

[www.mientayvn.com](http://www.mientayvn.com)

I H C QU C GIA TP H CHÍ MINH  
TR NG I H C KHOA H CT NHIÊN  
B MÔN V T LÝ NG D NG

HV: LÊ KH CT P

HD : TS. LÊ TR N

T O MÀNG B NG PH NG PHÁP  
SOL-GEL

**I. Gi i thi u, nh ngh a và l ch s phát tri n ph ng pháp Solgel.**

1, Gi i thi u và l ch s phát tri n.

2, nh ngh a quá trình Sol – gel .

**II. Nh ng khái ni m c b n:**

1, Precursor.

2, Sol.

3, Gel :

**III. Di n bi n quá trình Sol – gel và s nh h ng c a các thông s .**

1, Ph n ng th y phân.

a, nh h ng pH

b, nh h ng c a dung môi

c, nh h ng b i t s r (  $H_2O/M$  )

d, nh h ng b i ch t xúc tác:

:

2, Ph n ng ng ng t .

a, nh h ng c a pH

b, nh h ng c a xúc tác

c, nh h ng c a dung môi

**IV. Quá trình ng h c và s phát tri n c u trúc.**

1, Chuy n ông ng u nhiên Brown.

2, Quá trình ng h c và các thông s :

**3. Sự phát triển cấu trúc**

**4. Các loại phát triển cấu trúc:**

a, Sự phát triển monomer-cluster

b, Sự phát triển cluster-cluster.

c, Sự phát triển monomer – monomer.

**V. Các phương pháp màng Sol – gel.**

1, Phương pháp nhúng (dip – coating).

2, Phương pháp quay (spin – coating).

3, Phương pháp phun và phễu chày.

4, Quá trình xử lý nhiệt.

**VI. Tạo màng bằng phương pháp solgel có tác dụng plasma**

**VII. Ứng dụng phương pháp Sol – gel.**

**VIII. Ưu và nhược điểm phương pháp Sol – gel.**

## **I. Giới thiệu và lịch sử phát triển phương pháp sol-gel**

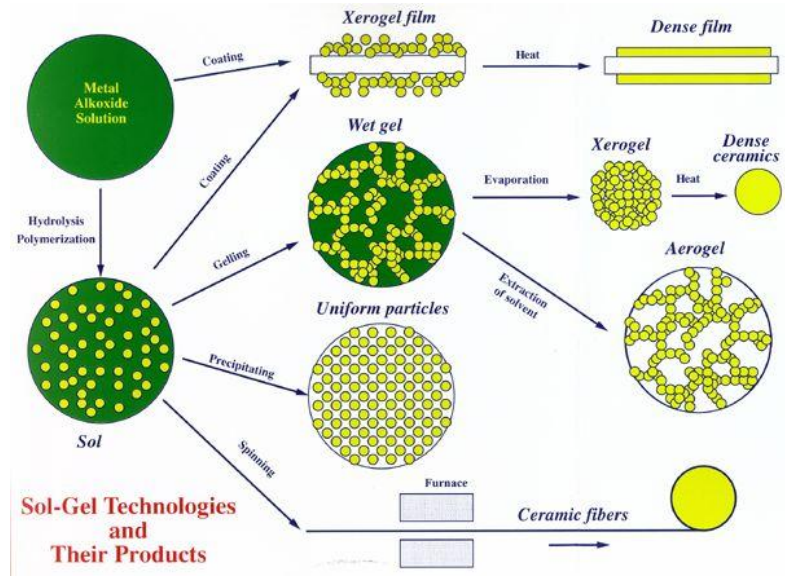
### **1, Giới thiệu và lịch sử phát triển:**

Phương pháp hóa học Sol-gel là một kỹ thuật tổng hợp vật liệu có hình dạng mong muốn ở cấp độ nano. Quá trình Sol-gel thường liên quan đến phản ứng phân thủy của alkoxit kim loại mà chúng sẽ bị thủy phân để hình thành các hạt keo và ngay sau đó những hạt này sẽ ngưng tụ lại với nhau để tạo thành liên kết cộng hóa trị kim loại-oxi-kim loại.

