

BỘ GIÁO DỤC
VÀ ĐÀO TẠO

HỌC VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ

VIỆN HÀN LÂM KHOA HỌC
VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM



Dương Trà My

**NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VÀ ĐÁNH GIÁ KHẢ NĂNG BẢO VỆ, CHỐNG
ĂN MÒN CHO NỀN THÉP TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC BIỂN CỦA
LỚP PHỦ NANOCOMPOSITE TRÊN NỀN NHỰA EPOXY VÀ PHỤ GIA
NANO $g-C_3N_4-ZnO$**

LUẬN VĂN THẠC SĨ KHOA HỌC VẬT CHẤT

Ngành: Hóa hữu cơ

Mã số: 8440114

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

1. PGS. TS. Nguyễn Thúy Chinh

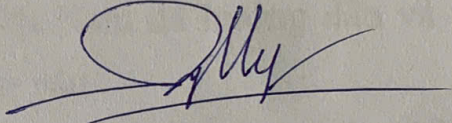
2. GS. TS. Thái Hoàng

Hà Nội - 2026

LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đề tài nghiên cứu trong luận văn này là công trình nghiên cứu của tôi và nhóm nghiên cứu dựa trên những tài liệu, số liệu do tôi và nhóm nghiên cứu tìm hiểu và nghiên cứu dưới sự hướng dẫn của PGS. TS. Nguyễn Thuý Chinh và GS. TS. Thái Hoàng. Chính vì vậy, các kết quả nghiên cứu đảm bảo trung thực và khách quan nhất. Đồng thời, kết quả này chưa từng xuất hiện trong bất cứ một nghiên cứu nào. Các số liệu, kết quả nêu trong luận văn là trung thực nếu sai tôi và nhóm nghiên cứu hoàn chịu trách nhiệm trước pháp luật.

Tác giả luận văn ký và ghi rõ họ tên


Dương Trà My

LỜI CẢM ƠN

Đề tài: “Nghiên cứu chế tạo và đánh giá khả năng bảo vệ, chống ăn mòn cho nền thép trong môi trường nước biển của lớp phủ nanocomposite trên nền nhựa epoxy và phụ gia nano $g-C_3N_4-ZnO$ ” được thực hiện tại Phòng Hoá lý vật liệu phi kim loại - Viện Khoa học vật liệu - Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam.

Em xin được bày tỏ lòng biết ơn chân thành nhất đến PGS TS. Nguyễn Thúy Chinh và GS. TS. Thái Hoàng đã giao đề tài và hướng dẫn tận tình, đồng thời tạo điều kiện thuận lợi để em hoàn thành luận văn này.

Em xin chân thành cảm ơn các anh chị tại Viện Khoa học vật liệu – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã hướng dẫn và tạo điều kiện thuận lợi trong quá trình thực hiện luận văn.

Tôi xin gửi lời cảm ơn Ban Lãnh đạo, phòng Đào tạo, các phòng chức năng của Học viện Khoa học và Công nghệ cùng các thầy, cô đang công tác tại Học viện đã quan tâm và tạo điều kiện trong suốt quá trình học tập và thực hiện luận văn.

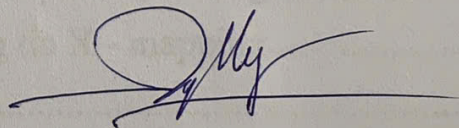
Cuối cùng, em xin cảm ơn sự động viên, quan tâm của gia đình và bạn bè – những người luôn bên cạnh ủng hộ em trong suốt thời gian qua.

Mặc dù đã cố gắng thực hiện đề tài một cách hoàn chỉnh nhất, song do còn có những hạn chế về kiến thức, kinh nghiệm nên luận văn của em không thể tránh khỏi những thiếu sót. Em rất mong nhận được sự góp ý, chỉ bảo của quý thầy cô và các bạn để luận văn này được hoàn thiện hơn.

Em xin chân thành cảm ơn!

Hà Nội, tháng 6 năm 2026

Tác giả Luận văn



Dương Trà My

MỤC LỤC

DANH MỤC VIẾT TẮT	i
DANH MỤC BẢNG.....	iii
DANH MỤC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ	iv
MỞ ĐẦU.....	1
Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU	3
1.1. Tổng quan về g-C ₃ N ₄	3
1.2. Tổng quan về các phương pháp tổng hợp và ứng dụng của g-C ₃ N ₄	4
1.3. Tổng quan về ZnO	6
1.4. Tổng quan về g-C ₃ N ₄ -ZnO	7
1.5. Tổng quan về lớp phủ epoxy/g-C ₃ N ₄ -ZnO	9
1.6. Tổng quan về chất hoạt động bề mặt	14
1.7. Tính cấp thiết của nghiên cứu	15
1.8. Mục tiêu bài luận văn.....	15
Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU	16
2.1. Hóa chất, dụng cụ.....	16
2.2. Quy trình chế tạo lớp phủ epoxy/g-C ₃ N ₄ -ZnO	17
2.2.1. Chế tạo g-C ₃ N ₄ từ tiền chất urea.....	17
2.2.2. Chế tạo g-C ₃ N ₄ -ZnO sử dụng các chất HDBM khác nhau.....	18
2.2.3. Quy trình chế tạo lớp phủ epoxy/g-C ₃ N ₄ -ZnO	20
2.3. Phương pháp nghiên cứu	23
2.3.1. Các phương pháp xác định các đặc trưng, tính chất, hình thái cấu trúc của hạt nano g-C ₃ N ₄ -ZnO	23
2.3.1.1. Phổ hồng ngoại	23
2.3.1.2. Phương pháp phân tích kích thước hạt nano và thế Zeta.....	23
2.3.1.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM).....	23
2.3.1.4. Phương pháp tán xạ năng lượng tia X - mapping.....	23
2.3.1.5. Phương pháp nhiễu xạ tia X.....	24
2.3.2. Các phương pháp xác định các đặc trưng, tính chất, hình thái cấu trúc của màng sơn nanocomposite	24
2.3.2.1. Phổ hồng ngoại	24
2.3.2.2. Kính hiển vi soi nổi.....	24
2.3.2.3. Phương pháp xác định độ cứng con lăn	24
2.3.2.4. Phương pháp xác định độ bền va đập	24

2.3.2.5. Phương pháp xác định độ bền bám dính.....	25
2.3.2.6. Phương pháp xác định độ bền uốn.....	25
2.3.2.7. Phương pháp xác định độ bền cào xước.....	25
2.3.2.8. Phương pháp xác định độ bóng	25
2.3.2.9. Phương pháp xác định sự thay đổi màu sắc.....	25
2.3.2.10. Phương pháp xác định góc tiếp xúc.....	25
2.3.3. Phương pháp xác định khả năng chống ăn mòn	25
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN	28
3.1. Đặc trưng, tính chất, hình thái cấu trúc của hạt g-C ₃ N ₄ -ZnO tổng hợp sử dụng các chất hoạt động bề mặt khác nhau.....	28
3.2. Đặc trưng, tính chất, hình thái cấu trúc của lớp phủ epoxy/g-C ₃ N ₄ -ZnO	38
3.2.1. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)	38
3.2.2. Độ cứng con lăn	40
3.2.3. Độ bền bám dính.....	41
3.2.4. Độ bền va đập	44
3.2.5. Độ bóng.....	45
3.2.6. Sự thay đổi màu sắc	46
3.2.7. Độ bền uốn.....	47
3.2.8. Góc tiếp xúc	48
3.2.9. Hình thái cấu trúc.....	50
3.3. Khả năng chống ăn mòn của lớp phủ epoxy/g-C ₃ N ₄ -ZnO	53
KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ	59
TÀI LIỆU THAM KHẢO.....	60

DANH MỤC VIẾT TẮT

Từ viết tắt	Tiếng Việt	Tiếng Anh
CTAB	Cetyltrimethylammonium bromide	Cetyltrimethylammonium bromide
CZ	g-C ₃ N ₄ -ZnO	g-C ₃ N ₄ -ZnO
CZ	g-C ₃ N ₄ -ZnO	g-C ₃ N ₄ -ZnO
CZ-CTAB	g-C ₃ N ₄ -ZnO- Cetyltrimethylammonium bromide	g-C ₃ N ₄ -ZnO- Cetyltrimethylammonium bromide
CZ-PVA	g-C ₃ N ₄ -ZnO- Polyvinyl alcohol	g-C ₃ N ₄ -ZnO- Polyvinyl alcohol
CZ-SDS	g-C ₃ N ₄ -ZnO- Sodium dodecyl sulfate	g-C ₃ N ₄ -ZnO- Sodium dodecyl sulfate
EIS	Phổ tổng trở điện hóa	Electrochemical Impedance Spectroscopy
EDX	Phổ tán sắc năng lượng tia X	Energy-Dispersive X-ray spectroscopy
EPZ	Epoxy-ZnO	Epoxy-ZnO
EPC	Epoxy- g-C ₃ N ₄	Epoxy- g-C ₃ N ₄
EPZC	Epoxy-g-C ₃ N ₄ -ZnO	Epoxy-g-C ₃ N ₄ -ZnO
EPZC-SDS	Epoxy-g-C ₃ N ₄ -ZnO-Sodium dodecyl sulfate	Epoxy-g-C ₃ N ₄ -ZnO-Sodium dodecyl sulfate
EPZC-PVA	Epoxy- g-C ₃ N ₄ -ZnO- Poly(vinyl alcohol)	Epoxy- g-C ₃ N ₄ -ZnO- Poly(vinyl alcohol)
EPZC-CTAB	Epoxy- g-C ₃ N ₄ -ZnO- Cetyltrimethylammonium bromide	Epoxy- g-C ₃ N ₄ -ZnO- Cetyltrimethylammonium bromide
FTIR	Phổ hồng ngoại	Fourier-transform infrared
FESEM	Hiển vi điện tử quét phát xạ trường	Field Emission Scanning Electron Microscopy
HDBM	Hoạt động bề mặt	Surfactant
kl	khối lượng	mass
KHVL	Khoa học vật liệu	Institute of Materials Science

PVA	Poly(vinyl alcohol)	Poly(vinyl alcohol)
PVC	Poly(vinyl chloride)	Poly(vinyl chloride)
SDS	Sodium dodecyl sulfate	Sodium dodecyl sulfate
TEM	Hiển vi điện tử truyền qua	Transmission Electron Microscopy
XRD	Nhiễu xạ tia X	X-Ray Diffraction
TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam	Vietnam standard
VAST	Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam	Vietnam Academy of Science and Technology

DANH MỤC BẢNG

Bảng 1.1. Tính chất cơ học của vật liệu phủ.....	10
Bảng 2.1. Danh sách hóa chất sử dụng	16
Bảng 2.2. Thành phần và ký hiệu mẫu epoxy/g-C ₃ N ₄ -ZnO	21
Bảng 3.1. Kích thước hạt trung bình, độ đa phân tán (PI) và thế Zeta của các mẫu g-C ₃ N ₄ /ZnO tổng hợp với các hàm lượng muối kẽm khác nhau khi có và không nung.....	29
Bảng 3.2. Các thông số tính toán từ giản đồ XRD của mẫu g-C ₃ N ₄ , CZ-0 và CZ-CTAB.....	32
Bảng 3.3. Kết quả độ bám dính điểm của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C ₃ N ₄ -ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau	43
Bảng 3.4. Kết quả độ bền uốn của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C ₃ N ₄ -ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau.....	48
Bảng 3.5. Kết quả góc tiếp xúc của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C ₃ N ₄ -ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau.....	49

DANH MỤC HÌNH VẼ VÀ ĐỒ THỊ

Hình 1.1. Cấu trúc g-C ₃ N ₄ dựa trên đơn vị s-triazine(a) và tri-s-triazine(b)	3
Hình 1.2. Cấu trúc ZnO: a) rocksalt; b) zinc blende; c) hexagonal wurtzite	6
Hình 1.3. Hình TEM (a–d) và HR-TEM (c–d) từ composite g-C ₃ N ₄ /ZnO (75 %) – thể hiện rõ cấu trúc lớp g-C ₃ N ₄ xen kẽ với hạt ZnO định hình và vị trí tinh thể ZnO trên bề mặt g-CN.....	8
Hình 1.4. Hình ảnh của các nền thép với các lớp phủ khác nhau sau 250 giờ phun muối.....	12
Hình 1.5. Năng lượng vùng cấm của vật liệu composit g-C ₃ N ₄ /ZnO.....	13
Hình 1.6. Hiệu suất phân hủy kháng sinh tetracycline sau 60 phút tiếp xúc dưới ánh sáng mặt trời của ZnO/g-C ₃ N ₄	13
Hình 1.7. Hiệu suất sau nhiều lần tái sử dụng của ZnO/g-C ₃ N ₄	14
Hình 2.1. Gói urea trong giấy bạc, cho vào chén nung và đặt trong lò nung .	17
Hình 2.2. Bột g-C ₃ N ₄	18
Hình 2.3. Một số hình ảnh chế tạo g-C ₃ N ₄ -ZnO bằng phương pháp hóa học	20
Hình 2.4. Hình ảnh các mẫu epoxy chứa phụ gia g-C ₃ N ₄ -ZnO. Từ phải sang trái: EP, EPZ, EPC, EPZC, EPZC-PVA, EPZC-SDS, EPZC-CTAB.....	22
Hình 2.5. Hình ảnh mẫu lớp phủ epoxy/g-C ₃ N ₄ -ZnO trên nền thép.....	22
Hình 2.6. Hình ảnh các mẫu lớp phủ epoxy/g-C ₃ N ₄ -ZnO trên nền kính (a), mẫu lớp phủ trên nền thép (b) và mẫu lớp phủ trong khuôn để đo tính chất cơ học (c).....	23
Hình 2.7. Hình ảnh các mẫu màng sơn trên nền thép được gắn ống PVC để đo điện hóa	26
Hình 2.8. Thiết bị đo điện hóa Metrohm DropSens (Tây Ban Nha).....	26
Hình 2.9. Hình ảnh hệ đo điện hóa 3 điện cực.....	27
Hình 3.1. Phổ IR của mẫu hạt CZ tổng hợp bằng phương pháp hóa học với các chất hoạt động bề mặt khác nhau.....	29
Hình 3.2. Hình ảnh các mẫu CZ tổng hợp bằng phương pháp hóa học với các chất hoạt động bề mặt khác nhau khi phân tán trong nước, từ trái sang phải: CZ-0, CZ-PVA, CZ-SDS, CZ-CTAB.....	30
Hình 3.3. Giản đồ XRD của ZnO, CZ-0 và CZ-CTAB	31
Hình 3.4. Ảnh FESEM của mẫu CZ-0 (a), CZ-SDS (b), CZ-CTAB (c)	34

Hình 3.5. Phổ EDX của mẫu CZ-0 (a), CZ-SDS (b), CZ-CTAB (c).....	35
Hình 3.6. Bản đồ nguyên tố của mẫu CZ-0 (a), CZ-SDS (b), CZ-CTAB (c). 37	
Hình 3.7. Phổ FTIR của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C ₃ N ₄ -ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau	39
Hình 3.8. Độ cứng con lắc của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C ₃ N ₄ -ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau	41
Hình 3.9. Độ bền bám dính của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C ₃ N ₄ -ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau	41
Hình 3.10. Độ bền va đập của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C ₃ N ₄ -ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau	44
Hình 3.11. Độ bóng của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C ₃ N ₄ -ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau	46
Hình 3.12. Sự thay đổi màu sắc của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C ₃ N ₄ -ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau.....	47
Hình 3.13. Ảnh hiển vi soi nổi của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C ₃ N ₄ -ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau trên nền kính.....	51
Hình 3.14. Ảnh hiển vi soi nổi của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C ₃ N ₄ -ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau tại vị trí đứt gãy sau khi kéo.	52
Hình 3.15. Phổ EIS (dạng (a) BodeZ và (b) BodePhase) của các mẫu với a1, b1 là lúc ban đầu còn a2, b2 là sau 7 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%,	55
Hình 3.16. Phổ EIS (dạng (a) BodeZ và (b) BodePhase) của các mẫu epoxy từ 2 giờ đến 43 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%.....	57
Hình 3.17. Giá trị $ Z _{100\text{mHz}}$ của các mẫu epoxy theo thời gian từ 2 giờ đến 43 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%.....	58

MỞ ĐẦU

Trong bối cảnh công nghiệp hóa hiện đại hóa, vấn đề ăn mòn kim loại đang trở thành thách thức lớn đối với nhiều lĩnh vực then chốt như cơ sở hạ tầng, giao thông vận tải, công nghiệp dầu khí và hàng hải. Theo ước tính của các tổ chức quốc tế, thiệt hại kinh tế do ăn mòn kim loại hàng năm chiếm khoảng 3-4% GDP toàn cầu, tương đương hàng nghìn tỷ USD. Điều này đã thúc đẩy việc phát triển và nghiên cứu thế hệ vật liệu nano ưu việt nhằm đưa ra các giải pháp chống ăn mòn hiệu quả và bền vững của thời đại.

Các phương pháp chống ăn mòn truyền thống như sơn phủ chứa cromat, mạ kẽm hay sử dụng chất ức chế ăn mòn vô cơ đang dần bộc lộ những hạn chế đáng kể. Đặc biệt, các hợp chất crom hóa trị sáu (Cr^{6+}) dù có hiệu quả bảo vệ cao nhưng lại tiềm ẩn nguy cơ gây ung thư và ô nhiễm môi trường nghiêm trọng. Trong khi đó, vật liệu zinc oxide (ZnO) thông thường tuy an toàn hơn nhưng lại có độ bền kém trong môi trường acid hoặc kiềm mạnh, đồng thời khả năng phân tán trong các hệ nền polymer còn hạn chế.

Trước thách thức đó, vật liệu nanocomposite g- C_3N_4 - ZnO nổi lên như một giải pháp đầy hứa hẹn nhờ sự kết hợp tối ưu giữa graphitic carbon nitride (g- C_3N_4) và ZnO . Vật liệu này sở hữu nhiều ưu điểm vượt trội: khả năng tạo rào cản vật lý và hóa học hiệu quả nhờ cấu trúc nano đồng nhất, tính ổn định nhiệt và quang học cao, cùng khả năng chống oxy hóa mạnh. Đặc biệt, g- C_3N_4 không chỉ đóng vai trò như chất mang phân tán ZnO mà còn góp phần cải thiện đáng kể độ bền cơ học và khả năng chịu mài mòn của lớp phủ. Xu hướng nghiên cứu hiện nay tập trung vào việc tối ưu hóa tỷ lệ thành phần, phương pháp tổng hợp, cũng như khả năng tích hợp vật liệu này vào các hệ nền polymer khác nhau để mở rộng phạm vi ứng dụng.

Tại Việt Nam, một quốc gia có đường bờ biển dài và khí hậu nhiệt đới ẩm đặc trưng, việc ứng dụng vật liệu nano g- C_3N_4 - ZnO trong bảo vệ chống ăn mòn càng có ý nghĩa thực tiễn to lớn. Các nghiên cứu tiên phong tại một số trường đại học và viện nghiên cứu đã bước đầu ghi nhận hiệu quả bảo vệ vượt trội của vật liệu này đối với thép cacbon trong môi trường nước biển nhân tạo, mở ra triển vọng ứng dụng trong các lĩnh vực then chốt như đóng tàu, cầu cảng, giàn khoan dầu khí và cơ sở hạ tầng ven biển.

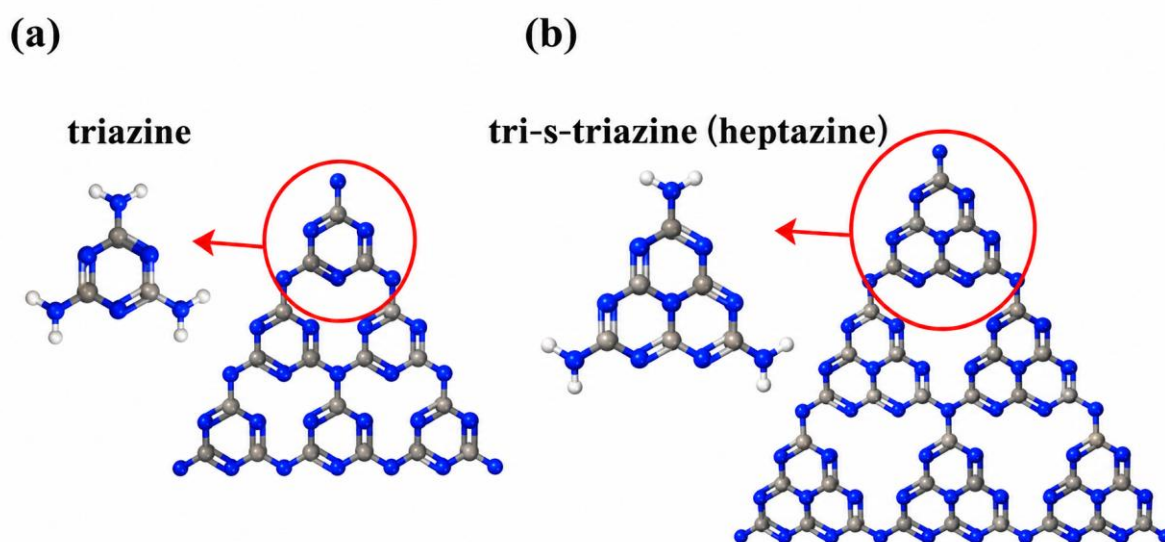
Epoxy là nhựa nhiệt rắn quan trọng trong lĩnh vực lớp phủ nhờ độ bám dính cao, tính bền hóa học và khả năng bảo vệ nền kim loại tốt. Tuy nhiên, hạn chế lớn của nó là dễ hình thành khe nứt vi mô, dẫn đến xâm nhập của ion Cl^- và ăn mòn thép nền. Đưa hạt nano như ZnO , TiO_2 , $g\text{-C}_3\text{N}_4$ vào nhựa epoxy sẽ tăng khả năng cản trở khuếch tán của nước và ion ăn mòn vào nền epoxy, tăng độ bền cơ học, độ bám dính và khả năng chống nứt của lớp phủ epoxy. Tuy nhiên, chưa có nhiều công trình đánh giá tác động của chất hoạt động bề mặt trong quá trình tổng hợp $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO}$ và tác nhân biến tính $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO}$ đến tính năng bảo vệ ăn mòn của lớp phủ epoxy, đặc biệt trong điều kiện thực tế.

Xuất phát từ nhu cầu thực tiễn và xu hướng phát triển khoa học vật liệu hiện đại, luận văn cao học này tập trung vào nghiên cứu chế tạo lớp phủ nanocomposite trên nền nhựa epoxy và phụ gia nano $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO}$. Từ đó, học viên xác định, đánh giá một số tính chất cơ học, hình thái cấu trúc và khả năng chống ăn mòn của lớp phủ này.

Chương 1. TỔNG QUAN NGHIÊN CỨU

1.1. Tổng quan về g-C₃N₄

Các dạng thù hình của carbon nitride (C₃N₄) thường được tìm thấy với 7 pha: C₃N₄ lập phương, C₃N₄ giả lập phương, α-C₃N₄, β-C₃N₄, g-h-triazine, g-o-triazine và g-h-heptazine. Ở điều kiện thường, graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) được coi là pha ổn định nhất trong tất cả các dạng thù hình của carbon nitride [1, 2]. Cấu trúc của g-C₃N₄ thường được coi là tiến hóa từ các hợp chất có liên kết trực tiếp giữa C-N, urea và ethylenediamine, thông qua cyanamide, melamine và các dẫn xuất polymer của chúng, dẫn đến các cấu trúc dựa trên triazine hoặc heptazine, như được thể hiện trên Hình 1.1. Đơn vị cấu trúc cơ bản của nó (basic structural unit-BSU) có thể là nhân triazine hoặc nhân heptazine, cả hai đều phẳng, để các sản phẩm polymer cuối cùng có thể là cấu trúc lớp. Điều này giải thích tại sao những sản phẩm polymer này được gọi là "graphitic" carbon nitrides. BSU, entweder triazine hoặc heptazine, là phẳng nhưng không nhất thiết được liên kết với các BSU liền kề trong cùng một mặt phẳng, nói cách khác, các BSU liền kề có thể dễ dàng quay, dẫn đến sự khó khăn trong việc có thứ tự xa trong cấu trúc cả trong mặt phẳng và vuông góc với mặt phẳng.



Hình 1.1. Cấu trúc g-C₃N₄ dựa trên đơn vị s-triazine(a) và tri-s-triazine(b) [3]

g-C₃N₄ giống như là một polymer dị vòng được hình thành bằng cách thay thế một phần nguyên tử carbon trong khung graphite bằng các dị tố nitrogen. Do đó, g-C₃N₄ bao gồm các mặt liên hợp π của các nguyên tử carbon và nitrogen lai hóa sp², tương tự như cacbon graphite. Tuy nhiên,

khoảng cách giữa hai lớp của g-C₃N₄ là khoảng 0,326 nm và đặc khít hơn khoảng 3% so với sắp xếp của tinh thể carbon graphite. Điều này là do thay đổi sự định coi của các electron và tăng cường liên kết giữa các lớp khi thay thế các nguyên tử carbon bằng các dị tố nitrogen. Trong cùng một lớp, quá trình polymer hóa của các đơn vị tri-s-triazine dẫn đến sự hình thành các đơn lớp g-C₃N₄ thông qua cầu nối là các nguyên tử Nsp³ trên mỗi đơn vị tri-s-triazine, đồng thời tạo thành các lỗ hổng giữa ba đơn vị tri-striazine gần nhau nhất với khoảng cách trung bình khoảng 0,675 nm. Nhiệt độ tổng hợp có ảnh hưởng đến cấu trúc lớp, đồng thời độ rộng vùng cấm phụ thuộc vào cấu trúc xếp chồng của g-C₃N₄ hay chính là sự phụ thuộc của năng lượng vùng cấm vào hằng số mạng [4]. Tính chất của g-C₃N₄ rất đa dạng. Nó ít tan hoặc không phản ứng với các dung môi thông thường như nước, ethanol, toluene,... Ngoài ra, g-C₃N₄ có độ bền hóa và độ cứng cao, bền nhiệt, chống ăn mòn tốt [5].

1.2. Tổng quan về các phương pháp tổng hợp và ứng dụng của g-C₃N₄

g-C₃N₄ là vật liệu được cấu tạo từ hai nguyên tố phổ biến trong tự nhiên là carbon (C) và nitrogen (N) với tỷ lệ mol xấp xỉ 3:4. Thành phần đơn giản và nguyên liệu dễ kiếm này giúp quá trình tổng hợp g-C₃N₄ trở nên dễ thực hiện. Đặc biệt, vật liệu này hoàn toàn thân thiện với môi trường và không gây độc hại cho sinh vật. Với cấu trúc polymer bán dẫn, g-C₃N₄ có thể dễ dàng được biến tính thông qua các phương pháp tổng hợp đa dạng như: đồng trùng hợp với các monomer tương thích, kiểm soát độ cong bề mặt, thiết kế cấu trúc nano đặc biệt hoặc sử dụng kỹ thuật tạo khuôn để thu được vật liệu có diện tích bề mặt lớn và hoạt tính xúc tác cao.

