

# CHƯƠNG 2.

## PHẢN ỨNG PHA RẮN – LỎNG

2.1. PHƯƠNG PHÁP SOL GEL

2.2. PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA HÓA HỌC

2.3. PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT/ DUNG NHIỆT

2.4. PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN HÓA

## 2.1. PHƯƠNG PHÁP SOL GEL

- 1. Một số khái niệm.**
- 2. Sự phát triển cấu trúc.**
- 3. Các bước tiến hành.**
- 4. Các phương pháp tạo màng.**

# 1. Một số khái niệm

## Precursor:

- ✓ Là những phần tử ban đầu để tạo những hạt keo (sol).
- ✓ Được tạo thành từ các thành tố kim loại hay á kim.
- ✓ Được bao quanh bởi những ligand khác nhau.
- ✓ Precursor có thể là chất vô cơ kim loại hay hữu cơ kim loại.

Công thức chung của precursor :  **$M(OR)_x$**

với **M** là kim loại và

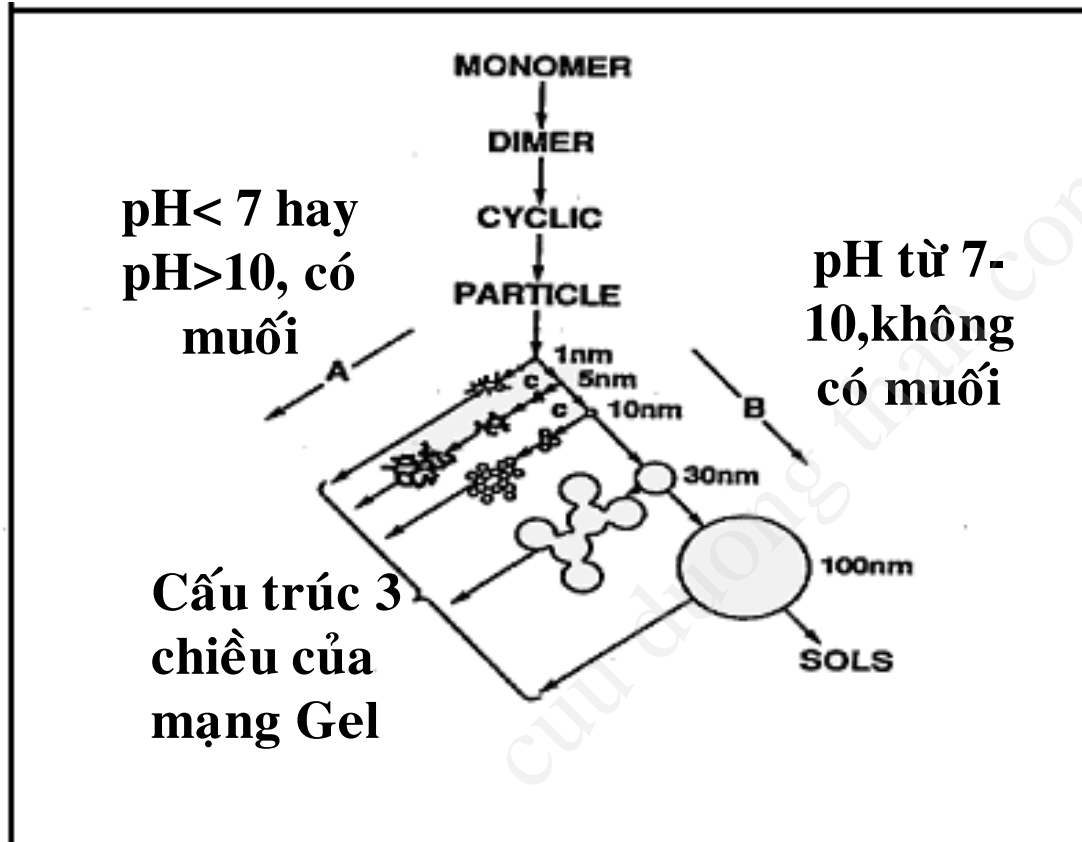
**R** là nhóm alkyl có công thức :  **$C_nH_{2n+1}$**  .

# 1. Một số khái niệm

## Sol:

- ❖ Mô tả sự phân tán của các hạt keo trong chất lỏng.
- ❖ Là những phần tử rắn có kích thước từ 1 đến 10 nm.
- ❖ Kích thước nhỏ nên lực tương tác giữa chúng là lực Val der Waals.
- ❖ Các phân tử trong dung dịch va chạm lẫn nhau làm các hạt **chuyển động ngẫu nhiên Brown.**
- ❖ Các hạt sol đến một thời điểm nhất định thì hút lẫn nhau để trở thành những phần tử lớn hơn, đến kích thước cỡ 1-100 nm và tùy theo xúc tác có mặt trong dung dịch mà phát triển theo những hướng khác nhau.

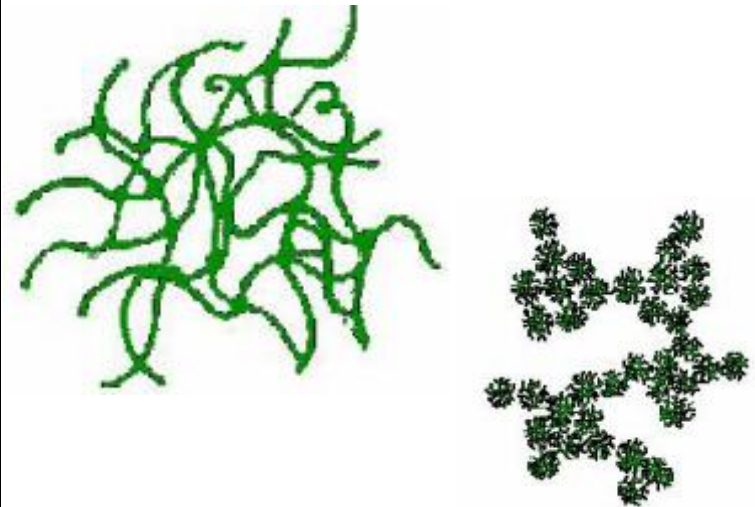
# 1. Một số khái niệm



Sự phát triển của Sol đối với những xúc tác khác nhau.

## XÚC TÁC AXIT

→ Làm tăng chiều dài hoặc tạo sự phân nhánh ngẫu nhiên của chuỗi polimer.



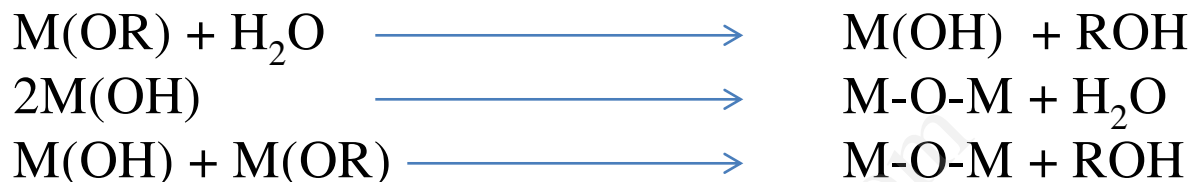
## XÚC TÁC BAZƠ

→ Tạo nên sự kết tụ phân nhánh của các cluster.

# 1. Một số khái niệm

## Gel:

- ❖ Hạt keo Sol kết tụ lại + kết cấu thành phần rắn và lỏng trong dung dịch liên kết chặt chẽ hơn  $\Rightarrow$  chất kết dính: **Gel**.
- ❖ Sự ngưng tụ (tăng số liên kết Kim loại-Oxide-Kim loại)  
 $\Rightarrow$  các hạt trong dung dịch phát triển tạo thành mạng lưới.
- ❖ Tăng nồng độ dung dịch, thay đổi độ pH hoặc tăng nhiệt độ  
 $\Rightarrow$  hạ rào cản tĩnh điện cho các hạt tương tác  
 $\Rightarrow$  các hạt kết tụ với nhau  
 $\Rightarrow$  tạo được Gel
- ❖ Nung ở điều kiện bình thường: sản phẩm là gel khô (xerogel).
- ❖ Nung ở điều kiện siêu tới hạn: sản phẩm là gel khí (aerogel).
- Sol  $\Rightarrow$  Gel: Tồn tại các quá trình thủy phân và ngưng tụ



Các thông số ảnh hưởng đến quá trình động học Sol-Gel :

- ❖  $K_h$  : hằng số tốc độ thủy phân
- ❖  $K_{cw}$  : hằng số tốc độ ngưng tụ nước
- ❖  $K_{ca}$  : hằng số tốc độ ngưng tụ rượu
- ❖ Nếu  $K_h \gg K_{cw}$  và  $K_h \gg K_{ca}$  : thủy phân hoàn toàn, không ngưng tụ.  
 $\Rightarrow$  mật độ nhóm OR giảm nhanh.
- ❖ Khi tốc độ giảm OR nhỏ hơn tốc độ ngưng tụ.  
 $\Rightarrow$  thủy phân và ngưng tụ cùng xảy ra.

Tốc độ ngưng tụ: 
$$\frac{d[MOM]}{dt} = K_{cw}[M(OH)]^2 + K_{ca}[M(OH)][M(OR)]$$

$K_{cw} > K_{ca}$  : tốc độ ngưng tụ nước tỉ lệ với  $[M(OH)]^2$

$K_{cw} < K_{ca}$  : tốc độ ngưng tụ rượu tỉ lệ với  $[M(OH)][M(OR)]$

Hai phản ứng ngưng tụ rượu và nước xác định chính xác quá trình động học của phản ứng.



## 2. Sự phát triển cấu trúc

Có 3 loại phát triển cấu trúc :

- a. Monomer - Cluster.
- b. Cluster - Cluster.
- c. Monomer- Monomer (không đáng kể).

### a. Sự phát triển monomer – cluster(oligomer):

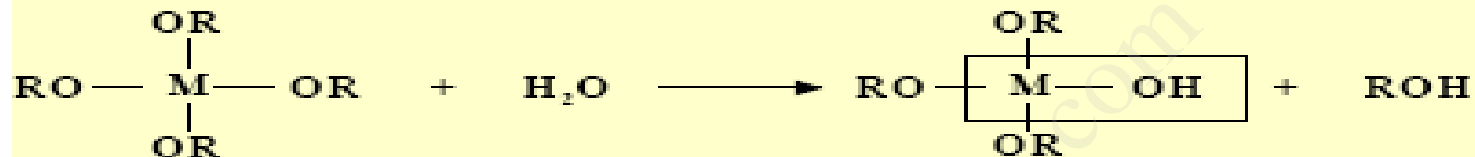
- Các monomer liên kết với nhau  $\Rightarrow$  các oligomer,
- Các oligomer cản trở sự liên kết tiếp tục của các monomer khác vào chúng  $\Rightarrow$  phản ứng tạo liên kết ngừng lại  $\Rightarrow$  Điều kiện giới hạn phản ứng ứng (hay khả năng khuếch tán monomer để lấp đầy lỗ trống trong mạng, làm cho cấu trúc màng kết chặt hơn).
- Tuy nhiên vẫn còn những vị trí alkoxide không bị thủy phân hay thủy phân không hoàn toàn nên không thể ngừng tụ.

## 2. Sự phát triển cấu trúc

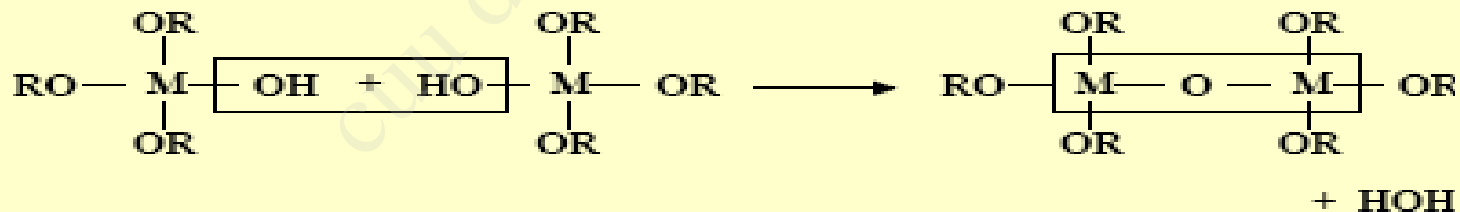
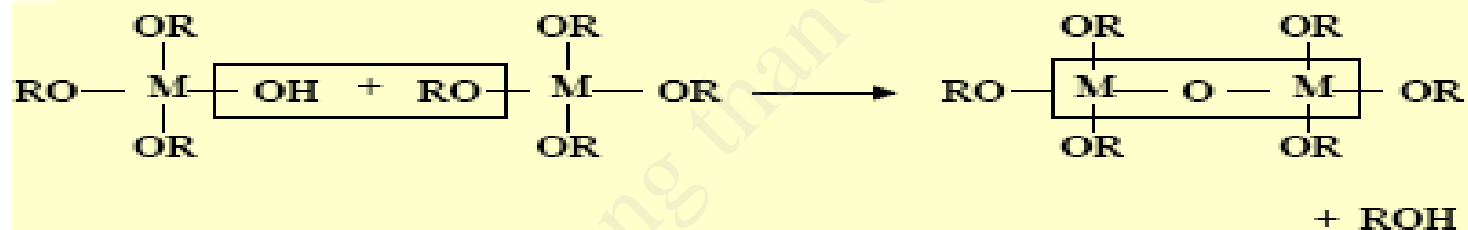
### b. Sự phát triển cluster-cluster

- Với xúc tác axit và tỉ số  $r$  ( $H_2O:M$ ) thấp ( $r < 2$ ),: phản ứng thủy phân chưa hoàn toàn thì xảy ra ngưng tụ. Các monomer vừa bị thủy phân từng phần vừa ngưng tụ để phát triển cấu trúc, tạo ra oligomer có khối lượng phân tử thấp cho đến khi hết nước và  $M(OH)_x$  thì ngưng lại.
- Khi chậm thêm nước, những vị trí alkoxide còn lại tiếp tục thủy phân và ngưng tụ xảy ra liên tiếp giữa những oligomer vừa tạo thành. Với xúc tác axit và tỉ số  $r$  lớn, giai đoạn đầu phản ứng thủy phân xảy ra hoàn toàn, các monomer nhanh chóng liên kết thành các dimer và oligomer (cluster) làm phát triển cấu trúc cluster-cluster.

## THỦY PHÂN



## NGỪNG TỤ



## Phương pháp Sol – Gel

## Phản ứng Thủy phân

**Thủy phân :**

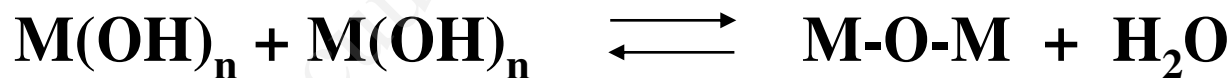


**Ngưng tụ :**

*Ngưng tụ rượu*



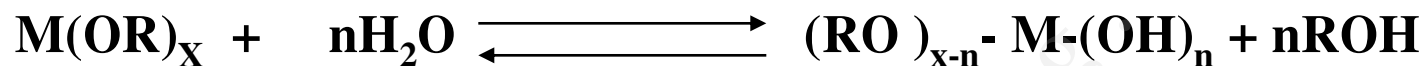
*Ngưng tụ nước*



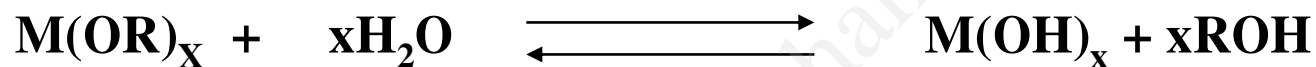
# Phương pháp Sol – Gel

# Phản ứng Thủy phân

Thủy phân



Hoá este



**x : hoá trị kim loại**

- Các thông số ảnh hưởng đến phản ứng thủy phân:

Xúc tác,

Nhiệt độ,

Dung môi,

Tỉ số r....

