật liệu LDH nanosheet tổng hợp bằng cách tiếp cận tách loại và phân chia mầm

3.2.2. Thành phần và cấu trúc LDH nanosheet

Kết quả EDS 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%. Tỷ lệ mol Mg/Al là 1,99; tương tự như tỷ lệ mol lý thuyết được dùng trong tổng hợp. Kết quả phân tích FTIR của LDH-ns (Hình 3.6a) cho thấy các dao động đặc trưng của liên kết OH–Mg₂Al tại số sóng 3450 cm⁻¹, của các nhóm COO⁻ và C–O trong anion lactate tại 1368 cm⁻¹ và 1120 cm⁻¹. Các dao động tại số sóng 670 cm⁻¹ và 449 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết M–O trong lớp brucite. Khoảng cách lớp kép LDH nanosheet được xác định bởi XRD là 0,784 nm (Hình 3.6b). 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 3.6c. Trong đó, vùng lớp kép của nanosheet được xen kẽ bởi các anion lactate, Cl⁻ và các phân tử nước và hình thành liên kết hydro với bề mặt tấm hydroxide, tạo nên sự ổn định của hệ.



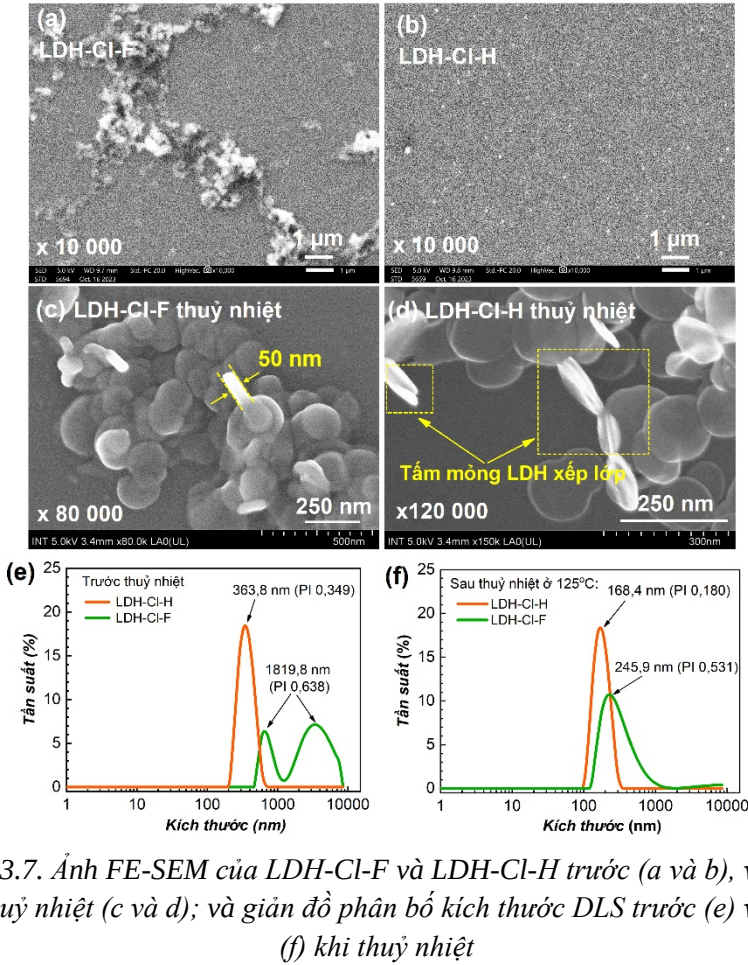
Hình 3.6. (a) Quang phổ FTIR và (b) giản đồ XRD và (c) cấu trúc của LDH-ns

3.2.3. Ảnh hưởng của sự phân chia mầm đến quá trình tổng hợp nanosheet

Để làm rõ cơ chế và sự ảnh hưởng của sự phân tán mầm, các mẫu có (LDH-Cl-H) và không xử lý đồng hóa được chuẩn bị đồng thời để so sánh đối chiếu. 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 3.7-a,b). Huyền phù LDH-Cl-F có chỉ số đa phân tán cao (PI: 0,638), kích thước thủy động lực học trung bình trong khoảng 1819,8 nm. Trong khi đó, LDH-Cl-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 (Hình 3.7e).