Phương pháp sol-gel đã được quan tâm từ năm 1800 bởi Berzelius và được nghiên cứu rộng rãi vào đầu năm 1970, ngày nay Sol-gel đang được nghiên cứu trong khoa học vật liệu.

### **2. Đặc điểm của quá trình Sol – gel:**

Một cách tổng quát, quá trình Sol – gel là 1 quá trình liên quan đến hóa lý của sự chuyển từ các tiền chất thành pha lỏng Sol sau đó tạo thành pha rắn Gel theo mô hình precursor  $\rightarrow$  Sol  $\rightarrow$  Gel như trên hình 1



Hình 1. Kỹ thuật Sol – gel và các sản phẩm của nó.

## II. Những khái niệm cơ bản:

### 1, Precursor.

Precursor Là những phân tử ban đầu tạo nên mạng lưới keo. Nó có thể trở thành các thành phần kim loại hay á kim, được bao quanh bởi những ligand khác nhau. Các precursor có thể là chất vô cơ kim loại hay hợp kim kim loại.

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

Vì: M: kim loại, R: nhóm ankyl có công thức  $C_nH_{2n+1}$

Tùy theo ví dụ nghiên cứu mà M có thể là Si, Ti, Al ... hay kim loại hợp kim như Tetramethoxysilan(TMOS), Tetraethoxysilan(TEOS) ...

### 2, Sol.

Một hệ sol là sự phân tán của các hạt rắn có kích thước khoảng 0.1 micron trong chất lỏng, trong đó có chuyển động Brown làm lắng các hạt.

- Kích thước hạt nên lúc hút là không đáng kể.

- Lực tương tác giữa các hạt là lực Van der Waals.
- Các hạt chuyển động ngẫu nhiên Brown do trong dung dịch các hạt va chạm lẫn nhau.

Sol có thể giãn nở hoặc co lại vì các hạt Sol hút nhau dẫn đến nồng độ các hạt keo. Các hạt Sol không thể tích tụ lại thì hút lẫn nhau trở thành những phân tử lớn hơn, kích thước cỡ 1 – 100 nm và tùy theo xúc tác có mặt trong dung dịch mà phát triển theo những hình thức khác nhau. Trên hình 2 là hai quá trình phát triển khác nhau với xúc tác là acid và bazơ

- Acid-catalyzed

- yield primarily linear or randomly branched polymer



- Base-catalyzed

- yield highly branched clusters



Hình 2 : Sự phát triển của Sol với xúc tác khác nhau

### 3, Gel :

Một hệ Gel là một trạng thái mà các phân tử và các phân tử phân tán vào nhau, trong đó một mạng lưới liên tục của các thành phần phân tử kết dính lại tạo thành Gel. Sự ngưng tụ của các hạt sẽ tạo thành mạng lưới. Trong những dung dịch, thay đổi độ pH hoặc nồng độ của các thành phần hàng rào có thể ảnh hưởng đến các tương tác giữa các

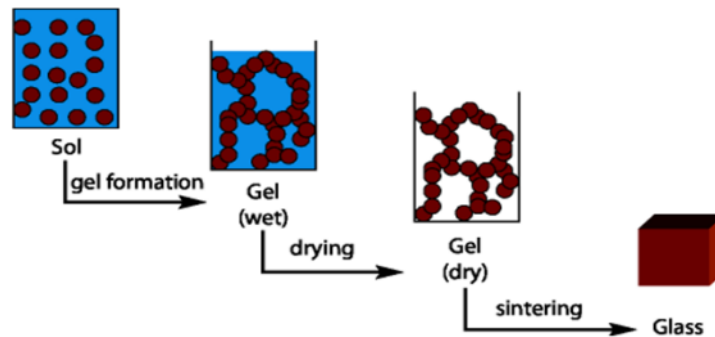
hạt kết tụ với nhau, tạo thành Gel. Nếu nung nhiệt bình thường thì sản phẩm là Gel khô, nếu nung ở nhiệt độ siêu tới hạn sản phẩm là Gel khí