# Phương pháp Sol – Gel - Ảnh hưởng của các thông số

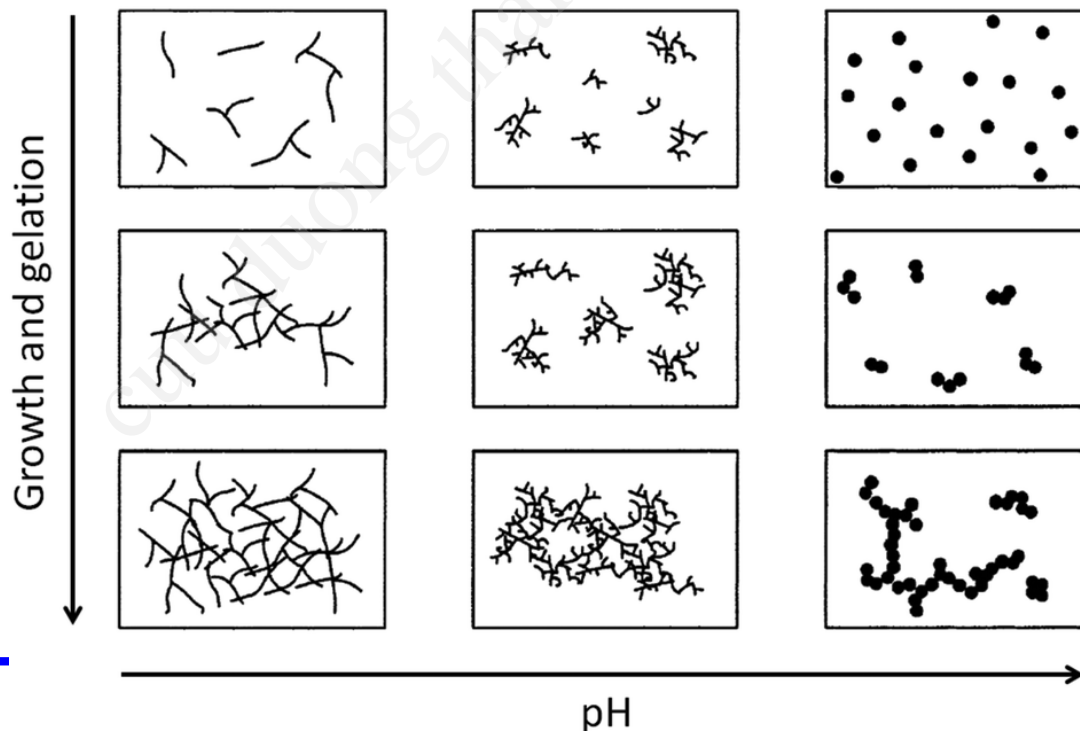
## a. Ảnh hưởng của xúc tác :

Xúc tác axit làm tăng tốc độ thủy phân hơn xúc tác bazơ

Axit mạnh  $\Leftrightarrow$  thời gian phản ứng nhanh

Xúc tác axit thông dụng: **HCl**, **CH<sub>3</sub>COOH**, **HF**, **HNO<sub>3</sub>** ...

Ở giai đoạn thủy phân, nhóm alkoxide bị proton hoá nhanh nên dễ hấp thu nước và tách rượu.



# Phương pháp Sol – Gel - Ảnh hưởng của các thông số

## b. Ảnh hưởng của dung môi :

Dung môi ngăn chặn sự tách pha lỏng này đến pha lỏng khác trong giai đoạn đầu của phản ứng thủy phân. Có 2 loại:

Dung môi phân cực (Protic):  $H_2O$ , rượu của các alkal( $CH_3OH$ ,  $C_2H_5OH...$ ), formamide...

Hoà tan những chất phân cực, tái este hoá, phản ứng thủy phân và rượu phân vì nó tác động tạo ra  $H^+$ .

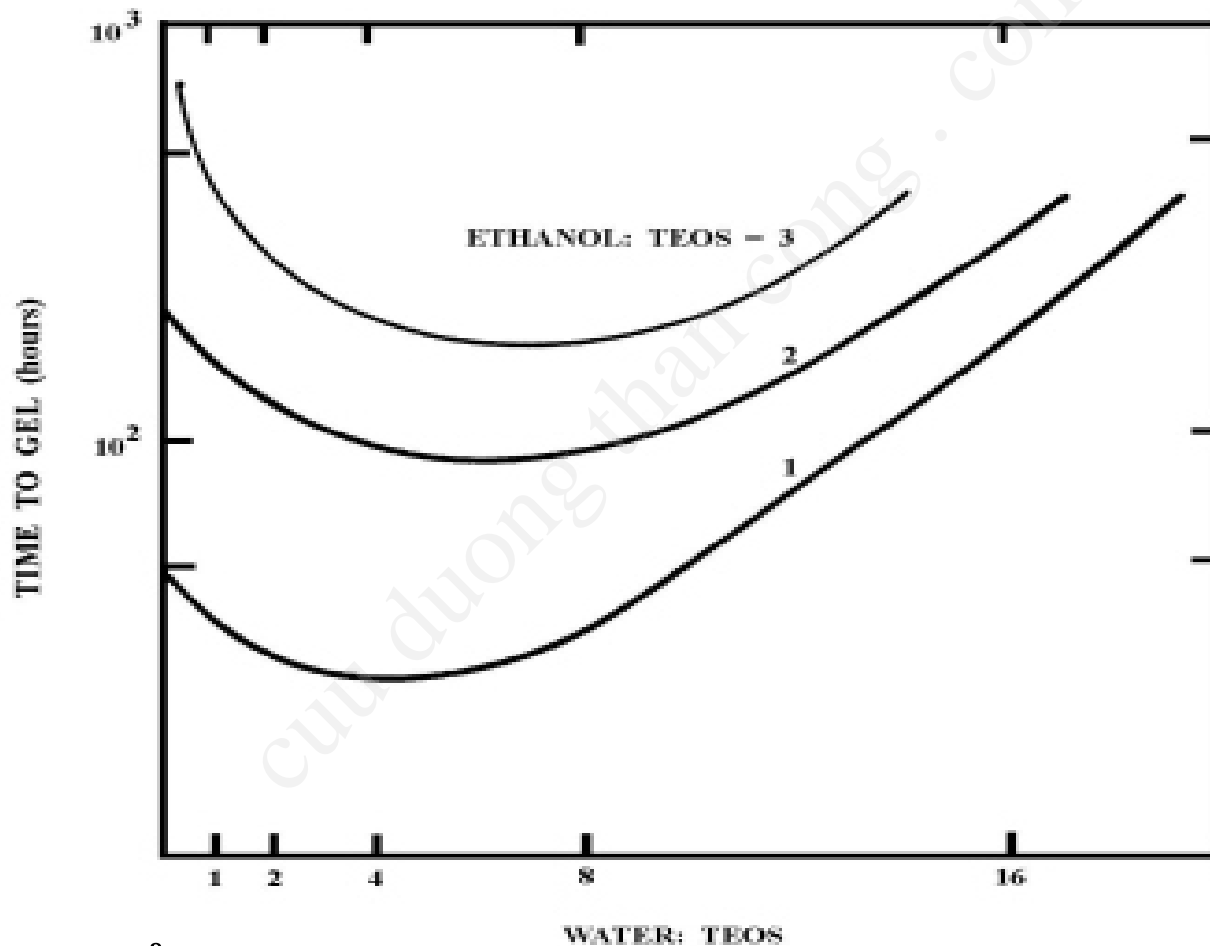
Dung môi không phân cực (Aprotic).

Thay thế alkyl không thủy phân hoàn toàn do nó tác động tạo ra  $OH^-$ .  
Loại dung môi này không tham gia vào phản ứng nghịch.

# Phương pháp Sol – Gel

# Phản ứng Thủy phân

c. Ảnh hưởng của tỉ số  $r$ :  $1 < r < 25$ : Phản ứng thủy phân



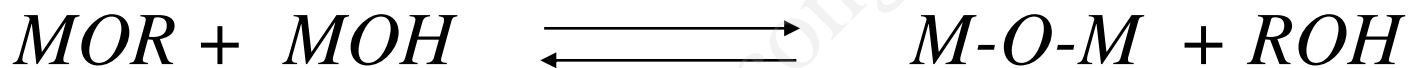
Ảnh hưởng của tỉ số  $r$  đến thời gian hoá Gel của Silica



# Phương pháp Sol – Gel      Phản ứng Ngưng tụ

Phản ứng ngưng tụ  $\Rightarrow$  liên kết kim loại-oxide-kim loại

Ngưng tụ diễn ra liên tục  $\Rightarrow$  mạng lưới KL-oxide-KL trong khắp dung dịch.



Sự ngưng tụ xảy ra liên tục  $\xrightarrow{\text{điều kiện thích hợp}}$  tạo những hạt keo lớn  
Polimer có kích thước lớn.

## a. Ảnh hưởng của xúc tác :

Tốc độ phản ứng ngưng tụ  $\approx$  Nồng độ  $H^+$

Xúc tác thường dùng :  $HCl$ ,  $HNO_3$ ,  $CH_3COOH$  ...

Tốc độ ngưng tụ đạt cực tiểu tại  $pH \approx 1.5$

và đạt cực đại tại  $pH \approx 4$

## Phương pháp Sol – Gel

## Phản ứng Ngưng tụ

*b. Ảnh hưởng của dung môi :*

**Dung môi phân cực (protic) + Xúc tác bazơ**  $\Rightarrow$  Làm chậm phản ứng ngưng tụ

**Dung môi phân cực (protic) + Xúc tác axit**  $\Rightarrow$  Thúc đẩy phản ứng ngưng tụ

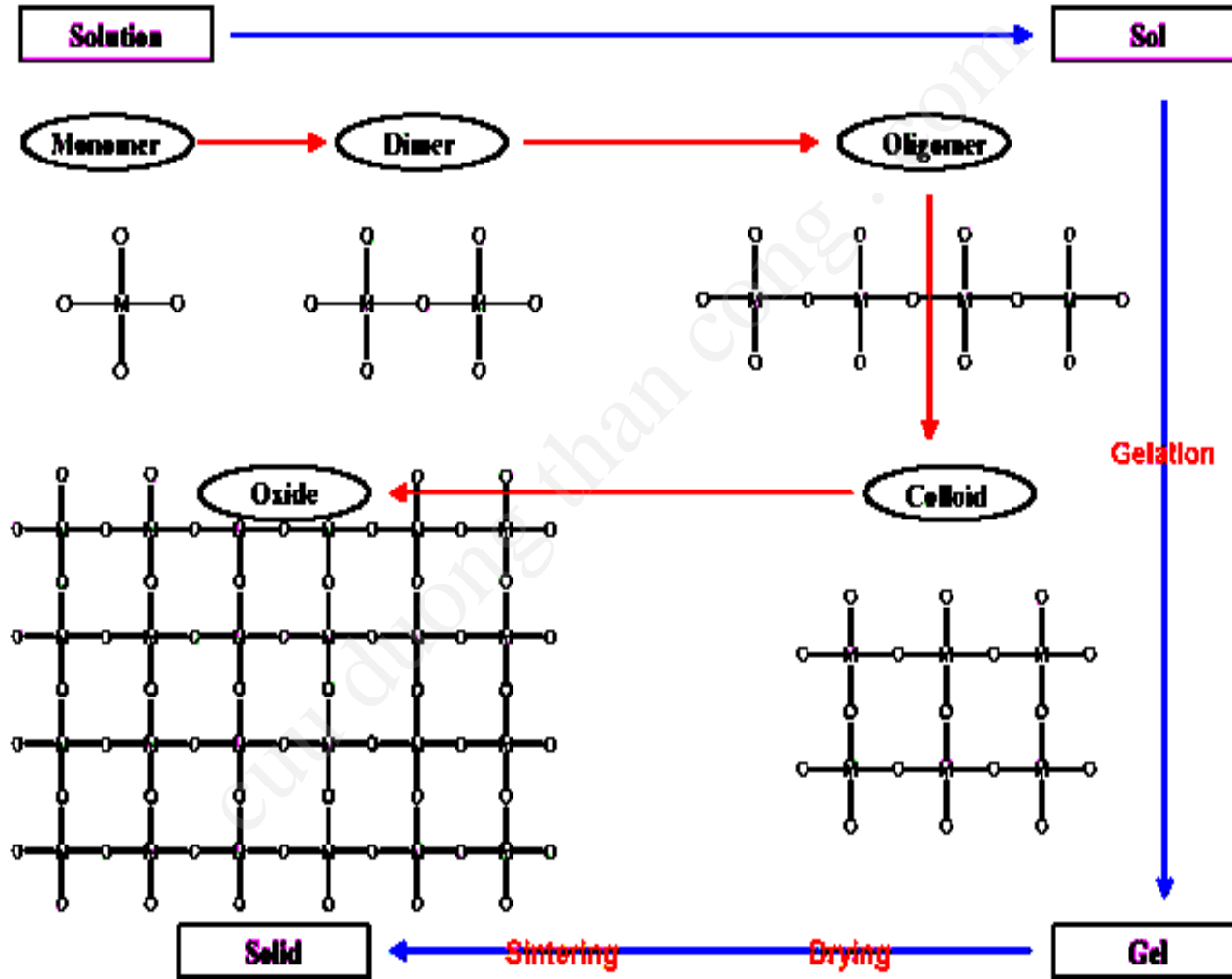
❖ Thêm một số chất phụ gia (DCCAs) để làm Gel khô nhanh mà không bị đứt gãy.

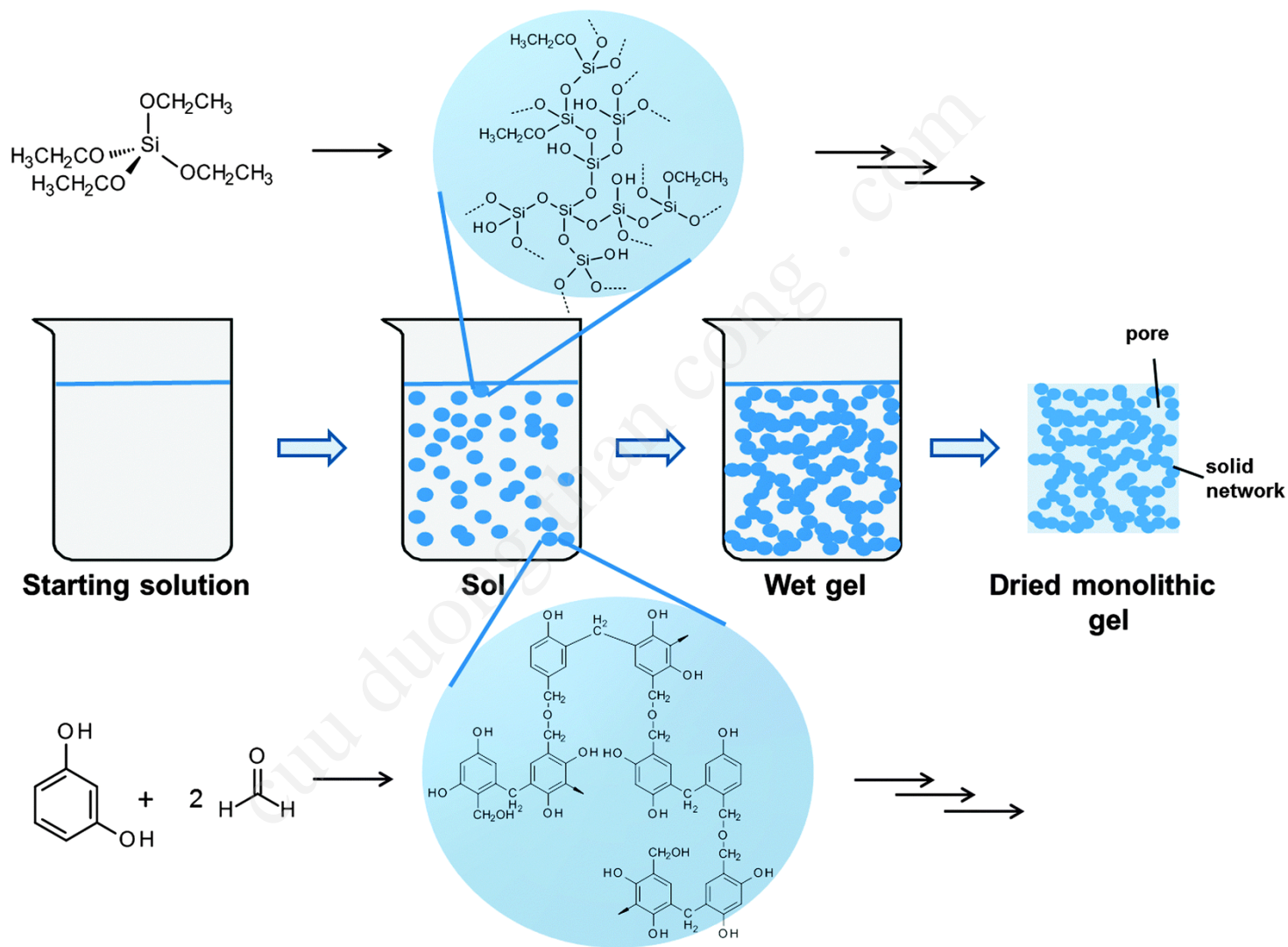
❖ Một số DCCAs thường dùng là các loại axit hữu cơ như : axit oxalic, axit acetic, axit polyacrylic, axit stearic ...