Nhóm nghiên cứu của Zhang và cộng sự [6] đã tiến hành tổng hợp vật liệu g-C₃N₄ từ các tiền chất khác nhau bao gồm urea, thiourea và dicyandiamide. Kết quả nghiên cứu chỉ ra rằng quá trình hình thành g-C₃N₄ chủ yếu diễn ra thông qua cơ chế polymer hóa. Giai đoạn chuyển hóa tiền chất với urea và thiourea, các phân tử này trải qua quá trình cộng và ngưng tụ để chuyển đổi thành melamine còn với dicyandiamide thì trực tiếp ngưng tụ thành melamine. Khi nhiệt độ tăng dần, các phân tử melamine sắp xếp lại tạo thành các đơn vị tri-s-triazine. Các đơn vị này tiếp tục trùng hợp với nhau để hình thành mạng lưới polymer g-C₃N₄ hoàn chỉnh [6].

Theo nghiên cứu của Wang và cộng sự [7], quá trình hình thành cấu trúc lớp của g-C₃N₄ từ melamine bao gồm nhiều giai đoạn chuyển hóa nhiệt động lực học phức tạp. Các đơn vị cấu trúc cơ bản như triazine và tri-s-triazine được tạo thành thông qua quá trình loại bỏ phân tử NH₃ từ các hợp chất trung gian như melam, melem và melon. Đặc biệt, sự polyme hóa các đơn vị này ở nhiệt độ cao dẫn đến sự hình thành mạng lưới liên kết cộng hóa trị bền vững, tạo nên cấu trúc tấm phẳng đặc trưng của vật liệu g-C₃N₄.

Trong nhiều năm, g-C₃N₄ là một chất bán dẫn hữu cơ đã không được chú ý đến cho đến khi nghiên cứu mang tính bước ngoặt của Goettmann vào năm 2006 [8] chứng minh khả năng xúc tác dị thể không kim loại của vật liệu này. Kể từ đó, g-C₃N₄ đã trở thành tâm điểm nghiên cứu với hàng loạt ứng dụng đa dạng trong lĩnh vực xúc tác quang hóa và công nghệ năng lượng. Trong lĩnh vực xúc tác, g-C₃N₄ thể hiện hiệu suất ấn tượng trong sản xuất hydrogen tách nước quang hóa tạo khí H₂; giải phóng khí O₂; phân hủy các chất ô nhiễm như NO_x [9], formaldehyde [10], ...; khử CO₂ thành nhiên liệu; xúc tác phản ứng hóa học.

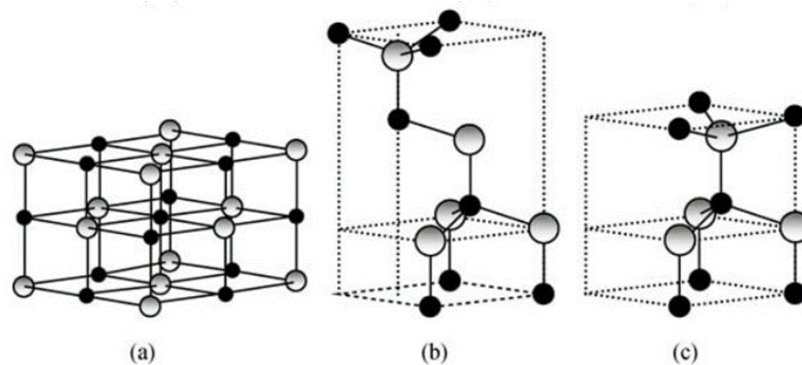
Bên cạnh đó, g-C₃N₄ còn mở ra tiềm năng lớn trong phân tích điện hóa và lưu trữ năng lượng, bao gồm: cảm biến sinh học; chuyển đổi quang điện; pin tích điện; siêu tụ điện và vật liệu lưu trữ hydrogen. Nhờ cấu trúc bán dẫn ổn định, khả năng hấp thụ ánh sáng nhìn thấy và tính thân thiện môi trường, g-C₃N₄ tiếp tục là vật liệu tiềm năng cho các ứng dụng bền vững trong tương lai.

Vật liệu g-C₃N₄ ngày càng được quan tâm trong lĩnh vực chống ăn mòn kim loại nhờ những đặc tính ưu việt như độ bền hóa học cao, khả năng chịu nhiệt tốt và cấu trúc bán dẫn đặc biệt. Khi được kết hợp vào các hệ thống lớp phủ, g-C₃N₄ hoạt động như một rào cản vật lý hiệu quả, ngăn chặn sự xâm nhập của các tác nhân ăn mòn như oxygen, hơi ẩm và ion chloride. Khả năng hấp phụ mạnh trên bề mặt kim loại giúp hình thành lớp màng bảo vệ thụ động, đồng thời đặc tính xúc tác của vật liệu còn mở ra hướng ứng dụng mới trong các hệ thống bảo vệ chống ăn mòn có khả năng tự phục hồi dưới tác dụng của ánh sáng. Những ưu điểm này khiến g-C₃N₄ trở thành ứng viên tiềm năng cho các giải pháp chống ăn mòn thế hệ mới, đặc biệt trong các môi trường khắc nghiệt như môi trường biển hoặc công nghiệp hóa chất.

1.3. Tổng quan về ZnO

ZnO là một oxide bán dẫn được hình thành từ 2 nguyên tố Zn nhóm IIB và O nhóm VIA. ZnO kích thước nano hiện là một trong những vật liệu nano quan trọng, thu hút sự chú ý đặc biệt từ giới khoa học và công nghiệp. Cùng với TiO_2 và SiO_2 , nano ZnO nằm trong nhóm ba vật liệu nano được sản xuất hàng loạt với sản lượng cao nhất. Nhờ vùng cấm rộng và năng lượng liên kết mạnh, vật liệu này sở hữu nhiều tính năng ưu việt, mở ra tiềm năng ứng dụng đa dạng. Từ lĩnh vực mỹ phẩm (chất chống nắng), năng lượng tái tạo (pin mặt trời), đến cảm biến, xúc tác quang học hay thiết bị điện tử, nano ZnO đều thể hiện vai trò then chốt, góp phần thúc đẩy nhiều ngành công nghệ hiện đại.

Zinc oxide kết tinh ở ba dạng chính: lục giác wurtzite, cấu trúc tinh thể lập phương giả kẽm và cấu trúc dạng khối muối loại NaCl, trong đó cấu trúc lục giác wurtzite là dạng ổn định và phổ biến nhất. Anion oxygen và cation zinc hình thành một khối tứ diện và có thể mô tả đơn giản như một số các mặt phẳng khác nhau của hệ tọa độ lục giác ion O^{2-} và Zn^{2+} chụm vào nhau theo trục (Hình 1.2) [11].



Hình 1.2. Cấu trúc ZnO: a) rocksalt; b) zinc blende; c) hexagonal wurtzite [11]

Nano ZnO tồn tại ở dạng bột trắng và gần như không phân tán trong nước, khi nung trên 300°C , nó sẽ chuyển sang màu vàng nhưng sau khi làm lạnh thì trở lại màu trắng. Vật liệu này có tính bán dẫn loại n nhờ các khuyết tật tự nhiên, kết hợp với độ linh động điện tử cao ($\sim 200 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), phù hợp cho ứng dụng điện tử và quang học. ZnO còn có nhiệt độ nóng chảy cao ($\sim 1975^\circ\text{C}$), độ cứng cơ học lớn (mô đun Young $\sim 140 \text{ GPa}$), và khả năng dẫn nhiệt tốt ($\sim 50 \text{ W/m}\cdot\text{K}$). ZnO là một oxide lưỡng tính, có khả năng phản ứng với cả acid và base. Trong môi trường acid, ZnO tan dễ dàng tạo thành các muối kẽm tương ứng, ví dụ như phản ứng với HCl tạo ZnCl_2 và nước. Trong

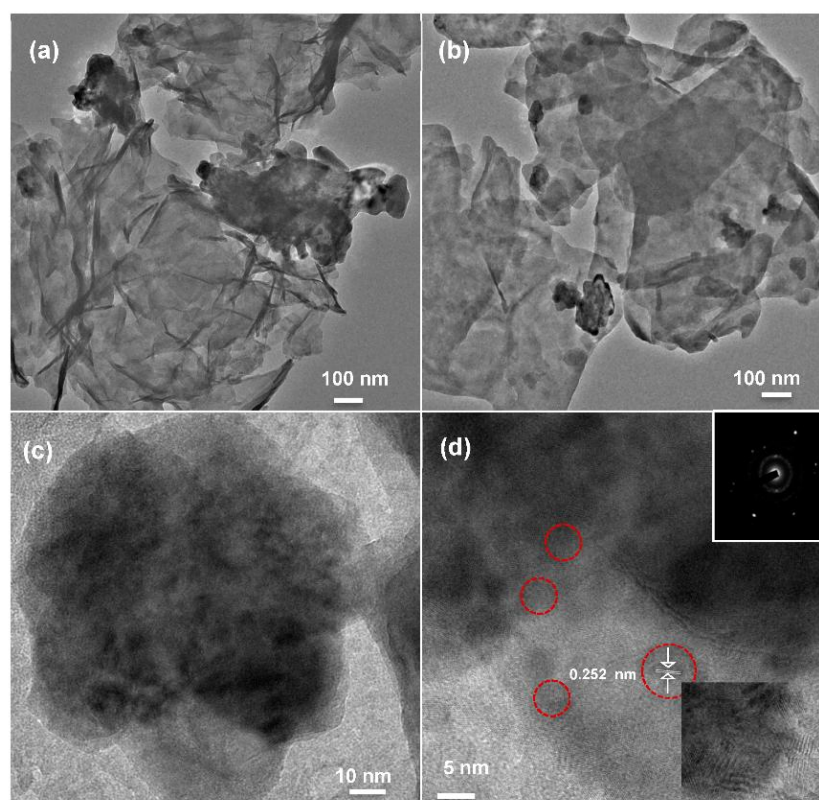
môi trường kiềm mạnh, ZnO tan tạo thành các ion zincate (ví dụ: $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ trong NaOH).

ZnO nổi bật như một vật liệu đa năng với ứng dụng đa ngành nhờ các đặc tính điện-quang độc đáo. Trong nông nghiệp, nano ZnO được coi là giải pháp đột phá nhờ hoạt tính kháng khuẩn mạnh, giúp kéo dài thời hạn sử dụng thực phẩm và nâng cao an toàn vệ sinh. Lĩnh vực mỹ phẩm tận dụng khả năng tán xạ UV ưu việt của nano ZnO để phát triển kem chống nắng lành tính, trong khi ngành gốm sứ ứng dụng tính chất điều chỉnh hệ số giãn nở nhiệt và tạo hiệu ứng quang học (bóng/mờ) cho sản phẩm. Shailesh K. Dhoke và cộng sự [12, 13] đã đưa nano ZnO có kích thước dưới 50 nm vào trong lớp phủ alkyd và lớp phủ alkyd-silicon. Kết quả cho thấy khi đưa ZnO với hàm lượng rất thấp (dưới 0,3 %), khả năng chống ăn mòn, chống trầy xước và chống mài mòn của lớp phủ cũng đã được cải thiện. Bên cạnh đó, sự có mặt của nano ZnO không làm ảnh hưởng đến độ trong quang học của lớp phủ mà còn làm tăng độ bền của polymer và làm giảm quá trình lão hóa.

1.4. Tổng quan về g-C₃N₄-ZnO

Cấu trúc phụ gia nano g-C₃N₄-ZnO là một hệ vật liệu lai kết hợp giữa graphitic carbon nitride và zinc oxide, thường được thiết kế để tăng cường hiệu suất xúc tác, khả năng hấp thụ ánh sáng và tính ổn định. Trong cấu trúc này, các tấm g-C₃N₄ có cấu trúc lớp graphite mềm, giàu nitrogen, tạo điều kiện cho việc phân tán đồng đều các hạt nano ZnO lên bề mặt hoặc giữa các lớp. Sự kết hợp này tạo thành các lớp tiếp xúc dị thể giúp cải thiện quá trình tách điện tử - lỗ trống dưới ánh sáng. Các nhóm chức trên bề mặt g-C₃N₄ (như -NH₂, =N-) cũng có thể tương tác với ZnO, ổn định cấu trúc và tạo các vị trí hoạt động mới. Tùy theo tỷ lệ phối trộn và phương pháp tổng hợp (ví dụ: nhiệt phân, thủy nhiệt, hoặc sonochemical), kích thước hạt ZnO và độ dày lớp g-C₃N₄ có thể được điều chỉnh để tối ưu hóa tính chất quang xúc tác, như khả năng phân hủy chất hữu cơ hoặc sản xuất hydro. Khi được tích hợp trong lớp phủ, g-C₃N₄ hoạt động như tác nhân hấp phụ ion Cl⁻ và phân tán điện tích, làm chậm sự hình thành pin ăn mòn. Các electron kích thích từ g-C₃N₄ có thể kết hợp với O₂ tạo ra gốc $\bullet\text{O}_2^-$, góp phần ức chế vi sinh vật biển gây ăn mòn sinh học. Khi kết hợp ZnO và g-C₃N₄, hình thành dị thể giữa hai bán dẫn, trong đó ZnO đóng vai trò màng chắn vật lý và gia cường cơ học, g-C₃N₄ hỗ trợ trong

hấp phụ ion Cl^- và tăng khả năng sử dụng ánh sáng khả kiến. Sự cộng hưởng này giúp lớp phủ có tính chống ăn mòn vượt trội trong nước biển, giảm mật độ dòng ăn mòn và tăng điện trở phân cực so với từng vật liệu riêng lẻ. Hình 1.3 cho thấy $\text{g-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO}$ tổng hợp được vẫn có cấu trúc lớp với các hạt nano ZnO xen kẽ trong các lớp $\text{g-C}_3\text{N}_4$ [14]. Từ Hình 1.3a và 1.3b, có thể quan sát được các lớp mỏng dạng tấm, phân bố ngẫu nhiên, đặc trưng cho cấu trúc của vật liệu nền hai chiều. Trên bề mặt các lớp này có sự hiện diện của các hạt tối hơn, phân tán không đồng đều, được cho là các hạt nano ZnO. Hình ảnh HRTEM (Hình 1.3c) cho thấy các hạt có kích thước nanomet phân bố trên nền lớp mỏng, tuy chưa rõ ràng về ranh giới tinh thể, cho thấy vật liệu có thể tồn tại ở dạng vô định hình hoặc bán kết tinh. Hình 1.3d cung cấp thêm bằng chứng về sự hiện diện của các hạt tinh thể với khoảng cách mặt tinh thể đo được là 0,252 nm, phù hợp với mặt (101) của ZnO. Ngoài ra, ảnh nhiễu xạ SAED ở góc trên bên phải hiển thị các vòng nhiễu xạ rời rạc, xác nhận cấu trúc tinh thể của pha ZnO trong composite.



Hình 1.3. Hình TEM (a–d) và HR-TEM (c–d) từ composite $\text{g-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ (75 %) – thể hiện rõ cấu trúc lớp $\text{g-C}_3\text{N}_4$ xen kẽ với hạt ZnO định hình và vị trí tinh thể ZnO trên bề mặt g-CN [14]

Nhiều phương pháp khác nhau đã được sử dụng để chế tạo nanocomposite ZnO/g-C₃N₄ thông qua phương pháp nung đơn giản, sử dụng zinc acetate và urea làm tiền chất cho ZnO và g-C₃N₄, tương ứng [15, 16]. Yue và cộng sự [17] đã báo cáo ZnO/g-C₃N₄ được tổng hợp từ dicyandiamide và zinc chloride. Zhu và cộng sự [18] đã điều chế thành công nanocomposite của ZnO và g-C₃N₄ từ dicyanamide và zinc nitrate bằng quy trình nung. Bên cạnh đó, phương pháp hồi lưu và phương pháp ngưng tụ hơi hồi lưu lần lượt được giới thiệu bởi Wang và cộng sự [19] và Park và cộng sự [20].

Vật liệu nano g-C₃N₄-ZnO được ứng dụng rộng rãi nhờ khả năng quang xúc tác mạnh, tính ổn định cao và giá thành thấp. Trong xử lý môi trường, nó phân hủy hiệu quả các chất hữu cơ độc hại như thuốc nhuộm, phenol, và kháng sinh dưới ánh sáng khả kiến nhờ cơ chế Z-scheme giúp tăng hiệu suất tách điện tử - lỗ trống. Trong xử lý môi trường và chống khuẩn, vải phủ g-C₃N₄-ZnO cho thấy hoạt tính quang xúc tác ấn tượng để loại bỏ thuốc nhuộm methylene blue, hoạt tính quang xúc tác kháng khuẩn tuyệt vời đối với *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*) và *Escherichia coli* (*E. Coli*) [21].

1.5. Tổng quan về lớp phủ epoxy/g-C₃N₄-ZnO

Lớp phủ epoxy/ g-C₃N₄-ZnO là sự kết hợp ưu việt giữa nền polymer và hệ vật liệu lai giữa g-C₃N₄ và zinc oxide. Việc tích hợp các tấm nano 2D có diện tích bề mặt riêng lớn và độ bền cơ học cao như g-C₃N₄ giúp lấp đầy các khuyết tật cấu trúc trong nền polyme, tăng cường hiệu ứng rào cản [22]. Bên cạnh đó, sự kết hợp giữa g-C₃N₄ (vật liệu quang xúc tác) và ZnO (chất bán dẫn, kháng khuẩn) mang lại cho lớp phủ các tính năng thông minh như tự làm sạch, kháng khuẩn và phân hủy các hợp chất hữu cơ dưới tác động của ánh sáng [23, 24]. Hệ vật liệu lai giúp mở rộng vùng hấp thụ ánh sáng sang vùng khả kiến, tăng hiệu suất quang xúc tác. Lớp phủ có độ ổn định nhiệt cao (chịu được nhiệt độ từ 300 - 400°C) và khả năng kháng tia cực tím xuất sắc nhờ đặc tính hấp thụ photon của ZnO, giúp bảo vệ nền epoxy khỏi bị lão hóa khi sử dụng ngoài trời [25, 26]. Cấu trúc lớp của g-C₃N₄ kết hợp với khả năng lấp đầy các lỗ rỗng vi mô của hạt nano ZnO tạo nên một rào cản kép ngăn chặn sự khuếch tán của O₂, Cl⁻ và H₂O. Theo Liu và cộng sự [26], hàm lượng 2 %kl g-C₃N₄-ZnO giúp giảm mật độ dòng ăn mòn của thép carbon xuống còn 2,17x10⁻⁷ A/cm² trong dung dịch NaCl 3,5%, thấp hơn gần 2 bậc so với

mẫu đối chứng. Hiệu ứng cộng hưởng giữa tấm nano g-C₃N₄ và hạt nano ZnO giúp cải thiện đáng kể các chỉ số cơ lý (Bảng 1.1). Tính chất cơ học của vật liệu phủ epoxy/g-C₃N₄/ZnO được cải thiện rõ rệt so với epoxy thuần nhờ sự kết hợp đồng thời của các pha nano g-C₃N₄ và ZnO. Khi bổ sung riêng lẻ 0,5 %kl g-C₃N₄, độ bền kéo của vật liệu tăng khoảng 14%, trong khi mô đun đàn hồi tăng đến 32%, cho thấy khả năng tăng cứng đáng kể do sự tương tác tốt giữa g-C₃N₄ dạng lớp và nền polyme. Đối với ZnO, hiệu quả tăng cường cơ học còn nổi bật hơn với độ bền kéo tăng 30%. Đặc biệt, khi phối hợp hai thành phần này trong vật liệu lai g-C₃N₄/ZnO, các tính chất như độ bền kéo, mô đun đàn hồi và độ bền uốn đạt giá trị cao nhất. Sự cộng hưởng giữa tấm g-C₃N₄ và hạt ZnO giúp phân tán ứng suất tốt hơn, ngăn chặn sự phát triển của vết nứt, từ đó nâng cao khả năng chịu lực và chống biến dạng của lớp phủ. Điều này chứng minh rằng vật liệu lai g-C₃N₄/ZnO là giải pháp hiệu quả trong việc nâng cấp độ bền cơ học cho lớp phủ epoxy [26].

Bảng 1.1. Tính chất cơ học của vật liệu phủ [26]

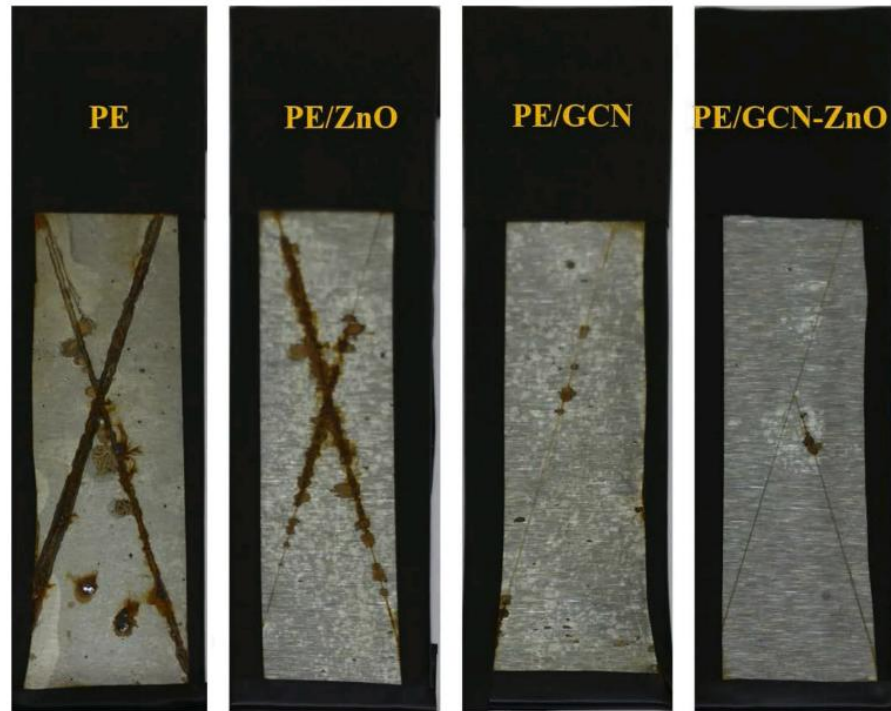
Vật liệu phủ	Độ bền kéo (MPa)	Mô đun đàn hồi (GPa)	Độ bền uốn (MPa)	Mô đun uốn (GPa)	Ghi chú
Epoxy thuần	~30	~2,47	~55	~2,0	Nhựa epoxy không bổ sung vật liệu nano
Epoxy + 0,5 %kl g-C ₃ N ₄	~34 (+14%)	~3,25 (+31,6%)	~65	~2,6	Tăng cường nhờ g-C ₃ N ₄ dạng lớp
Epoxy + 0,5 %kl ZnO	~39 (+30%)	~3,10	~68	~2,8	ZnO giúp gia tăng độ bền nhờ mạng lưới hạt nano

Epoxy + 5 %kl g- C ₃ N ₄ /ZnO	~43–45	~3,40– 3,50	~70–75	~3,0–3,2	Hiệu ứng cộng hưởng, vật liệu lai cho hiệu quả cơ học cao nhất
---	--------	----------------	--------	----------	--

Nghiên cứu của Kumar và cộng sự về khả năng chống ăn mòn của lớp phủ epoxy (PE) phủ lên thép cacbon trong môi trường muối (3,5% NaCl) sử dụng phụ gia nanocomposite từ graphitic carbon nitride (GCN, hay g-C₃N₄) và ZnO (Hình 1.4) [27]. Khi thêm nanocomposite GCN-ZnO vào epoxy, lớp phủ hấp thu nước ít hơn so với epoxy thuần, tức là khả năng ngấm nước bị giảm. Trong dung dịch NaCl 3,5 %, các thử nghiệm điện hóa cho thấy lớp phủ chứa nanocomposite có khả năng tạo rào cản tốt hơn, bảo vệ bề mặt thép tốt hơn so với lớp PE không có nanocomposite. Cụ thể, việc bổ sung nanocomposite làm giảm sự xâm nhập của muối và nước vào lớp phủ, làm giảm dòng ăn mòn và tăng điện trở phân cực hoặc điện trở màng phủ của lớp phủ. Kết quả thu được tổng trở $|Z|$ tăng 2–3 bậc, trong đó:

- Epoxy thường: $\sim 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$
 - Epoxy + g-C₃N₄/ZnO: 10^8 – $10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$
- => Tăng 100–1000 lần khả năng chống ăn mòn.

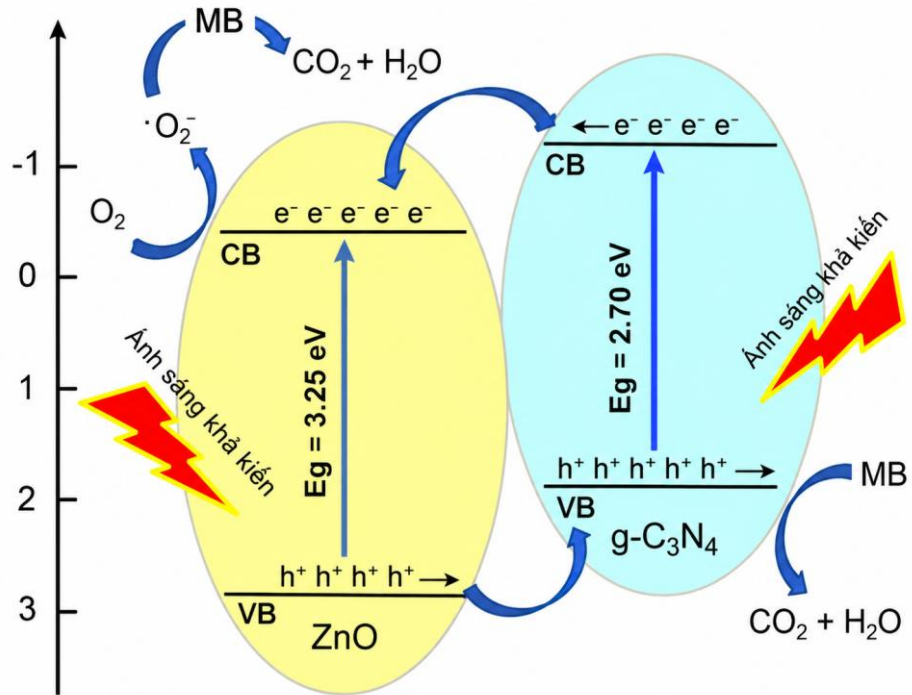
Quan sát bề mặt sau 250 giờ phun muối, lớp phủ chứa g-C₃N₄/ZnO: mịn, ít lỗ rỗng, ít vết nứt và không có bong tróc màng. Lớp phủ epoxy không chứa phụ gia này xuất hiện nhiều blistering, nứt gãy, rỗ mạnh.