Bảng 3.1. Hình thái, kích thước trung bình, điện thế zeta và tỷ lệ cạnh AR của các hệ nanosheet tổng hợp

Nhiệt độ thủy nhiệt	D_{TB} (nm)	Chỉ số PI	Thế zeta (mV)	AR
80 °C	77,4	0,171	+61,7	54,5
100 °C	115,4	0,195	+72,1	81,3
125 °C	168,4	0,180	+73,9	118,6
150 °C	212,5	0,131	+75,6	149,6



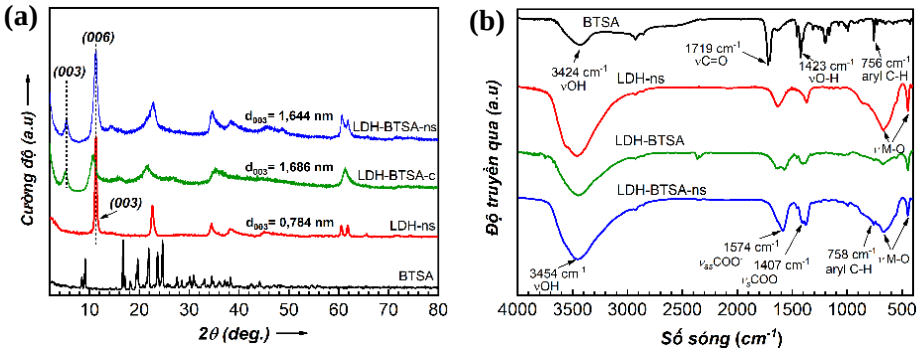
Hình 3.7. Ảnh FE-SEM của LDH-CI-F và LDH-CI-H trước (a và b), và sau khi thủy nhiệt (c và d); và giản đồ phân bố kích thước DLS trước (e) và sau (f) khi thủy nhiệt

Sau quá trình xử lý thủy nhiệt, kích thước hạt DLS giảm do sự hoà tan các thành phần hydroxide kết tụ và chuyển hoá thành LDH cấu trúc tinh thể thông qua quá trình khuếch tán và làm chín tinh thể. Có sự kết tụ của các hạt nano LDH trong hệ LDH-CI-F sau thủy nhiệt, với độ dày hạt ghi nhận trong khoảng 50 nm (Hình 3.7c). Điều này khác biệt với mẫu LDH-CI-H, khi quan sát thấy vật liệu dạng tấm, rất mỏng trên nền silicon wafer (Hình 3.7d). Mẫu LDH-CI-H thu được các hạt có sự phân bố kích thước hẹp, trung bình ở khoảng 168,4 nm (Hình 3.7f) kèm giá trị PI thấp - 0,180. LDH-CI-F sau xử lý thủy nhiệt có phân bố rộng PI $\sim 0,531$ và kích thước lớn $\sim 245,9$ nm, cho thấy có sự kết tụ của sản phẩm LDH

trong quá trình hình thành và phát triển hạt. Khi xử lý đồng hoá, tinh thể LDH theo chiều ngang (trục *a*, *b*) chiếm ưu thế hơn so với phát triển theo trục *c*. Hệ keo LDH nanosheet có giá trị thế zeta (+73,9 mV), lớn hơn nhiều so với hệ nano LDH hình thành từ hệ mầm không được đồng hóa (+35,2 mV), minh chứng cho độ bền của hệ (Bảng 3.1).

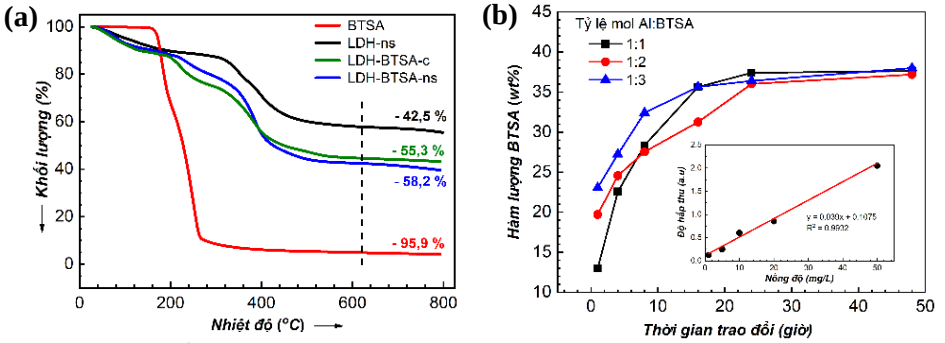
3.3. Tổng hợp LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn hữu cơ

Sau phản ứng trao đổi với anion ức chế ăn mòn BTSA, góc nhiễu xạ mặt (003) của vật liệu nanosheet dịch chuyển từ $2\theta = 11, 28^\circ$ về $5,38^\circ$ (Hình 3.8a), kích thước lớp kép của hệ LDH-BTSA-ns được mở rộng từ 0,784 nm lên 1,644 nm. Sự hiện diện của nhóm C-H liên hợp trong vòng thơm (số sóng 758 cm^{-1}) và sự dịch chuyển số sóng của nhóm chức COO^- về vị trí thấp hơn so với BTSA nguyên bản (số sóng 1574 và 1402 cm^{-1}) cho thấy sự hiện diện của BTSA trong lớp kép LDH (Hình 3.8b).