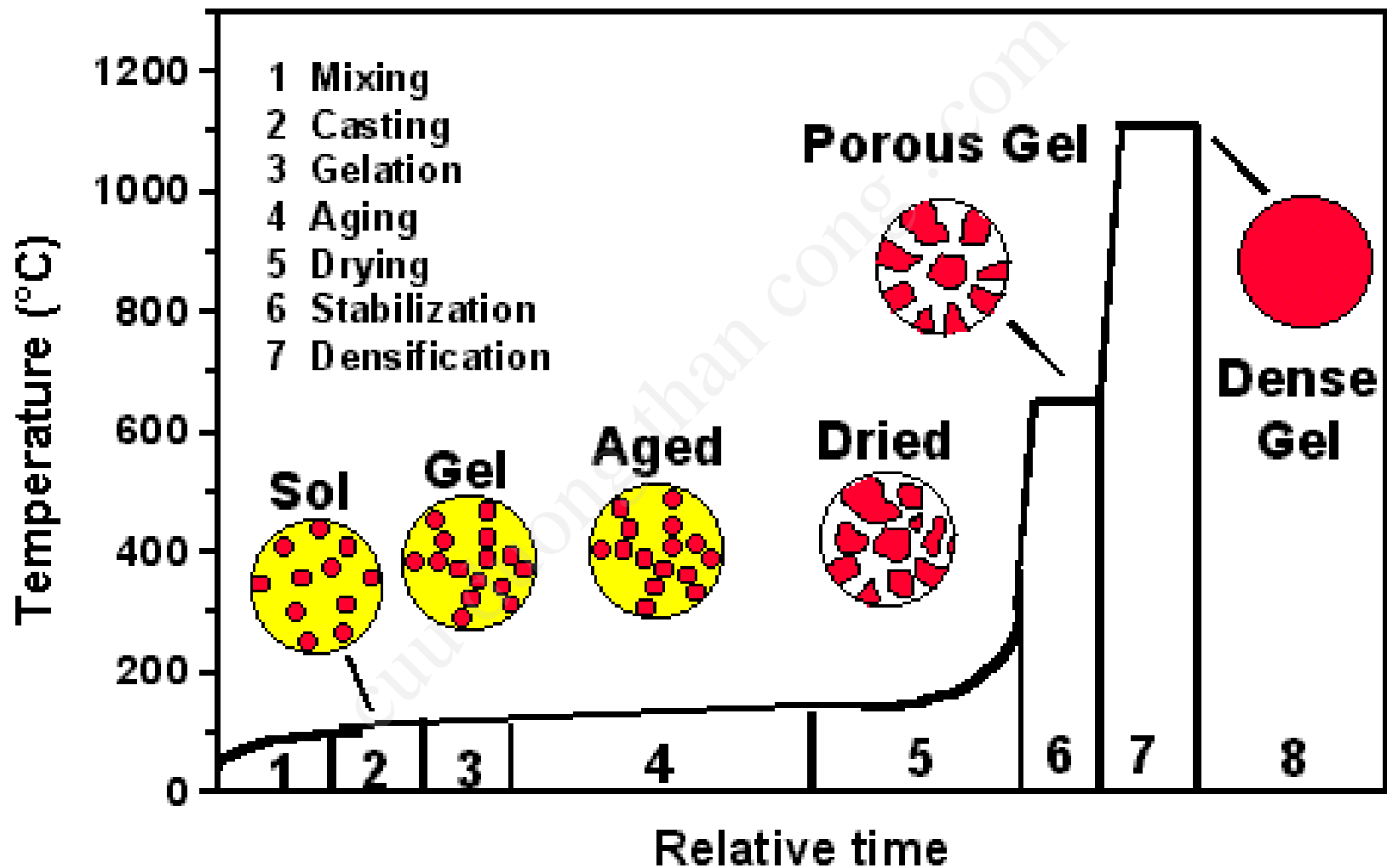
### 3. Các giai đoạn trong quá trình sol-gel

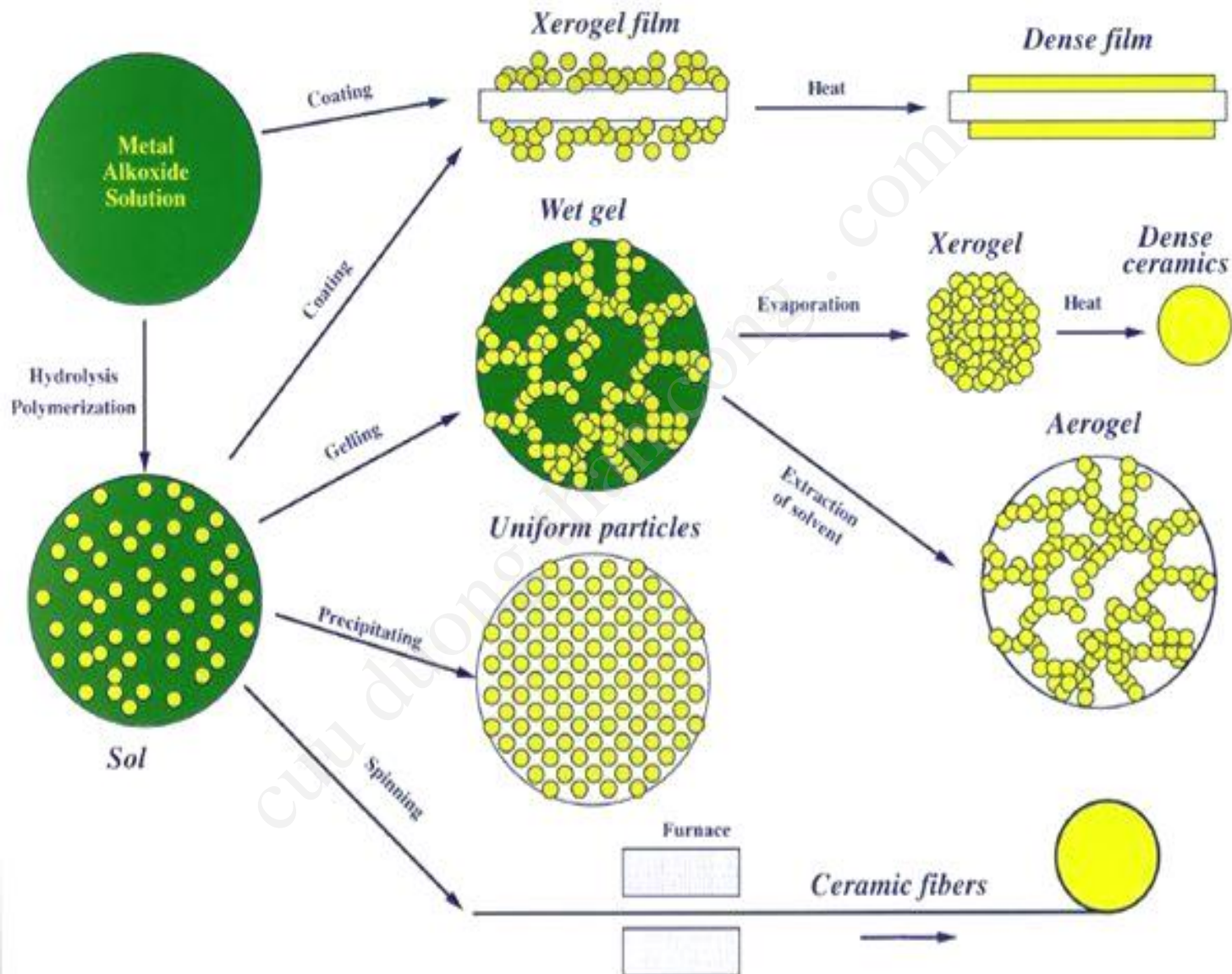


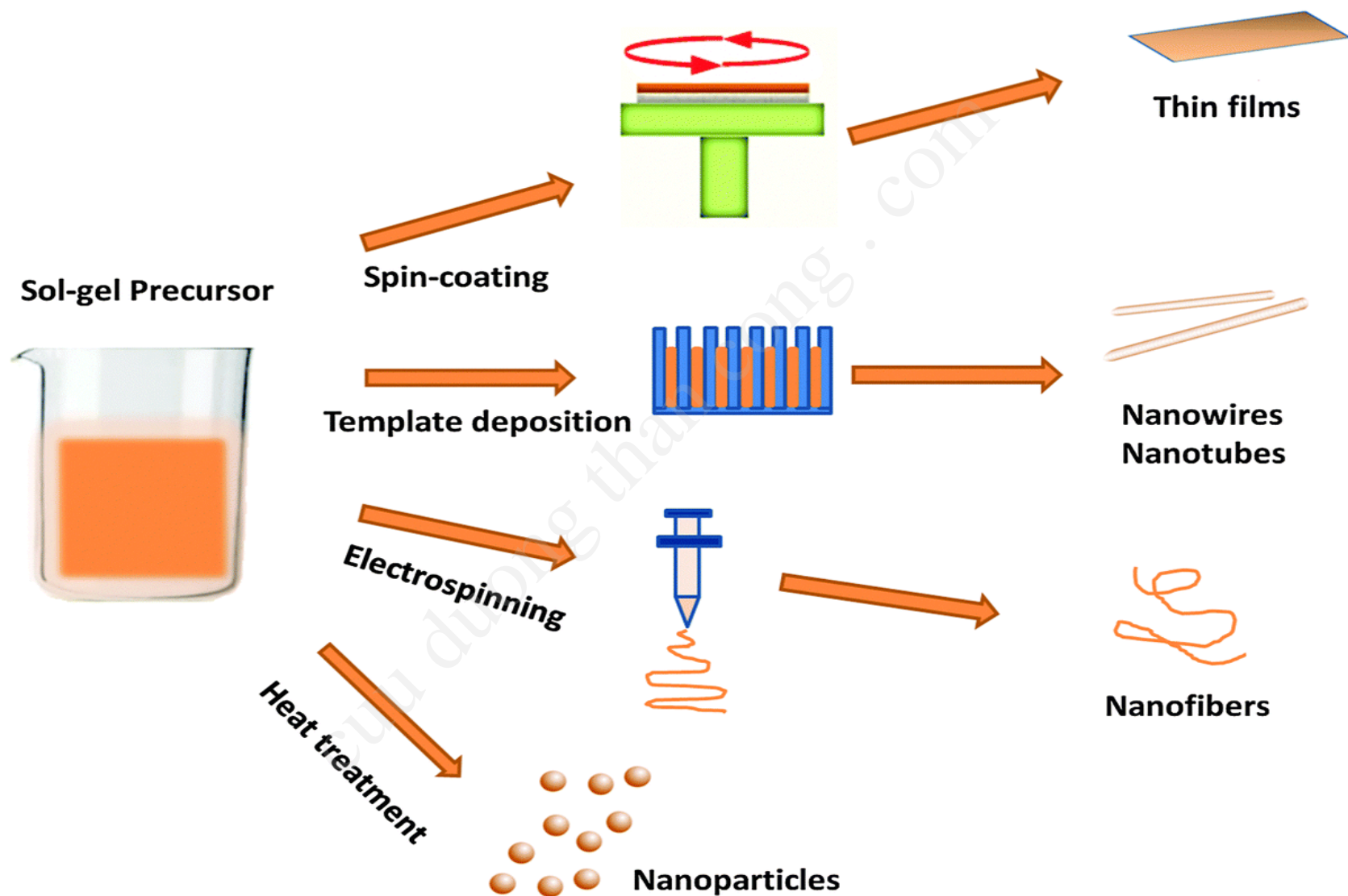
# 3. Các giai đoạn trong quá trình sol-gel













## 1. Trộn lẫn:

Đặc tính hấp dẫn của quá trình sol-gel là khả năng thực hiện tính đồng nhất của vật liệu, đặc biệt là bằng quá trình polymer hoá các hợp chất hữu cơ kim loại để tạo thành gel có tính polymer.

Điều quan trọng trong giai đoạn này là tạo ra cấu trúc M-O-M. Các hợp chất hữu cơ kim loại  $M(OR)_n$  ( M : KL , R : gốc alkyl ) đáp ứng được các yêu cầu này. Precursor hữu cơ kim loại  $M(OR)_n$  phản ứng với nước, trải qua phản ứng thủy phân và ngưng tụ theo giản đồ dưới, trong điều kiện dung môi thích hợp..

Thủy phân :



Ngưng tụ :

*Ngưng tụ rượu*



*Ngưng tụ nước*



## 1. Trộn lẫn:

Những phản ứng này xảy ra đồng thời và thường không hoàn toàn, nhưng oxit cuối cùng vẫn hoàn thành. Kết quả của những phản ứng trên là dạng chất keo huyền phù của những phần tử cực kì nhỏ (1-10nm) và sau cùng tạo ra dạng liên kết 3 chiều của những oxit vô cơ tương ứng.

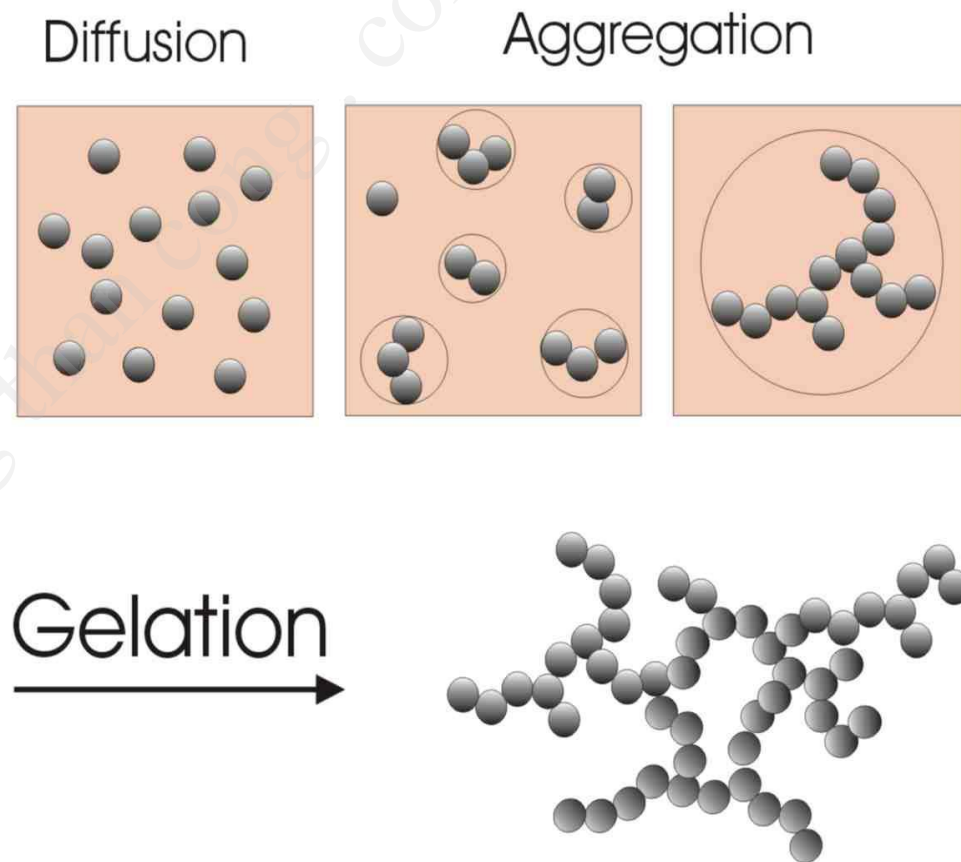
Phản ứng thủy phân và ngưng tụ có thể được tăng hay giảm tốc độ= cách thêm vào các chất xúc tác axit hay bazơ thích hợp. Tại điểm pH thấp (axit), các phần tử nhỏ tích tụ thành cấu trúc polimer (tăng chiều dài), trong khi tại pH cao (bazơ), các phần tử tăng kích thước làm chậm quá trình thủy phân.

Tùy vào số lượng nước có mặt, phản ứng thủy phân sẽ tiến tới hoàn toàn hay dừng lại. Sau một chuỗi trùng hợp phức tạp, sự tạo thành sol và gel hoá, thì những phần tử nhỏ ( $\approx 2\text{nm}$ ) tạo thành từ gel có những lỗ xốp cực bé trên bề mặt được hình thành. Gốc  $-\text{OH}$  và  $-\text{OR}$  gây ra những phản ứng tạo sản phẩm phụ nhưng những sản phẩm này dễ dàng bị loại bỏ, và tạo thành một mạng lưới oxit 3 chiều phức tạp, định xứ đầu tiên trên bề mặt để thủy tinh.

## 2. Gel hóa:

❖ Khi chất gel sệt được hình thành, gel sẽ duy trì tình trạng có mật độ thấp và bề mặt riêng. Sự thay đổi mạnh mẽ trong hoạt động lưu biến học (rheological behavior) của sol được dùng để nhận dạng điểm hoá gel.

❖ Theo hướng này, Saks và Sheu đã tính toán được thời gian gel hoá. Thực nghiệm cho thấy, mỗi chất có cấu trúc tại điểm gel rất khác nhau, các nhân tố ảnh hưởng gồm : độ hoà tan, pH và nhiệt độ ...