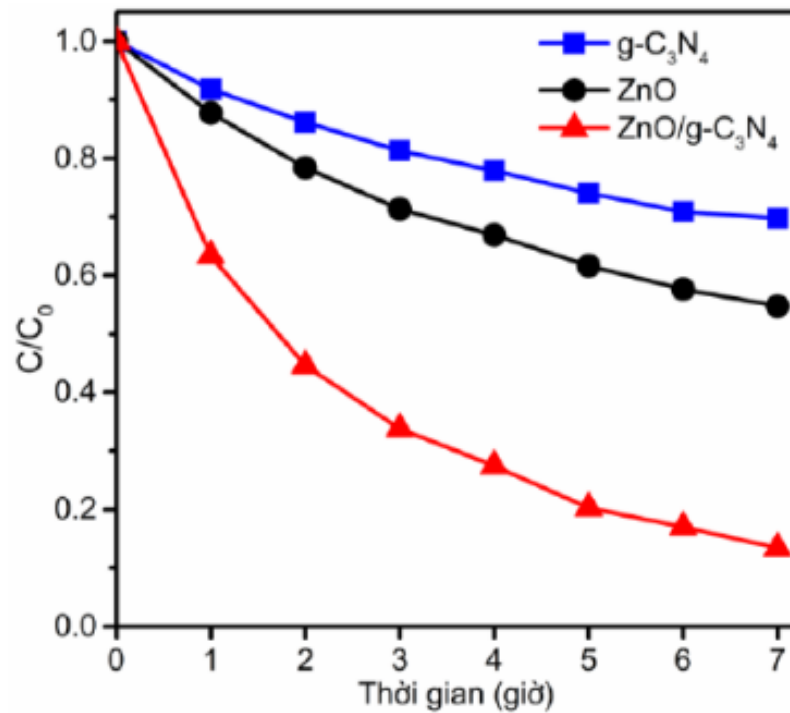
Hình 1.4. Hình ảnh của các nền thép với các lớp phủ khác nhau sau 250 giờ phun muối [27]

Có thể thấy, việc tổng hợp và ứng dụng nanocomposite $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO}$ và ứng dụng vào lớp phủ hữu cơ chống ăn mòn điện hóa có tiềm năng lớn. Tuy nhiên, có ít công trình nghiên cứu về tổng hợp hệ nano $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO}$ sử dụng chất HDBM và ứng dụng vào lớp phủ hữu cơ.

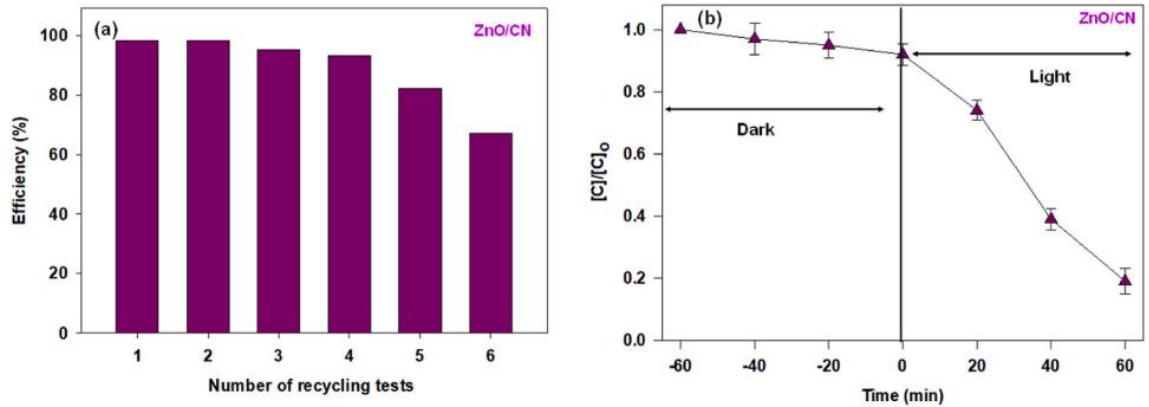
Tại Việt Nam, đã có một số công bố về tổng hợp và ứng dụng $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ trong phân hủy nhuộm. Nhóm nghiên cứu ở Trường Đại học Quy Nhơn [28] đã tổng hợp thành công vật liệu composite $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$. Kết quả cho thấy năng lượng vùng cấm của vật liệu composite là 2,79 eV, thấp hơn so với ZnO (3,25 eV) và cao hơn so với $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (2,70 eV) (Hình 1.5). Vật liệu thu được có hoạt tính quang xúc tác cao hơn đáng kể so với ZnO hay $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Vật liệu $\text{ZnO-g-C}_3\text{N}_4$ đã được tổng hợp bởi Nguyễn Thị Hương [29] cùng cộng sự và ứng dụng trong phân hủy kháng sinh tetracycline với hiệu suất phân hủy đạt tới 92,6 % sau 60 phút tiếp xúc dưới ánh sáng mặt trời, gấp năm lần so với $g\text{-C}_3\text{N}_4$, đồng thời duy trì hiệu quả cao (> 80 %) sau nhiều chu kỳ tái sử dụng (Hình 1.6, 1.7).



Hình 1.5. Năng lượng vùng cấm của vật liệu composit $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{ZnO}$ [27]



Hình 1.6. Hiệu suất phân hủy kháng sinh tetracycline sau 60 phút tiếp xúc dưới ánh sáng mặt trời của $\text{ZnO}/g\text{-C}_3\text{N}_4$ [28]



Hình 1.7. Hiệu suất sau nhiều lần tái sử dụng của ZnO/g-C₃N₄ [29]

Nhìn chung, tại Việt Nam có nhiều nghiên cứu đã tổng hợp và khảo sát ZnO/g-C₃N₄ (chủ yếu cho quang xúc tác và xử lý nước); nghiên cứu đưa trực tiếp vật liệu này vào lớp phủ epoxy chống ăn mòn trong môi trường biển còn hạn chế.

1.6. Tổng quan về chất hoạt động bề mặt

Chất hoạt động bề mặt (HĐBM) là các hợp chất lưỡng tính gồm một đầu ưa nước và một đuôi kỵ nước. Dựa trên bản chất điện tích của nhóm đầu phân cực, chất hoạt động bề mặt được chia thành bốn nhóm chính: anion, cation, không ion và lưỡng tính [30]. Nhờ khả năng làm giảm sức căng bề mặt và điều chỉnh tương tác giữa các hạt, chất HĐBM được ứng dụng rộng rãi trong tổng hợp vật liệu nano và công nghệ lớp phủ. Trong quá trình tổng hợp hạt nano, chất HĐBM đóng vai trò là chất tạo cấu trúc, chất ổn định và chất kiểm soát quá trình phát triển tinh thể. Các phân tử chất HĐBM có thể hấp phụ chọn lọc lên các mặt tinh thể khác nhau, từ đó ảnh hưởng đến tốc độ tạo mầm, sự phát triển tinh thể, kích thước hạt và hình thái vật liệu [31]. Đồng thời, chất HĐBM hấp phụ trên bề mặt giúp giảm năng lượng bề mặt và hạn chế hiện tượng kết tụ của các hạt nano, góp phần cải thiện độ ổn định của hệ phân tán [32].

Trong lĩnh vực lớp phủ hữu cơ, chất HĐBM được sử dụng nhằm cải thiện khả năng phân tán của các hạt nano trong nền polymer. Sự phân bố đồng đều của chất độn giúp giảm khuyết tật cấu trúc, tăng độ đặc khít của lớp phủ và nâng cao khả năng cản trở sự khuếch tán của nước, oxy và các ion ăn mòn [32]. Bên cạnh đó, chất HĐBM còn có khả năng tăng cường tương tác tại giao

diện giữa hạt nano và nền polyme, từ đó cải thiện tính chất cơ học và độ bền, khả năng chống ăn mòn của lớp phủ [33].

Trong số các chất HDBM được sử dụng phổ biến, cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) là chất hoạt động bề mặt cation có khả năng hấp phụ mạnh lên bề mặt oxide kim loại và cải thiện đáng kể độ phân tán của hạt nano [34]. Sodium dodecyl sulfate (SDS) là chất HDBM anion thường được sử dụng để ổn định hệ phân tán thông qua cơ chế đẩy tĩnh điện [35]. Trong khi đó, poly(vinyl alcohol) (PVA) là polyme không ion có khả năng ổn định hạt theo cơ chế cản trở không gian (steric stabilization), giúp hạn chế sự kết tụ trong quá trình tổng hợp và ứng dụng [35].

Do đó, việc khảo sát ảnh hưởng của PVA, SDS và CTAB đến quá trình hình thành hạt g-C₃N₄/ZnO cũng như hiệu quả bảo vệ chống ăn mòn của lớp phủ epoxy là cần thiết nhằm làm rõ mối quan hệ giữa khả năng phân tán hạt nano trong lớp phủ dưới tác động của chất HDBM và tính năng bảo vệ chống ăn mòn cho nền thép của lớp phủ.

1.7. Tính cấp thiết của nghiên cứu

- ❖ Lớp phủ epoxy vẫn tồn tại vi khuyết tật, tạo điều kiện cho ion Cl⁻ xâm nhập và gây ăn mòn.
- ❖ Trong nước: Vật liệu g-C₃N₄/ZnO hiện chủ yếu được nghiên cứu cho quang xúc tác và xử lý nước, chưa được khai thác nhiều trong lớp phủ chống ăn mòn.
- ❖ Ảnh hưởng của các chất hoạt động bề mặt (CTAB, SDS, PVA) đến khả năng phân tán hạt và hiệu quả chống ăn mòn chưa được nghiên cứu hệ thống.
- ❖ Các nghiên cứu đánh giá độ bền chống ăn mòn dài hạn trong môi trường nước biển còn hạn chế.

1.8. Mục tiêu bài luận văn

- ❖ Chế tạo phụ gia nano g-C₃N₄/ZnO bằng phương pháp hóa học sử dụng các chất HDBM khác nhau.
- ❖ Ứng dụng làm phụ gia trong nền nhựa epoxy => cải thiện khả năng bảo vệ, chống ăn mòn cho nền thép trong môi trường nước biển.

Chương 2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN

2.1. Hóa chất, dụng cụ

Các hóa chất được sử dụng trong quá trình làm bài luận thạc sĩ của học viên được trình bày trong Bảng 2.1.

Bảng 2.1. Danh sách hóa chất sử dụng

Hóa chất	Nguồn gốc	Độ tinh khiết	Hãng
Urea	Trung Quốc	99%	Thermo Fisher Scientific
Zinc nitrate hexahydrate (Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O)	Mỹ	98%	Thermo Fisher Scientific
Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)	Mỹ	98%	Thermo Fisher Scientific
Sodium dodecyl sulfate (SDS)	Mỹ	99%	Thermo Fisher Scientific
NaCl	Việt Nam	99,5%	Thermo Fisher Scientific
dung dịch ammonia	Việt Nam	25%	Thermo Fisher Scientific
Ethanol	Trung Quốc	99,5%	Xilong
Nitric Acid	Việt Nam	Nồng độ 65%	Thermo Fisher Scientific
Acetone	Trung Quốc	98%	Xilong
Poly(vinyl alcohol) (PVA)	Mỹ	99%	Thermo Fisher Scientific
Nhựa epoxy	Mỹ	Hàm lượng chất rắn 74-76%	Dow
Chất đóng rắn gốc amin 9024	Singapore	Chỉ số amine 310 ± 20 mg	Epochem
Xylene	Trung Quốc	99,9%	Xilong

2.2. Quy trình chế tạo lớp phủ epoxy/g-C₃N₄-ZnO

2.2.1. Chế tạo g-C₃N₄ từ tiền chất urea

Quy trình tổng hợp g-C₃N₄ từ tiền chất urea được tham khảo từ nghiên cứu của Ke Li và cộng sự [36].

- ❖ Bước 1: Urea được bọc kín bởi nhiều lớp giấy nhôm và nung ở 550^oC trong 4 giờ với gia tốc nhiệt 6^oC/phút (Hình 2.1).



Hình 2.1. Gói urea trong giấy bạc, cho vào chén nung và đặt trong lò nung

- ❖ Bước 2: Để nguội mẫu về nhiệt độ phòng.
- ❖ Bước 3: Thu mẫu khỏi giấy nhôm, rửa 3 lần bằng dung dịch HNO₃ 0,1N. Sau đó rửa bằng nước cất đến môi trường trung tính.
- ❖ Bước 4: Sấy mẫu ở nhiệt độ 80^oC đến khi mẫu có khối lượng không đổi.
- ❖ Bước 5: Thu mẫu và nghiền mịn để thu được bột màu vàng nhạt (Hình 2.2).



Hình 2.2. Bột g-C₃N₄

2.2.2. Chế tạo g-C₃N₄-ZnO sử dụng các chất HDBM khác nhau

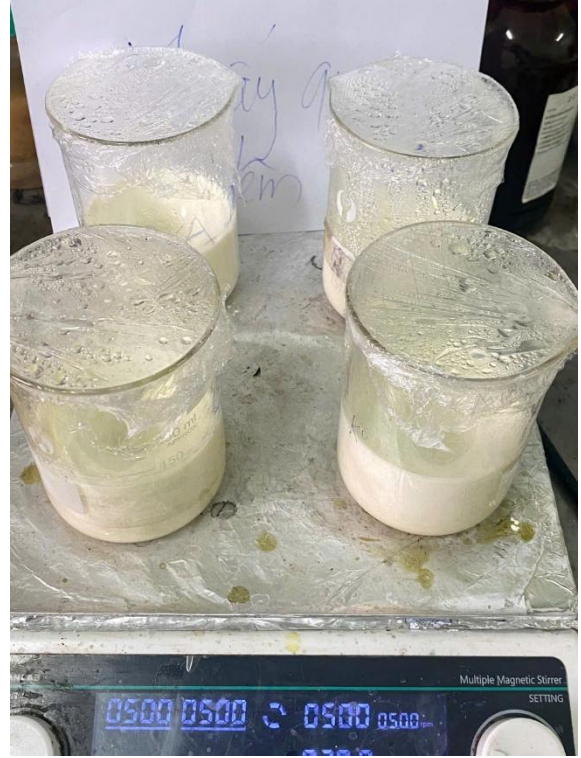
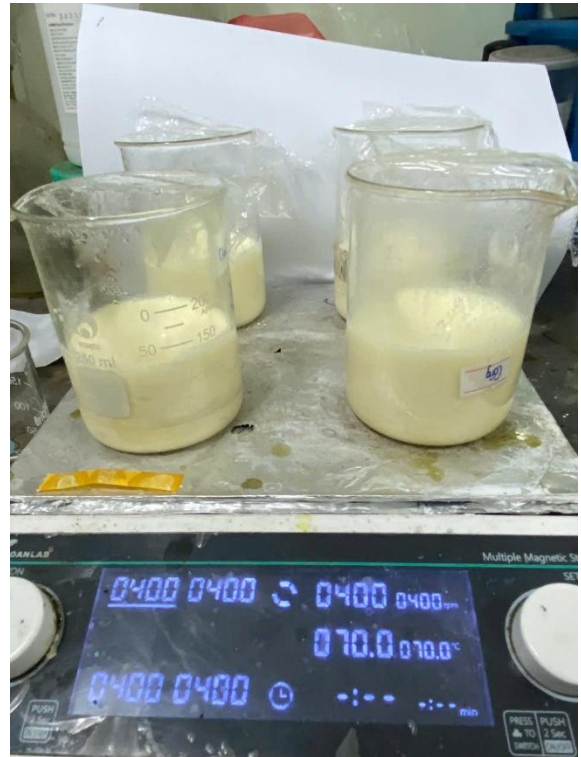
Quy trình tổng hợp hạt g-C₃N₄/ZnO sử dụng/không sử dụng chất HDBM được thực hiện dựa trên phương pháp kết tủa kết hợp nung nhiệt được tham khảo ở các báo cáo trong các nghiên cứu trước đây về vật liệu composite g-C₃N₄/ZnO [37–39].

- ❖ Bước 1: Cân 5,94g muối Zn(NO₃)₂.6H₂O và hoà tan hoàn toàn trong 10ml nước cất. Sau đó thêm 100ml dung dịch NH₃ pH 10 vào, khuấy đều hỗn hợp trong 30 phút.
- ❖ Bước 2: Thêm từ từ 1g g-C₃N₄ vào dung dịch muối zinc. Tiến hành khuấy từ trong 30 phút ở 70°C để thu được huyền phù.
- ❖ Bước 3: Thêm 0,4g chất hoạt động bề mặt vào hỗn hợp trên, khuấy từ trong 60 phút ở 90°C. Sau đó hạ xuống 70°C và khuấy tiếp trong 60 phút.
- ❖ Bước 4: Thêm 1ml dung dịch HNO₃ 2M vào hỗn hợp và 3ml dịch chiết bò hòn, khuấy ở 70°C trong 12-15 giờ.
- ❖ Bước 5: Li tâm thu phần rắn, rửa phần rắn với ethanol/nước 50/50 %/% 3 – 5 lần.
- ❖ Bước 6: Sấy khô chất rắn trong tủ sấy đối lưu không khí ở 90°C và cho vào chén nung.
- ❖ Bước 7: Nung chất rắn ở 500°C trong 5 giờ, sau đó để nguội và thu mẫu, bảo quản trong ống eppendorf.

Các mẫu g-C₃N₄-ZnO với chất hoạt động bề mặt khác nhau gồm CTAB, SDS, PVA và mẫu đối chứng là mẫu không cho chất hoạt động bề mặt được chế tạo theo các bước ở trên. Một số hình ảnh tổng hợp hạt g-C₃N₄-ZnO được trình bày trên Hình 2.3.



Hòa tan muối kẽm

Thêm dung dịch NH_3 vàoCân $\text{g-C}_3\text{N}_4$ Thêm $\text{g-C}_3\text{N}_4$ vào



Li tâm thu phần rắn



Cho phần rắn ra đĩa petri để đem đi sấy



Mẫu sau khi nung

Mẫu sản phẩm g-C₃N₄-ZnO

Hình 2.3. Một số hình ảnh chế tạo g-C₃N₄-ZnO bằng phương pháp hóa học

Các mẫu thu được được ký hiệu lần lượt là CZ-0, CZ-SDS, CZ-CTAB và CZ-PVA tương ứng với các hạt CZ tổng hợp không có chất HDBM, sử dụng SDS làm chất HDBM, sử dụng CTAB làm chất HDBM và sử dụng PVA làm chất HDBM.

2.2.3. Quy trình chế tạo lớp phủ epoxy/g-C₃N₄-ZnO

- ❖ Bước 1: Cho 5,4 g dung môi xylene vào lọ thủy tinh, sau đó bổ sung hàm lượng phụ gia g-C₃N₄-ZnO, g-C₃N₄, hoặc ZnO) theo tỷ lệ dung môi/hạt là 20:1 như chi tiết tại Bảng 2.1. Hỗn hợp được đem đi siêu âm

trong 30 phút, kết hợp khuấy từ liên tục trong 30 phút để đảm bảo các hạt nano được phân tán sơ bộ.

- ❖ Bước 2: Bổ sung từ từ 18 g nhựa epoxy vào hệ phân tán trên. Quá trình đồng hóa hỗn hợp được thực hiện qua các giai đoạn xen kẽ: rung siêu âm (30 phút), khuấy từ (60 phút), tiếp tục rung siêu âm (30 phút) và cuối cùng là khuấy từ trong 2 giờ nhằm đảm bảo nhựa epoxy và các hạt nano hòa trộn hoàn toàn vào pha dung môi.
- ❖ Bước 3: Thêm chất đóng rắn vào hỗn hợp, sau đó tiến hành khuấy cơ học bằng máy khuấy từ trong 10 phút để kích hoạt quá trình phản ứng hóa học.
- ❖ Bước 4: Sử dụng thước gạt màng chuyên dụng để tạo lớp phủ có độ dày màng ướt 150-250 μm trên các bề mặt nền bao gồm: tấm kính, lam kính và tấm thép. Riêng đối với bề mặt thép, trước khi phủ cần được xử lý làm sạch bằng dung môi và mài bằng giấy nhám.
- ❖ Bước 5: Các mẫu đo độ bền uốn được chuẩn bị bằng cách gạt màng trực tiếp trên các tấm thép mỏng kích thước 2 x 10 cm.

Để đảm bảo tính khách quan và độ tin cậy của số liệu, mỗi mẫu lớp phủ được chế tạo lặp lại ít nhất 3 lần. Các tính chất được đo lặp lại tối thiểu 3 lần. Toàn bộ quá trình thực nghiệm và đánh giá đặc tính vật liệu được tiến hành tại Viện Khoa học vật liệu (KHVL) – Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam (VAST). Bảng 2.2 trình bày tỷ lệ thành phần và ký hiệu các mẫu lớp phủ nghiên cứu.

Bảng 2.2. Thành phần và ký hiệu mẫu epoxy/g-C₃N₄-ZnO

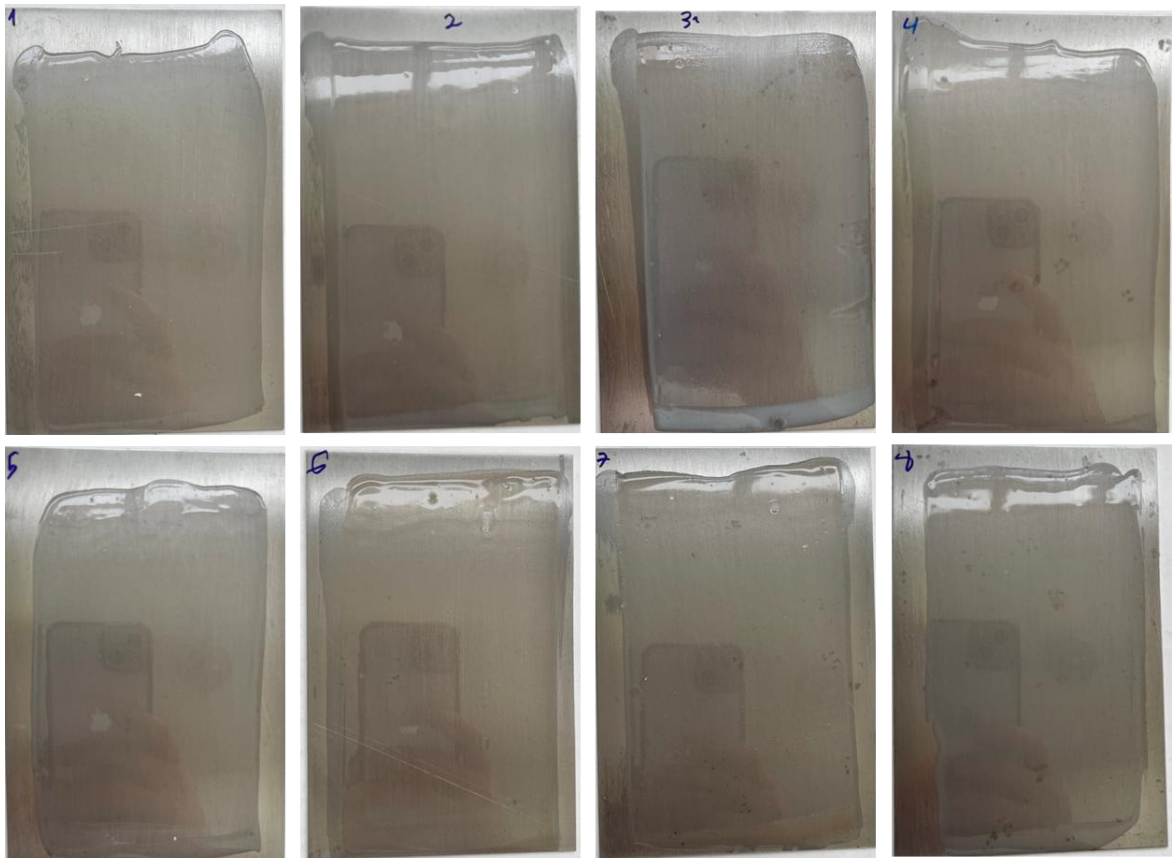
TT	Ký hiệu mẫu	Epoxy (g)	ZnO (g)	g- C ₃ N ₄ (g)	g- C ₃ N ₄ - ZnO (g)	g- C ₃ N ₄ - ZnO- PVA (g)	g- C ₃ N ₄ - ZnO - SDS (g)	g-C ₃ N ₄ - ZnO - CTAB (g)
1	EP	18	0	0	0	0	0	0
2	EPZ	18	0,27	0	0	0	0	0
3	EPC	18	0	0,27	0	0	0	0

4	EPZC	18	0	0	0,27	0	0	0
5	EPZC-PVA	18	0	0	0	0,27	0	0
6	EPZC-SDS	18	0	0	0	0	0,27	0
7	EPZC-CTAB	18	0	0	0	0	0	0,27

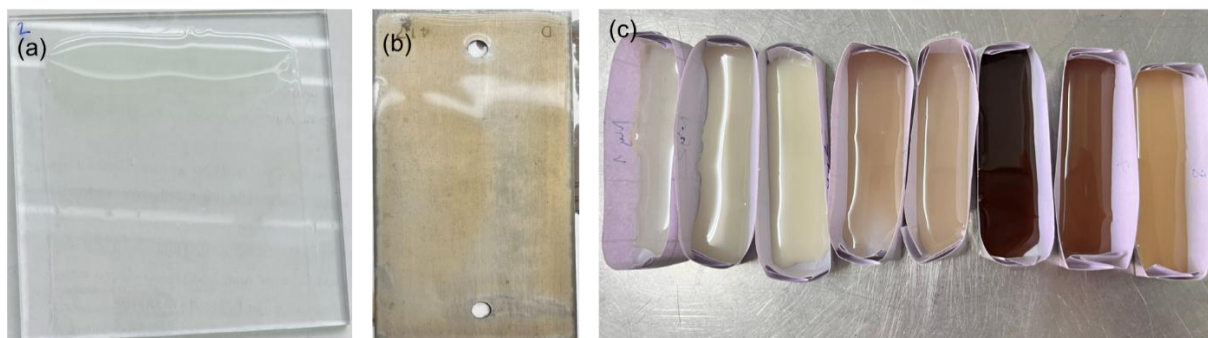
Các hình ảnh minh họa và mẫu thực tế được trình bày từ Hình 2.4 đến Hình 2.6.



Hình 2.4. Hình ảnh các mẫu epoxy chứa phụ gia $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO}$. Từ phải sang trái: EP, EPZ, EPC, EPZC, EPZC-PVA, EPZC-SDS, EPZC-CTAB



Hình 2.5. Hình ảnh mẫu lớp phủ epoxy/ $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO}$ trên nền thép



Hình 2.6. Hình ảnh các mẫu lớp phủ epoxy/g-C₃N₄-ZnO trên nền kính (a), mẫu lớp phủ trên nền thép (b) và mẫu lớp phủ trong khuôn để đo tính chất cơ học (c)

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Các phương pháp xác định các đặc trưng, tính chất, hình thái cấu trúc của hạt nano g-C₃N₄-ZnO

2.3.1.1. Phổ hồng ngoại

Các mẫu CZ được ghi phổ hồng ngoại (IR) trên thiết bị phổ hồng ngoại Nicolet iS10 của Mỹ tại Viện KHVL, VAST ở nhiệt độ phòng trong khoảng bước sóng 400-4000 cm⁻¹ với số lần quét là 16 lần, độ phân giải là 8 cm⁻¹. Phổ IR được ghi dưới dạng đường cong phụ thuộc phần trăm truyền qua vào số sóng (1/λ) hay bước sóng của bức xạ.

2.3.1.2. Phương pháp phân tích kích thước hạt nano và thế Zeta

Các hạt CZ được phân tán trong nước cất với tỷ lệ 0,01g/10ml bằng thiết bị rung siêu TPC-15H (có tần số rung 30kHz, công suất 150W). Xác định phân bố kích thước hạt và kích thước hạt trung bình của mẫu hạt được tiến hành trên thiết bị phân tích cỡ hạt nano và thế Zeta Horiba SZ-100Z2 (Nhật Bản) tại Viện KHVL, VAST.

2.3.1.3. Phương pháp hiển vi điện tử quét phát xạ trường (FESEM)

Các mẫu hạt CZ được chụp ảnh FESEM trên thiết bị FESEM S4800 (Hitachi, Nhật Bản) tại Viện KHVL, VAST.

2.3.1.4. Phương pháp tán xạ năng lượng tia X - mapping

Phổ Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDX) – mapping của mẫu hạt CZ được ghi bằng đầu dò Horiba 7593-H (Kyoto, Nhật Bản) tích hợp trong hệ thống kính hiển vi điện tử quét phát xạ trường FESEM S4800, Viện KHVL, VAST.