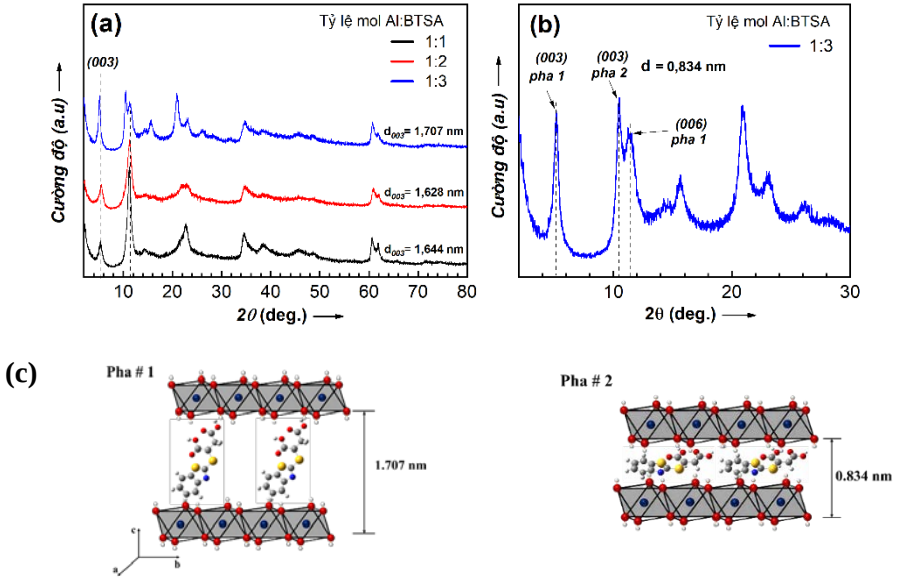


Hình 3.8. (a) Giảm đồ XRD, (b) quang phổ hồng ngoại FTIR của BTSA, LDH-ns, LDH-BTSA-c và LDH-BTSA-ns

Hàm lượng BTSA trong cấu trúc được xác định qua TGA và UV-Vis là $\sim 38\text{ wt\%}$ sau 24 giờ trao đổi (Hình 3.9-a,b). Phân tích XRD cho thấy hàm lượng BTSA có thể ảnh hưởng đến cấu trúc tinh thể của LDH-BTSA-ns hình thành. Có nhiều hơn một pha tinh thể hình thành tại tỷ lệ mol $\text{Al}^{3+}:\text{BTSA}$ trao đổi 1:3. Tín hiệu mặt phẳng nhiễu xạ (003) của pha # 2 (tại vị trí góc $2\theta = 10, 6^\circ$) chồng lấn với lên vùng nhiễu xạ (006) của pha # 1 tại vị trí góc $2\theta = 11,2^\circ$ (Hình 3.10-a,b). Cấu trúc hai pha LDH-BTSA-ns được mô tả trong Hình 3.10c.



Hình 3.9. (a) Kết quả phân tích nhiệt TGA của BTSA, LDH-ns, LDH-BTSA-c và LDH-BTSA-ns, (b) hàm lượng BTSA trao đổi theo thời gian



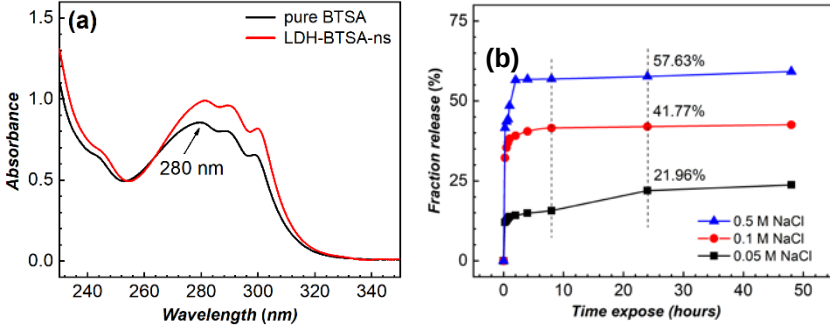
Hình 3.10. Giản đồ XRD các mẫu LDH-BTSA-ns trao đổi với các tỷ lệ mol Al : BTSA khác nhau và (b) tín hiệu nhiễu xạ tại mặt phẳng nhiễu xạ (001) mẫu Al : BTSA 1:3; mô phỏng 2 pha cấu hình LDH-BTSA-ns (c)