*Quá trình Gel hoá*

### 3. Quá trình định hình:

❖ Sau quá trình gel hoá, cấu trúc mạng rắn với những lỗ xốp còn chứa dung môi tiếp tục phát triển qua 3 giai đoạn gồm :tiếp tục ngưng tụ, đông đặc và hóa thô (coarsening). Sự trùng hợp của những nhóm hydroxyl không phản ứng, làm tăng thêm sự kết nối của mạng gel, quá trình này xảy ra song song với hiện tượng co rút. Đông đặc là hiện tượng co rút tự phát và không thể đảo ngược của mạng gel, đạt được từ sự tổng đẩy chất lỏng trong lỗ xốp, lực điều khiển dòng chất lưu tạo ra lực nén, kéo mạng rắn vào trong chất lỏng. Chất lỏng chảy xuyên qua môi trường lỗ xốp tuân theo định luật Darcy:

Với  $\eta_L$  : độ nhớt của chất lỏng ;  $D$  : độ thấm (thấm thấu) của chất lỏng

➤ Thông lượng  $J$  tỉ lệ với gradien của áp suất chất lỏng. Quá trình này phụ thuộc rất lớn vào chất xúc tác, và đạt cực tiểu tại điểm đẳng điện là nơi mà các phân tử không tích điện. (VD : đối với Si là tại điểm  $pH = 1,7$  )

❖ Sau cùng, sự hoá thô (coarsening) có liên quan tới quá trình của sự hòa tan và tiền lắng tụ, được điều khiển bởi sự chênh lệch của tính tan được giữa những bề mặt với bán kính khác nhau của độ cong (mặt khum). Quá trình này không tạo ra sự co của cấu trúc mạng nhưng có ảnh hưởng đến độ bền của gel và phụ thuộc vào các nhân tố ảnh hưởng đến sự hoà tan như : nhiệt độ , độ pH , nồng độ và loại dung môi.

## 4. Quá trình hoá rắn:

❖ Để tạo vật liệu khối cần phải tránh sự đứt gãy của mạng gel trong quá trình nung, bởi vì sức căng xảy ra là do lực mao dẫn tại bề mặt chung của khí- lỏng. Khe nứt được tạo ra nếu những sự chênh lệch của sức căng này lớn hơn sức căng của vật liệu. Theo công thức Laplace cho lực mao dẫn của mặt cầu bán kính  $r$  và chất lỏng với góc làm ướt  $\theta$  (wetting angle), áp suất mao dẫn  $p$  được định nghĩa là:

❖ Áp suất này tỉ lệ với năng lượng bề mặt tại tiếp diện lỏng – khí. Tất cả các tác động trên các thông số này (có xu hướng làm giảm đến mức thấp nhất gradient áp suất mao dẫn và tăng lực cơ học của mạng) có thể tăng cường khả năng tạo thành gel khối. Dung dịch phải trực tiếp cho chất lỏng bay hơi tại vận tốc rất thấp. Đó là những nguyên lý lý thuyết, nhưng trên thực tế lại không khả thi vì thời gian nung sấy quá dài. Có thể mất hàng tuần, thậm chí hàng tháng để tạo thành gel rắn.

❖ Một hướng khác để kích thích quá trình nung sấy là thêm vào chất phụ gia hoá học điều khiển quá trình nung khô (DCCAs) làm giảm bớt sức căng bề mặt của những chất lỏng có kẽ hở, cho phép loại trừ nhanh chóng những chất dư không mong muốn.

## 4. Quá trình hoá rắn:

- ❖ Ví dụ: Formamide( $\text{HCONH}_2$ ) là 1 trong những DCCAs phổ biến nhất để hoá rắn gel silica. Hoạt động này của formamide trong quá trình gel hoá bắt đầu ở trạng thái dung dịch, dưới điều kiện xúc tác axit. Phản ứng thủy phân thông thường xảy ra nhanh và hoàn toàn hơn dưới điều kiện xúc tác axit, và vận tốc ngưng tụ bình quân cao nhất là tại điểm pH gần 4. Do đó, sự cộng thêm formamide vào hệ thống xúc tác axit có thể cho phép sự thủy phân có hiệu quả, và hiện tượng ngưng tụ nhanh xảy ra khi formamide thủy phân, vì formamide kích thích sự tăng pH dung dịch. Vì thế, việc thêm vào formamide có thể làm gel bền hơn. (Để quan sát sự thay đổi về mặt cấu trúc và động học trong quá trình kết tụ của dung dịch với formamide, người ta sử dụng góc tán xạ tia X nhỏ. Kỹ thuật này đo sự phụ thuộc vào góc của cường độ tán xạ của mẫu với nồng độ electron đồng nhất.
- ❖ Việc thêm vào formamide (chất phụ gia) sẽ làm giảm thiểu kích thước trung bình của cluster tại điểm chuyển tiếp gel, chú ý rằng chất phụ gia làm tăng cường sự phát triển kết tụ của cấu trúc hạt nhân. Tác động này luôn phù hợp với thực tế, rằng formamide tăng độ cứng tế vi của gel ướt và cũng tương tự với kích thước lỗ xốp của gel khô, trong khi duy trì sự phân bố kích thước lỗ xốp hẹp. Mặt khác, độ nhớt cao của formamide dẫn đến sự hình thành lớp formamide trên bề mặt gel. Chính điều này đã làm giảm áp suất mao dẫn theo 2 cách:
  1. Giảm góc tiếp xúc
  2. Do có áp suất hơi thấp, nó bốc hơi rất chậm, làm giảm đến mức tối thiểu sự tạo thành nếp rạn nứt.

- ❖ Một hướng khác, cách thức hiệu quả nhất để làm vô hiệu tác động không mong đợi của sức căng bề mặt, là ngăn cản bề mặt tiếp xúc lỏng- hơi. Điều này đạt được bằng cách xử lý gel trong nồi hấp dưới điều kiện siêu tới hạn đối với dung môi, (chú ý rằng chiều hướng của sự xử lý nhiệt độ không cắt ngang sự cân bằng đường cong). Công nghệ này duy trì gel dẫn xuất từ hợp chất hữu cơ kim loại. Montpellier đã tìm ra những điều kiện chiết tách (hút) siêu tới hạn tối ưu để chế tạo khối gel khí.
- ❖ Hai cách khác được sử dụng để tránh điểm tới hạn là :
  1. Thêm vào thặng dư thể tích của chất lỏng trong nồi hấp và xử lý nhiệt.
  2. Đặt vào áp suất khí trơ trước khi xử lý nhiệt. Sản phẩm tạo ra là loại gel với những lỗ xốp đầy khí (được gọi là gel khí). Gel khí là một loại gel rất xốp và giòn. Nó là loại sản phẩm rất lý thú vì cấu trúc đặc biệt mà trong vài trường hợp có thể được mô tả dưới dạng của hình học fractal. Chúng rất nhẹ, mật độ thấp cỡ  $0.01\text{g/cm}^3$  và có khả năng tự sắp xếp hình dạng (autosimilarity).



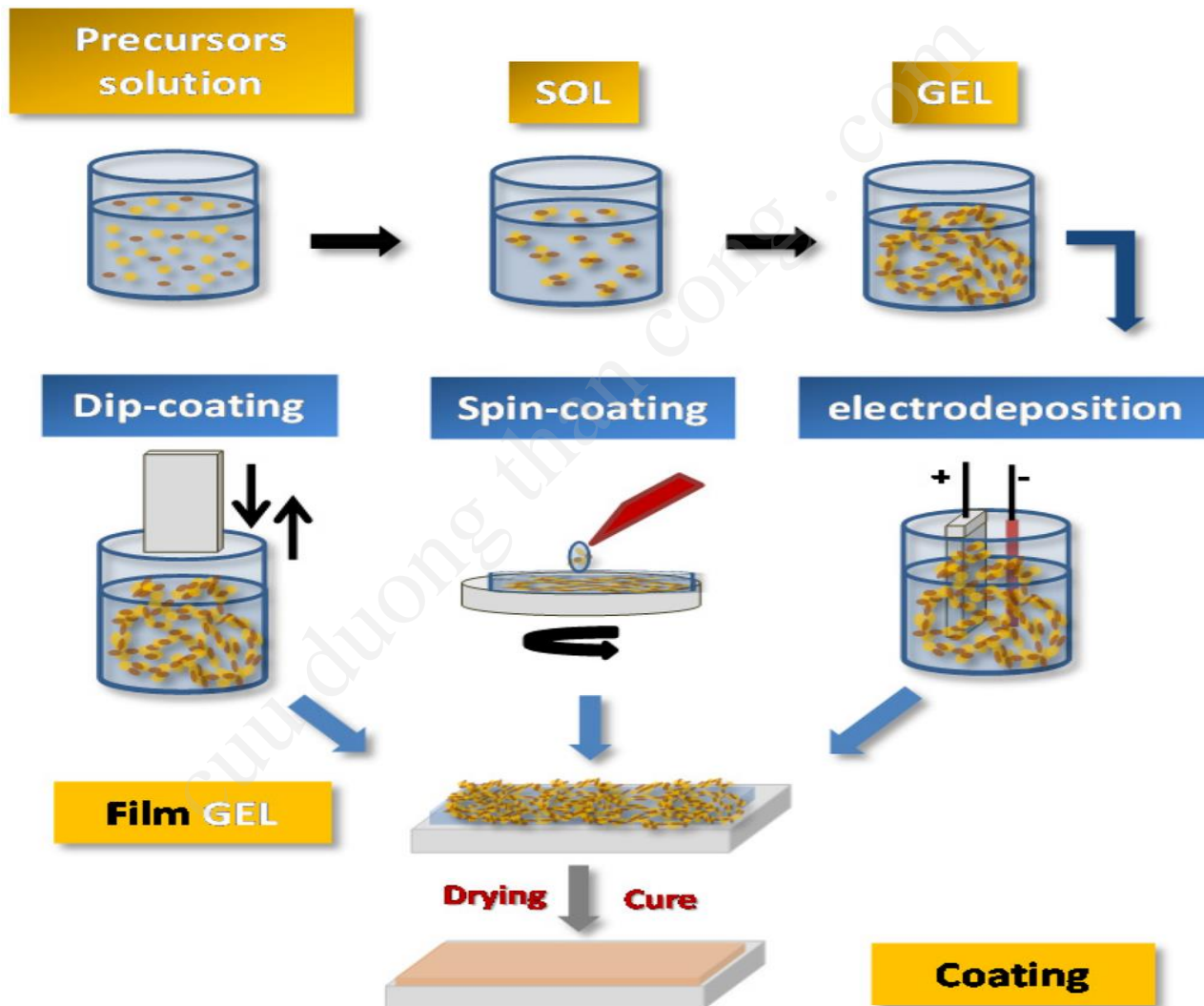
## 5. Thiêu kết:

❖ Đây là tiến trình kết chặt khối mạng, được điều khiển bởi năng lượng phân giới. Mạng rắn dịch chuyển nhờ lưu lượng nhớt hay sự khuếch tán để loại trừ lỗ xốp. Trong những gel có bề mặt xốp cao, lực điều khiển đủ mạnh để tiến hành thiêu kết tại một nhiệt độ thấp, nơi quá trình chuyển dời tương đối chậm. Thực ra, động học của quá trình kết chặt khối mạng trong Gel khá phức tạp vì hiện tượng loại hydro và sự giãn nở cấu trúc xảy ra đồng thời.

❖ Ở nhiệt độ dưới  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sự thiêu kết chiếm chỗ trống bằng quá trình khuếch tán nhờ vào những phản ứng hoá học. Ngược lại, khi trên  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  cơ chế dòng nhớt bắt đầu, và năng lượng kích thích của quá trình này có liên quan đến hàm lượng nhóm  $-\text{OH}$ .

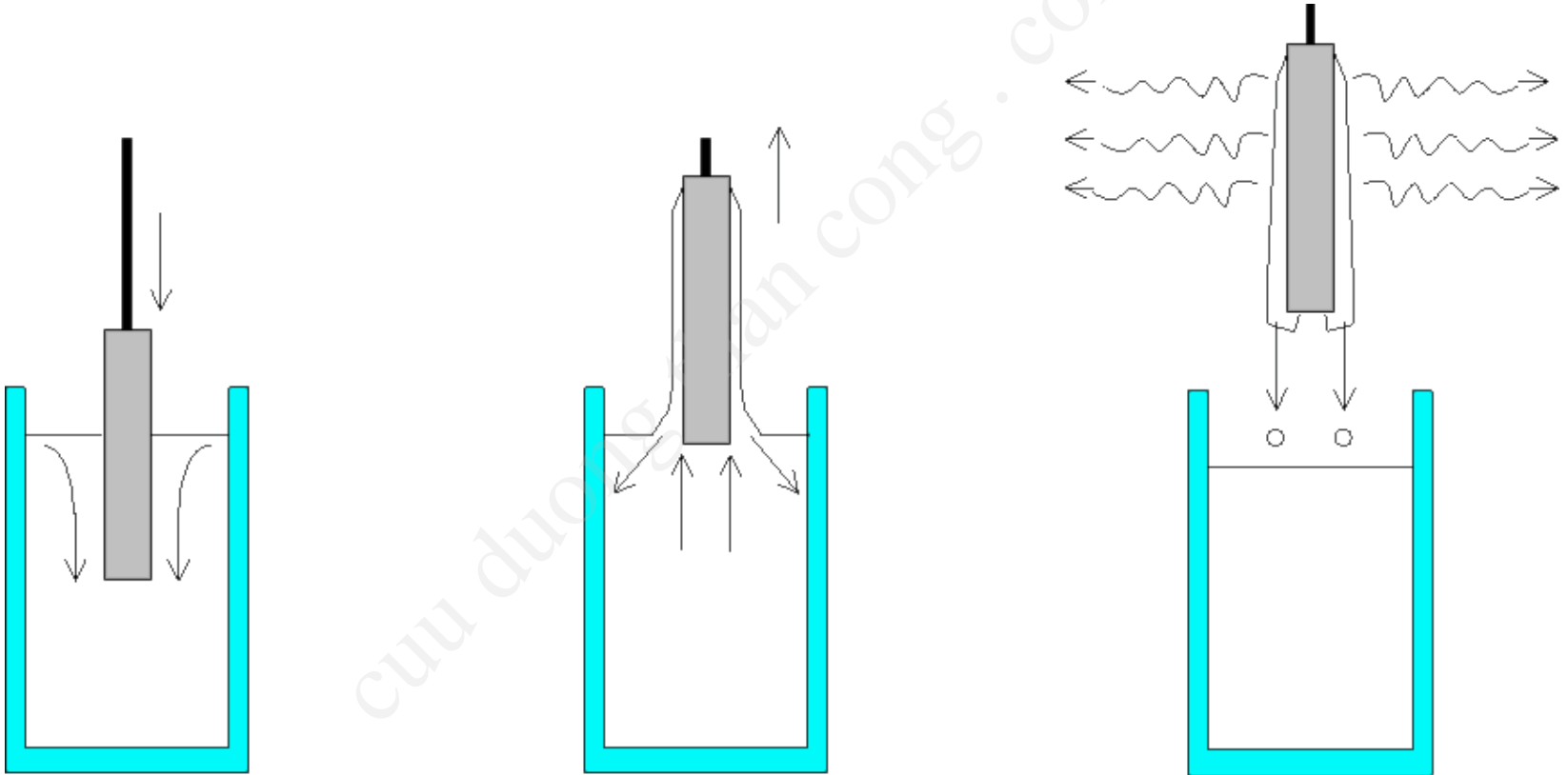


## 4. Các phương pháp chế tạo màng



## 4. Các phương pháp chế tạo màng

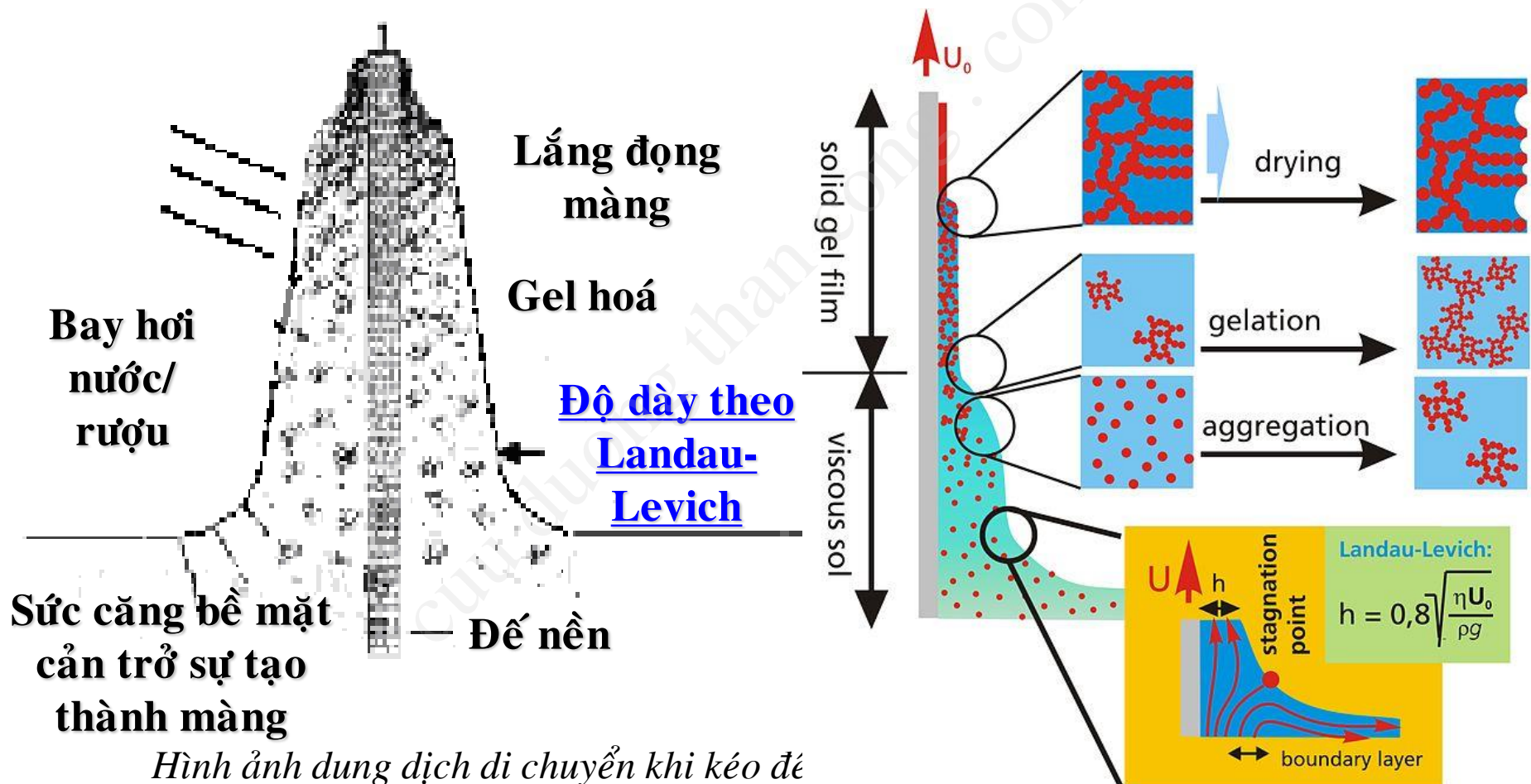
### 1. Phương pháp nhúng (dip coating)



Mô hình cơ bản tạo màng bằng phương pháp nhúng.