2.3.1.5. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Giản đồ nhiễu xạ tia X (XRD) của các mẫu hạt CZ được ghi trên thiết bị D8-Advance (Bruker, Đức) tại Viện Hóa học, VAST với tia $\text{CuK}\alpha$ và bước quét từ $0,01^\circ$ đến $0,02^\circ$ trong dải quét góc 2θ từ 10° đến 70° . Phương trình Scherrer dùng để tính kích thước tinh thể của các mẫu:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

Trong đó:

D: Kích thước tinh thể trung bình (nm hoặc Å).

K: Hằng số dạng

λ : Bước sóng của tia X sử dụng (nm)

β : Độ bán chiều rộng của đỉnh nhiễu xạ (radian)

θ : Góc nhiễu xạ (radian)

2.3.2. Các phương pháp xác định các đặc trưng, tính chất, hình thái cấu trúc của màng sơn nanocomposite

2.3.2.1. Phổ hồng ngoại

Các mẫu lớp phủ epoxy/g- C_3N_4 -ZnO được đo/ghi phổ trên thiết bị phổ hồng ngoại Nicolet iS10 của Mỹ tại Viện KHV, VAST ở nhiệt độ phòng trong khoảng bước sóng $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ với số lần quét là 16 lần, độ phân giải là 8 cm^{-1} .

2.3.2.2. Kính hiển vi soi nổi

Ảnh hiển vi soi nổi của các mẫu lớp phủ epoxy/g- C_3N_4 -ZnO được ghi trên thiết bị kính hiển vi soi nổi Olympus SZ61 (Nhật Bản) tại Viện KHV – VAST.

2.3.2.3. Phương pháp xác định độ cứng con lắc

Độ cứng của các mẫu lớp phủ epoxy/g- C_3N_4 -ZnO được xác định bằng thiết bị ERICHSEN (pendulum damping tester), model 299/300 của (Đức) theo tiêu chuẩn TCVN 2098:2007 tại Viện KHV – VAST.

2.3.2.4. Phương pháp xác định độ bền va đập

Độ bền va đập của các mẫu lớp phủ epoxy/g- C_3N_4 -ZnO được đo trên máy VARIABLE TESTER IMPACT, model-304 (CHLB Đức) theo tiêu chuẩn TCVN 2100-1:2013 tại Viện KHV – VAST.

2.3.2.5. Phương pháp xác định độ bền bám dính

Độ bền bám dính của các mẫu lớp phủ epoxy/g-C₃N₄-ZnO được xác định trên thiết bị Elcometer F510-20 theo tiêu chuẩn ASTM D4541 bằng phương pháp kéo đứt (pull-off test) tại Viện KHVL – VAST.

2.3.2.6. Phương pháp xác định độ bền uốn

Độ bền uốn của các mẫu lớp phủ epoxy/g-C₃N₄-ZnO được xác định trên thiết bị đánh giá độ chịu uốn trên trục Elcometer – model 1500 theo TCVN 2099-2013 tại Viện KHVL – VAST.

2.3.2.7. Phương pháp xác định độ bền cào xước

Độ bền cào xước của các mẫu lớp phủ epoxy/g-C₃N₄-ZnO được xác định bằng thiết bị Elcometer 3000 Motorized Clemen Unit theo tiêu chuẩn ISO 1518-1 tại Viện KHVL – VAST.

2.3.2.8. Phương pháp xác định độ bóng

Độ bóng của các mẫu lớp phủ epoxy/g-C₃N₄-ZnO được xác định bằng cách đo khả năng phản xạ ánh sáng của bề mặt được sơn phủ. Khi góc giữa tia tới và tia phản xạ là góc 60⁰. Độ bóng của lớp phủ được đo bằng thiết bị đo độ bóng Erichsen model 205 tại Viện KHVL - VAST.

2.3.2.9. Phương pháp xác định sự thay đổi màu sắc

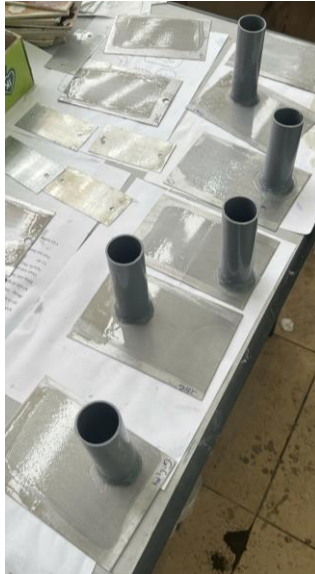
Sự thay đổi màu sắc của các mẫu lớp phủ epoxy/g-C₃N₄-ZnO được xác định theo tiêu chuẩn ISO 2470 trên thiết bị Color-Tec PCM+ (Mỹ) tại Viện KHVL - VAST.

2.3.2.10. Phương pháp xác định góc tiếp xúc

Góc tiếp xúc của các mẫu lớp phủ epoxy/g-C₃N₄-ZnO được xác định trên thiết bị OCA50 (Mỹ) tại Viện KHVL - VAST.

2.3.3. Phương pháp xác định khả năng chống ăn mòn

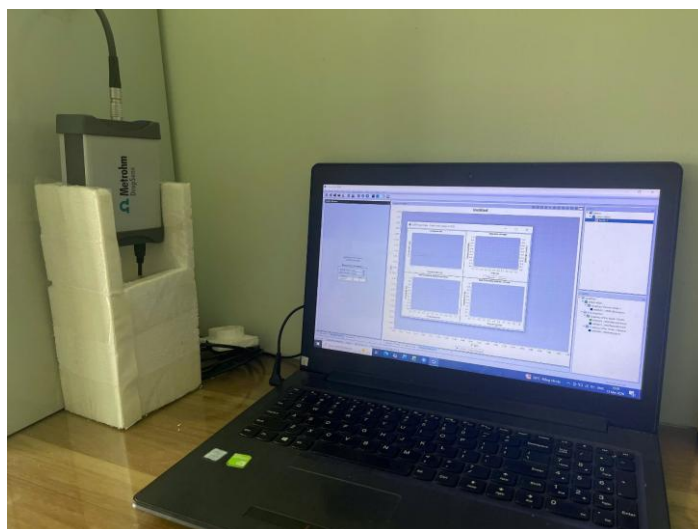
Các mẫu để đo điện hóa được chuẩn bị bằng cách phủ lớp phủ lên các bề mặt thép. Sau đó, bề mặt lớp phủ đã được xử lý được gắn trên các ống PVC (có đường kính 42 mm và chiều cao 15 cm). Các mẫu được để ổn định trong 7 ngày trước khi đổ dung dịch NaCl 3,5%. Hình 2.7 trình bày hình ảnh chuẩn bị mẫu để đo điện hóa và các mẫu trong quá trình đo điện hóa.



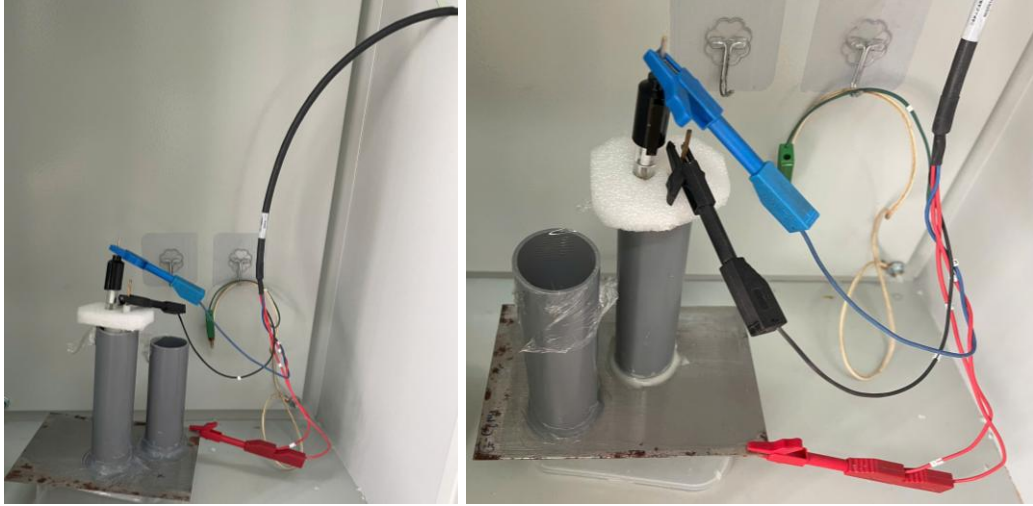
Hình 2.7. Hình ảnh các mẫu màng sơn trên nền thép được gắn ống PVC để đo điện hóa

Đặc tính bảo vệ chống ăn mòn của các lớp phủ được đánh giá thông qua phép đo tổng trở điện hóa (Electrochemical Impedance Spectroscopy - EIS) sử dụng thiết bị Metrohm DropSens (Tây Ban Nha) (Hình 2.8) với các điện cực tương tự như trên gồm điện cực Ag/AgCl, điện cực Pt và mẫu thép phủ màng sơn (Hình 2.9). Các thông số đo bao gồm:

- + Dải tần số: 100 kHz - 10 mHz
- + Biên độ điện áp xoay chiều: 30 mV
- + Thế đo: Thế mạch hở



Hình 2.8. Thiết bị đo điện hóa Metrohm DropSens (Tây Ban Nha)



Hình 2.9. Hình ảnh hệ đo điện hóa 3 điện cực

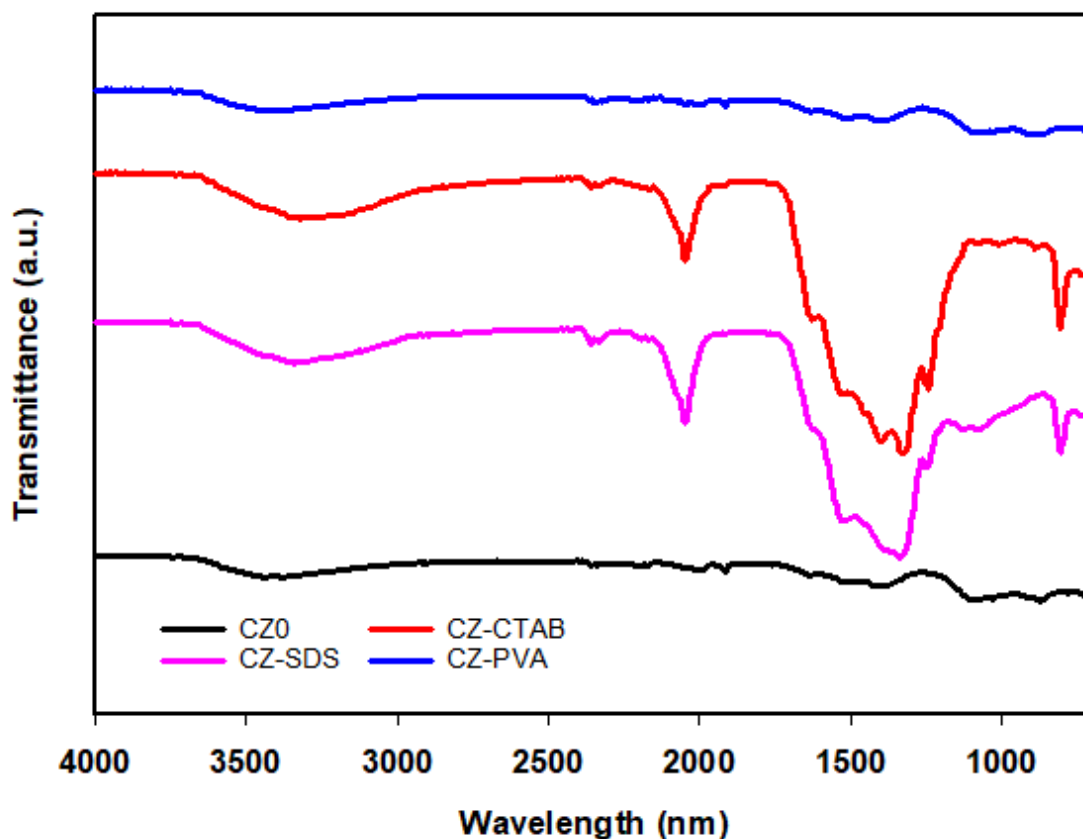
Chương 3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng, tính chất, hình thái cấu trúc của hạt g-C₃N₄-ZnO tổng hợp sử dụng các chất hoạt động bề mặt khác nhau

Phổ IR của mẫu hạt CZ tổng hợp bằng phương pháp hóa học với các chất hoạt động bề mặt khác nhau được trình bày trên Hình 3.1. Kết quả cho thấy phổ IR xuất hiện đầy đủ các đỉnh dao động đặc trưng cho g-C₃N₄ và ZnO. Các đỉnh hấp thụ trong khoảng số sóng 541 – 545 cm⁻¹ xuất hiện ở tất cả các mẫu. Đây là dao động kéo giãn đặc trưng của liên kết Zn-O, xác nhận sự tồn tại của pha oxit kẽm trong cấu trúc composite. Đỉnh hấp thụ sắc nét ở khoảng 806 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của đơn vị triazine trong mạng lưới g-C₃N₄. Ở mẫu CZ-0 và CZ-PVA, đỉnh này bị dịch chuyển yếu hơn so với mẫu CZ-CTAB, cho thấy g-C₃N₄ có thể có độ tinh thể hóa khác biệt. Vùng hấp thụ trong khoảng 1200 – 1650 cm⁻¹ đặc trưng dao động kéo giãn của các dị vòng chứa nitơ (C=N và C-N) trong g-C₃N₄. Các đỉnh quanh 1320 – 1390 cm⁻¹ là minh chứng cho sự hiện diện của khung cấu trúc carbon nitride. Cường độ đỉnh ở mẫu CZ-CTAB và CZ-SDS mạnh hơn hẳn, cho thấy sự tương tác tốt giữa chất HDBM và pha hữu cơ g-C₃N₄. Vùng 3000 – 3400 cm⁻¹ xuất hiện đỉnh rộng là dao động của nhóm -NH (còn dư trong g-C₃N₄) và nhóm -OH từ nước hấp phụ.

Việc thêm chất HDBM đã làm thay đổi đáng kể một số đỉnh so với phổ IR của CZ. Với mẫu CZ-0, các đỉnh đặc trưng của g-C₃N₄ mờ nhạt hơn, cho thấy trong điều kiện không có chất HDBM, hai thành phần có thể bị phân tách pha hoặc g-C₃N₄ bị cuộn lại, làm giảm tín hiệu hấp thụ hồng ngoại. Đối với mẫu CZ-CTAB (chất HDBM cationic) và CZ-SDS (chất HDBM anionic), từ phổ IR của hai mẫu này có thể quan sát được các đỉnh đặc trưng của g-C₃N₄ (vùng 806 cm⁻¹ và 1320 cm⁻¹) rõ ràng và mạnh hơn nhiều so với mẫu trắng (CZ-0). Điều này là do CTAB và SDS giúp phân tán tốt các lớp g-C₃N₄, ngăn chặn sự tái kết tụ của các tấm nano, đồng thời tạo điều kiện cho sự hình thành liên kết chặt chẽ hơn với các hạt nano ZnO. Đỉnh mới tại số sóng 2047 cm⁻¹ xuất hiện mạnh ở hai mẫu này có thể liên quan đến các dao động của các nhóm chức bề mặt được kích hoạt hoặc sự thay đổi trong cấu trúc liên kết nội tại của g-C₃N₄ khi có sự hiện diện của các ion HDBM. Phổ IR của mẫu CZ-PVA (chất HDBM là polymer trung tính) khá tương đồng với mẫu trắng CZ-

0. Điều này cho thấy PVA có vẻ chỉ đóng vai trò là chất bao phủ vật lý yếu, không làm thay đổi sâu bản chất liên kết hóa học của hệ g-C₃N₄/ZnO như các chất HDBM dạng ion.



Hình 3.1. Phổ IR của mẫu hạt CZ tổng hợp bằng phương pháp hóa học với các chất hoạt động bề mặt khác nhau.

Bảng 3.1. Kích thước hạt trung bình, độ đa phân tán (PI) và thế Zeta của các mẫu g-C₃N₄/ZnO tổng hợp với các hàm lượng muối zinc khác nhau khi có và không nung

STT	Kí hiệu mẫu	Kích thước hạt trung bình (nm)	PI	Thế Zeta (mV)
1	g-C ₃ N ₄	618,3 ± 3,89	0,603 ± 0,04	-39,2 ± 3,70
2	CZ-0	250,95 ± 19,73	0,385 ± 0,01	17,35 ± 4,60
3	CZ-SDS	7197,70 ± 1065,33	0,912 ± 0,05	4,20 ± 1,27
4	CZ-CTAB	1207,00 ± 331,35	0,476 ± 0,05	13,55 ± 1,06
5	CZ-PVA	412,65 ± 42,36	0,477 ± 0,02	16,75 ± 6,15

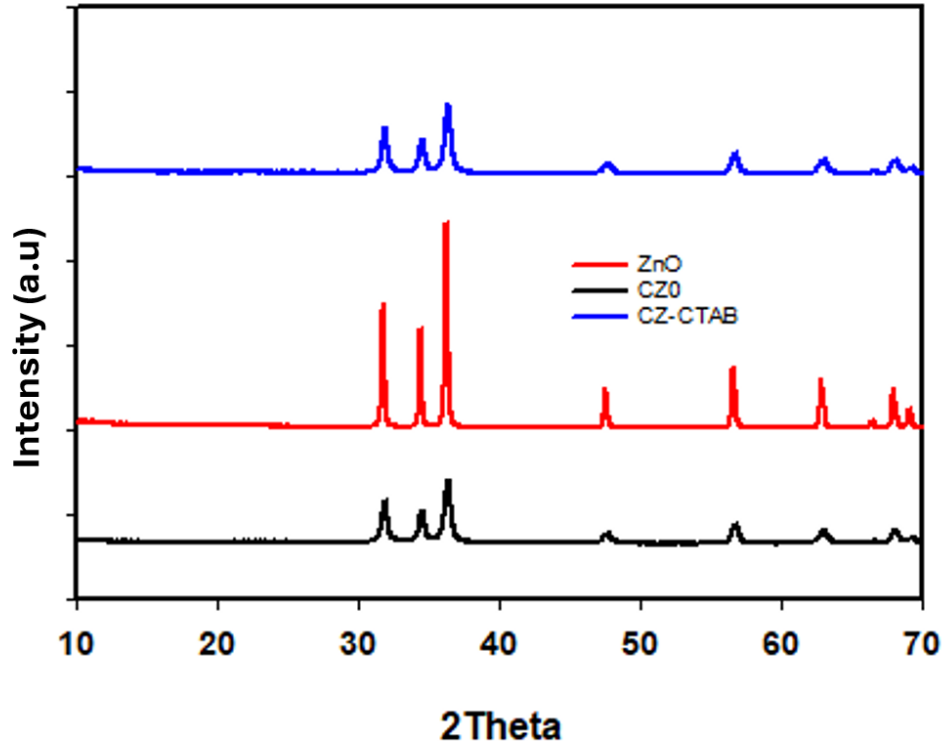
Bảng 3.1 trình bày kết quả kích thước hạt trung bình, độ đa phân tán (PI) và thế Zeta của các mẫu g-C₃N₄/ZnO tổng hợp với các hàm lượng muối

zinc khác nhau khi có và không nung. Có thể thấy chất HDBM có ảnh hưởng đáng kể đến trạng thái tập hợp của hạt. So sánh kích thước hạt trung bình của các mẫu cho thấy khi không có chất HDBM, hạt có kích thước nhỏ nhất, có thể do cơ chế kết tủa tự nhiên. Kích thước hạt của mẫu CZ-SDS tăng vọt một cách bất thường kèm theo chỉ số đa phân tán PI rất cao (0,912). Điều này cho thấy SDS (anionic) gây ra hiện tượng kết tụ mạnh hoặc tạo thành các cụm hạt không đồng đều trong hệ này. Mẫu CZ-CTAB có kích thước hạt lớn hơn CZ-0 nhưng có chỉ số PI thấp (0,476), cho thấy các hạt dù lớn nhưng có độ đồng đều nhất định. Mẫu CZ-PVA có kích thước hạt nhỏ hơn so với mẫu CZ-CTAB và CZ-SDS, cho thấy các hạt có độ phân tán tốt hơn. Có thể quan sát thấy sự sa lắng của một số hạt kích thước lớn trong mẫu CZ-CTAB và CZ-SDS khi phân tán trong nước như trên Hình 3.2. Mẫu CZ-0 và các mẫu dùng CTAB, PVA có PI nằm trong khoảng 0,3 – 0,5, cho thấy hệ có độ phân tán ở mức trung bình. Riêng mẫu dùng SDS kém đồng nhất với chỉ số PI cao nhất ($0,912 \pm 0,05$). Mẫu g-C₃N₄ có thế Zeta âm mạnh (-39,2 mV). Khi kết hợp với ZnO, thế Zeta chuyển của hệ g-C₃N₄/ZnO (CZ) chuyển sang dương. Mẫu CZ-0 có thế Zeta đạt 17,35 mV, cho thấy mẫu có độ bền tĩnh điện ở mức trung bình. Mẫu CZ-SDS có thế Zeta là 4,20 mV. Giá trị này tiến gần về 0, giải thích tại sao mẫu này có kích thước hạt lớn nhất ($\sim 7,1 \mu\text{m}$). Khi thế Zeta thấp, lực đẩy tĩnh điện yếu, dẫn đến các hạt dễ dàng va chạm và kết tụ lại với nhau. Mẫu CZ-CTAB có thế Zeta đạt 13,55 mV. CTAB là chất HDBM cationic nhưng lại làm thế Zeta thấp hơn một chút so với CZ-0, có thể do sự che lấp các vị trí tích điện trên bề mặt ZnO.



Hình 3.2. Hình ảnh các mẫu CZ tổng hợp bằng phương pháp hóa học với các chất hoạt động bề mặt khác nhau khi phân tán trong nước, từ trái sang phải: CZ-0, CZ-PVA, CZ-SDS, CZ-CTAB

Giản đồ XRD của mẫu ZnO trên Hình 3.3 xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ cực kỳ sắc nhọn và có cường độ rất cao tại các góc 2θ khoảng $31,7^\circ$; $34,4^\circ$; $36,2^\circ$; $47,5^\circ$; $56,6^\circ$ (Xem Bảng 3.2). Các vị trí này hoàn toàn trùng khớp với cấu trúc lục phương Wurtzite của ZnO (theo thẻ chuẩn PDF 01-071-6424). Trong các mẫu lai g- C_3N_4 -ZnO có và không có chất HDBM (Hình 3.3), các đỉnh đặc trưng của ZnO vẫn xuất hiện đầy đủ, chứng tỏ pha tinh thể ZnO đã được hình thành thành công trên nền carbon nitride. Trong cả hai mẫu lai hóa, ngoài các đỉnh của ZnO, còn quan sát thấy vai hoặc đỉnh nhỏ tại vùng góc thấp ($2\theta \sim 27^\circ$), đây là tín hiệu của mặt phẳng (002) từ cấu trúc lớp của g- C_3N_4 . Sự hiện diện đồng thời của cả hai hệ đỉnh khẳng định vật liệu thu được là composite lai hóa thực sự, không phải là hỗn hợp vật lý đơn thuần. Việc sử dụng CTAB mang lại những cải thiện rõ rệt về mặt cấu trúc tinh thể: Các đỉnh phổ sắc nét hơn chứng tỏ hạt ZnO được hình thành có độ tinh khiết và trật tự cấu trúc cao hơn mẫu không dùng chất HDBM. CTAB đóng vai trò định hướng, giúp các tinh thể ZnO phát triển đồng nhất trên bề mặt các tấm g- C_3N_4 , hạn chế sự vón cục vô định hình (thể hiện qua đường nền sạch hơn).



Hình 3.3. Giản đồ XRD của ZnO, CZ-0 và CZ-CTAB

Bảng 3.2. Các thông số tính toán từ giản đồ XRD của mẫu g-C₃N₄, CZ-0 và CZ-CTAB

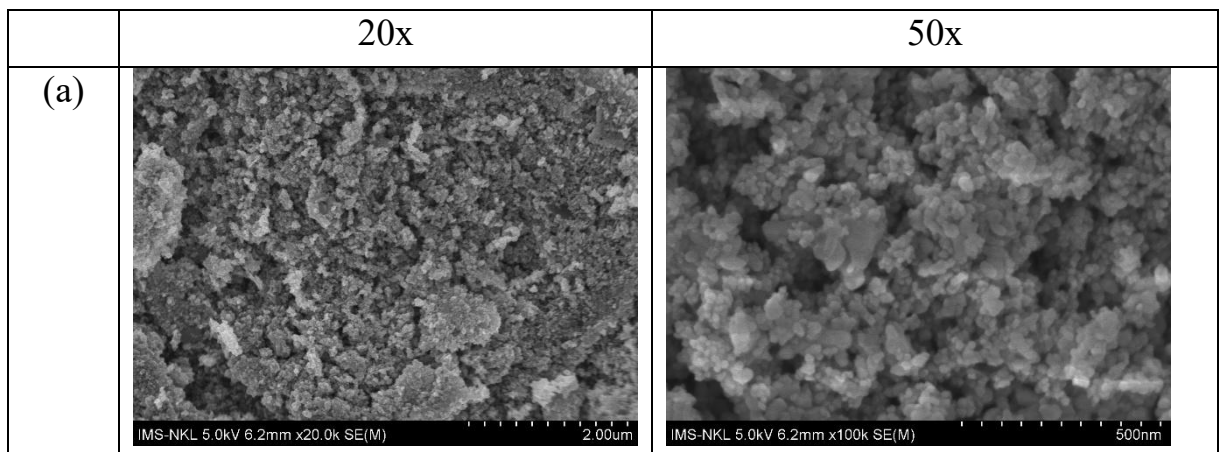
TT	Mẫu	2θ (°)	d-spacing (Å)	FWHM (°)	D (nm)
1	ZnO	36,25	2,476	0,20	41,8
2	CZ-0	36,20	2,479	0,40	20,9
3	CZ-CTAB	36,22	2,478	0,32	26,1

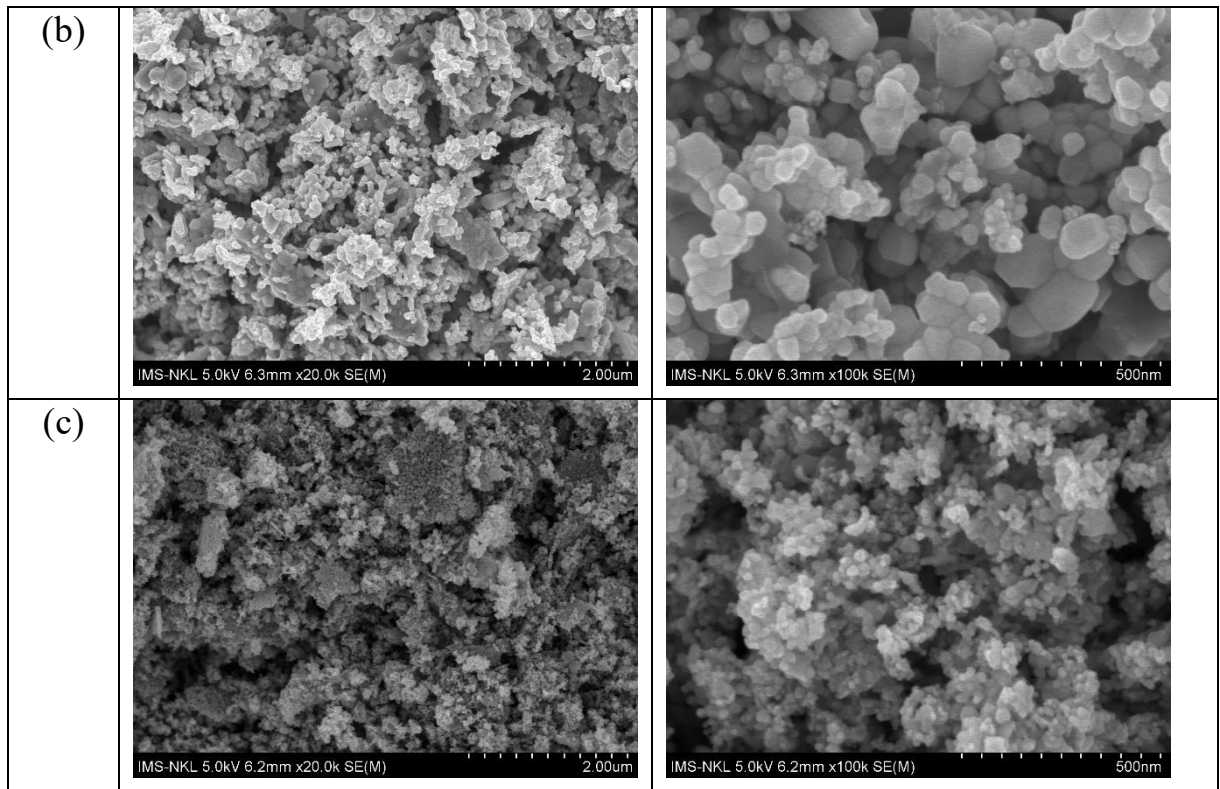
Giá trị d-spacing của cả 3 mẫu dao động ổn định trong khoảng 2,476 - 2,489 Å, hoàn toàn khớp với khoảng cách mặt phẳng (101) của cấu trúc ZnO Wurtzite tiêu chuẩn. Việc lai hóa với g-C₃N₄ hay thêm CTAB không làm thay đổi thông số mạng cơ bản của ZnO, chứng tỏ pha tinh thể này được hình thành rất ổn định. Mẫu ZnO tinh khiết có kích thước tinh thể lớn nhất (41,8 nm) do các hạt ZnO được tự do kết tinh mà không bị cản trở bởi vật liệu nền hay chất hoạt động bề mặt. Mẫu không dùng HDBM có kích thước tinh thể giảm đi một nửa (20,9 nm). Điều này cho thấy sự hiện diện của các tấm nano g-C₃N₄ đóng vai trò như một "vật cản" vật lý, hạn chế sự phát triển quá mức của các mầm tinh thể ZnO trong quá trình nhiệt phân. Mẫu dùng CTAB có kích thước tinh thể lớn hơn một chút so với mẫu không HDBM (26,1 nm) và các đỉnh phổ sắc nét hơn. CTAB đóng vai trò là tác nhân định hướng cấu trúc, giúp các nguyên tử sắp xếp trật tự hơn, tăng cường độ tinh thể nhưng vẫn duy trì được kích thước nano siêu mịn.