3.4. Nghiên cứu cơ chế ức chế ăn mòn của LDH-BTSA-ns

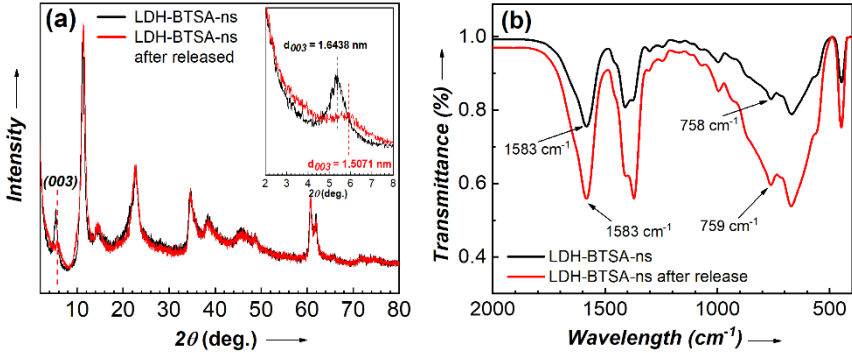
3.4.1. Khả năng giải phóng ức chế ăn mòn

Kết quả UV-Vis cho thấy quá trình vào - ra cấu trúc LDH không làm ảnh hưởng đến tính chất quang của ức chế BTSA (Hình 3.11a). 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 0,05M, 0,1M và 0,5M (Hình 3.11b). Sau khi phản ứng trao đổi được cân bằng, BTSA vẫn còn được lưu trữ trong các bình chứa nano, điều được minh chứng qua quang phổ XRD, FTIR (Hình 3.12).



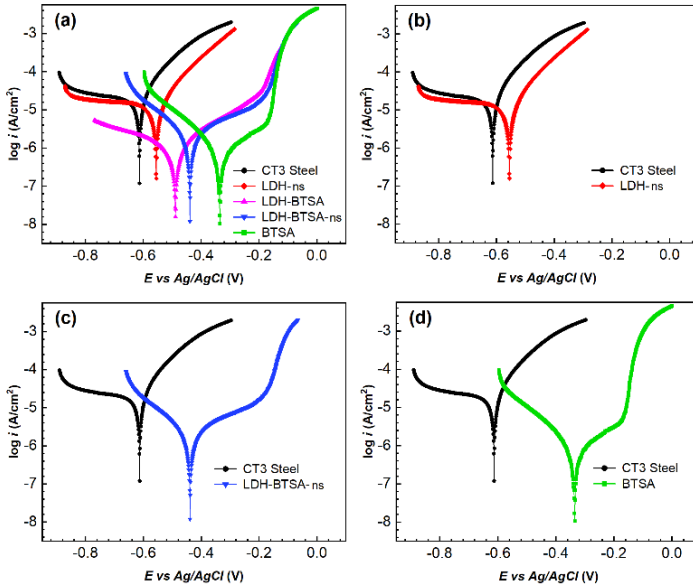
Hình 3.11. (a) Quang phổ UV-vis của BTSA tự do và BTSA giải phóng từ LDH-BTSA; (b) % BTSA giải phóng trong dung dịch NaCl ở các nồng độ khác nhau



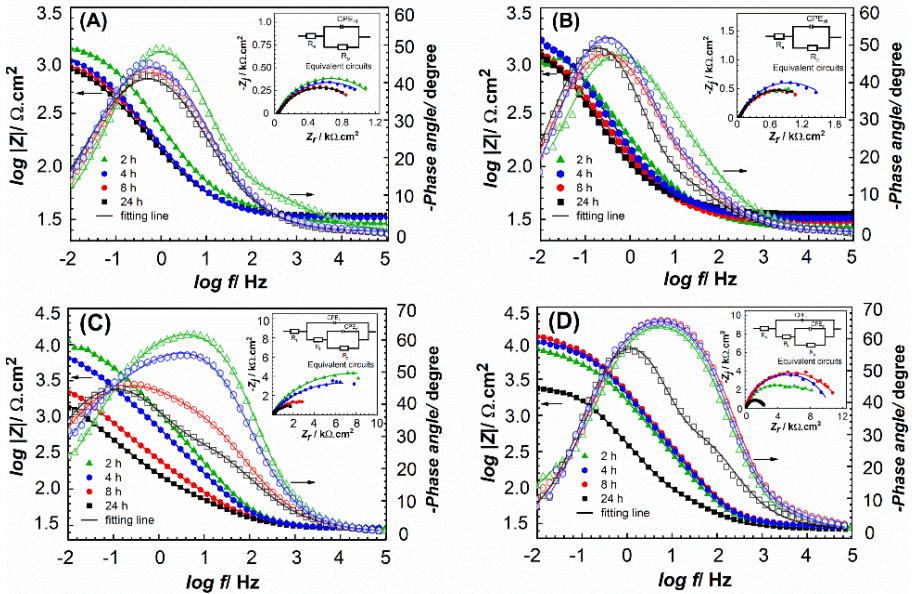
Hình 3.12. Giảm đồ nhiễu xạ XRD (a) và quang phổ FTIR (b) của LDH-BTSA-ns trước và sau 24 giờ ngâm trong NaCl 0,1M