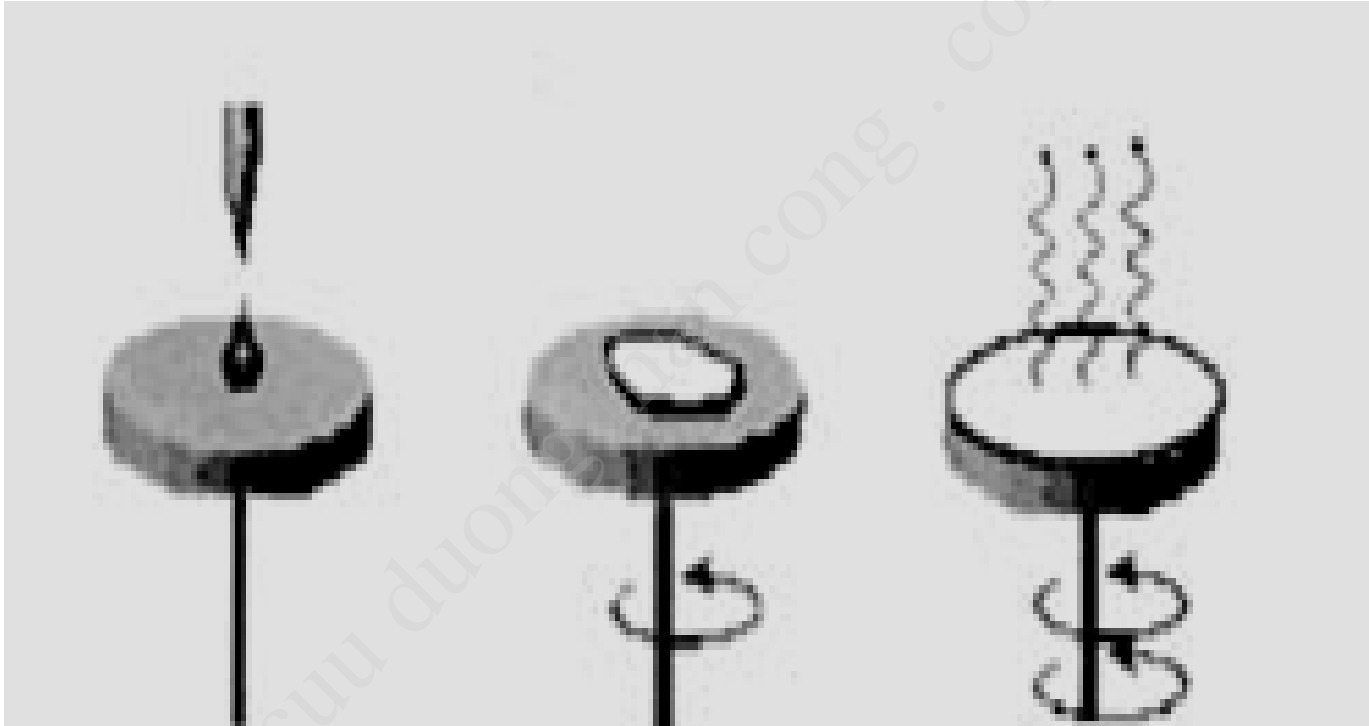
# 4. Các phương pháp chế tạo màng

## 1. Phương pháp nhúng (dip coating)



## 4. Các phương pháp chế tạo màng

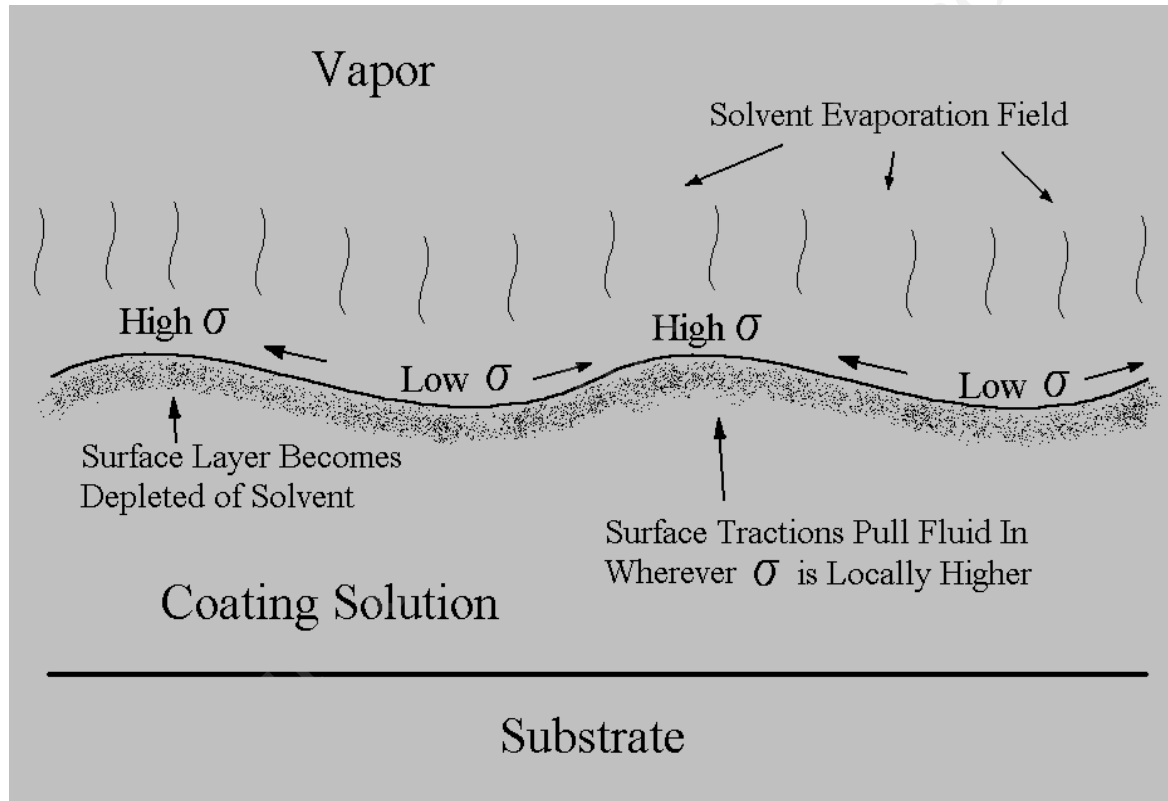
### 2. Phương pháp phủ quay (spin coating)



Mô hình cơ bản tạo màng bằng phương pháp phủ quay.

## 4. Các phương pháp chế tạo màng

### 2. Phương pháp phủ quay (spin coating)



*Hình ảnh mô tả sức căng bề mặt tạo nên ở quá trình bay hơi dung môi trong phương pháp phủ quay.*

## 4. Các phương pháp chế tạo màng

### 2. Phương pháp phủ quay (*spin coating*)

Có 2 phương pháp phổ biến để phân tán: phân tán tĩnh và phân tán động

+ Phân tán tĩnh là pp đơn giản: đầu tiên ta lắng đọng 1 lớp nước ở gần khoảng giữa đế (khoảng 1 đến 10cm<sup>-3</sup> phụ thuộc vào độ nhớt của chất lỏng và kích thước của đế)

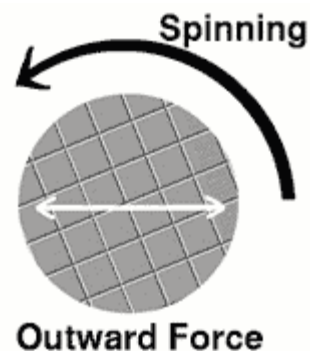
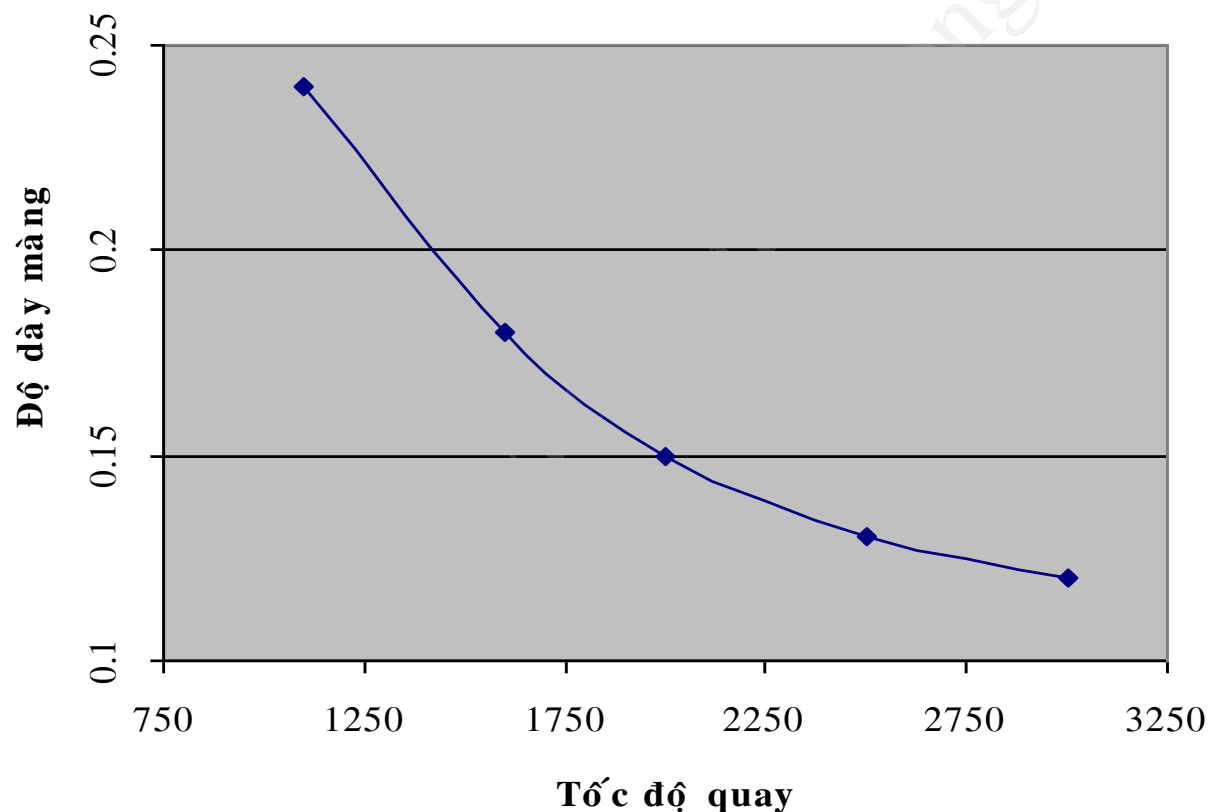
+ Phân tán động là pp phân tán khi đế quay ở tốc độ thấp, khoảng 500 vòng/phút, phân tán chất lỏng trên đế và không cần dùng nhiều quá dung dịch cần lắng đọng

Sau khi phân tán xong, ta tiếp tục gia tốc ở tốc độ khá cao để làm mỏng đi lớp chất lỏng trên bề mặt đế để có được kích thước màng như mong muốn, tốc độ khoảng từ 1500-1600 vòng/phút. Phương pháp này kéo dài khoảng 10s đến vài phút. Tốc độ quay và thời gian trong pp này là những yếu tố xác định độ dày của màng (tốc độ spin quay cao hay thời gian quay spin lâu sẽ tạo màng mỏng hơn)

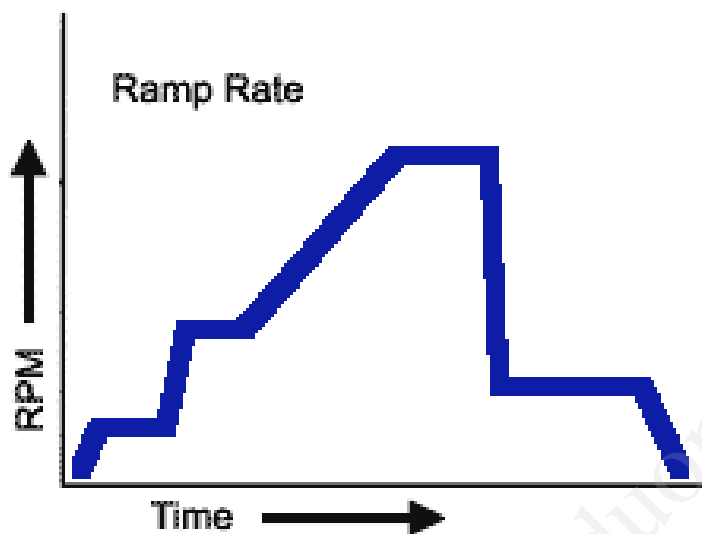
# Ảnh hưởng của dòng lưu đến độ dày màng trong quá trình phủ quay

Thời gian quay: 30s;

Độ nhớt: 3.080 mPa.s

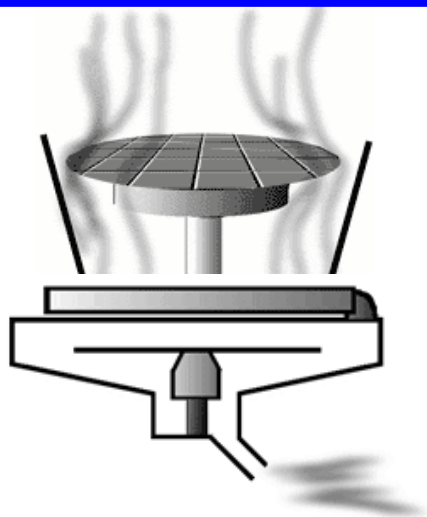


## *Ảnh hưởng của gia tốc*



- Gia tốc của đế theo tốc độ quay của hệ spin có thể ảnh hưởng đến tính chất của lớp phủ.
- Khi dung dịch bắt đầu khô, trong suốt chu kỳ quay đầu tiên của spin, giai đoạn này rất quan trọng cần phải kiểm soát gia tốc chính xác.
- Gia tốc đóng vai trò quan trọng trong tính chất của màng trên đế mẫu.
- Quá trình hệ spin quay sẽ cung cấp 1 lực xuyên tâm qua dung dịch, còn gia tốc sẽ cung cấp 1 lực xoắn trong dung dịch, nhờ lực xoắn này mà dung dịch sẽ được phân tán trên màng.





- Tốc độ bay hơi của dung dịch trong suốt quá trình hệ spin quay được xác định bởi bản chất dễ bay hơi của chất lỏng và bởi lớp không khí bao quanh trên bề mặt đế trong suốt quá trình quay spin.
- Nhiệt độ không khí và độ ẩm đóng 1 vai trò lớn trong việc xác định tính chất của màng phủ.