Kết quả phổ FTIR và giản đồ XRD của vật liệu g-C₃N₄/ZnO trong nghiên cứu này phù hợp với các công bố quốc tế trước đây. Theo Shkir và cộng sự [40], vật liệu g-C₃N₄/ZnO tổng hợp bằng phương pháp nhiệt thể hiện đồng thời đỉnh dao động Zn-O tại khoảng 500–600 cm⁻¹ và các dao động đặc trưng của khung heptazine g-C₃N₄ trong vùng 1200–1650 cm⁻¹, tương tự như kết quả quan sát được trong nghiên cứu này. Đồng thời, trên giản đồ XRD xuất hiện các đỉnh nhiễu xạ đặc trưng của ZnO cấu trúc wurtzite cùng tín hiệu mặt phẳng (002) của g-C₃N₄ tại khoảng 27°, chứng minh sự hình thành thành công dị thể ZnO/g-C₃N₄. Sự tương đồng này cho thấy vật liệu tổng hợp trong nghiên cứu có cấu trúc tinh thể và thành phần pha phù hợp với hệ ZnO/g-C₃N₄ đã được công bố trên thế giới [41].

Ảnh FESEM của mẫu của mẫu CZ-0, CZ-SDS, CZ-CTAB trên Hình 3.4 cho thấy các hạt ZnO có kích thước khá nhỏ và đồng đều, phân tán trên nền các tấm nano g-C₃N₄. Mẫu CZ0 có kích thước hạt ZnO khá nhỏ, cấu trúc xốp nhưng xuất hiện sự kết tụ tự nhiên thành các cụm nhỏ (Hình 3.4a). Điều này phù hợp với số liệu kích thước hạt trung bình thấp nhất trong bảng là 250,95 nm. Các hạt CZ-0 có các hạt ZnO dạng hình cầu hoặc đa diện nhỏ, kích thước dao động khoảng 50-100 nm bám trên bề mặt các tấm g-C₃N₄. Mẫu CZ-SDS có kích thước hạt tăng lên rõ rệt. Các khối tinh thể có góc cạnh rõ ràng hơn với kích thước hạt đơn lẻ khoảng 150 – 300 nm. Hiện tượng kết tụ thành các khối lớn (micromet) là nguyên nhân chính dẫn đến kết quả đo DLS rất cao. Các hạt đơn lẻ trên mẫu CZ-CTAB có kích thước khá mịn, khoảng 60 – 120 nm. Tuy nhiên, chúng tập hợp lại thành các chùm bông xốp, tạo ra các "hạt giả" có kích thước lớn hơn khi đo trong dung dịch.

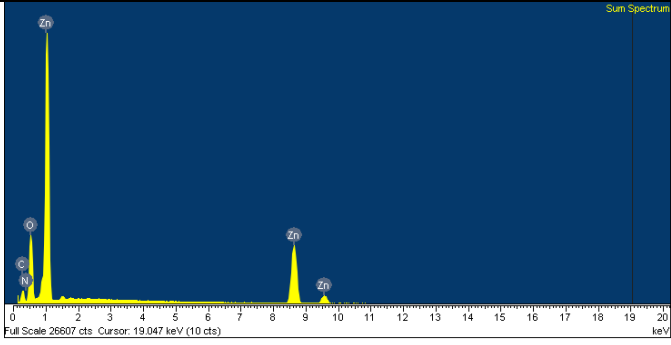
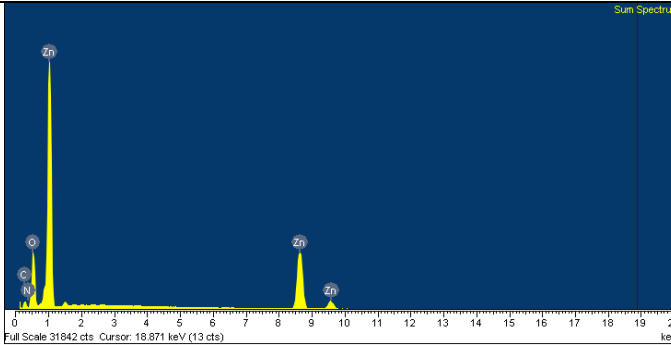
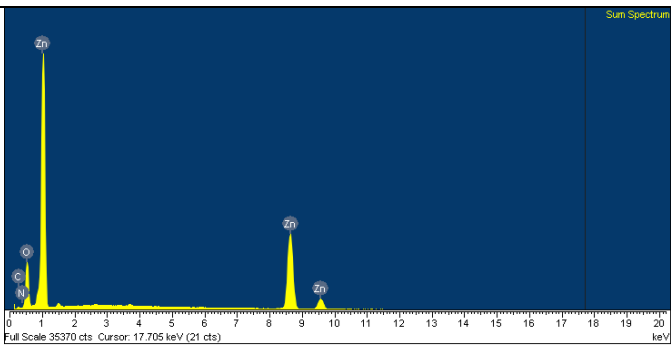
Kích thước đo bằng DLS luôn lớn hơn SEM vì DLS đo đường kính thủy động lực học của các cụm hạt trong dung môi, trong khi SEM quan sát các hạt đơn lẻ ở trạng thái khô. Do đó, có sự chênh lệch giữa kích thước hạt khi xác định bằng phương pháp SEM và DLS. Kết quả FESEM và DLS cho thấy CTAB giúp cải thiện đáng kể sự phân bố của các hạt ZnO trên nền g-C₃N₄. Mane và cộng sự [42] cũng cho thấy CTAB có khả năng tách lớp và phân tán hiệu quả các tấm g-C₃N₄, làm tăng diện tích bề mặt hữu hiệu và cải thiện sự phân bố của pha vô cơ trên nền carbon nitride. Các kết quả này hoàn toàn tương đồng với quan sát trong nghiên cứu hiện tại khi mẫu CZ-CTAB cho hình thái đồng nhất và tín hiệu EDX-Mapping ở phần tiếp theo phân bố đều hơn so với mẫu CZ-SDS.





Hình 3.4. Ảnh FESEM của mẫu CZ-0 (a), CZ-SDS (b), CZ-CTAB (c)

Quan sát rõ sự thay đổi lớn về hình thái của các hạt ZnO đối với mẫu CZ-SDS. Các hạt ZnO phát triển mạnh về kích thước, tạo thành các khối đa diện có góc cạnh rõ rệt và kích thước lớn hơn hẳn so với mẫu CZ-0. Sự kết tụ diễn ra rất mạnh mẽ, tạo thành các mạng khối đặc khít. Hình ảnh này minh chứng cho số liệu kích thước hạt vọt lên tới 7197,70 nm và chỉ số đa phân tán PI cực cao (0,912). Nguyên nhân là do SDS (anion) có thể đã thúc đẩy sự phát triển tinh thể ZnO theo các hướng ưu tiên hoặc gây ra hiện tượng keo tụ mạnh do làm giảm thế Zeta xuống mức rất thấp (4,20 mV), khiến lực đẩy tĩnh điện không còn đủ để duy trì trạng thái phân tán. Hình 3.4c cho thấy hình thái hạt CZ-CTAB có cấu trúc xốp và phân tán tốt hơn so với CZ-SDS. Các hạt nano bám dính trên các lớp $g\text{-C}_3\text{N}_4$ tạo ra cấu trúc dạng bông xốp. Mặc dù kích thước hạt trung bình đo được là 1207 nm (lớn hơn CZ-0), nhưng ảnh SEM cho thấy sự phân bố các cụm hạt này khá đồng nhất về kiểu dáng. Điều này tương ứng với chỉ số PI thấp (0,476), cho thấy hệ có độ đồng đều tốt hơn SDS.

	Phổ EDX	Nguyên tố	%khối lượng	%nguyên tử
(a)		C K	13,37±2,51	26,81±3,47
		N K	4,88±0,25	8,49±0,98
		O K	30,01±2,43	45,39±0,87
		Zn K	51,74±4,69	19,3±3,11
(b)		C K	9,19±2,05	20,02±3,8
		N K	5,08±0,26	9,54±0,31
		O K	28,86±0,31	47,5±1,88
		Zn K	56,87±2,29	22,93±1,88
(c)		C K	5,73±0,45	14,05±0,19
		N K	5,01±0,25	10,54±0,17
		O K	25,26±3,74	46,38±3,80
		Zn K	64,00±4,44	29,03±3,83

Hình 3.5. Phổ EDX của mẫu CZ-0 (a), CZ-SDS (b), CZ-CTAB (c)

Hình 3.5 trình bày phổ EDX và thành phần các nguyên tố trong các mẫu CZ-0, CZ-SDS và CZ-CTAB. Phổ EDX của cả ba mẫu đều xác nhận sự hiện diện của các nguyên tố chính cấu thành nên hệ vật liệu gồm zinc (Zn) và oxygen (O) - đặc trưng cho pha ZnO còn carbon (C) và nitrogen (N) - đặc trưng cho pha nền g-C₃N₄. Sự xuất hiện đồng thời của 4 nguyên tố này ở cả 3 mẫu khẳng định quá trình tổng hợp đã tạo ra hệ composite đúng như thiết kế ban đầu. Hầu như không thấy sự xuất hiện của các vạch phổ lạ (tạp chất), cho thấy các chất HDBM đã được loại bỏ sau quá trình nung để lại cấu trúc xốp cho vật liệu thu được.

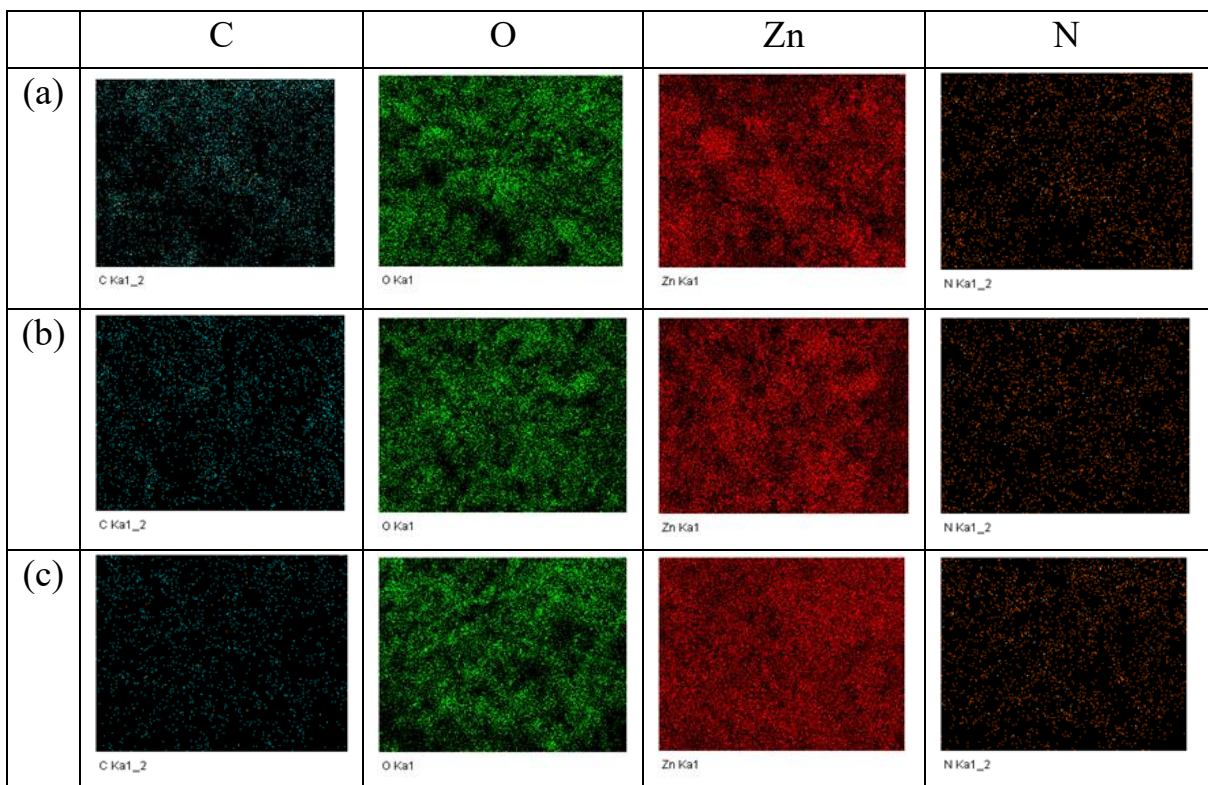
Tỷ lệ các nguyên tố thường phản ánh mức độ kết hợp tự nhiên giữa g-C₃N₄ và ZnO. Đối với mẫu CZ-0, do không có chất HDBM nên sự phân bố

các hạt ZnO trên nền g-C₃N₄ có thể không đồng nhất cao, dẫn đến tỷ lệ Zn/C biến thiên tùy vị trí quét phổ. Đối với mẫu CZ-SDS, hàm lượng O cao hơn do nhóm sulfate (-SO₄²⁻) trong SDS có thể để lại dấu vết hoặc thúc đẩy quá trình hấp phụ oxy trên bề mặt. Hàm lượng Zn trong mẫu này có xu hướng cao ở các vùng kết tụ lớn (như đã thấy trên SEM), cho thấy SDS thúc đẩy sự phát triển mạnh của pha vô cơ ZnO. Mẫu CZ-CTAB có hàm lượng C và N ổn định hơn và rõ nét. Điều này minh chứng cho việc khung cấu trúc g-C₃N₄ được bảo tồn tốt và không bị che lấp quá mức bởi sự kết tụ của các hạt kẽm oxide. CTAB giúp phân tán tốt các lớp g-C₃N₄, dẫn đến trên bản đồ các nguyên tố này xuất hiện đồng đều hơn trên toàn bộ bề mặt mẫu khi quét EDX - Mapping.

Dựa trên tỷ lệ mol giữa nguyên tử Zn và C, có thể thấy mẫu CZ-0 có tỷ lệ mol ZnO/g-C₃N₄ là 2,13/1, tỷ lệ này khá gần so với tỷ lệ mol theo lý thuyết của ZnO/g-C₃N₄ là 1,84/1. Mẫu CZ-SDS có tỷ lệ mol ZnO/g-C₃N₄ là 3,41/1. Mẫu CZ-CTAB có tỷ lệ mol ZnO/g-C₃N₄ là 6,16/1. Dựa trên kết quả tính toán, có thể thấy một xu hướng thay đổi rõ rệt khi có sự mặt của các chất HĐBM. Tỷ lệ mol ZnO so với g-C₃N₄ tăng dần từ mẫu đối chứng CZ-0 (2,13) đến CZ-SDS (3,41) và cao nhất ở CZ-CTAB (6,16). Điều này cho thấy các chất HĐBM, đặc biệt là CTAB, có vai trò quan trọng trong việc thúc đẩy sự hình thành hoặc ổn định pha vô cơ ZnO trong cấu trúc composite. Mẫu CZ-CTAB có tỷ lệ ZnO cao nhất (gấp hơn 6 lần lượng g-C₃N₄). Điều này giải thích tại sao trên phổ FTIR của mẫu này, các đỉnh của ZnO và các nhóm chức tương tác lại hiện rõ nét nhất. Sự ưu tiên hình thành ZnO đồng đều giúp bao phủ tốt bề mặt pha nền. Mẫu CZ-SDS: Mặc dù có tỷ lệ ZnO khá cao (3,41), nhưng do thế Zeta thấp (4,20 mV) và hiện tượng kết tụ mạnh như đã thấy trên SEM, lượng ZnO này không được phân tán hiệu quả mà tồn tại dưới dạng các khối lớn. Mẫu CZ-0 có hàm lượng g-C₃N₄ cao nhất trong các mẫu. Điều này phù hợp với kết quả kích thước hạt nhỏ (250,95 nm), khi pha nền chiếm ưu thế và các hạt ZnO chỉ điểm xuyết trên bề mặt mà không gây ra sự phát triển khối quá mạnh. Ngoài ra, mẫu CTAB cho tỷ lệ mol của ZnO/g-C₃N₄ là cao nhất có thể do các ion dương CTA⁺ của CTAB đã tương tác với các điện tích âm trên bề mặt các tấm g-C₃N₄, gây ra hiện tượng tách các lớp g-C₃N₄ dày thành các tấm nano mỏng hơn. Khi các lớp g-C₃N₄ mỏng hơn, diện tích tiếp xúc nhiệt lớn hơn, khiến quá trình thăng hoa/phân hủy diễn ra dễ dàng và

manh mẽ hơn so với dạng khối trong mẫu CZ-0. Điều này làm giảm khối lượng pha nền $g\text{-C}_3\text{N}_4$ trong sản phẩm cuối cùng, đẩy tỷ lệ Zn/C lên cao.

Kết quả phân tích bản đồ nguyên tử trên Hình 3.6 cho thấy các nguyên tố Zn và O phân bố trùng khít lên nhau, xác nhận sự hình thành đồng đều của pha ZnO. Các tín hiệu của C và N (đại diện cho $g\text{-C}_3\text{N}_4$) đan xen chặt chẽ với tín hiệu của Zn và O, minh chứng cho việc các hạt ZnO đã bám dính và phân tán trên nền của các tấm nano carbon nitride, tạo thành cấu trúc dị thể (heterojunction). Mẫu CZ-0 cho thấy các điểm sáng nguyên tố phân bố khá đều, nhưng mật độ tín hiệu Zn và O thưa hơn so với các mẫu có chất HDBM. Tín hiệu Zn và O tập trung mật độ cao tại một số vùng trên mẫu CZ-SDS, tương ứng với các cụm hạt bị kết tụ lớn đã quan sát thấy trên ảnh SEM. Điều này cho thấy SDS (anionic) không hỗ trợ tốt cho việc dàn trải đều pha vô cơ trên nền $g\text{-C}_3\text{N}_4$. Tín hiệu Zn và O có độ phủ dày đặc và đồng nhất nhất trên toàn bộ bề mặt mẫu. Các điểm sáng phân bố mịn, không bị vón cục lớn, cho thấy CTAB (cationic) giúp dàn trải các hạt nano ZnO cực kỳ hiệu quả trên các lớp $g\text{-C}_3\text{N}_4$.



Hình 3.6. Bản đồ nguyên tố của mẫu CZ-0 (a), CZ-SDS (b), CZ-CTAB (c)

Các kết quả phân tích thu được cho thấy CTAB là chất HDBM thích hợp hơn so với SDS và PVA. Việc SDS làm tăng kích thước hạt CZ thu được

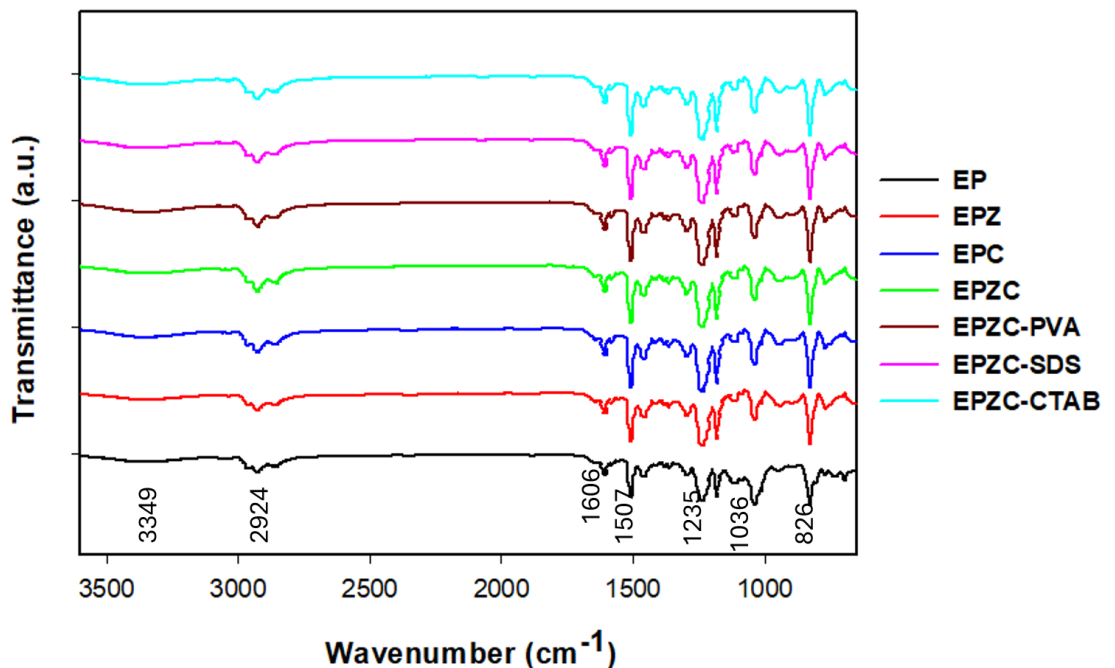
có thể là do SDS là chất HĐBM anionic, làm giảm lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt g-C₃N₄ tích điện âm. Điều này làm cho thế Zeta của mẫu CZ-SDS gần với 0 hơn. Các ion DS⁻ của SDS có thể hấp phụ ưu tiên lên các mặt tinh thể nhất định của ZnO trong quá trình tổng hợp hóa học, thúc đẩy sự phát triển của tinh thể theo các hướng cụ thể, tạo ra các khối đa diện lớn thay vì các hạt nano mịn. Sự tương tác giữa SDS và tiền chất muối kẽm có thể làm chậm quá trình tạo mầm nhưng lại tạo điều kiện cho quá trình phát triển tinh thể diễn ra mạnh mẽ hơn, dẫn đến ít hạt hơn nhưng mỗi hạt có kích thước lớn hơn. Kết quả EDX-Mapping cho thấy tín hiệu Zn và O ở mẫu CZ-SDS tập trung thành các vùng mật độ cao, không trải đều như mẫu CZ-CTAB. Điều này cho thấy SDS không hỗ trợ tốt việc dàn trải ZnO trên các tấm g-C₃N₄ mà ngược lại, nó khiến các hạt ZnO có xu hướng kết tụ lại với nhau, tạo thành các cụm lớn bao phủ cục bộ trên pha nền.

Trong khi đó, CTAB là chất HĐBM cationic, trong môi trường tổng hợp, các phân tử CTAB mang điện tích dương (CTA⁺) tương tác mạnh với bề mặt các tấm nano g-C₃N₄ vốn mang điện tích âm. Sự hấp phụ của CTAB tạo ra một lớp đệm điện tích dương bao quanh pha nền, giúp định hướng và dàn trải các hạt nano ZnO (cũng mang điện tích dương) lên bề mặt g-C₃N₄ một cách đồng đều. Cơ chế này không chỉ ngăn chặn sự tái kết tụ của các tấm carbon nitride mà còn tạo ra lực đẩy tĩnh điện giữa các cụm hạt, duy trì thế Zeta ở mức ổn định (13,55 mV) và chỉ số đa phân tán PI thấp (0,476). Kết quả là mẫu CZ-CTAB sở hữu cấu trúc bông xốp với diện tích tiếp xúc giữa hai pha lớn nhất, thể hiện qua mật độ tín hiệu Zn cao và đồng nhất trên ảnh Mapping.

3.2. Đặc trưng, tính chất, hình thái cấu trúc của lớp phủ epoxy/g-C₃N₄-ZnO

3.2.1. Phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR)

Hình 3.7 trình bày phổ FTIR của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt nano g-C₃N₄-ZnO, trong đó gồm các mẫu khảo sát là epoxy (EP), ppoxy/ZnO (EPZ), epoxy/g-C₃N₄ (EPC), epoxy/g-C₃N₄-ZnO (EPZC), epoxy/g-C₃N₄-ZnO (tổng hợp g-C₃N₄-ZnO dùng PVA) (EPZC-PVA), epoxy/g-C₃N₄-ZnO (tổng hợp g-C₃N₄-ZnO dùng SDS) (EPZC-SDS), và epoxy/g-C₃N₄-ZnO (tổng hợp g-C₃N₄-ZnO dùng CTAB) (EPZC-CTAB).



Hình 3.7. Phổ FTIR của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO}$ tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau

Nhìn chung, phổ FTIR của mẫu epoxy thuần (EP) thể hiện rõ các dải hấp thụ đặc trưng của mạng lưới epoxy gốc Bisphenol-A sau khi đóng rắn. Cụ thể, dải hấp thụ rộng tại 3349 cm^{-1} đặc trưng cho dao động kéo dãn của nhóm hydroxyl, được hình thành chủ yếu từ quá trình mở vòng oxirane trong phản ứng đóng rắn. Đỉnh hấp thụ tại 2924 cm^{-1} tương ứng với dao động kéo dãn của liên kết C-H trong các nhóm aliphatic. Sự hiện diện của vòng benzen trong cấu trúc được minh chứng qua các đỉnh dao động kéo dãn của liên kết C=C nhân thơm tại 1606 cm^{-1} và 1507 cm^{-1} , cùng với dao động uốn ngoài mặt phẳng của liên kết C-H trên vòng thơm thế 1,4 tại 826 cm^{-1} . Các đỉnh hấp thụ tại 1235 cm^{-1} và 1036 cm^{-1} lần lượt đặc trưng cho dao động kéo dãn của liên kết ete thơm và ete mạch thẳng.