3.4.2. Hiệu quả ức chế ăn mòn

Giá trị thế ăn mòn E_{corr} của điện cực thép ngâm trong dung dịch NaCl trắng và chứa LDH-ns, LDH-BTSA, LDH-BTSA-ns 3g/L và BTSA 0.005M lần lượt là -613,6; -555,2; -489,8; -439,5 và -335,1 mV (Hình 3.13). Mật độ dòng ăn mòn (i_{corr}) trong dung dịch chứa LDH-BTSA-ns ($1,866 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$) thấp hơn so với dung dịch chứa LDH-ns ($12,987 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$) và mẫu trắng ($19,202 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$).

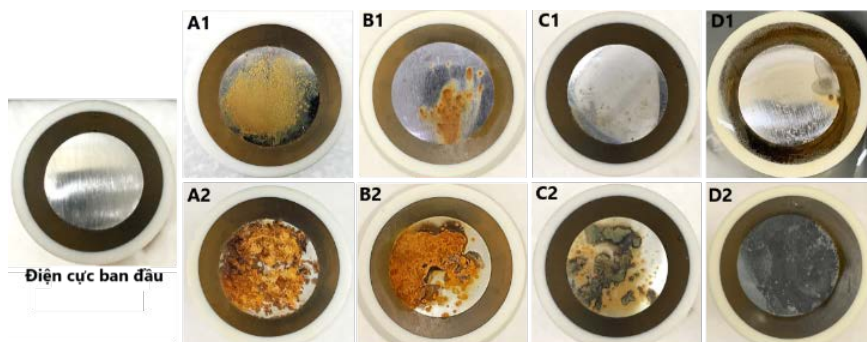


Hình 3.13. Đường Tafel của điện cực sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 0,1M trắng và chứa LDH-ns, LDH-BTSA-ns 3 g/L và Na₂BTSA 0,005 M



Hình 3.14. 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 0,005M và (D) LDH-BTSA-ns 3 g/L

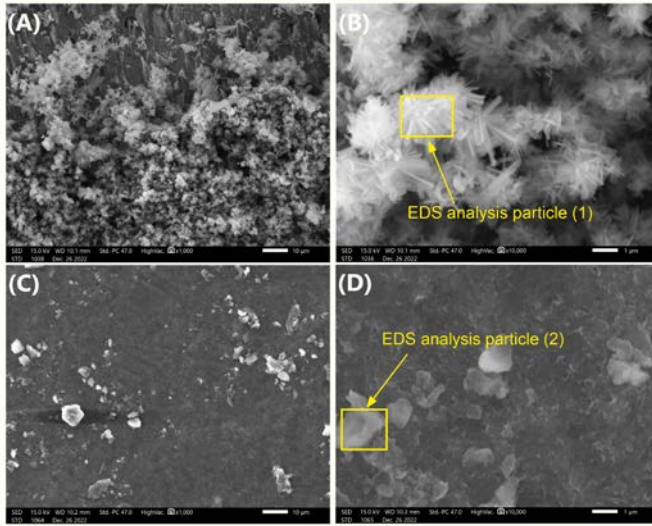
Sau 2 giờ ngâm trong dung dịch NaCl trắng và chứa LDH-ns, LDH-BTSA-ns 3g/L, thấy giá trị R_p đạt lần lượt là $1300 \Omega.cm^2$; $1571 \Omega.cm^2$ và $6905 \Omega.cm^2$ (Hình 3.14). Giá trị R_p của điện cực ngâm trong dung dịch BTSA 0,005M đạt rất cao, ở mức $14190 \Omega.cm^2$. Tuy nhiên, giá trị này giảm đáng kể khi thời gian ngâm tăng lên, cho thấy sự tiêu hao nhanh chóng của BTSA trên bề mặt điện cực, giảm lần lượt xuống $9979 \Omega.cm^2$; $4935 \Omega.cm^2$ và $2409 \Omega.cm^2$ sau 4, 8 và 24 giờ khảo sát. Ngược lại, dung dịch chứa LDH-BTSA-ns có R_p tăng lên $9703 \Omega.cm^2$ và $11271 \Omega.cm^2$ trong vòng 4 và 8 giờ ngâm. Hiệu quả ức chế đạt 90,4%. Sau ngâm 24 giờ, giá trị R_p giảm do phân tử chất ức chế bị tiêu hao trên bề mặt kim loại nhưng vẫn duy trì ở giá trị cao ở $3270 \Omega.cm^2$.