Lớp phủ spin tận dụng thiết kế kiểu khép kín. Trong môi trường không thật sự kín gió, ống dẫn khí cho phép 1 lượng khí nhỏ thoát ra trong suốt quá trình hệ spin quay, cùng với lỗ thông hơi ở dưới để giữ hệ spin quay, ống dẫn khí trở thành 1 phần của hệ thống để giảm chuyển động tự do không mong muốn.

Hệ thống này giúp quá trình làm khô chậm và giảm được sự ảnh hưởng với độ ẩm. Tốc độ làm khô chậm tạo cơ hội thuận lợi làm tăng sự đồng đều của độ dày màng trên mặt đế. Chất lỏng dễ dàng khô ngay khi nó di chuyển về hướng biên của đế trong suốt quá trình hệ spin quay, độ nhớt ở tâm không đồng đều khi mà độ nhớt của chất lỏng thay đổi từ khoảng cách ở giữa đế ra biên đế; làm chậm tốc độ làm khô, có khả năng độ nhớt vẫn còn được giữ nguyên trên bề mặt đế.

## ❑ *Quá trình xử lý nhiệt*

Tăng nhiệt: cung cấp nhiệt lượng để loại bỏ dung môi còn sót lại trong màng vừa tạo thành.

Chất lượng sản phẩm phụ thuộc:

**Tăng nhiệt**

**Xử lý nhiệt trong những môi trường khác nhau**

Nung khô bằng cách bay hơi ở điều kiện bình thường, ta thu được sản phẩm gọi là gel khô (xerogel).

Nung ở điều kiện siêu tới hạn thì sản phẩm nhận được ít bị co hơn và gọi là gel khí

# Ưu nhược điểm của phương pháp Sol-Gel

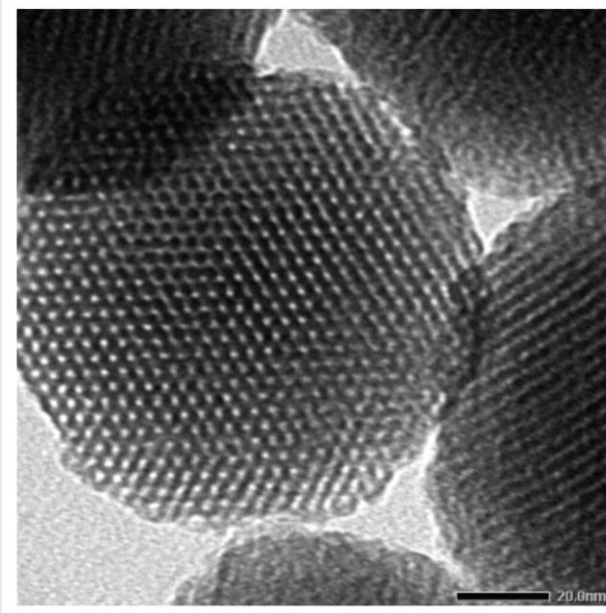
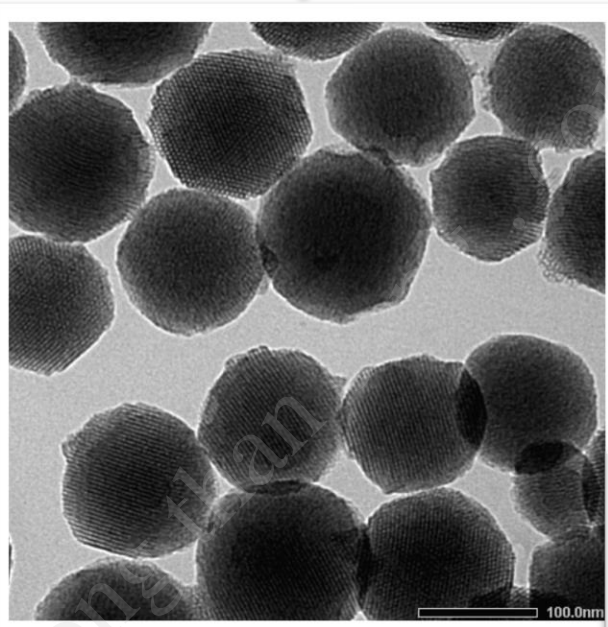
## *Ưu điểm*

- + Có thể tạo vật liệu ở tất cả các chiều.
- + Có thể tạo màng phủ liên kết mỏng để mang đến sự dính chặt rất tốt giữa vật kim loại và màng.
- + Có thể tạo màng dày, cung cấp cho quá trình chống ăn mòn.
- + Có thể dễ dàng tạo hình các vật liệu có hình dạng phức tạp.
- + Có thể sản xuất được những sản phẩm có độ tinh khiết cao.
- + Khả năng thiêu kết ở nhiệt độ thấp, thường là 200- 600 °C.
- + Là cách hiệu quả kinh tế đơn giản để sản xuất những màng có chất lượng cao.

## *Nhược điểm*

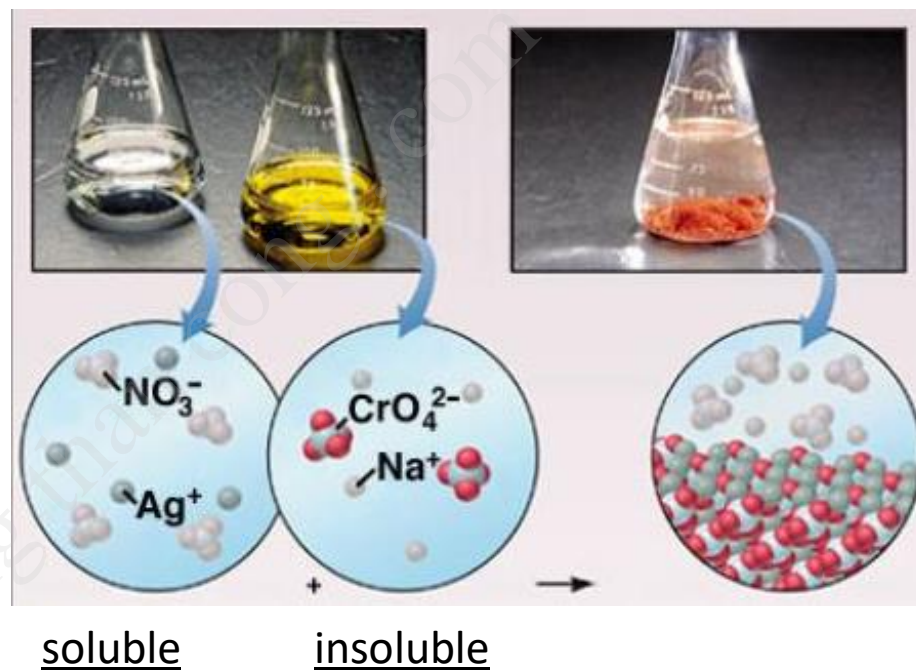
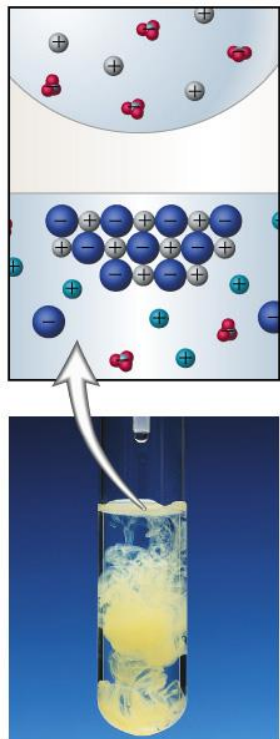
- + Sự liên kết trong màng yếu.
- + Độ chống mài mòn kém.
- + Có độ thấm cao.
- + Rất khó để điều khiển độ xốp.
- + Dễ bị rạn nứt trong quá trình nung sấy.
- + Chi phí cao với vật liệu thô.
- + Hao hụt nhiều trong quá trình tạo màng.

# TỔNG HỢP NANO SILICA XỐP



## 2.2. PHƯƠNG PHÁP KẾT TỦA HÓA HỌC (PRECIPITATION METHOD)

# Precipitate Formation



A precipitation reaction is a reaction in which soluble ions in separate solutions are mixed together to form an insoluble compound that settles out of solution as a solid. That insoluble compound is called a precipitate.

# Cơ sở hóa lý của quá trình kết tủa

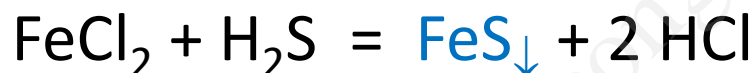
- Kết tủa hóa học xảy ra rất nhanh.
  - Kết tinh xảy ra chậm.
  - Nhưng kết quả giống nhau là tạo ra pha mới tách khỏi hệ khi đạt được giá trị quá bão hòa ở điều kiện phản ứng.
- ☞ Cơ sở hóa lý của quá trình kết tủa hóa học và kết tinh là hiện tượng quá bão hòa trong dung dịch.
- ☞ Khi có quá bão hòa trong dung dịch sẽ xuất hiện “mầm” kết tinh → tạo pha mới của quá trình kết tủa hoặc kết tinh.



## CƠ CHẾ

- Dựa vào phản ứng giữa các chất tham gia phản ứng để tạo ra chất có độ hòa tan nhỏ nhất trong môi trường phản ứng tách khỏi hệ dưới dạng chất kém tan.

Ví dụ:



- Các phản ứng hóa học xảy ra để tạo hợp chất kém tan tách khỏi hệ là: phản ứng trao đổi, thủy phân hay ôxy hóa khử.
- Cơ chế tạo ra kết tủa có thể khác nhau nhưng có điểm chung là tạo ra pha mới khác với pha tồn tại ban đầu.



## Sự hình thành hạt khi có mầm

- Là giai đoạn phát triển kích thước các hạt khi có phản ứng tạo kết tủa từ kích thước mầm (*không nhìn thấy*) đến kích thước hạt (*nhìn thấy được*).
- Quá trình tạo mầm có thể giống nhau nhưng phát triển mầm có thể khác nhau, có chất tạo hạt dạng vô định hình, có chất tạo hạt dạng tinh thể.

- Mỗi quá trình phát triển hạt sẽ có cơ chế riêng nhưng sự lớn lên của mầm thành hạt có cùng quy luật khuếch tán chất nuôi mầm từ dung dịch lên bề mặt phát triển của mầm để lớn lên thành hạt có kích thước xác định ở dạng có cấu trúc trật tự hay không trật tự.
- Hạt được tạo thành nhưng tổ chức cấu trúc chưa hoàn chỉnh → việc hoàn thiện cấu trúc và kích thước hạt rất quan trọng, không giống như quá trình phát triển hạt khi kết tinh.

- Đối với quá trình phản ứng kết tủa, có 2 giai đoạn tạo hạt:

- Giai đoạn tạo hạt sơ cấp.
- Sự tương tác thứ cấp của kết tủa với nước cái.

## Giai đoạn tạo hạt sơ cấp

- Các chất phản ứng tạo kết tủa tiếp xúc với nhau do các ion phản ứng kết hợp tạo phân tử mới nhưng chưa cho kết tủa.
- Thời gian tồn tại của các phân tử mới đặc trưng bằng việc tưởng không nhìn thấy hạt phát triển và được gọi là giai đoạn cảm ứng.
- Để tạo các hạt sơ cấp, các hạt này tồn tại bền vững trong khoảng thời gian nhất định tùy thuộc vào bản chất của các chất tham gia phản ứng và kết tủa được tạo thành trong điều kiện nào.
- Trong giai đoạn cảm ứng, độ không ổn định của dung dịch tăng dần cho đến khi hình thành hạt sơ cấp thì dung dịch trở lại cân bằng bền.

- Giai đoạn chuyển giới hạn hòa tan và tạo hạt sơ cấp là giai đoạn quyết định quá trình phản ứng kết tủa.
- Sự kết hợp các nguyên tử hay phân tử trong trong hạt sơ cấp sẽ cho biết quy luật phân bố của chúng có trật tự hay không có trật tự trong không gian → phụ thuộc vào bản chất của nguyên tử

## Sự tương tác thứ cấp của kết tủa với nước cái

- Quá trình hoàn thiện cấu trúc của hạt kết tủa sơ cấp được hình thành trong quá trình ngâm kết tủa với nước cái (pha nước còn lại sau phản ứng kết tủa) → được gọi là quá trình hóa già kết tủa.
- Trong quá trình hóa già kết tủa có sự tương tác của hạt sơ cấp với nước cái để hình thành hạt thứ cấp, quá trình xảy ra trong hệ dị thể rắn-lỏng.
- Khi có mặt của nước cái, các hạt sơ cấp luôn tồn tại cân bằng dịch chuyển làm biến đổi độ hòa tan của kết tủa trong nước cái do hiệu ứng muối và có sự làm tăng lực ion của dung dịch điện giải.

# Tổng hợp hạt nano $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ bằng phương pháp đồng kết tủa (Co-precipitation)

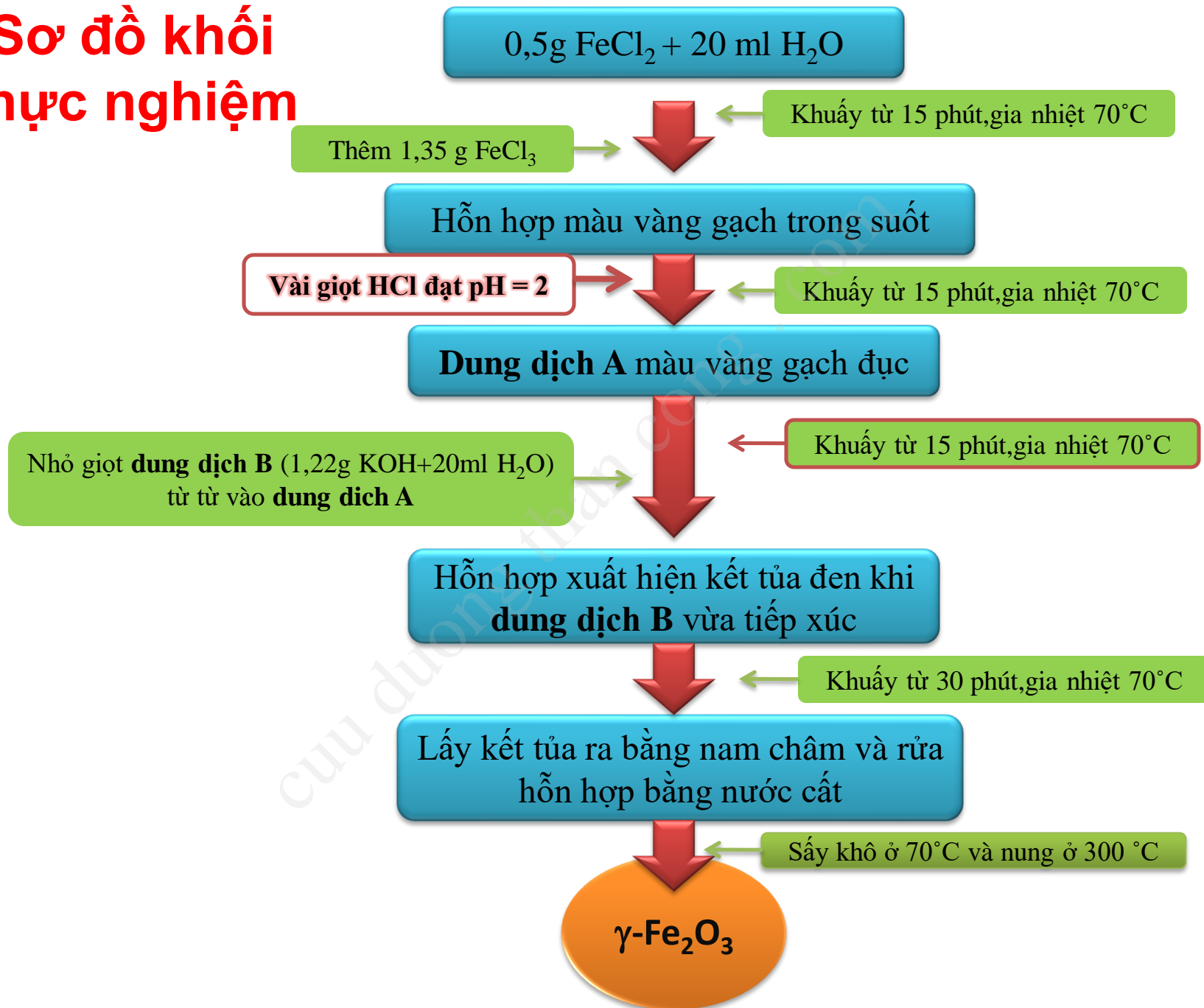
## Các bước thực hiện

1. Chuẩn bị dung dịch
2. Tạo kết tủa.
3. Lọc rửa kết tủa.
4. Xử lý nhiệt.

## Các thông số ảnh hưởng

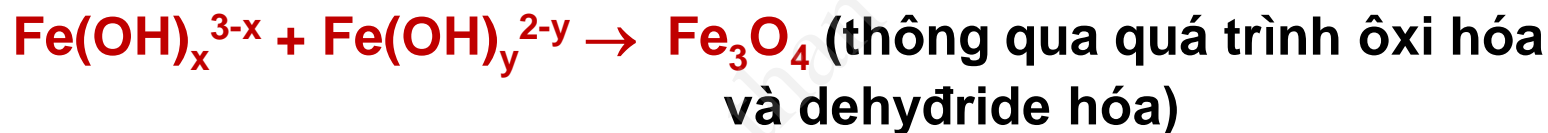
- ✓ Tỷ lệ nồng độ mol giữa các chất.
- ✓ Môi trường (pH, dung môi)
- ✓ Tốc độ khuấy.
- ✓ Nhiệt độ kết tủa.