### III. Đặc điểm của quá trình Sol – gel và sự hình thành các thông số :

Quá trình phản ứng bằng phương pháp Solgel gồm 4 bước

- **Bước 1 :** Các hạt keo mong muốn các phân tử tiền chất phân tán vào môi trường lỏng để tạo nên môi trường Sol.
- **Bước 2 :** Sử dụng dung dịch Sol tạo ra các lớp phản ứng bằng cách phun, nhúng, quay.
- **Bước 3 :** Các hạt trong hệ Sol có polymer hoá thông qua sự liên kết các thành phần để hình thành và tạo ra hệ gel trạng thái là môi trường liên tục.
- **Bước 4 :** Cuối cùng là quá trình xử lý nhiệt để phân các thành phần hữu cơ, vô cơ còn lại và tạo nên môi trường tinh thể hay vô định hình.

Đặc điểm của quá trình phản ứng có thể mô tả như trên hình 3



**Hình 3 :** Đặc điểm của quá trình Sol – gel:

Về mặt hoá học: Quá trình Sol – gel hình thành với 2 dạng phản ứng chính là phản ứng thủy phân và phản ứng ngưng tụ bao gồm phản ứng ngưng tụ ngược và phản ứng ngưng tụ thuận.

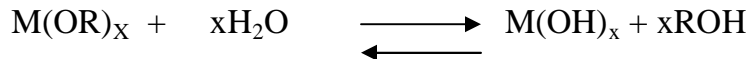
#### 1, Phản ứng thủy phân:

Phản ứng thủy phân thay thế nhóm alkoxide (–OR) trong liên kết kim loại – alkoxide bằng nhóm hydroxyl (–OH) tạo thành liên kết kim loại – hydroxyl. Theo phản ứng trình phân sau

thủy phân

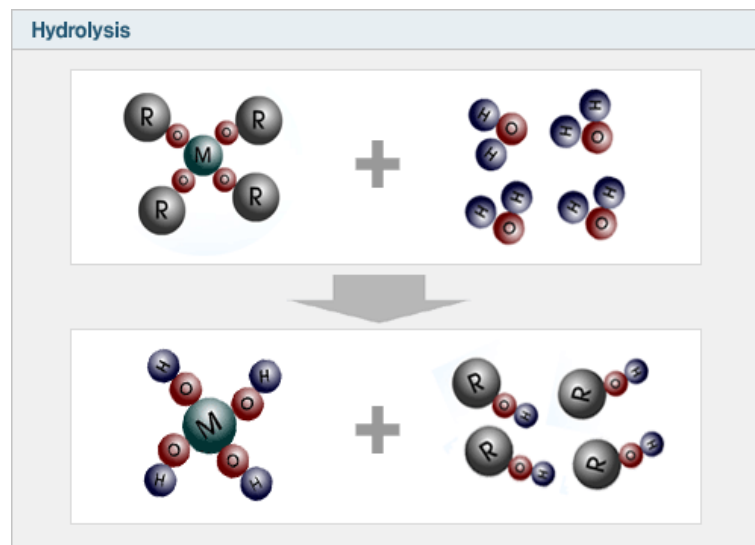


Hoá ester



x: hoá trị kim loại

Trên hình 4 là mô hình phản ứng thủy phân.



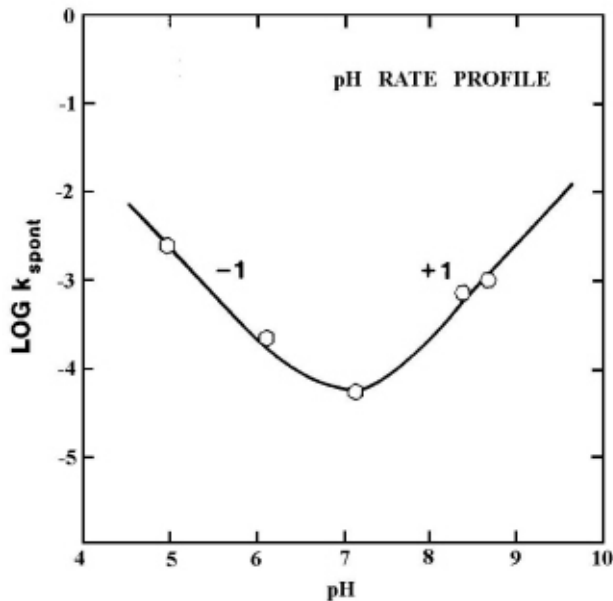
**Hình 4: Quá trình thủy phân.**

Các thông số ảnh hưởng chủ yếu đến quá trình thủy phân là pH, bản chất và nồng độ chất xúc tác, nhiệt độ, dung môi, tỉ số H<sub>2</sub>O/M.