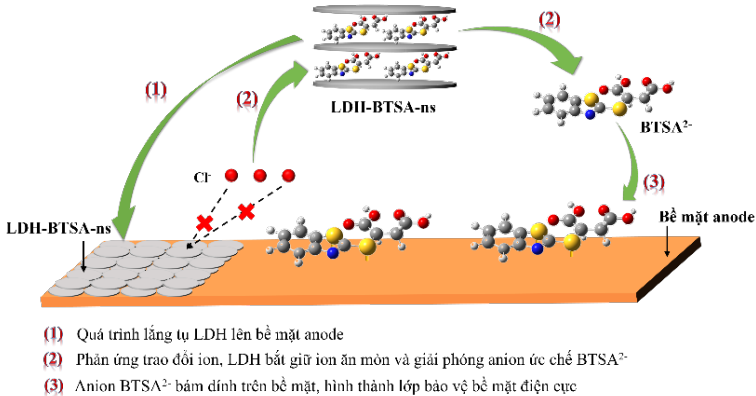
Hình 3.15. Hình ảnh trực quan bề mặt điện cực ban đầu và sau khi ngâm 2 và 24 giờ trong dung dịch NaCl 0,1 M không chứa ức chế (A1,A2) và chứa LDH-ns 3 g/L (B1,B2), Na_2BTSA 0,005 M (C1,C2) và LDH-BTSA-ns 3 g/L (D1,D2)

Sau khi ngâm 24 giờ, điện cực ngâm trong dung dịch mẫu trắng và dung dịch LDH-ns xuất hiện các vết rỉ đều, rõ rệt. Mẫu ngâm trong BTSA lớp rỉ xuất hiện và các vùng màu xanh xám loang rộng trên bề mặt. Trong khi đó không quan sát thấy các vết rỉ trên mẫu trong LDH-BTSA-ns (Hình 3.15). 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 3.16-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 %, xác nhận sự hình thành của oxide sắt trên bề mặt các điện cực thép. 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 3.16-C,D). Kết quả phân tích SEM và EDS cho thấy có sự hình thành lớp rào cản bảo vệ bề mặt điện cực. Cơ chế bảo vệ của LDH-BTSA-ns được trình bày trong Hình 3.17.



Hình 3.16. 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

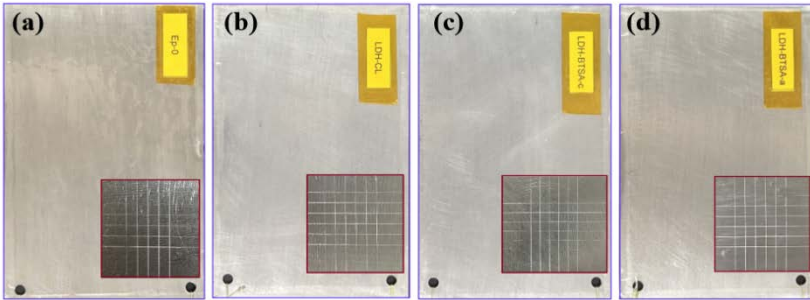


Hình 3.17. Cơ chế bảo vệ chống ăn mòn điện cực thép carbon của LDH-BTSA-ns trong môi trường NaCl 0.1 M

3.5. Chế tạo màng sơn bảo vệ chống ăn mòn trên cơ sở epoxy

3.5.1. Chế tạo và tính chất cơ lý màng sơn

Các màng sơn được phủ nhúng lên tấm thép carbon có kích thước 150 mm x 100 mm x 2 mm, chiều dày màng sau 14 ngày đóng rắn là $25 \pm 2 \mu\text{m}$. Tất cả các màng có ngoại quan tương tự nhau (Hình 3.18), có độ bám dính tốt, không có hiện tượng bong tróc trong thử nghiệm rọc và phân loại nhóm 0 (nhóm tốt nhất) theo TCVN 2097:2015. Góc thấm ướt của các màng Ep-0, Ep/LDH-ns, Ep/LDH-BTSA-c và LDH-BTSA-ns lần lượt là $45,7^\circ$; $80,2^\circ$; $71,9^\circ$ và $78,2^\circ$.