Khi so sánh với mẫu gốc, phổ FTIR của tất cả các hệ composite (EPZ, EPC, EPZC) đều có biên dạng gần như trùng khớp hoàn toàn với hệ nền EP. Sự duy trì các dải hấp thụ đặc trưng và việc không quan sát thấy sự xuất hiện của các mũi dao động cộng hóa trị mới hay sự dịch chuyển đáng kể của các dải số sóng cho thấy quá trình phối trộn các chất độn (ZnO , $g\text{-C}_3\text{N}_4$, $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO}$) không làm biến đổi cấu trúc hóa học mạch chính của epoxy. Điều này chỉ ra rằng tương tác giữa pha phân tán và nền polyme chủ yếu dừng lại ở

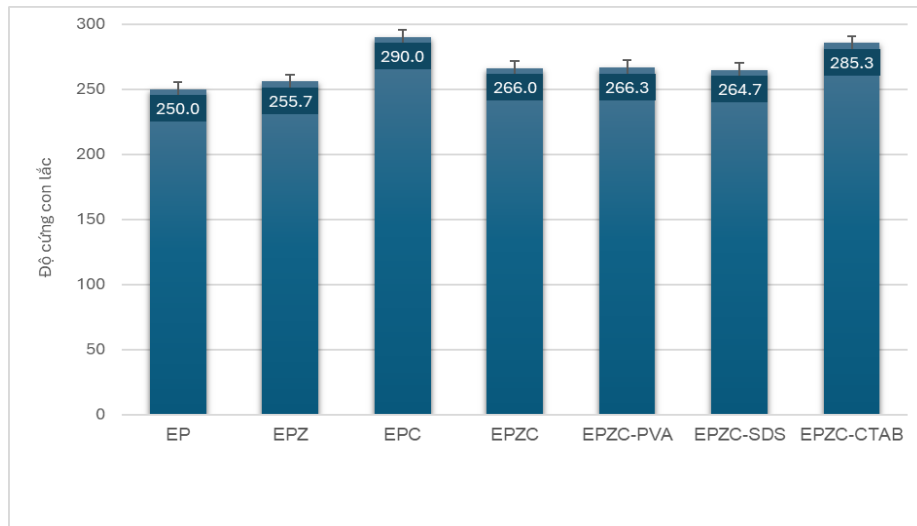
mức độ phân tán vật lý và các tương tác liên phân tử yếu (như lực van der Waals hoặc liên kết hydro). Ngoài ra, các tín hiệu dao động đặc trưng của liên kết Zn-O bị che khuất bởi cường độ hấp thụ mạnh của nền polyme hữu cơ do hàm lượng chất độn được sử dụng trong hệ tương đối nhỏ. Tuy nhiên, sự mở rộng nhẹ vùng hấp thụ ở $500\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ cho thấy các hạt nano đã phân tán vào nền nhựa epoxy.

3.2.2. Độ cứng con lắc

Độ cứng con lắc của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt nano g-C₃N₄-ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau được thể hiện trong Hình 3.8. Nhìn chung, việc đưa các hệ hạt độn vô cơ vào mạng lưới polyme đều mang lại hiệu ứng gia cường, làm tăng độ cứng con lắc của tất cả các hệ nanocomposite so với mẫu epoxy thuần (mẫu EP có độ cứng con lắc là $250 \pm 20,52$). g-C₃N₄ có khả năng gia cường độ cứng của nền epoxy tốt hơn đáng kể so với ZnO. Trong nhóm các hệ lớp phủ chứa hạt lai g-C₃N₄-ZnO (nhóm EPZC), việc sử dụng các chất hoạt động bề mặt khác nhau trong quá trình tổng hợp hạt độn đã dẫn đến sự phân hóa rõ rệt về đặc tính độ cứng của màng.

Cụ thể, mẫu lớp phủ EPZC-CTAB ghi nhận sự gia tăng vượt trội về độ cứng con lắc, đạt giá trị cao nhất trong các hệ hạt lai, lần lượt là $285,33 \pm 4,04$ và $285,00 \pm 6,66$. Kết quả này cao hơn hẳn so với hệ EPZC không dùng chất hoạt động bề mặt khi tổng hợp ($266,00 \pm 8,72$). Ngược lại, các mẫu EPZC-PVA và EPZC-SDS cho thấy độ cứng con lắc chỉ dao động trong khoảng $266,33 \pm 6,43$ đến $264,67 \pm 4,16$. Giá trị này chỉ tương đương, hoặc thậm chí thấp hơn một chút so với hệ EPZC tổng hợp thông thường không có chất hoạt động bề mặt.

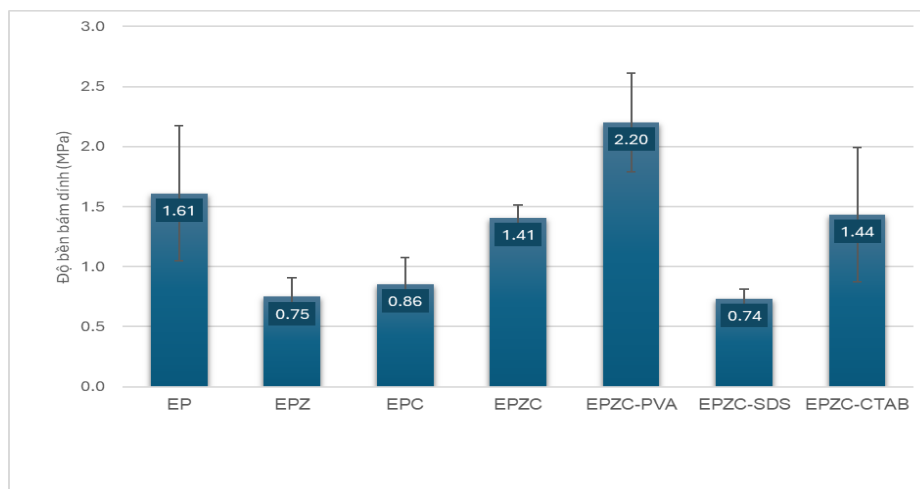
Sự gia tăng độ cứng của lớp phủ EPZC-CTAB có thể được giải thích bởi khả năng phân tán tốt hơn của pha nano trong nền epoxy. Kết quả này tương đồng với nghiên cứu của Yan và cộng sự [43], trong đó việc bổ sung các tấm nano g-C₃N₄ phân tán đồng đều giúp tăng độ đặc khít của mạng epoxy, hạn chế chuyển động của các chuỗi polyme và cải thiện các tính chất cơ học của màng phủ. Khi các hạt nano được phân bố đồng nhất, ứng suất cơ học được truyền tải hiệu quả hơn giữa nền polyme và pha gia cường, từ đó làm tăng độ cứng của vật liệu composite.



Hình 3.8. Độ cứng con lắc của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO}$ tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau

3.2.3. Độ bền bám dính

Độ bền bám dính của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt CZ tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau được thể hiện trong Hình 3.9 và Bảng 3.1.



Hình 3.9. Độ bền bám dính của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO}$ tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau

Kết quả trên Hình 3.9 cho thấy rõ sự ảnh hưởng phức tạp của các loại chất độn vô cơ và chất HDBM lên khả năng liên kết của màng phủ epoxy với vật liệu nền. Mẫu epoxy thuần đạt độ bền bám dính $1,61 \pm 0,56$ MPa. Khi bổ sung đơn lẻ các hạt vô cơ như ZnO (mẫu EPZ) hoặc $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (mẫu EPC), độ bền bám dính sụt giảm mạnh, chỉ còn lần lượt là $0,75 \pm 0,16$ MPa và $0,85 \pm 0,22$ MPa. Điều này có thể là do sự kết tụ của các hạt vô cơ tạo ra các khuyết

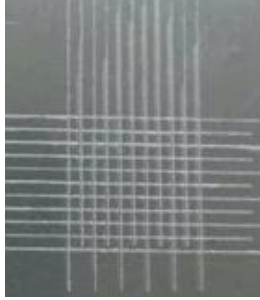
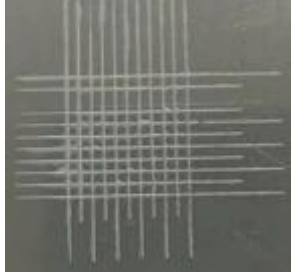

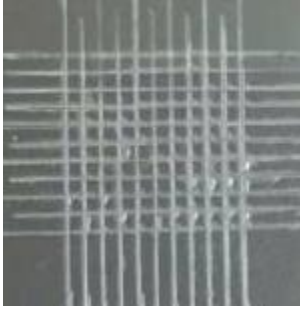
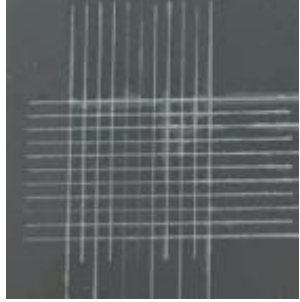
tật tại bề mặt phân cách, hoặc do chúng làm cản trở khả năng thấm ướt của nhựa epoxy lên bề mặt nền.

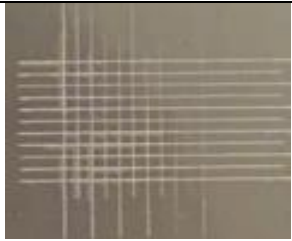
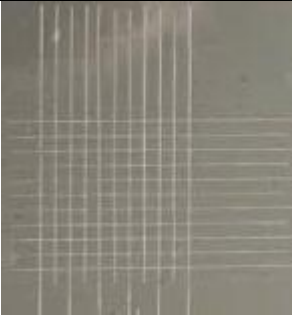
Khi kết hợp tạo thành hệ hạt lai trong mẫu EPZC, độ bám dính được phục hồi đáng kể lên mức $1,41 \pm 0,11$ MPa. Giá trị này cao hơn hẳn so với việc dùng hạt đơn lẻ, cho thấy cấu trúc lai đã cải thiện tương tác liên diện, mặc dù vẫn thấp hơn một chút so với nền EP nguyên bản.

Việc sử dụng các chất HDBM khác nhau để tổng hợp hạt lai mang lại những kết quả hoàn toàn trái ngược. Việc sử dụng PVA tạo ra bước đột phá khi độ bám dính tăng vọt lên mức cao nhất, đạt $2,20 \pm 0,41$ MPa. Lớp phủ EPZC-PVA vượt trội hoàn toàn so với cả mẫu EP gốc. Sự cải thiện này rất có thể bắt nguồn từ lượng lớn các nhóm hydroxyl (-OH) trên chuỗi mạch PVA. Các nhóm này không chỉ giúp phân tán hạt đơn mà còn tạo ra một mạng lưới liên kết hydro dày đặc với bề mặt nền, hoạt động như những "mỏ neo" hóa học vững chắc. Trái ngược với hệ EPZC-PVA, hệ EPZC-SDS có độ bền bám dính giảm mạnh, chỉ còn tương đương mẫu EPZ ($0,74 \pm 0,08$ MPa). Lớp điện tích âm và chuỗi kỵ nước của SDS có thể đã gây cản trở lực tương tác giữa màng polyme và bề mặt. Hệ EPZC-CTAB duy trì độ bám dính ở mức khá ($1,21 \pm 0,13$ MPa đến $1,44 \pm 0,56$ MPa). Mặc dù CTAB giúp tăng cường đáng kể độ cứng con lắc (như đã phân tích ở biểu đồ trước), chúng lại không có đóng góp tích cực vào việc cải thiện lực liên kết bề mặt như PVA.

Kết quả trong Bảng 3.3 cũng cho thấy các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C₃N₄-ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau có khả năng bám dính tốt hơn so với mẫu lớp phủ chứa hạt CZ tổng hợp không có chất HDBM.

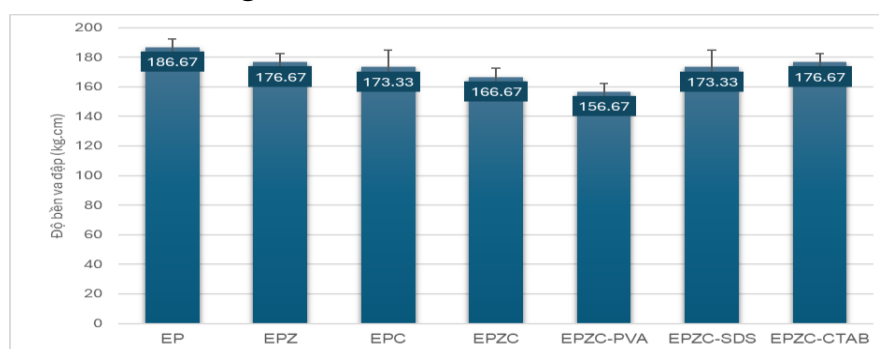
Bảng 3.3. Kết quả độ bám dính điểm của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g- C_3N_4 -ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau

Mẫu	Độ bám dính điểm	Hình ảnh
EP	1	
EPZ	2	
EPC	0	
EPZC	2	
EPZC-PVA	1	

EPZC-SDS	1	
EPZC-CTAB	0	

3.2.4. Độ bền va đập

Độ bền va đập của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt CZ tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau được thể hiện trên Hình 3.10. Trái ngược với xu hướng gia tăng của độ cứng con lắc, độ bền va đập của mạng lưới epoxy thuần lại đạt giá trị cao nhất trong toàn bộ các khảo sát, $186,67 \pm 5,77$ kg.cm. Việc đưa các phụ gia vô cơ (ZnO, g-C₃N₄ hay hệ hạt lai) vào nền polyme đều dẫn đến sự suy giảm độ bền va đập của hệ. Đây là hiện tượng rất phổ biến trong cơ học vật liệu composite: các hạt vô cơ cứng đóng vai trò là các điểm tập trung ứng suất bên trong cấu trúc màng. Dưới tác động của lực va đập cơ học đột ngột ở tốc độ cao, các vị trí này dễ dàng trở thành điểm khởi phát các vi nứt, làm giảm khả năng hấp thụ năng lượng và độ dẻo dai tổng thể của mạng lưới polyme. Việc bổ sung ZnO đơn lẻ (mẫu EPZ) làm giảm nhẹ độ bền va đập xuống $176,67 \pm 5,77$ kg.cm. Khi sử dụng g-C₃N₄ (mẫu EPC) hoặc hệ hạt lai g-C₃N₄-ZnO (mẫu EPZC), giá trị này tiếp tục giảm xuống $166,67 - 173,33$ kg.cm.

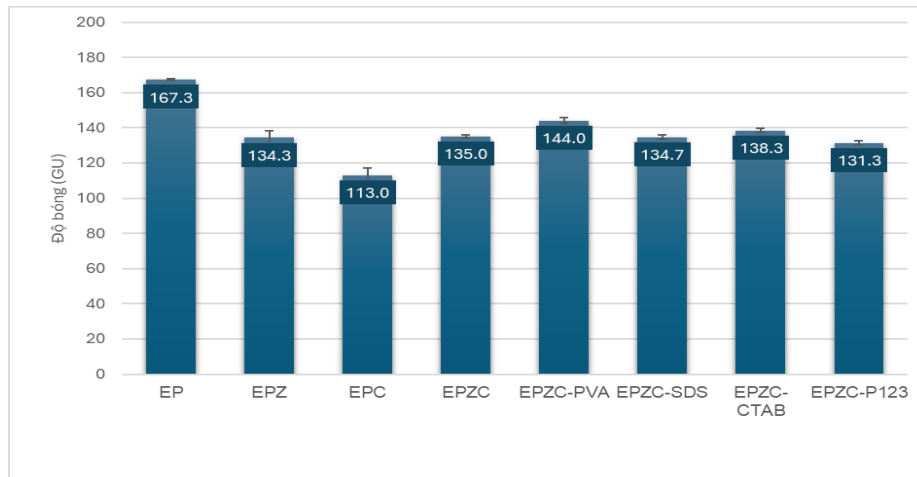


Hình 3.10. Độ bền va đập của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C₃N₄-ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau

Các chất biến tính được sử dụng trong quá trình tổng hợp hạt lai cho thấy những tác động khác nhau lên khả năng chịu va đập của hệ màng sơn epoxy. Mẫu EPZC-CTAB và EPZC-SDS có độ bền va đập được cải thiện nhẹ so với hệ hạt lai không biến tính, đạt mức $176,67 \pm 5,77$ và $173,33 \pm 11,55$ kg.cm. Điều này chỉ ra rằng CTAB và SDS có hiệu quả tốt trong việc ngăn chặn sự kết tụ của các hạt g-C₃N₄-ZnO, giúp phân tán lực tác động đồng đều hơn trong mạng lưới polyme. Đáng chú ý nhất là mẫu EPZC-PVA, hệ lớp phủ này ghi nhận độ bền va đập thấp nhất, chỉ còn $156,67 \pm 5,77$ kg.cm. Tuy nhiên, kết quả này hoàn toàn logic khi đặt trong bức tranh tổng thể. PVA tạo ra mạng lưới liên kết hydro cực kỳ chặt chẽ (giúp độ bám dính và chống xước đạt đỉnh), nhưng chính sự "khóa chặt" này làm hạn chế khả năng chuyển động/trượt cục bộ của các chuỗi mạch polymer khi chịu lực va đập nhanh, khiến vật liệu trở nên giòn cứng hơn.

3.2.5. Độ bóng

Hình 3.11 trình bày độ bóng của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt |Z| tổng hợp với các chất HDBM. Kết quả khảo sát độ bóng của các màng phủ cho thấy sự hiện diện và bản chất của các hạt độn vô cơ ảnh hưởng sâu sắc đến đặc tính quang học và hình thái bề mặt của nền polymer. Lớp phủ epoxy thuần, nhờ quá trình đóng rắn tạo màng đồng nhất và nhẵn mịn, thể hiện độ phản xạ ánh sáng xuyên tâm tốt nhất với độ bóng đạt giá trị cực đại, $167,3 \pm 0,6$ GU. Đúng như quy luật chung của vật liệu composite, việc đưa bất kỳ pha phân tán rắn nào vào nền polymer (ZnO, g-C₃N₄ hay hệ lai) đều dẫn đến sự sụt giảm độ bóng. Hiện tượng này xảy ra do các hạt độn làm gia tăng độ nhám vi mô tại bề mặt lớp phủ, khiến ánh sáng tới bị tán xạ thay vì phản xạ định hướng. Đáng lưu ý, mẫu sử dụng g-C₃N₄ đơn lẻ (EPC) ghi nhận sự sụt giảm độ bóng nghiêm trọng nhất, chỉ còn $113,0 \pm 4,4$ GU. Điều này có thể được lý giải bởi cấu trúc dạng phiến 2D đặc trưng của mạng lưới carbon nitride, dễ dàng tạo ra các gờ hoặc nếp gấp nhô lên khỏi bề mặt màng khi phân tán. Khi kết hợp thành hệ hạt lai g-C₃N₄-ZnO (EPZC), độ bóng được phục hồi một phần lên mức $135,0 \pm 1,0$ GU, gần tương đương với mẫu dùng ZnO đơn lẻ (EPZ – $134,3 \pm 4,0$ GU), cho thấy cấu trúc lai đã giúp cải thiện đáng kể hình thái bề mặt so với phiến g-C₃N₄ trần.



Hình 3.11. Độ bóng của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO}$ tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau

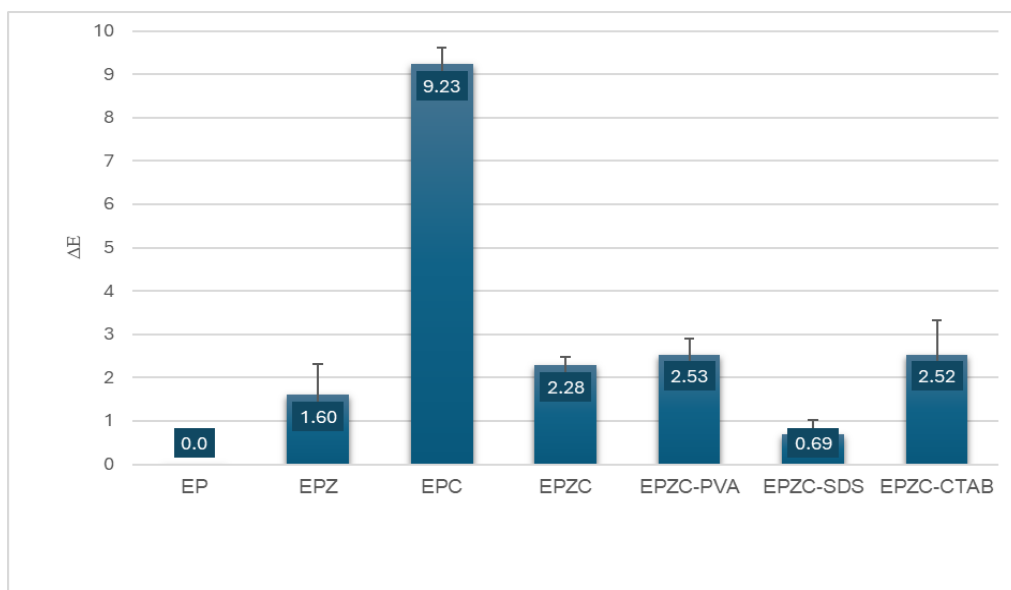
Việc ứng dụng các chất hoạt động bề mặt trong quá trình tổng hợp pha độn đóng vai trò quan trọng trong việc điều hòa độ bóng của màng composite. Nổi bật nhất trong số các mẫu khảo sát là hệ EPZC-PVA, ghi nhận độ bóng cao nhất trong toàn bộ nhóm vật liệu composite, đạt $144,0 \pm 1,7$ GU. Kết quả này hoàn toàn đồng nhất với các quan sát về tính bám dính trước đó: chuỗi polyme PVA có độ tương thích cao với nền epoxy, giúp các hạt lai phân tán đồng đều, ngăn chặn hiện tượng kết tụ hạt lớn nổi lên bề mặt, đồng thời hỗ trợ nhựa nền thấm ướt hoàn toàn cấu trúc hạt, từ đó hình thành một lớp màng đóng rắn phẳng mịn hơn. Trong khi đó, các hệ sử dụng CTAB và SDS duy trì độ bóng ở mức trung bình (dao động từ $131,3 \pm 1,2$ đến $138,3 \pm 1,0$ GU), cho thấy mức độ kiểm soát độ nhám bề mặt ở mức khá nhưng chưa đạt hiệu quả tối ưu như PVA.

3.2.6. Sự thay đổi màu sắc

Sự thay đổi màu sắc của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt CZ tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau được thể hiện trên Hình 3.12. Kết quả đánh giá sự thay đổi màu sắc (ΔE) cho thấy việc bổ sung các pha phân tán vô cơ có tác động đáng kể đến ngoại quan của màng phủ so với nền epoxy thuần. Khi sử dụng chất độn đơn lẻ, hạt ZnO (mẫu EPZ) chỉ gây ra sự sai lệch màu sắc không đáng kể với ΔE đạt $1,60 \pm 0,72$. Ngược lại, mẫu sử dụng $g\text{-C}_3\text{N}_4$ đơn lẻ (EPC) lại ghi nhận sự biến đổi màu sắc mạnh mẽ nhất, đây giá trị ΔE tăng vọt lên mức cực đại là $9,23 \pm 0,39$. Hiện tượng này xuất phát từ màu sắc vàng đặc trưng của bản thân vật liệu $g\text{-C}_3\text{N}_4$, làm thay đổi đáng kể độ

trong suốt và màu sắc nguyên bản của nền nhựa. Tuy nhiên, một hiệu ứng thú vị đã xảy ra khi kết hợp hai thành phần này thành hệ hạt lai g-C₃N₄-ZnO (mẫu EPZC): giá trị ΔE sụt giảm mạnh xuống chỉ còn $2,28 \pm 0,20$. Điều này cho thấy cấu trúc lai đã giúp che đậy hiệu quả màu sắc của g-C₃N₄ hoặc cải thiện mức độ phân tán, làm giảm thiểu sự sai lệch quang học của màng.

Vai trò của các chất hoạt động bề mặt trong việc kiểm soát màu sắc lớp phủ cũng được thể hiện rõ rệt. Các mẫu sử dụng PVA và CTAB cho thấy sự sai lệch màu sắc ở mức ổn định và gần như tương đương nhau, với ΔE dao động trong khoảng 2,50. Đáng chú ý nhất là hệ sử dụng chất biến tính anion SDS (mẫu EPZC-SDS), ghi nhận sự thay đổi màu sắc thấp nhất trong toàn bộ các hệ composite khảo sát, với ΔE giảm xuống dưới mức 1,00 (đạt $0,69 \pm 0,34$). Chỉ số $\Delta E < 1$ trong hệ đo lường màu sắc thường được xem là giới hạn mà mắt thường rất khó nhận ra sự khác biệt. Do đó, hệ EPZC-SDS gần như bảo toàn được hoàn toàn màu sắc nguyên thủy của màng nhựa epoxy gốc.



Hình 3.12. Sự thay đổi màu sắc của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C₃N₄-ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau

3.2.7. Độ bền uốn

Bảng 3.4 trình bày kết quả độ bền uốn của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt CZ tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau. Có thể thấy các mẫu đều có độ bền uốn tốt, đạt mức 2 mm.