**a, ảnh hưởng pH:**

Trên hình 5 là đồ thị ảnh hưởng pH trong phản ứng thủy phân





**Hình 5 :** Mô t s l c nh h ng c a pH lên t c ph n ng thu phân.

**b, nh h ng c a dung môi :**

Dung môi ng n ch n s tách pha l ng này n pha l ng khác trong giai o n u c a ph n ng th y phân. Có hai lo i dung môi

Dung môi phân c c g m nh ng ch t nh : H<sub>2</sub>O, r u c a các lkal(CH<sub>3</sub>OH, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH...), formamide... dùng hoà tan nh ng ch t phân c c, tái este hoá, ph n ng thu phân và r u phân vì nó tác ng t o ra H<sup>+</sup>.

Dung môi không phân c c c dùng thay th alkyl không thu phân hoàn toàn do nó tác ng t o ra OH<sup>-</sup>. Lo i dung môi này không tham gia vào ph n ng ngh ch.

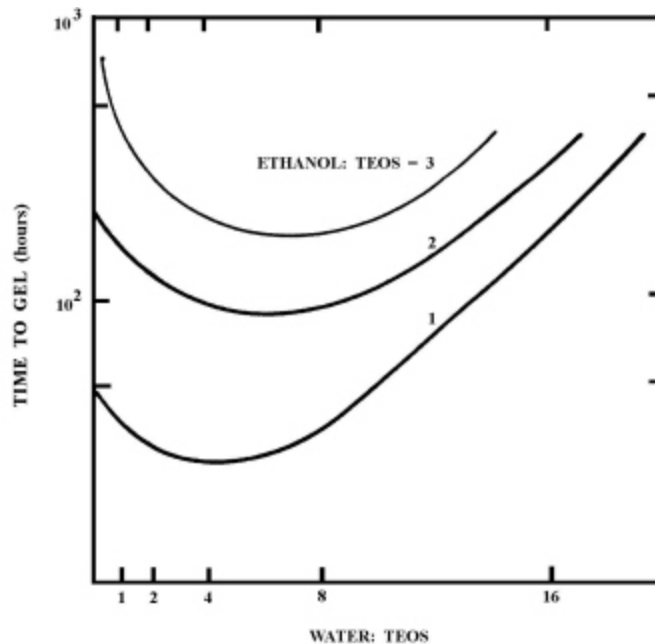
**c, nh h ng b i t s r (H<sub>2</sub>O/M):**

Ph n ng thu phân c th c hi n v i giá tr r trong ph m vi nh t 1 cho n l n h n 25, ph thu c vào s n ph m polysilicat mong mu n. T ph ng trình 2, giá tr r t ng lên c hi v ng xúc t i n ph n ng thu phân. M t khác khi giá tr r t ng lên gây ra ph n ng thu phân monomer hoàn toàn h n tr c khi ph n ng k t t áng k xu t hi n. Ph m vi c a ph n ng thu phân khác nhau gây nh h ng i v i t c t ng i c a ph n ng ng ng t n c ho c ph n ng ng ng

t r u. Nói chung, khi  $r \ll 2$  c ch ph n ng ng ng t r u chi m u th h n, trái l i, ph n ng ng ng t n c có u th h n khi  $r = 2.28$ .

Giá tr c a r t ng lên nói chung xúc t i n ph n ng thu ph n, khi r t ng lên trong khi duy trì m t dung môi không thay i: t l silica và n ng silica gi m xu ng. i u này l n l t làm gi m t c ph n ng thu ph n và ph n ng ng ng t , k t qu là th i gian t o h Gel dài h n. Tác ng này là hi n nhiên, nh ã th y hình 6 cho th y th i gian Gel hoá theo h th ng TEOS d i xúc tác acid. Nh là m t hàm c a TEOS và alcol ban u.