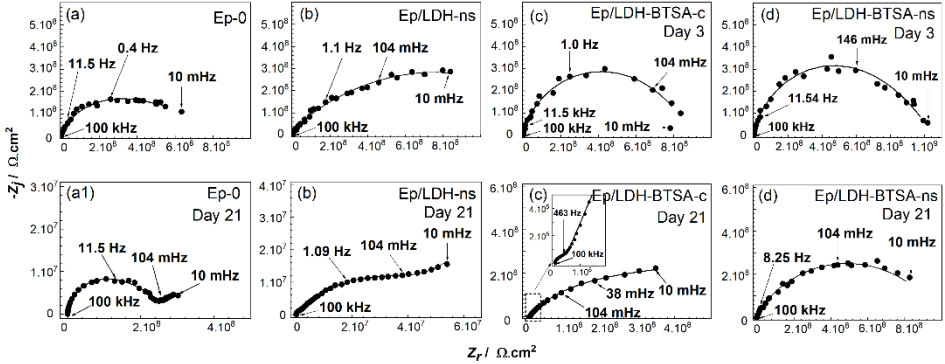
Hình 3.18. Hình ảnh ngoại quan các màng sơn chế tạo (a) Ep-0, (b) Ep/LDH-BTSA và (c) EP/LDH-BTSA-ns và hình ảnh thử nghiệm trong tróc thực hiện theo vết thử cắt ô vuông (ảnh đính kèm)

3.5.2. Đánh giá khả năng bảo vệ của màng bằng phương pháp tổng trở

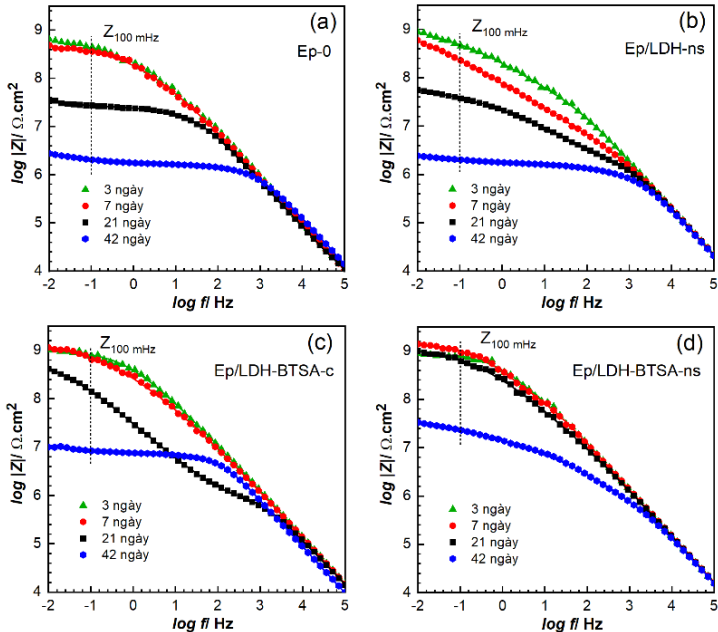
Sau 3 ngày ngâm mẫu, phổ tổng trở dạng Nyquist của các lớp phủ epoxy thể hiện 1 cung duy nhất ít nhiều xác định ở tần số cao, đặc trưng cho đặc tính của màng (Hình 3.19a-d). Điều này cho thấy đã có sự khuếch tán của dung dịch điện ly đến vào cấu trúc của màng epoxy thông qua các vị trí khuyết tật hoặc lỗ xóp hình thành trong quá trình chế tạo nhưng quá trình ăn mòn tại bề mặt chưa xảy ra. Sau 21 ngày ngâm, phổ tổng trở Nyquist của mẫu màng Ep-0, Ep/LDH-ns và Ep/LDH-BTSA-c xuất hiện cung thứ 2 tại tần số thấp (Hình 3.19-a1,b1,c1) cho thấy đã có quá trình ăn mòn diễn ra tại bề mặt kim loại. Mẫu Ep/LDH-BTSA-ns vẫn chỉ thể hiện 1 cung xác định (Hình 3.19-d1), điều này cho thấy khả năng che chắn tốt của cấu trúc nanosheet trong màng sơn.