Bảng 3.4. Kết quả độ bền uốn của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C₃N₄-ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau

Mẫu	Độ bền uốn (mm)
EP	2
EPZ	2
EPC	2
EPZC	2
EPZC-PVA	2
EPZC-SDS	2
EPZC-CTAB	2

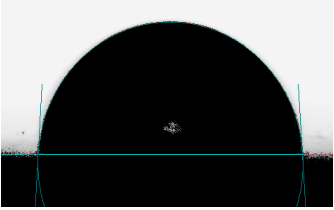

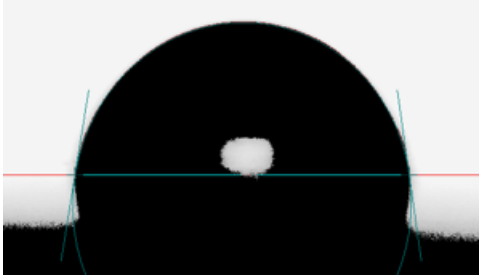
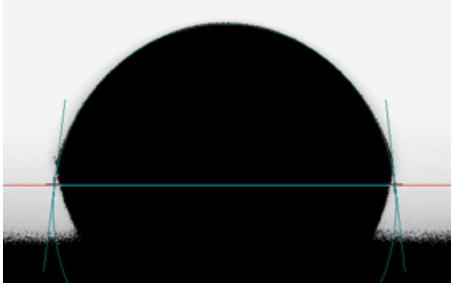
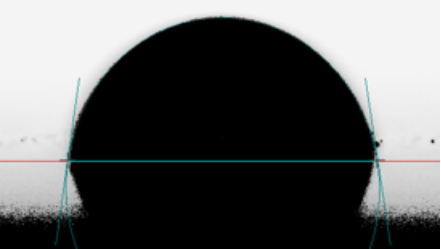
3.2.8. Góc tiếp xúc

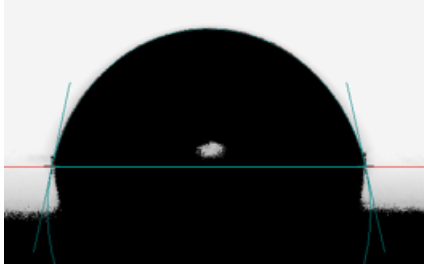
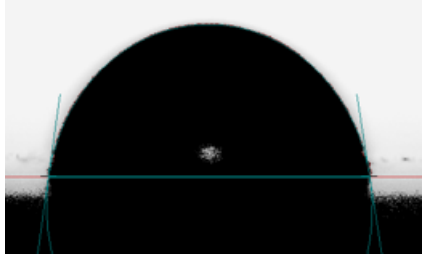
Góc tiếp xúc nước của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt nano CZ tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau được thể hiện trong Bảng 3.5. Lớp phủ epoxy nguyên bản thể hiện góc tiếp xúc lớn nhất trong toàn bộ các mẫu, đạt mức xấp xỉ trung bình 87,3° (góc trái 87,5°, góc phải 87,1°), cho thấy bề mặt có tính kỵ nước tương đối (nằm sát ngưỡng 90°). Khi bổ sung các pha phân tán vô cơ đơn lẻ, góc tiếp xúc sụt giảm rõ rệt xuống quanh mức 81,1° đối với mẫu chứa ZnO (EPZ) và 81,5° đối với mẫu chứa g-C₃N₄ (EPC). Sự gia tăng tính ưa nước bề mặt này chủ yếu bắt nguồn từ bản chất phân cực và sự hiện diện của các vị trí ưa nước (như các khiếm khuyết bề mặt hoặc nhóm hydroxyl bề mặt) trên các hạt độn vô cơ, làm tăng lực tương tác tĩnh điện và liên kết hydro với các phân tử nước. Khi kết hợp thành hệ hạt lai g-C₃N₄-ZnO (EPZC), góc tiếp xúc phục hồi nhẹ lên mức trung bình khoảng 83,3°, cho thấy cấu trúc lai phần nào làm che khuất hoặc giảm thiểu sự phơi bày các vị trí ưa nước so với trạng thái phân tán của từng hạt đơn lẻ.

Đặc biệt, việc sử dụng các chất hoạt động bề mặt trong quá trình tổng hợp hệ hạt độn lai đã thúc đẩy mạnh mẽ tính ưa nước của lớp màng composite. Mẫu EPZC-PVA ghi nhận góc tiếp xúc giảm trở lại mức xấp xỉ 81,5°. Hiện tượng này hoàn toàn có thể lý giải được do chuỗi polyme PVA chứa mật độ cao các nhóm hydroxyl tự do ưa nước, kéo theo ái lực với nước tại bề mặt phân cách rắn-lỏng tăng cao. Đáng chú ý nhất là hệ sử dụng chất biến tính anion SDS (EPZC-SDS), ghi nhận sự sụt giảm góc tiếp xúc xuống

mức thấp nhất trong tất cả các khảo sát, chỉ còn khoảng $77,5^\circ$ (góc trái $77,8^\circ$, góc phải $77,2^\circ$). Nguyên nhân là do đầu gốc phân cực sulfate mang điện tích âm rất mạnh trong phân tử SDS đã làm giảm đáng kể sức căng bề mặt, khiến giọt nước dễ dàng lan tỏa và thấm ướt màng nhựa.

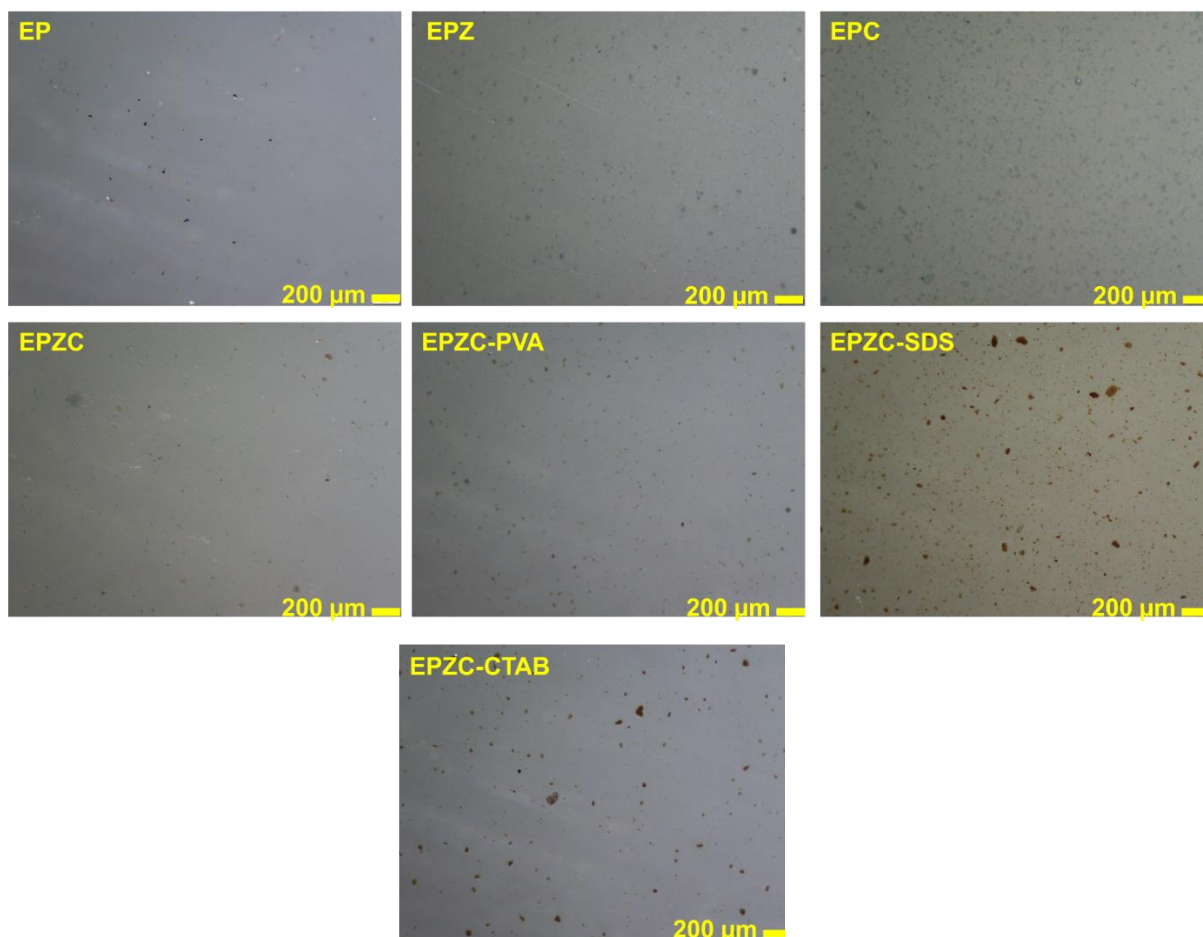
Bảng 3.5. Kết quả góc tiếp xúc của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C₃N₄-ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau

Mẫu	Góc tiếp xúc nước		Hình ảnh
	Góc trái	Góc phải	
EP	87,5	87,1	
EPZ	81,4	80,9	
EPC	81,0	82,0	
EPZC	83,0	83,7	
EPZC-PVA	81,9	81,2	

EPZC- SDS	77,8	77,2	
EPZC- CTAB	81,8	81,1	

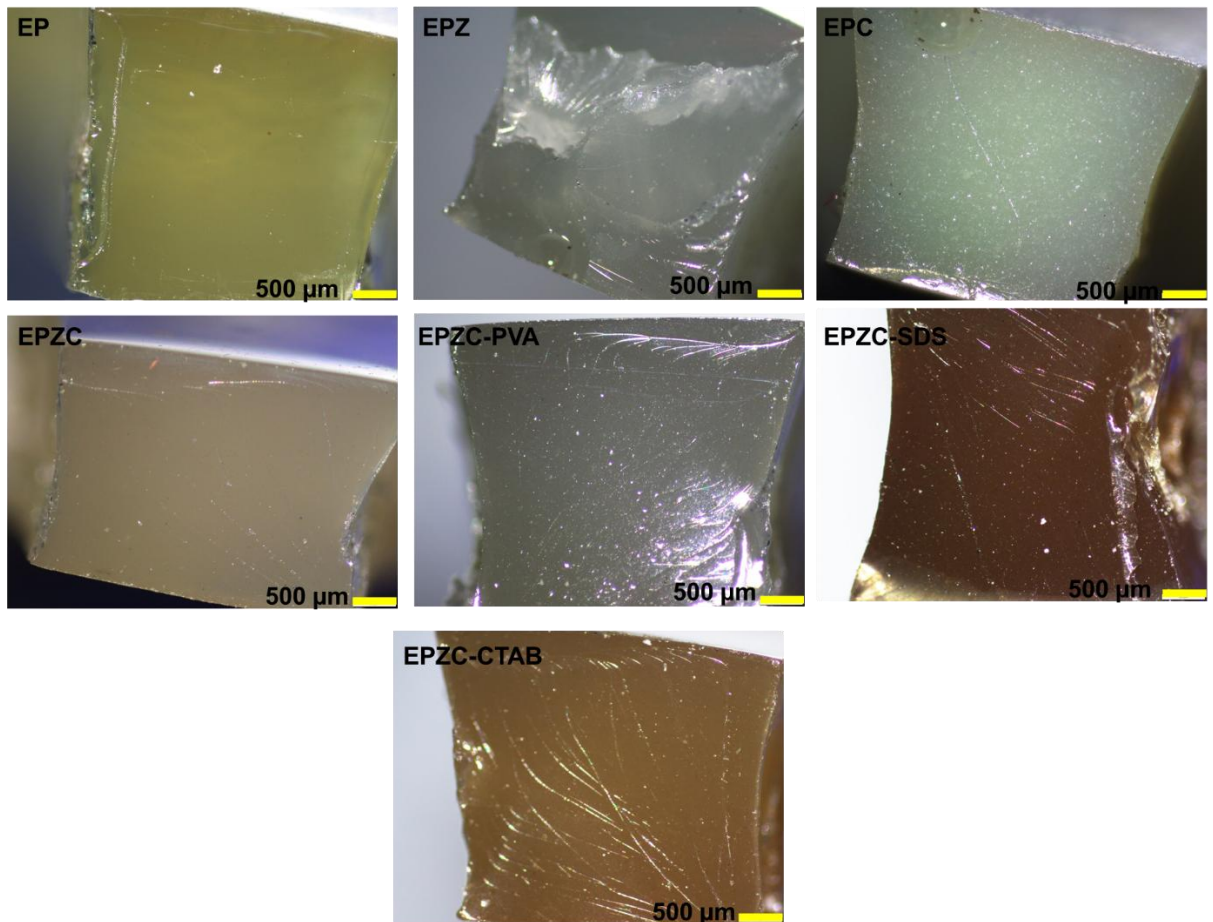
3.2.9. Hình thái cấu trúc

Hình thái cấu trúc của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt CZ tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau được thể hiện trên ảnh hiển vi soi nổi (Hình 3.13). Có thể thấy hình thái phân tán của pha rắn phụ thuộc rất lớn vào cấu trúc hạt lai và bản chất của chất hoạt động bề mặt được sử dụng. Đối với màng phủ đối chứng, nền epoxy thuần bộc lộ cấu trúc đồng nhất, nhẵn mịn và trong suốt, không xuất hiện khuyết tật hay hạt lơ lửng nào đáng kể. Khi bổ sung hạt g-C₃N₄ đơn lẻ (mẫu EPC), ta có thể quan sát rõ sự hình thành của các đám kết tụ kích thước lớn phân bố dày đặc trên màng. Hiện tượng này xuất phát từ bản chất cấu trúc lớp 2D của vật liệu g-C₃N₄; năng lượng bề mặt cao và lực tương tác Van der Waals mạnh khiến các phiến vật liệu dễ dàng xếp chồng và dính kết vào nhau trong quá trình đóng rắn. Tuy nhiên, sự kết hợp thành hệ hạt lai CZ (mẫu EPZC) đã cải thiện đáng kể hình thái này; các cụm hạt trở nên nhỏ hơn và phân bố tản mát hơn. Điều này chứng tỏ sự phát triển của các hạt ZnO trên bề mặt phiến g-C₃N₄ đã tạo ra hiệu ứng án ngữ không gian, phá vỡ lực hút tĩnh điện và ngăn chặn hiệu quả sự xếp chồng khít của các lớp carbon nitride.



Hình 3.13. Ảnh hiển vi soi nổi của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt g-C₃N₄-ZnO tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau trên nền kính.

Đáng chú ý nhất là sự biến đổi hình thái khi có mặt các chất hoạt động bề mặt. Mẫu sử dụng PVA (EPZC-PVA) thể hiện độ phân tán vi mô hoàn hảo nhất trong toàn bộ các hệ composite: các hạt độn hòa quyện đồng đều vào nền polyme, kích thước hạt vô cùng mịn và gần như triệt tiêu hoàn toàn các đám kết tụ lớn. Sự tương thích tuyệt vời này, nhờ mạng lưới liên kết hydro phong phú giữa chuỗi PVA và nền epoxy, chính là lời giải thích trực quan nhất tại sao hệ EPZC-PVA đạt độ bóng bề mặt cao nhất và lực bám dính vượt trội nhất. Ngược lại, các hệ sử dụng chất hoạt động bề mặt dạng ion như SDS (EPZC-SDS) và CTAB (EPZC-CTAB) lại xuất hiện tình trạng keo tụ nghiêm trọng, tạo thành các chấm đen hoặc nâu sẫm kích thước lớn, thô rải rác khắp bề mặt. Đặc biệt ở mẫu EPZC-SDS, sự kết tụ hạt diễn ra mạnh mẽ nhất, tạo ra các điểm tập trung ứng suất và rào cản cản trở sự thấm ướt của nhựa epoxy, hệ quả tất yếu dẫn đến việc lực bám dính của mẫu này sụt giảm xuống mức thấp nhất.



Hình 3.14. Ảnh hiển vi soi nổi của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt $g\text{-C}_3\text{N}_4\text{-ZnO}$ tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau tại vị trí đứt gãy sau khi kéo.

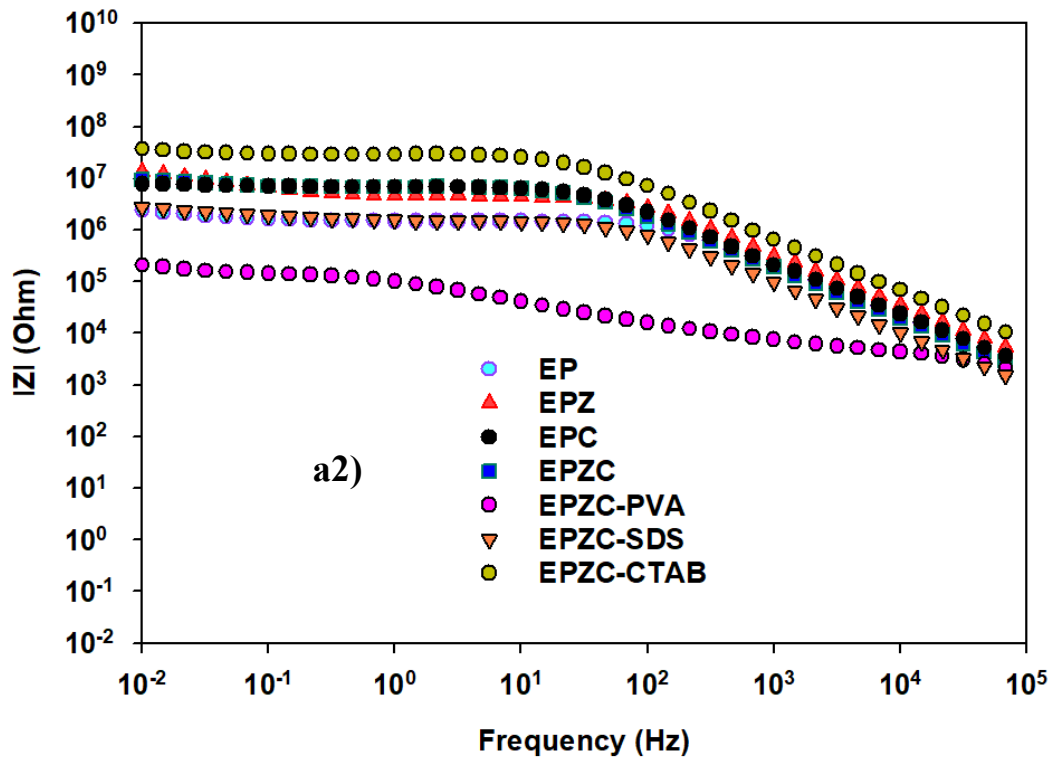
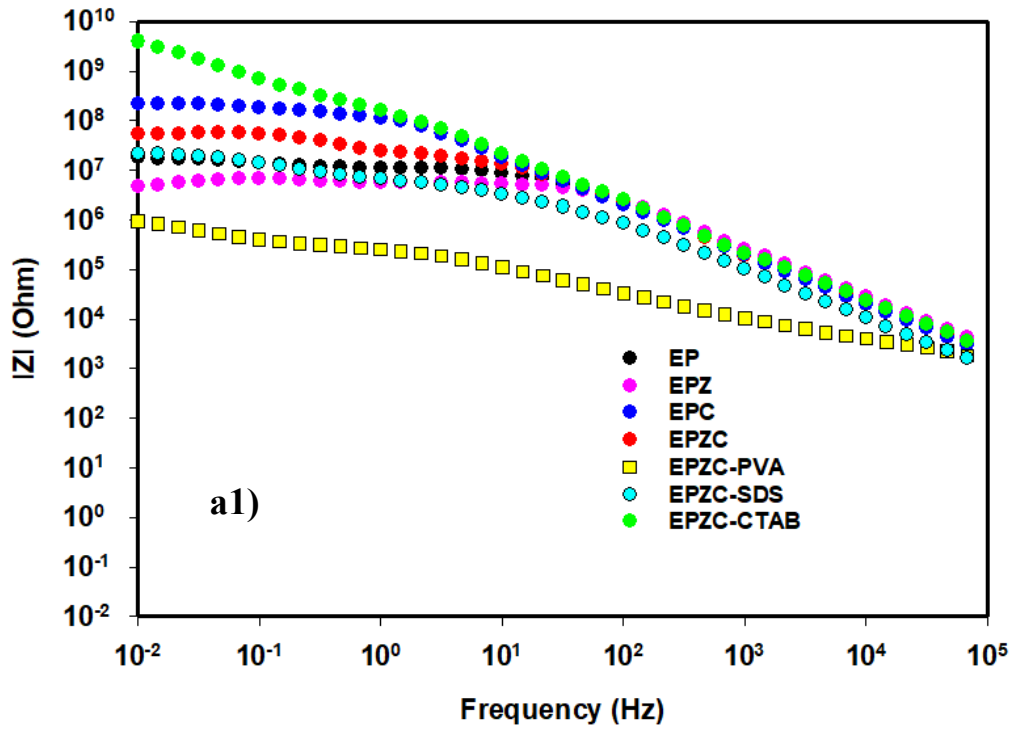
Kết quả quan sát mặt cắt đứt gãy bằng kính hiển vi soi nổi cung cấp những bằng chứng vi mô quan trọng về cơ chế phá hủy và mức độ tương tác liên diện giữa pha phân tán và nền polymer. Hình 3.14 trình bày ảnh hiển vi soi nổi của các mẫu lớp phủ epoxy chứa hạt CZ tổng hợp với các chất hoạt động bề mặt khác nhau tại vị trí đứt gãy sau khi kéo. Đối với mẫu epoxy thuần (EP), bề mặt đứt gãy tương đối phẳng và xuất hiện các nếp gấp dạng "vân sông" mượt mà, đây là hình thái đặc trưng điển hình cho cơ chế đứt gãy giòn của vật liệu nhựa nhiệt rắn đồng nhất. Khi có mặt các hạt đơn lẻ, bề mặt phá hủy của mẫu EPZ và đặc biệt là EPC trở nên gồ ghề hơn rõ rệt, quan sát thấy nhiều đốm trắng đục nhỏ li ti phân bố trên mặt cắt của EPC, cho thấy sự tồn tại của các đám kết tụ làm cản trở và phân nhánh cục bộ đường truyền vết nứt. Ở hệ hạt lai không biến tính (EPZC), cấu trúc mặt cắt trở nên đồng nhất hơn so với EPC nhưng vẫn duy trì được độ nhám nhất định, phản ánh sự

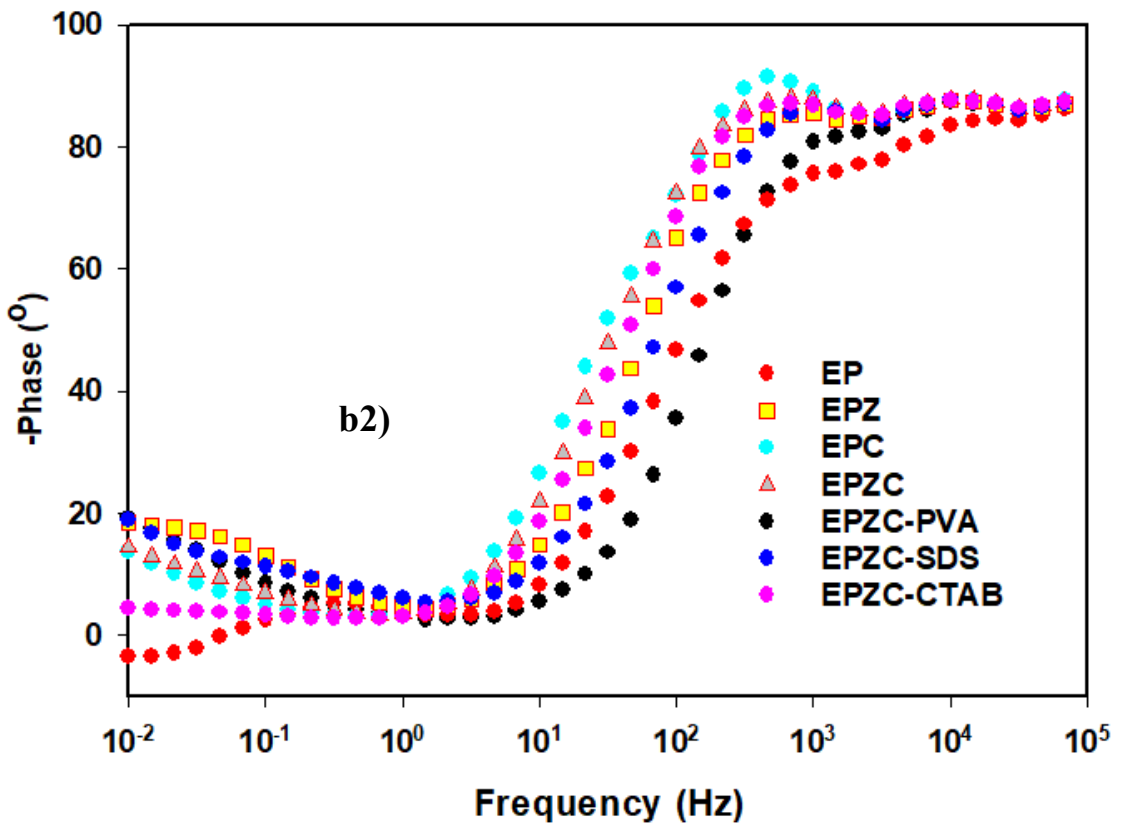
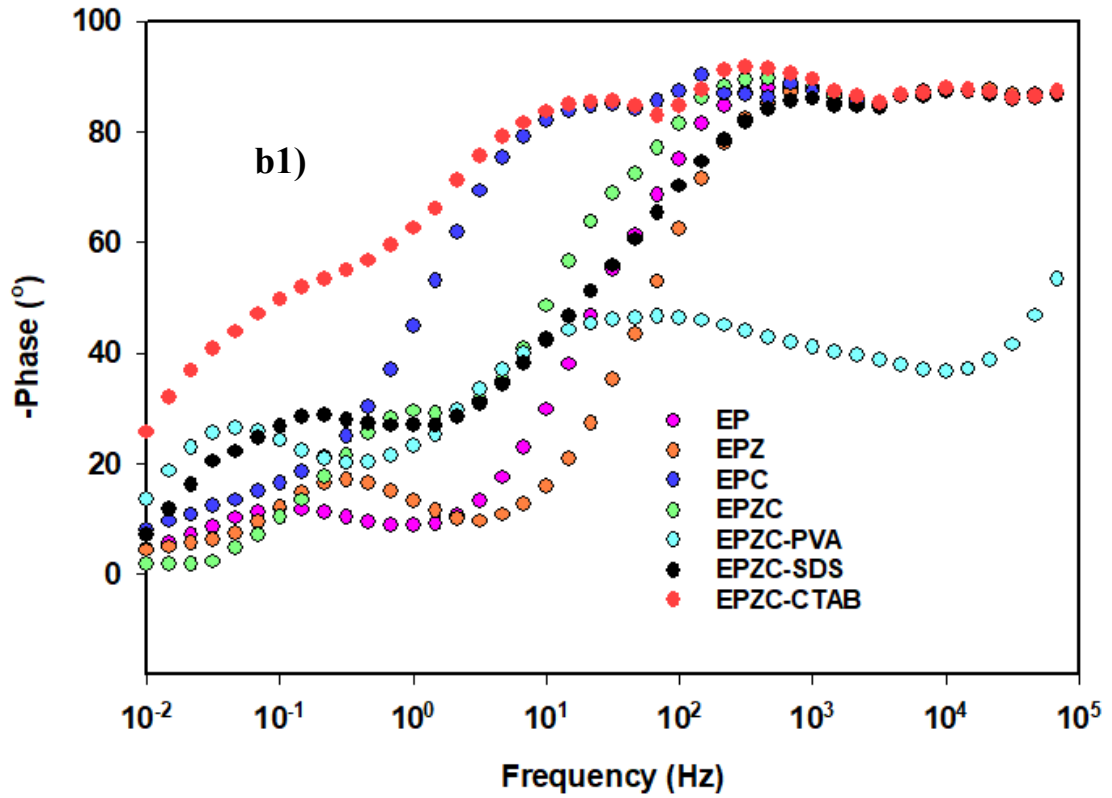
truyền tải ứng suất hiệu quả dẫn đến độ bền kéo cao nhất đã được ghi nhận trước đó. Sự hiện diện của các chất HDBM đã làm thay đổi hoàn toàn hình thái đường truyền vết nứt bên trong mạng lưới composite. Đối với hệ EPZC-PVA, mặt cắt đứt gãy xuất hiện một mạng lưới các vân sóng cực kỳ dày đặc, nhỏ mịn và có xu hướng uốn lượn phức tạp. Cấu trúc này minh chứng cho tương tác liên diện vô cùng chặt chẽ (nhờ mạng lưới liên kết hydro). Khi chịu lực kéo tĩnh, vết nứt không thể lan truyền thẳng mà liên tục bị làm lệch và phân nhánh khi va chạm với các vi hạt được bọc PVA bám chặt vào nền, tạo ra bề mặt đứt gãy có cấu trúc vi mô rất phức tạp.