# Sơ đồ khối thực nghiệm

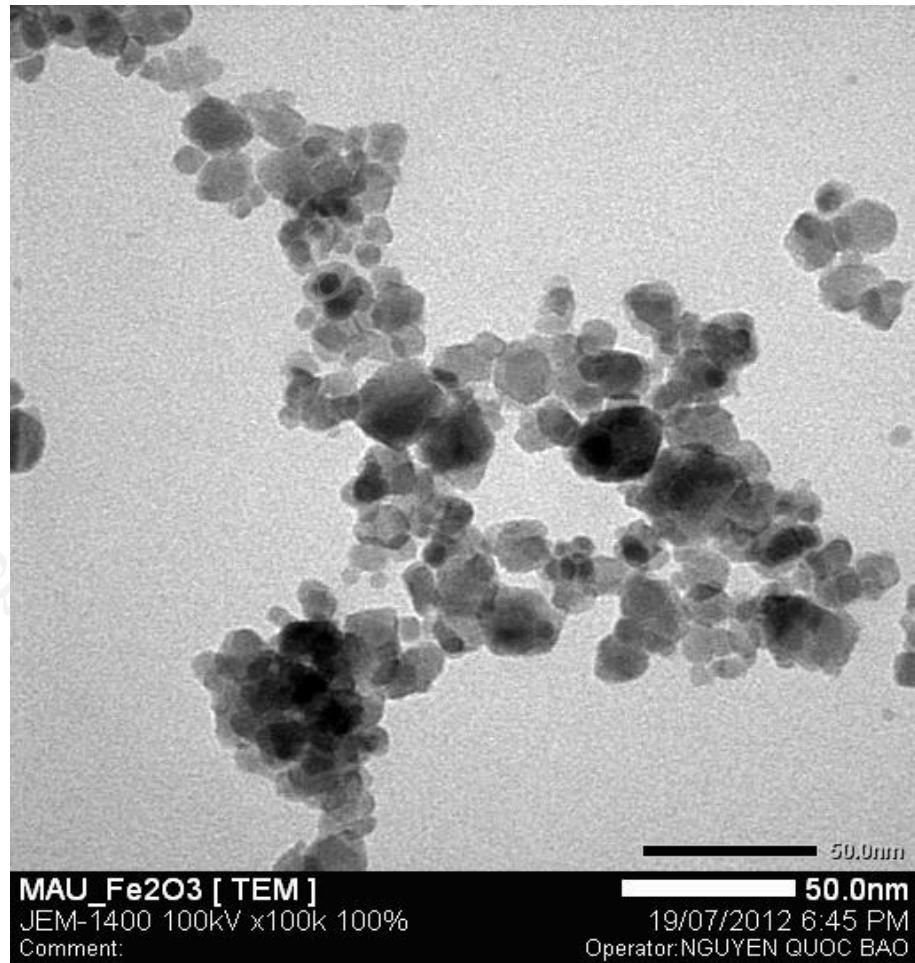




## Cơ chế hình tạo hạt:



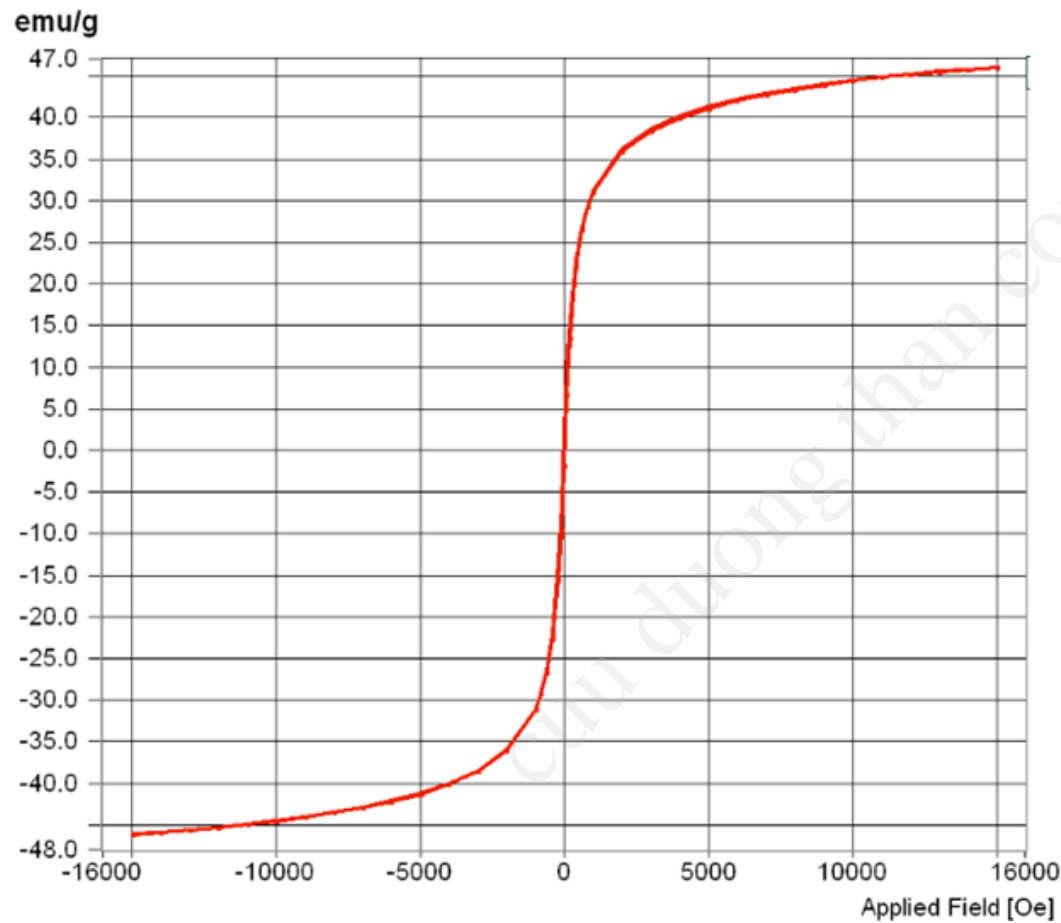
# Phân tích kết quả - kích thước hạt



Ảnh TEM của  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$

# Phân tích kết quả

## - tính chất từ



Không xuất hiện đường cong từ trễ.

- Độ kháng từ

$$H_c = 22,85 \text{ Oe}$$

- Độ từ dư

$$M_r = 1,959 \text{ emu/g}$$

- Độ từ hóa bão hòa

$$M_s = 46,0 \text{ emu/g}$$

➡ **Siêu thuận từ**

Phổ VSM mẫu  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nung  $300^\circ\text{C}$

## **2.3. PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT/DUNG NHIỆT (HYDROTHERMAL/SOLVOTHERMAL PROCESS)**

Quá trình thủy nhiệt là quá trình xảy ra các phản ứng hóa học dị thể với dung môi là nước trong một hệ kín ở nhiệt độ cao hơn  $100^{\circ}\text{C}$ , dưới áp suất cao hơn áp suất khí quyển.

Nhiệt độ của phản ứng thủy nhiệt thường nằm trong khoảng từ nằm trong khoảng từ  $100^{\circ}\text{C}$  -  $1500^{\circ}\text{C}$ , áp suất trong khoảng một vài bar đến hàng trăm kilobar

## CƠ SỞ LÝ THUYẾT

Phương pháp thủy nhiệt sử dụng dung môi ở nhiệt độ cao và áp suất trên điểm tới hạn của nó để làm tăng độ hòa tan và khả năng phản ứng của hầu hết các hợp chất vô cơ, bằng cách đó cho phép xảy ra sự kết tinh của các ion tiền chất được phân tán trong dung dịch.

Ở đây nước vừa là dung môi để hòa tan, vừa là môi trường truyền áp suất do tại điều kiện này nước tồn tại ở pha lỏng và pha hơi.

Tất cả các phản ứng này đều xảy ra trong một hệ kín hoàn toàn, do đó sẽ giữ được sự ổn định về nhiệt độ cũng như áp suất trong quá trình phản ứng.

# CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG QUÁ TRÌNH PHẢN ỨNG

1. Bản chất của tiền chất tham gia phản ứng
2. Bản chất của dung môi
3. Nhiệt độ phản ứng
4. Áp suất
5. Thời gian phản ứng

Hình thái và tính chất hóa học của tiền chất sẽ ảnh hưởng đáng kể đến sản phẩm tạo thành

Dung môi đóng một vai trò rất quan trọng trong phản ứng dung nhiệt. Nhiệt độ sôi, khả năng liên kết phối trí, độ phân cực của dung môi sẽ ảnh hưởng rất nhiều đến khả năng phân tán, hòa tan các chất phản ứng, từ đó sẽ ảnh hưởng đến kích thước cũng như cấu trúc pha tinh thể, khả năng phân tán trong các dung dịch khác nhau của sản phẩm tạo thành.

Nhiệt độ đóng vai trò rất quan trọng trong việc hình thành sản phẩm cũng như ổn định nhiệt động học cho các pha phản ứng và áp suất sẽ là cần thiết trong việc hòa tan các tiền chất tham gia phản ứng để tạo ra sự kết tinh sản phẩm, thời gian phản ứng cũng là yếu tố rất quan trọng của quá trình thủy nhiệt vì sự ổn định của các pha nhiệt động phụ thuộc nhiều vào thời gian.



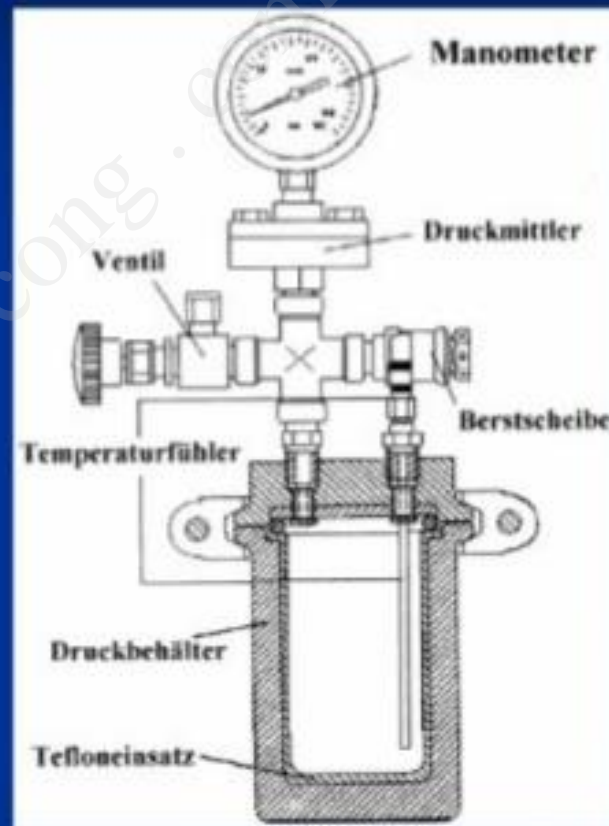
Thiết bị cho phản ứng thủy nhiệt có dạng một nồi hấp (autoclave) có khả năng chịu được áp suất và nhiệt độ cao trong thời gian dài, toàn bộ dung dịch sẽ được đặt trong nồi hấp, đậy kín và nhiệt độ được cung cấp qua lò sấy, ổn định, tự động và áp suất cao sẽ được hình thành từ chính bản thân áp suất hơi có trong bình.



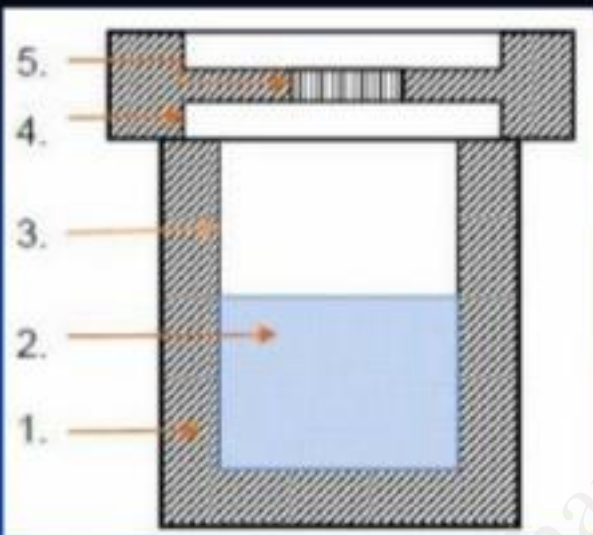
# Apparatus in hydrothermal synthesis



Commercially available autoclaves. (Photo courtesy of Parr Instruments Co., Illinois, USA.)



Commercially available autoclaves. (Courtesy of M/S/ Toshin Kogyo Co. Ltd., Japan.)



Schematic diagram of the **autoclave** used in hydrothermal / solvothermal synthesis (1) stainless steel autoclave (2) precursor solution (3) Teflon liner (4) stainless steel lid (5) spring



**autoclave** used in my group



# ƯU VÀ NHƯỢC ĐIỂM CỦA PP THỦY NHIỆT /DUNG NHIỆT

## Ưu điểm:

- Hầu hết vật liệu đều tan trong một dung môi phù hợp ở nhiệt độ và áp suất cao gần điểm tới hạn của nó.
- Thay thế cho phương pháp phản ứng pha rắn đối với các vật liệu không thể dùng phản ứng pha rắn.
- Có thể điều khiển được hình dạng, kích thước, cấu trúc của sản phẩm bằng cách điều khiển các thông số khác như nhiệt độ, thời gian phản ứng, tiền chất phản ứng, độ pH

## Nhược điểm:

- Bình thủy nhiệt khá đắt tiền
- Vấn đề an toàn trong quá trình phản ứng cần phải được kiểm soát chặt chẽ.
- Không thể quan sát được quá trình phản ứng (“black box”)

## ỨNG DỤNG CỦA PHƯƠNG PHÁP THỦY NHIỆT/DUNG NHIỆT

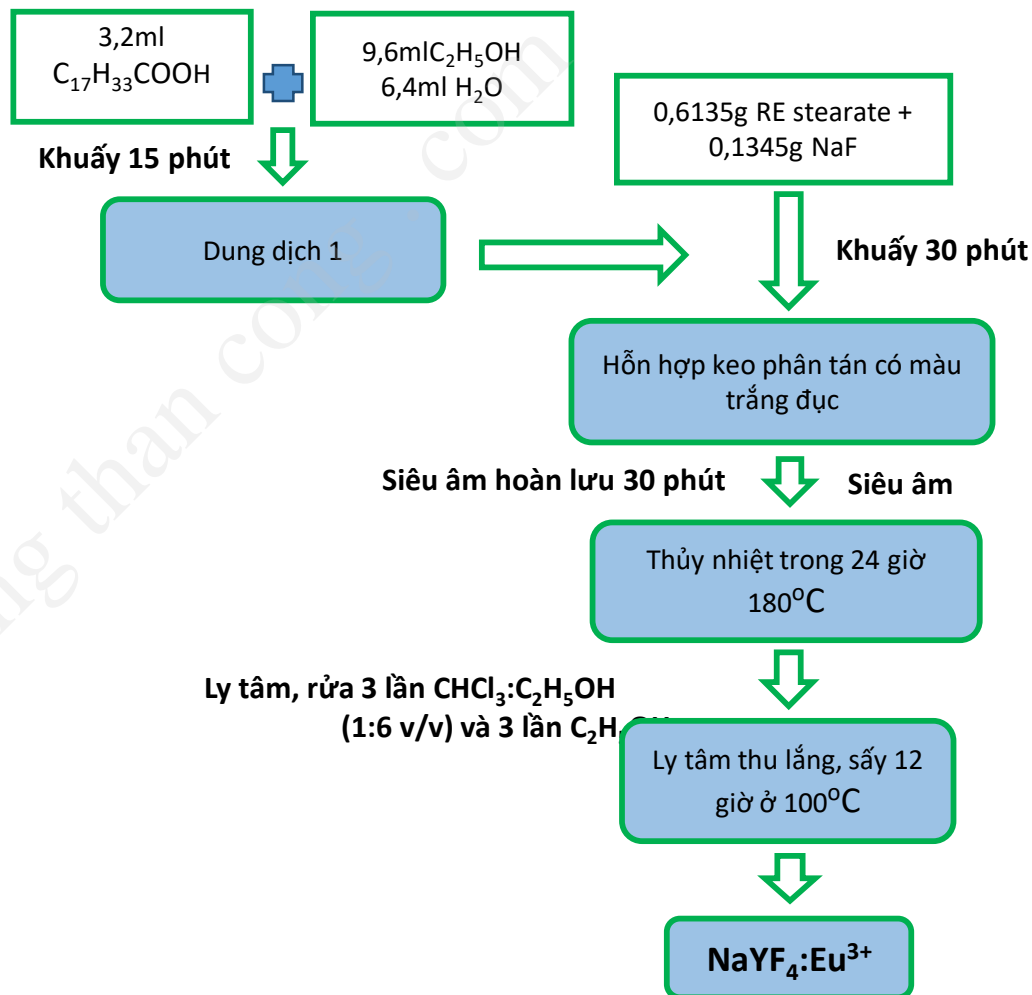
Chế tạo các hạt nano ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ...), sợi nano, thanh nano, vật liệu dạng khối.