Sau 3 và 7 ngày giá trị $Z_{100\text{mHz}}$ mẫu Ep-0 và xi 6,2 và $5,8 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$, sau đó lần lượt sụt giảm nhanh 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 mẫu. Đồng thời biểu đồ Bode có dạng uốn cong tại vùng tần số thấp, chứng

tổ màng có dấu hiệu bị phá hủy sau thời gian ngâm mẫu (Hình 3.20). Màng Ep/LDH-ns sau 7 ngày ngâm mẫu có giá trị $Z_{100\text{mHz}}$ sụt giảm mạnh so với thời điểm ban đầu ngâm mẫu, về khoảng $3,7 \cdot 10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Giá trị này giảm về mức $2,5 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sau 42 ngày ngâm.



Hình 3.19. Tổng trở Nyquist của các mẫu màng Ep-0, Ep/LDH-ns, Ep/LDH-BTSA, Ep-LDH-BTSA-ns sau 3 (a, b, c, d) và 21 ngày (a1, b1, c1, d1) ngâm



Hình 3.20. Đồ thị tổng trở dạng Bode các mẫu màng (a) Ep-0, (b) Ep/LDH-BTSA, (c) 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 $8,8.10^8$ và $9,5.10^8 \Omega.\text{cm}^2$. Sau 7 ngày ngâm, giá trị $Z_{100\text{mHz}}$ của màng Ep/LDH-BTSA-c sụt giảm nhẹ so với thời điểm ban đầu, về mức $8,1.10^8 \Omega.\text{cm}^2$ và lần lượt giảm về $2,1.10^8 \Omega.\text{cm}^2$ và $9,1.10^6 \Omega.\text{cm}^2$ sau 21 và 42 ngày ngâm. 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 $Z_{100\text{mHz}}$ không có sự sụt giảm rõ ràng trong vòng 21 ngày ngâm mẫu. Đồng thời quan sát thấy sau 7 ngày, giá trị $Z_{100\text{mHz}}$ tăng lên $1,6.10^9 \Omega.\text{cm}^2$. 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 $Z_{100\text{mHz}}$ của Ep/LDH-BTSA-ns duy trì ở mức $3,3 \times 10^7 \Omega.\text{cm}^2$, 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.

3.5.3. Kết quả thử nghiệm gia tốc ăn mòn

Kết quả thử nghiệm muối 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. 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. Sau 360 giờ thử nghiệm, các mẫu Ep-0, Ep/LDH-ns, Ep/LDH-BTSA và Ep/LDH-BTSA-ns có độ rộng vết gỉ lần lượt là $902,6 \pm 8,7$; $1006,4 \pm 9,2$; $586,3 \pm 6,9$; và $262,7 \pm 4,2 \mu\text{m}$. Mẫu Ep/LDH-BTSA-ns 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

Qua thời gian nghiên cứu, nghiên cứu sinh đã tiến hành nghiên cứu tổng hợp có kiểm soát hình thái và kích thước các dạng vật liệu LDH, LDH nanosheet, LDH nanosheet mang ức chế ăn mòn, phân tích và làm rõ đặc trưng lý hoá, cơ chế tổng hợp, xác định tính chất chống ăn mòn và ứng dụng thành công các hệ vật liệu LDH tổng hợp được vào trong lớp phủ epoxy bảo vệ nền thép carbon trong môi

trường nước mặn. 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- CO_3 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 oC. Ở nhiệt độ thủy nhiệt $\geq 100^\circ\text{C}$, LDH có hình thái dạng tấm lục giác, có thể zeta cao, đạt trên +60 mV.

(2) Đề xuất quy trình hiệu quả và đơn giản để tổng hợp LDH nanosheet tạo thành có hình thái đồng nhất với pha tinh thể kích thước thấp ($\sim 1,42$ nm) tương đương 2~3 đơn vị cơ sở, chỉ số đa phân tán thấp ($\text{PI} \sim 0,1$), thể 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 $^\circ\text{C}$.

(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 37,56%, đồng thời đảm bảo được sự đồng đều về hình thái, kích thước của sản phẩm.

(4) 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 (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 $45,7^\circ$ lên $78,2^\circ$.

(5) 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 $3,3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$, cao hơn gấp 4 lần so với Ep/LDH-BTSA-c, 9 lần so với Ep-0 và 13 lần so với Ep/LDH-ns. Màng Ep/LDH-BTSA-ns có độ bám dính và hiệu quả bảo vệ vượt trội sau 360 giờ thử nghiệm mù muối.

DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC LIÊN QUAN ĐẾN LUẬN ÁN ĐÃ CÔNG ĐƯỢC CÔNG BỐ

1. **Minh Vương 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).
2. **Minh Vương 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).
3. **Phan Minh Vương**, 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).