Cu i cùng, khi n c là s n ph m ph c a ph n ng ng ng t , giá tr l n c a r xúc t i n ph n ng thu ph n.



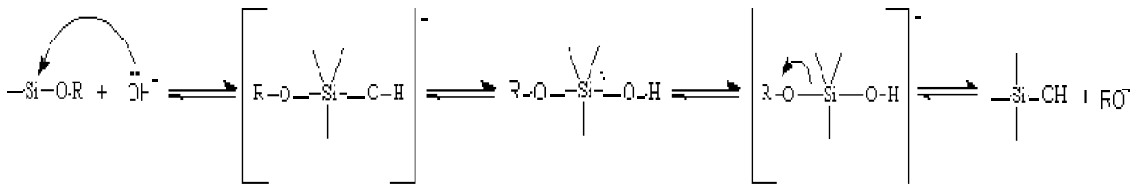
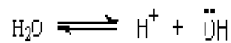
**Hình 6 :** nh h ng c a t s r n th i gian hóa Gel c a silica

**d, nh h ng b i ch t xúc tác:**

Xúc tác là axit làm t c ph n ng t ng lên h n so v i xúc tác baz , các axit m nh th ng s làm t c t ng nhanh h n. Các axit thông d ng th ng dùng là : HCl, CH<sub>3</sub>COOH, HF, HNO<sub>3</sub> ...

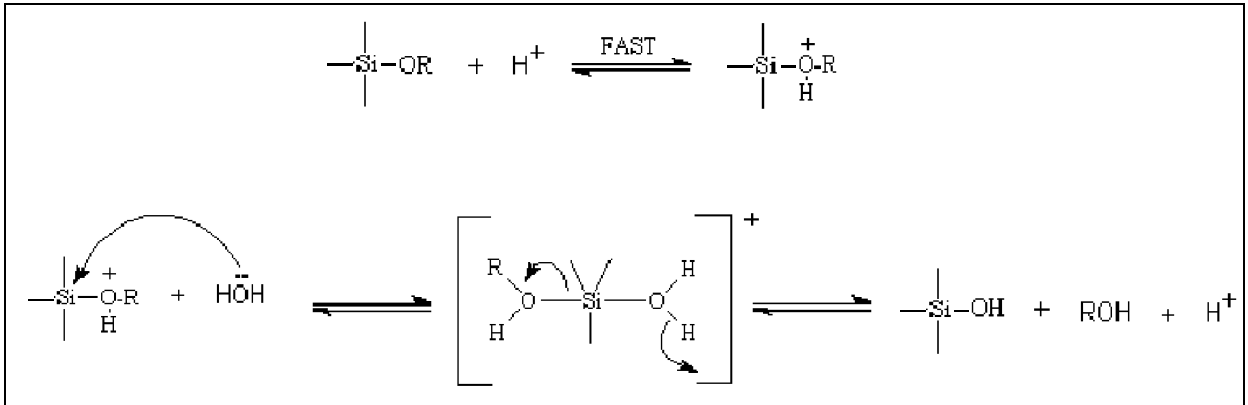
☛ Cơ chế xúc tác của Baz :

Phản ứng thủy phân trong xúc tác Baz xuất phát chủ yếu từ sự phân bố điện tích trong phân tử. Nhóm alkoxy có bản chất lưỡng tính, tuy nhiên mặt khi phân tử phân bố điện tích chủ yếu ở nguyên tử oxy. Tuy nhiên mặt khi phân tử phân bố điện tích chủ yếu ở nguyên tử silicon. Quá trình thủy phân của nhóm polymer tạo thành thì bị gây cản trở không gian chủ yếu là vì quá trình thủy phân của mặt monomer. Mặc dù quá trình thủy phân trong các môi trường kiềm xảy ra chậm, nhưng nó vẫn có khuynh hướng xảy ra mặt cách hoàn toàn theo chuỗi thu nhận.