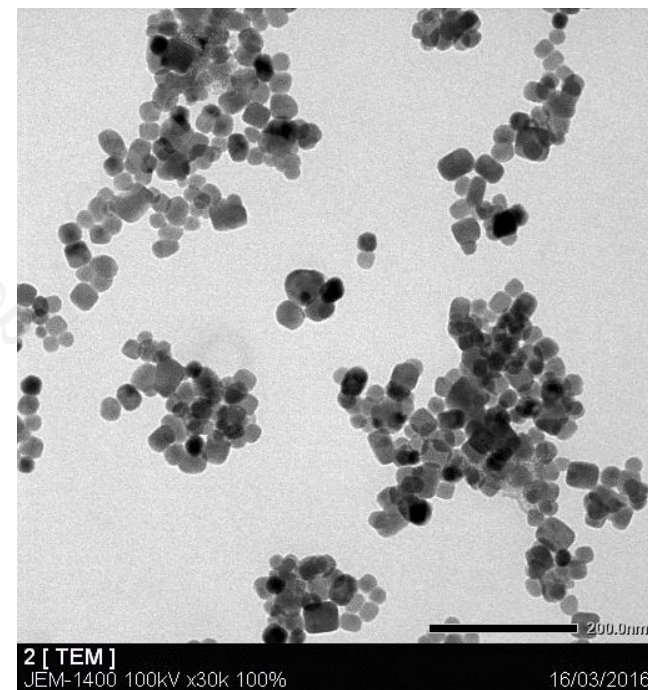
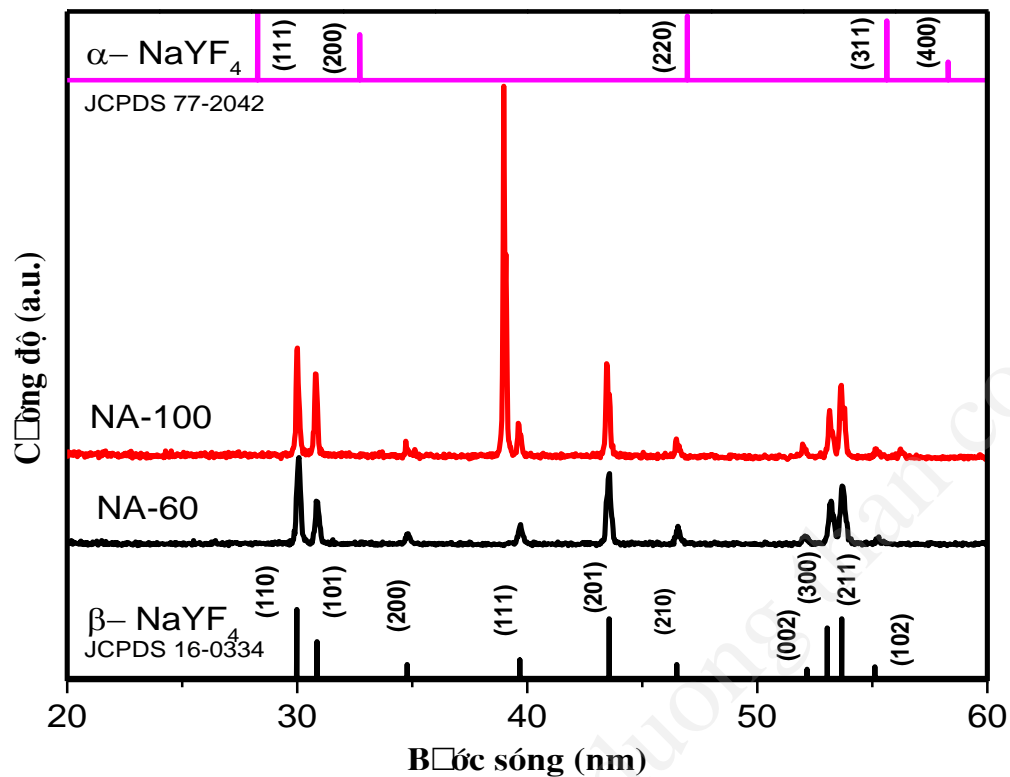


Diamonds, quartz, piezoelectric crystal are made by hydrothermal method



# CHẾ TẠO HẠT NANO PHÁT QUANG $\text{NaYF}_4:\text{Eu}$

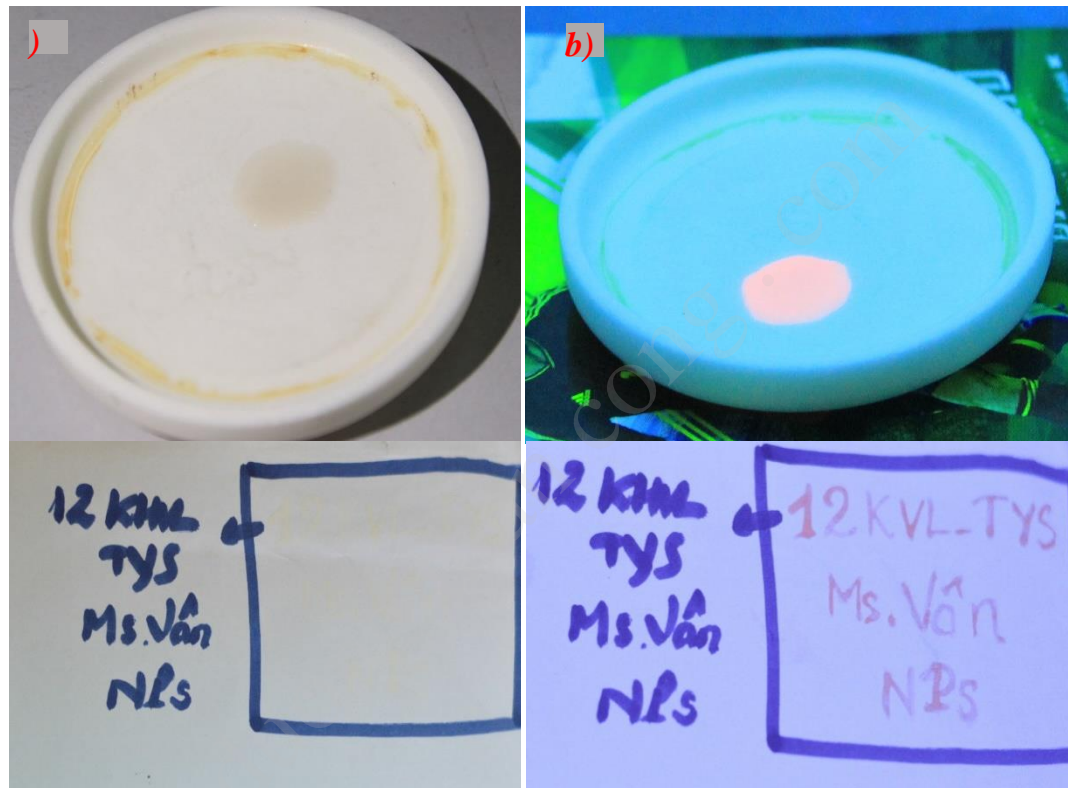




Ảnh TEM

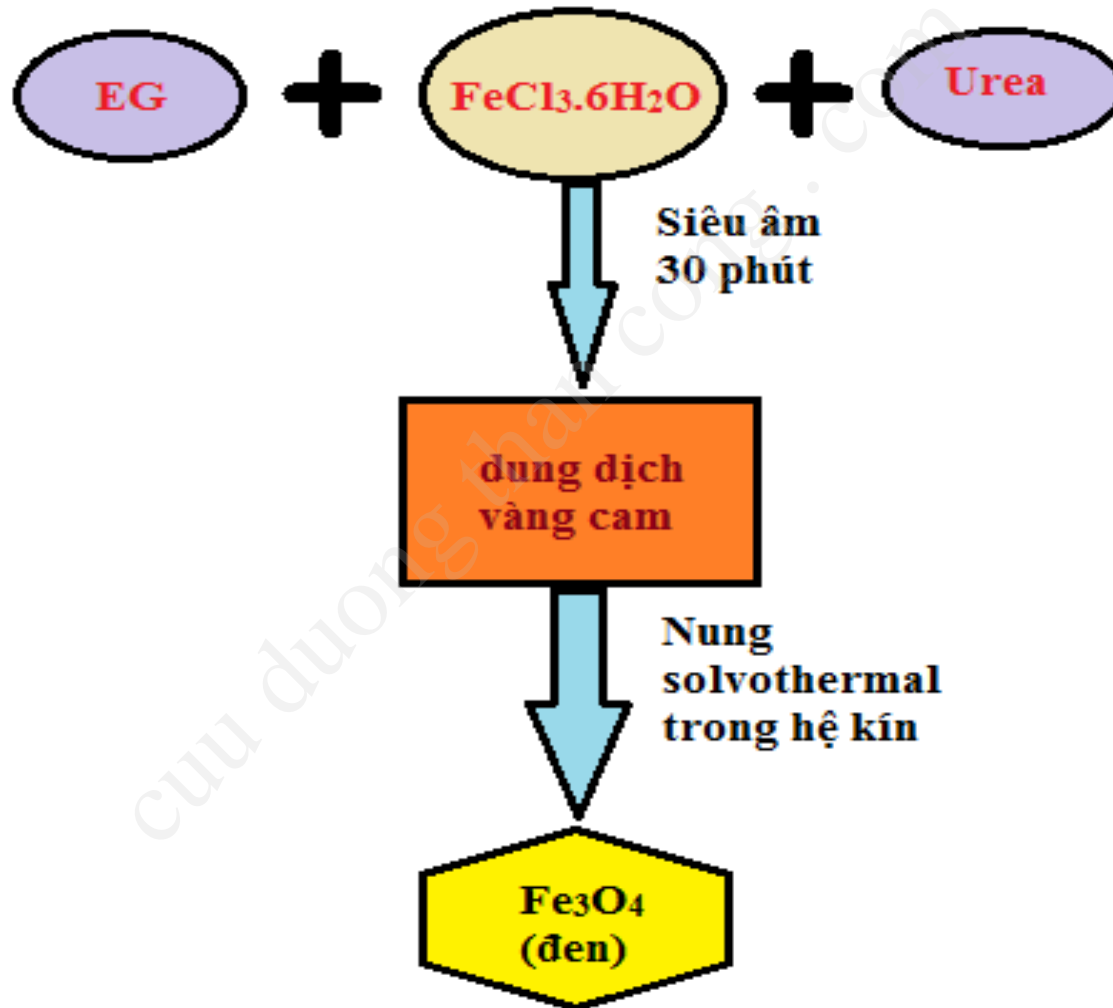
Giản đồ XRD của vật liệu nano  $\text{NaYF}_4$  nhiệt độ sấy  $60^\circ\text{C}$  và  $100^\circ\text{C}$

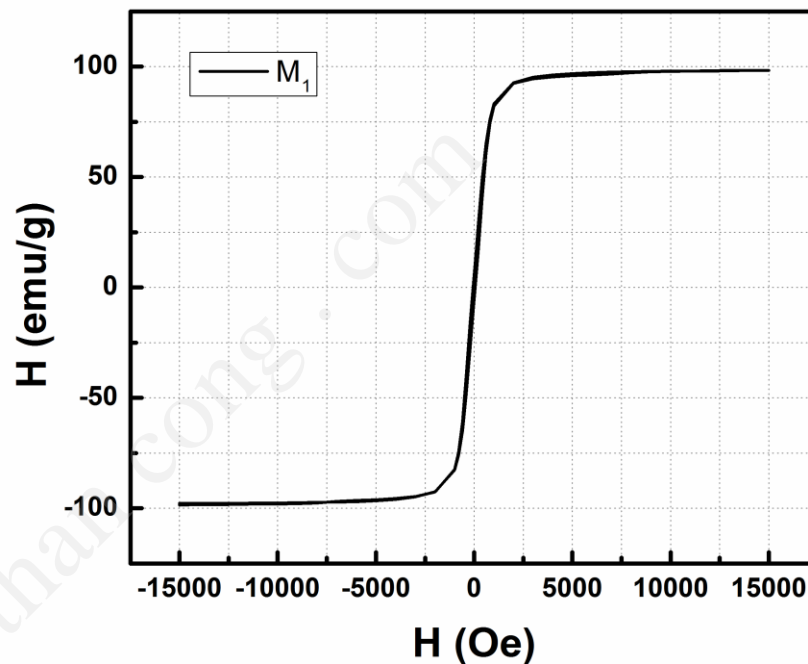
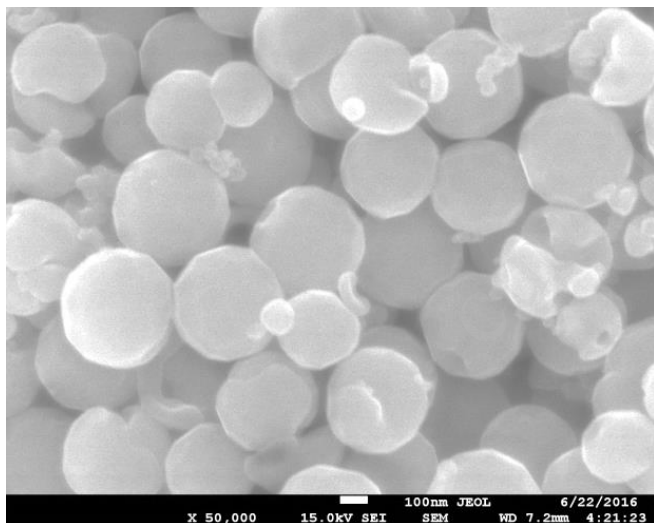
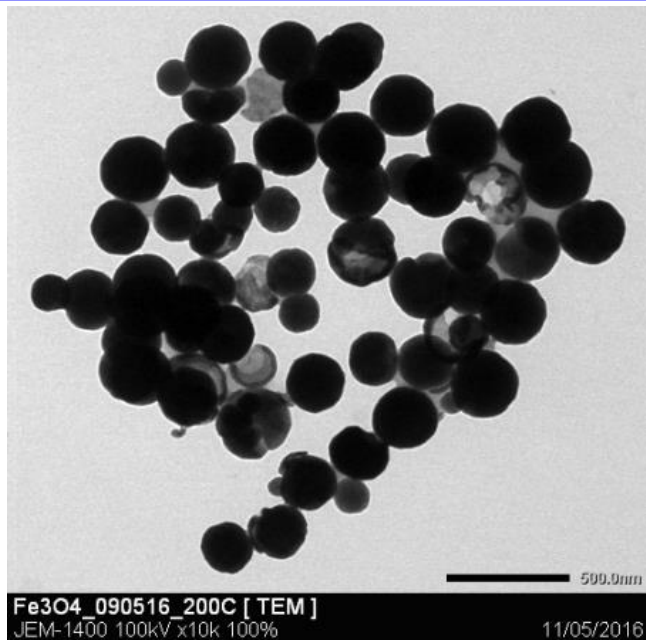




Mẫu mực in  $\text{NaYF}_4:\text{Eu}^{3+}$  a) Chưa chiếu UV kích thích, b) Sau khi kích thích UV bước sóng 254nm

## TỔNG HỢP HẠT $\text{Fe}_3\text{O}_4$





| Độ từ dư $M_r$<br>(emu/g) | Độ từ hóa cực đại<br>$M_{max}$<br>(emu/g) | $M_r/M_{max}$ | Độ kháng từ<br>$H_c$ (Oe) |
|---------------------------|-------------------------------------------|---------------|---------------------------|
| 5.460                     | 98.346                                    | 0.055         | 52.35                     |