Trái ngược với hệ EPZC-PVA, các hệ EPZC-SDS và EPZC-CTAB có bề mặt phá hủy đặc trưng bởi các đường vân nứt kéo dài, sâu, thẳng và song song với nhau chạy xuyên suốt mặt cắt. Hình thái này chỉ ra rằng vết nứt lan truyền rất nhanh và ít bị cản trở xuyên qua mạng lưới polymer. Điều này hoàn toàn phù hợp với giả thuyết về sự hình thành một lớp phân cách yếu hoặc sự dẻo hóa cục bộ, khiến hạt độn không phát huy được vai trò "chốt chặn" vết nứt, dẫn đến mô đun đàn hồi của các mẫu EPZC-SDS và EPZC-CTAB sụt giảm.

3.3. Khả năng chống ăn mòn của lớp phủ epoxy/g-C₃N₄-ZnO

Giá trị tổng trở kháng ở đồ thị Bode tại vùng tần số thấp (10^{-2} Hz) là chỉ số quan trọng nhất để đánh giá khả năng chống ăn mòn của lớp phủ. $|Z|$ càng cao thì lớp phủ có rào cản tốt, ngăn chặn hiệu quả sự xâm nhập của nước và các ion Cl⁻ đến bề mặt kim loại. $|Z|$ càng thấp thì lớp phủ đã bị thấm ướt hoặc xuất hiện các lỗ xốp, trở thành đường dẫn cho chất điện ly đi qua. Hình 3.15(a,b) thể hiện biểu đồ BodeZ và BodePhase từ kết quả phổ trở kháng điện hóa (EIS) của các mẫu sau 7 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%.



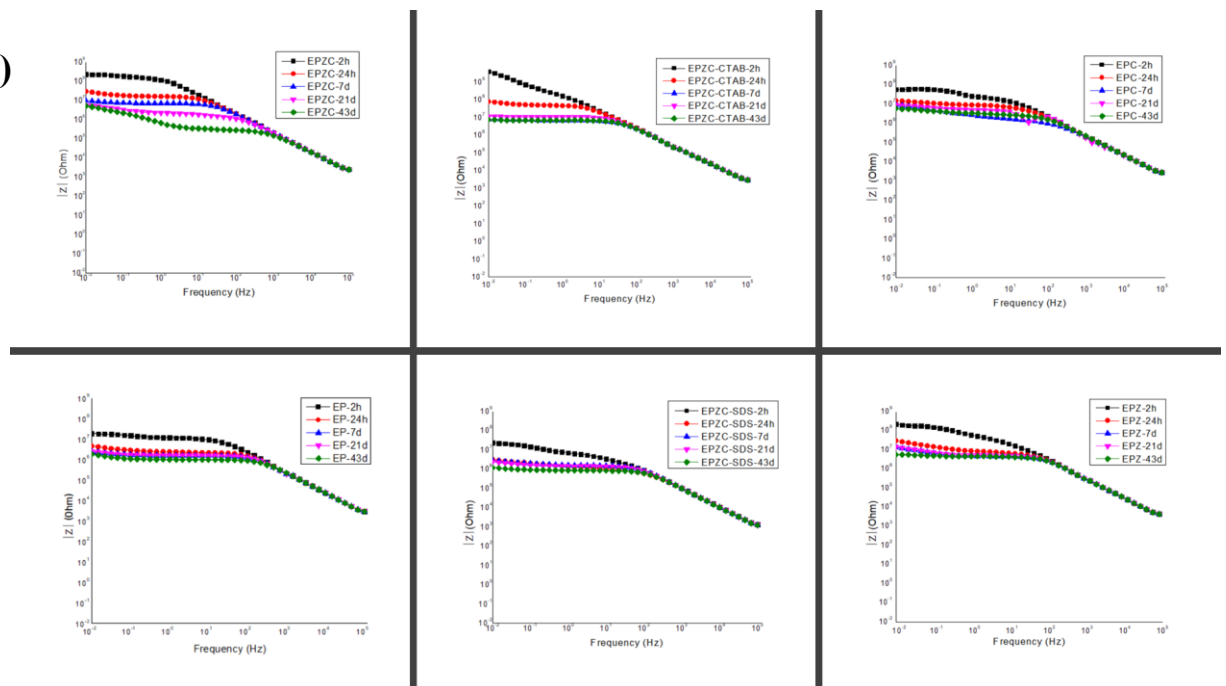


Hình 3.15. Phổ EIS (dạng (a) BodeZ và (b) BodePhase) của các mẫu với a1, b1 là lúc ban đầu còn a2, b2 là sau 7 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%,

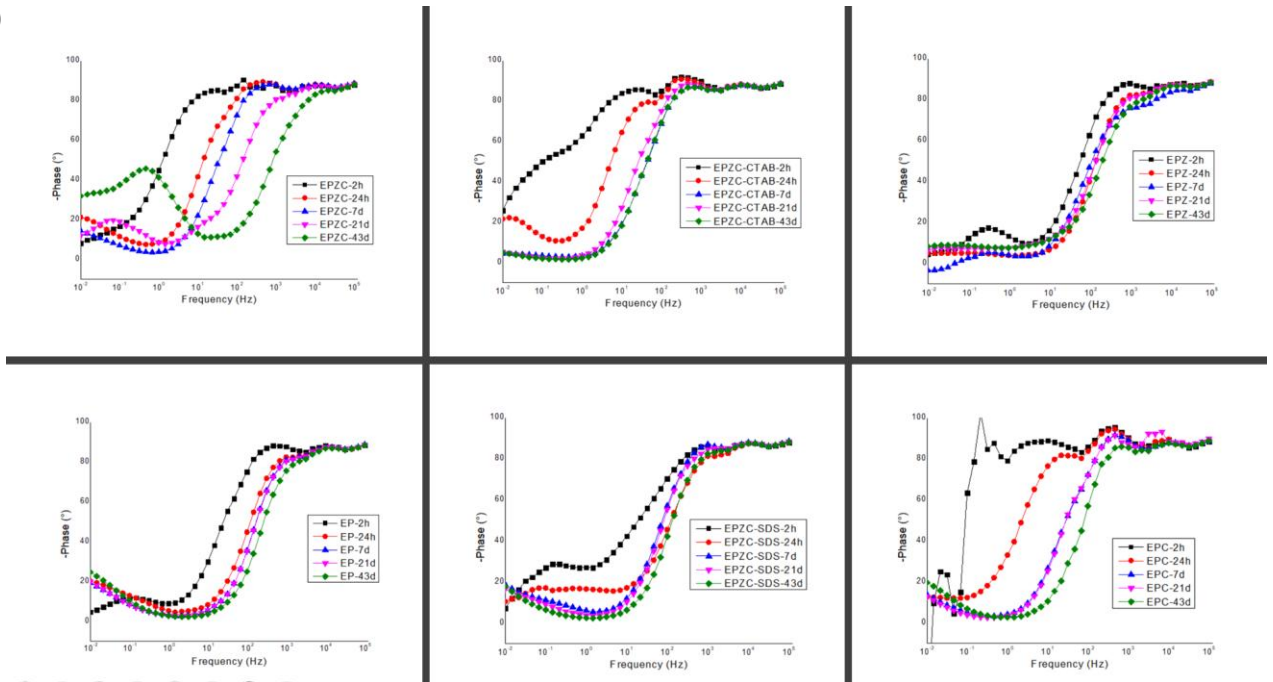
Từ đồ thị BodeZ (Hình 3.15a1 và Hình 3.15a2), mẫu tốt nhất là EPZC-CTAB còn mẫu kém nhất là EP. Tại vùng tần số thấp (10^{-2} Hz), giá trị $|Z|$ của lớp phủ EPZC-CTAB cao nhất trong tất cả các mẫu. Điều này cho thấy chất HDBM cation CTAB đã giúp các hạt CZ phân tán đồng nhất, từ đó lấp đầy các lỗ xốp trong nền epoxy. Điều này giúp hình thành cấu trúc màng đặc khít, ngăn chặn sự thâm nhập của các ion Cl^- và nước. PVA là một polymer phân cực tan trong nước và có tính ưa nước cao. Khi cho vào lớp phủ chống thấm, nó vô tình tạo ra các "con đường" dẫn nước và ion Cl^- đi vào bên trong màng sơn nhanh hơn. Sau 7 ngày ngâm, PVA có thể khiến lớp phủ bị trương nở hoặc làm yếu đi cấu trúc liên kết của epoxy.

Ở đồ thị BodePhase (Hình 3.15b1 và Hình 3.15b2), tại vùng tần số thấp (dưới 10^0), góc pha có xu hướng giảm xuống mức thấp (0° - 20°), thể hiện sự chuyển dịch từ cách điện sang tính dẫn điện qua lỗ xốp. Góc pha của lớp phủ EPZC-CTAB ở tần số 10^{-2} Hz rất thấp (gần 0°), cho thấy nước đã thấm vào. Tuy nhiên, khi kết hợp với kết quả từ đồ thị BodeZ, ta có thể thấy rằng nước bị chặn đứng bởi hạt CZ kết hợp với chất HDBM CTAB, hạn chế tạo thành dòng ion liên tục để gây ăn mòn. Đối với góc pha của lớp phủ EPZC-PVA vẫn duy trì khoảng 20° . Tuy nhiên, do giá trị $|Z|$ của mẫu này rất thấp nên ta có thể kết luận rằng màng đã bị trương nở. Điều này dẫn đến việc tạo ra các "tụ điện giả" do sự hấp thụ nước mạnh mẽ của PVA.

a)

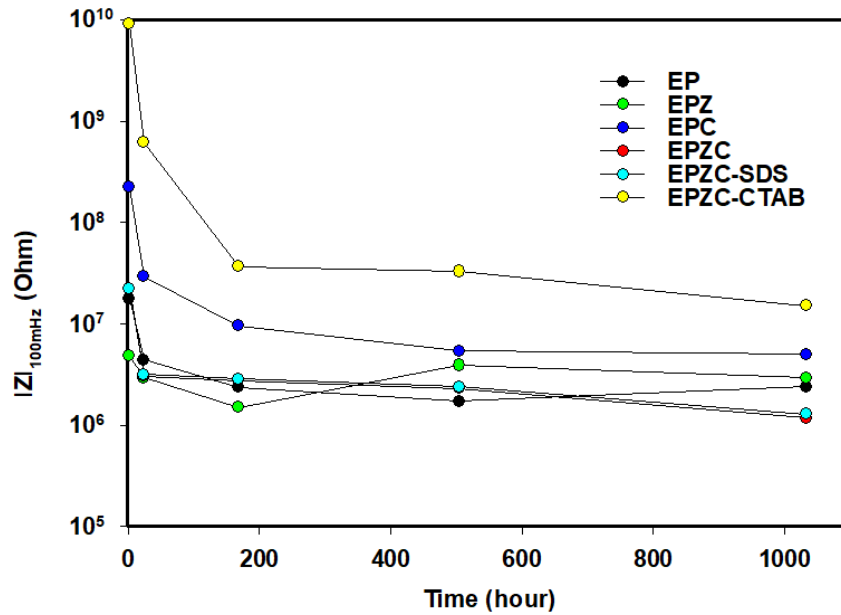


b)



Hình 3.16. Phổ EIS (dạng (a) BodeZ và (b) BodePhase) của các mẫu epoxy từ 2 giờ đến 43 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%

Với các mẫu thể hiện khả năng chống ăn mòn tốt sau 7 ngày (trừ mẫu EPZC-PVA), kết quả EIS của chúng từ 2 giờ đến 43 giờ ngâm trong dung dịch NaCl 3,5% được biểu diễn bằng đồ thị BodeZ và BodePhase trên Hình 3.16 (a,b). Đối với đồ thị BodeZ (Hình 3.17a), giá trị tổng trở ở vùng tần số thấp (10^{-2} Hz) có xu hướng giảm dần khi thời gian ngâm trong dung dịch điện ly tăng lên (từ 2 giờ đến 43 ngày). Điều này chứng tỏ sự thâm nhập dần của các tác nhân ăn mòn (H_2O , Cl^- , O_2) qua lớp màng polymer. Ở mẫu đối chứng EP tổng trở ban đầu khá cao nhưng giảm ổn định theo thời gian. Mẫu EPZC-CTAB duy trì góc pha cao ($>80^\circ$) (Hình 3.17b) và tổng trở vùng tần số thấp ổn định sau 43 ngày ngâm so với EPZC. Việc thêm các chất HĐBM giúp cải thiện đáng kể độ bền của lớp phủ và cải thiện sự phân tán của các hạt CZ giúp bao kín các lỗ hổng trong nền epoxy.



Hình 3.17. Giá trị $|Z|_{100\text{mHz}}$ của các mẫu epoxy theo thời gian từ 2 giờ đến 43 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%

Giá trị tổng trở kháng tại tần số thấp ($|Z|$ tại 0,01 Hz) là một chỉ số tin cậy để đánh giá hiệu suất rào cản của lớp phủ. Kết quả từ Hình 3.17 cho thấy sau 7 ngày ngâm, mẫu EPZC-CTAB duy trì giá trị ($|Z|_{0,01 \text{ Hz}}$) cao nhất, đạt xấp xỉ $8 \times 10^7 \text{ Ohm.cm}^2$. Con số này cao hơn gấp 10 lần so với mẫu epoxy nguyên bản ($8 \times 10^6 \text{ Ohm.cm}^2$). Lớp phủ EPZC-SDS có dải góc pha cao bị thu hẹp rất nhanh. Ngay từ những ngày đầu, góc pha ở vùng tần số trung bình đã giảm mạnh, cho thấy SDS làm màng dễ bị phân cực và dẫn ion. Xu hướng này tương đồng với nghiên cứu của Liu và cộng sự [44], trong đó lớp phủ epoxy chứa dị thể ZnO/g-C₃N₄ dạng mosaic đạt giá trị tổng trở cao hơn hơn 11 lần so với epoxy nguyên bản nhờ hiệu ứng rào cản và sự kéo dài đường khuếch tán của các tác nhân ăn mòn. Tương tự, El-Sabban và Deyab [45] cũng báo cáo rằng việc kết hợp ZnO và g-C₃N₄ trong hệ phủ epoxy giúp nâng cao đáng kể điện trở chuyển điện tích và tổng trở của lớp phủ nhờ tạo cấu trúc lai hữu cơ-vô cơ đặc biệt hơn. Kết quả của nghiên cứu hiện tại hoàn toàn phù hợp với xu hướng đã được ghi nhận trên thế giới, đồng thời khẳng định vai trò của CTAB trong việc cải thiện sự phân tán của hạt g-C₃N₄/ZnO và tăng hiệu quả chống ăn mòn cho nền thép của màng phủ epoxy.

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

KẾT LUẬN

- ❖ Tổng hợp thành công các hạt CZ có và không có chất HDBM (CTAB, SDS, PVA). Từ kết quả FESEM và TEM, kích thước của hạt CZ có chất HDBM nhỏ, mịn (60-120 nm) hơn so với CZ không có chất HDBM (250,95 nm). Tuy nhiên, các hạt có xu hướng kết tụ lại với nhau và tạo thành các hạt với kích thước lớn.
- ❖ Các hạt CZ giúp cải thiện một số tính chất cơ lý của màng phủ; mẫu EPZC-CTAB cho độ cứng cao nhất (~285), độ phân tán tốt và cấu trúc màng đặc khít hơn.
- ❖ Lớp phủ EPZC-CTAB có khả năng chống ăn mòn vượt trội, với tổng trở $|Z|$ đạt khoảng $10^8 \Omega \cdot \text{cm}^2$ sau 7 ngày ngâm trong dung dịch NaCl 3,5%, cao gấp khoảng 10 lần epoxy thuần.
- ❖ CTAB là chất hoạt động bề mặt hiệu quả nhất trong nghiên cứu, giúp tăng độ phân tán của hạt g-C₃N₄/ZnO, cải thiện độ đặc khít của lớp phủ epoxy và nâng cao đáng kể khả năng chống ăn mòn lâu dài cho nền thép.

KIẾN NGHỊ

Từ các kết quả thu được ở trên cho thấy cần mở rộng đánh giá về hoạt tính quang xúc tác tự làm sạch và thử nghiệm độ bền thời tiết (lão hóa gia tốc) để có thể ứng dụng quy mô lớn trong thực tiễn trong lĩnh vực chống ăn mòn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Maeda Kazuhiko, Wang Xinchun, Nishihara Yasushi, Lu Daling, Antonietti Markus, Domen Kazunari, 2009, Photocatalytic activities of graphitic carbon nitride powder for water reduction and oxidation under visible light, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(12), 4940-4947.
- [2] Teter David M., Hemley Russell J., 1996, Low-compressibility carbon nitrides, *Science*, 271(5245), 53-55.
- [3] Amirhossein Alaghmandfard, Khashayar Ghandi, 2022, A Comprehensive Review of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)–Metal Oxide-Based Nanocomposites: Potential for Photocatalysis and Sensing, *Nanomaterials*, 12(2), 294.
- [4] Wee-Jun Ong, Lling-Ling Tan, Yun Hau Ng, Siek-Ting Yong, Siang-Piao Chai, 2016, Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄)-based photocatalysts for artificial photosynthesis and environmental remediation: are we a step closer to achieving sustainability?, *Chemical Reviews*, 116(12), 7159-7329.
- [5] Gillan Edward G., 2000, Synthesis of nitrogen-rich carbon nitride networks from an energetic molecular azide precursor, *Chemistry of Materials*, 12(12), 3906-3912.
- [6] Jiang Z., Wan W., Li H., Yuan S., Zhao H., Wong P.K., 2018, A hierarchical Z-scheme alpha-Fe₂O₃/g-C₃N₄ hybrid for enhanced photocatalytic CO₂ reduction, *Advanced Materials*, 30(35), 1705512.
- [7] Cao S., Low J., Yu J., Jaroniec M., 2015, Polymeric photocatalysts based on graphitic carbon nitride, *Advanced Materials*, 27(13), 2150-2176.
- [8] Ensafi A.A., Izadi M., Karimi-Maleh H., 2013, Sensitive voltammetric determination of diclofenac using room-temperature ionic liquid-modified carbon nanotube paste electrode, *Ionics*, 19(1), 137-144.
- [9] Goettmann F., Fischer A., Antonietti M., Thomas A., 2006, Chemical synthesis of mesoporous carbon nitrides using hard templates and their use as a metal-free catalyst for Friedel–Crafts reaction of benzene, *Angewandte Chemie International Edition*, 45(27), 4467-4471.
- [10] Hu S., Ma L., Li F., Fan Z., Wang Q., 2015, Construction of g-C₃N₄/S-g-C₃N₄ metal-free isotype heterojunctions with an enhanced charge

- driving force and their photocatalytic performance under anoxic conditions, *RSC Advances*, 5(110), 90750-90756.
- [11] Yu J., Wang S., Low J., Xiao W., 2013, Enhanced photocatalytic performance of direct Z-scheme g-C₃N₄-TiO₂ photocatalysts for the decomposition of formaldehyde in air, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15(39), 16883-16890.
- [12] Borysiewicz M.A., 2019, ZnO as a functional material: a review, *Crystals*, 9(10), 505.
- [13] Dhoke S.K., Khanna A.S., Sinha T.J.M., 2009, Effect of nano-ZnO particles on the corrosion behavior of alkyd-based waterborne coatings, *Progress in Organic Coatings*, 64, 371-382.
- [14] Dhoke S.K., Bhandari R., Khanna A.S., 2009, Effect of nano-ZnO addition on the silicone-modified alkyd-based waterborne coatings on its mechanical and heat-resistance properties, *Progress in Organic Coatings*, 64, 39-46.
- [15] Meena P., Poswal K., Surela A., Saini J., 2022, Synthesis of g-C₃N₄/ZnO hybrid nanostructures and investigation of photodegradation activity against brilliant cresyl blue dye, *Advanced Composites and Hybrid Materials*, 6.
- [16] Suhag M.H., Khatun A., Tateishi I., Furukawa M., Katsumata H., Kaneco S., 2023, One-step fabrication of ZnO/g-C₃N₄ composite for visible-light photocatalytic degradation of bisphenol E, *ACS Omega*, 8, 11824-11834.
- [17] Sharma V., Bashir S., Singh A., Kumar A., 2021, Comprehensive study of antidiabetic drug Metformin as effective corrosion inhibitor for mild steel in 1 M HCl, *Journal of Molecular Structure*, 1228, 129439.
- [18] Zhang Y., Xu W., Hu Y., Wang Y., Li X., 2016, Graphitic carbon nitride/ZnO hybrid nanocomposite: synthesis, characterization and visible-light photocatalytic performance, *Applied Surface Science*, 387, 864-871.
- [19] Xiang Q., Yu J., Jaroniec M., 2012, Graphene-based semiconductor photocatalysts, *Chemical Society Reviews*, 41, 782-796.
- [20] Yan S.C., Li Z.S., Zou Z.G., 2009, Photodegradation performance of g-

- C₃N₄ fabricated by directly heating melamine, *Langmuir*, 25(17), 10397-10401.
- [21] Hosseini-Hosseiniabad S.M., Minaeian S., Tavakoli A., Sabaei M., Asadi H., Ghadiri M., 2022, Development of g-C₃N₄/ZnO nanocomposite as a novel, highly effective and durable photocatalytic antibacterial coating for cotton fabric, *Ceramics International*, 49(4), 5492-5505.
- [22] Sara Fazli-Shokouhi, Farzad Nasirpour, Bahram Ramezanzadeh, 2025, Smart epoxy coatings reinforced with g-C₃N₄/Clinoptilolite hybrid nanofillers for corrosion protection and self-healing, *Journal of Materials Research and Technology*, 38, 5554-5578.
- [23] Mahmudul Hassan Suhag, Aklima Khatun, Ikki Tateishi, Mai Furukawa, Hideyuki Katsumata, Satoshi Kaneco, 2023, One-Step Fabrication of the ZnO/g-C₃N₄ Composite for Visible Light-Responsive Photocatalytic Degradation of Bisphenol E in Aqueous Solution, *ACS Omega*, 8(13), 11824-11836.
- [24] Mahmudul Hassan Suhag, Aklima Khatun, Ikki Tateishi, Mai Furukawa, Hideyuki Katsumata, Satoshi Kaneco, 2024, Visible Light Induced Photocatalytic Degradation of Diclofenac in Aqueous Solution Using Fabricated ZnO/g-C₃N₄ by Facile Calcination Technique, *ACS Omega*, 9(45), 45090-45103.
- [25] Fatma Nabhan, Eman M. Fayyad, Mostafa H. Sliem, Farah M. Shurrab, Kamel Eid, Gheyath Nasrallah, Aboubakr M. Abdullah, 2023, ZnO-Doped gC₃N₄ Nanocapsules for Enhancing the Performance of Electroless NiP Coating—Mechanical, Corrosion Protection, and Antibacterial Properties, *ACS Omega*, 8(25), 22361-22381.
- [26] Zi-Xiang Liu, Jing-Jing Tian, Ping Liu, Ji-Chang Liu, Jin-Ku Liu, 2024, Design and Synthesis of Mosaic ZnO/g-C₃N₄ Heterojunction Materials with Excellent Anticorrosion Performance, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 63(30), 13218-13229.
- [27] Kumar A.M., Suresh Babu R., Gasem Z.M., 2020, Synergistic effect of g-C₃N₄/ZnO nanocomposite on the corrosion protection performance of epoxy coatings, *Progress in Organic Coatings*, 139, 105423
- [28] Hồ Văn Hiền, Nguyễn Ngọc Vũ, Lê Văn Huân, 2024, Nghiên cứu chế

- tạo và đánh giá hoạt tính quang xúc tác xử lý màu xanh methylene của vật liệu nanocomposite ZnO/g-C₃N₄, *Tạp chí Khoa học Đại học Quy Nhơn*, 18(4), 45-56.
- [29] Vũ Anh Tuấn, Phạm Quang Minh, Nguyễn Thị Tú Anh, Đào Thị Cẩm Vi, Nguyễn Thị Bích Hằng, Nguyễn Thu Hương, 2024, Tổng hợp vật liệu Ag/ZnO/g-C₃N₄ bằng phương pháp nung đơn giản để loại bỏ kháng sinh Tetracycline hydrochloride trong môi trường nước, *Journal of Control Vaccines and Biologicals*, 4(1), 142.
- [30] Rosen M.J, Kunjappu J.T, 2012, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, Hoboken, NJ.
- [31] Wang Z.L, 2004, Nanostructures of zinc oxide, *Materials Today*, 7(6), 26–33.
- [32] Myers D, 2005, *Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim.
- [33] Ramezanzadeh B, Attar M.M, Farzam M, 2011, A study on the anticorrosion performance of the epoxy–polyamide nanocomposites containing ZnO nanoparticles, *Progress in Organic Coatings*, 72(3), 410–422.
- [34] Mourdikoudis S, Liz-Marzán LM, 2013, Oleylamine in nanoparticle synthesis, *Chemistry of Materials*, 25(9), 1465–1476.
- [35] Eastoe J, Dalton J.S, 2000, Dynamic surface tension and adsorption mechanisms of surfactants at the air–water interface, *Advances in Colloid and Interface Science*, 85(2–3), 103–144.
- [36] Li K, Chen M, Chen L, Zhao S, Xue W, Han Z, Han Y, 2023, Synthesis of g-C₃N₄ Derived from Different Precursors for Photodegradation of Sulfamethazine under Visible Light, *Processes*, 11(2), 528.
- [37] Dong F, Zhao Z, Xiong T, Ni Z, Zhang W, Sun Y, Ho WK, 2013, In situ construction of g-C₃N₄/g-C₃N₄ metal-free heterojunction for enhanced visible-light photocatalysis, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(21), 11392–11401.
- [38] Tian N, Huang H, He Y, Guo Y, Zhang T, Zhang Y, 2015, Mediated growth of ZnO nanoparticles on g-C₃N₄ nanosheets for improved photocatalytic activity, *Journal of Materials Chemistry A*, 3(33), 17120–

17129.

- [39] Alaghmandfard A, Ghandi K, 2022, A Comprehensive Review of Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄)-Metal Oxide-Based Nanocomposites: Potential for Photocatalysis and Sensing, *Nanomaterials*, 12(2), 294.
- [40] Shkir M, Ganesh V, Yahia I.S, AlFaify S, Algarni H, Hamdy MS, 2020, Facile synthesis of ZnO/g-C₃N₄ nanocomposites for enhanced photocatalytic and antibacterial performance, *ACS Omega*, 5(9), 4501–4512.
- [41] Chebanenko M.I, Perekrestov R.V, Khoroshutin D.A, Tarasov A.B, 2022, Synthesis and Structure of ZnO-Decorated Graphitic Carbon Nitride (g-C₃N₄) with Improved Photocatalytic Activity under Visible Light, *Inorganics*, 10(12), 249.
- [42] Ramezanzadeh B, Ahmadi A, Mahdavian M, 2019, Enhancement of corrosion protection performance of epoxy coating through incorporation of functionalized graphene oxide nanosheets, *Corrosion Science*, 160, 108066.
- [43] Yan H, Zhang J, Qi G, Wang Y, Liu J, 2020, Enhanced corrosion resistance and adhesion of epoxy coating by two-dimensional graphite-like g-C₃N₄ nanosheets, *Journal of Colloid and Interface Science*, 579, 152–161.
- [44] Liu ZX, Wang Y, Li H, Zhang X, Chen Y, 2024, Design and Synthesis of Mosaic ZnO/g-C₃N₄ Heterojunction Materials with Excellent Anticorrosion Performance, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 63(31), 13741–13753.
- [45] El-Sabban H.A, Deyab M.sA, 2023, Novel highly efficient ternary ZnO wrapped PPy-NTs/g-C₃N₄ nanocomposite as an epoxy coating for corrosion protection, *Scientific Reports*, 13, 21410.