☛ Cơ chế xúc tác acid:

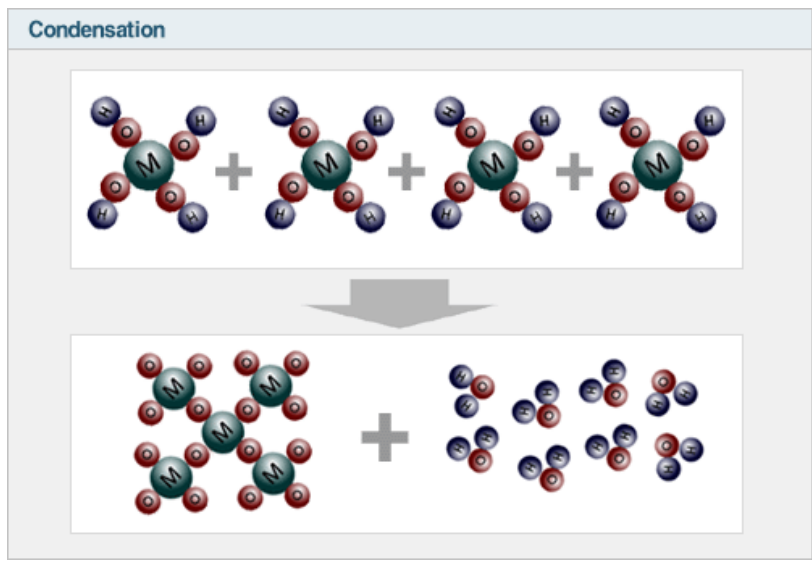
Trong môi trường acid, có khả năng mặt nhóm Alkoxide bị proton hoá trong bước đầu tiên rất nhanh. Mặt Electron bị rút ra khỏi nguyên tử kim loại, làm cho nó có ái lực với nguyên tử hydro và do đó hình thành liên kết cộng hóa trị. Và vì vậy điều này dẫn đến sự tạo thành trạng thái trung gian. Trạng thái chuyển tiếp phá vỡ liên kết tách ra mặt alcohol và siloxane cá thể di chuyển silicon.



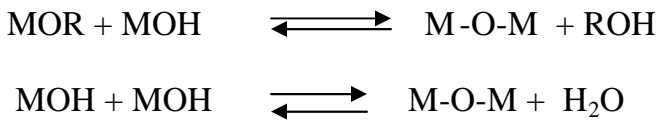
Trong môi trường kiềm bình thường, phản ứng thủy phân xúc tác phát hiện là bước chính trong môi trường bazơ. Tuy nhiên khi nồng độ tiền chất tăng lên thì phản ứng chuyển từ phản ứng bậc nhất sang phản ứng bậc hai phức tạp hơn. Với nồng độ bazơ yếu như ammonium hydroxide và pyridine tốc độ có thể giảm đáng kể phản ứng sinh ra chất kết tủa không mong muốn. Vì vậy so sánh với môi trường axit, môi trường kiềm thủy phân xúc tác bazơ chủ yếu hình thành môi trường kiềm yếu để duy trì dung môi.

## 2, Phản ứng ngưng tụ :

Phản ứng ngưng tụ tạo nên liên kết kim loại - oxide - kim loại, là cấu trúc cho các màng oxide kim loại. Hiện tượng ngưng tụ diễn ra liên tục làm cho liên kết kim loại - oxide - kim loại không ngưng tụ tăng lên cho đến khi tạo ra một mạng lưới kim loại - oxide - kim loại trong khung dung dịch. Phản ứng ngưng tụ có thể diễn ra theo mô hình hình 7 và phản ứng trình phản ứng sau



**Hình 7:** Quá trình ngưng tụ .



Trong điều kiện thích hợp, sự ngưng tụ xảy ra liên tục và phá hủy polymer, tái tạo thành những hạt keo lớn, cuối cùng thành các polime lớn hơn.

Các thông số ảnh hưởng chủ yếu đến quá trình ngưng tụ : pH, bản chất và nồng độ chất xúc tác, nhiệt độ, dung môi, tỉ số  $\text{H}_2\text{O}/\text{M}$

Các thông số ảnh hưởng đến phân bố ngưng tụ

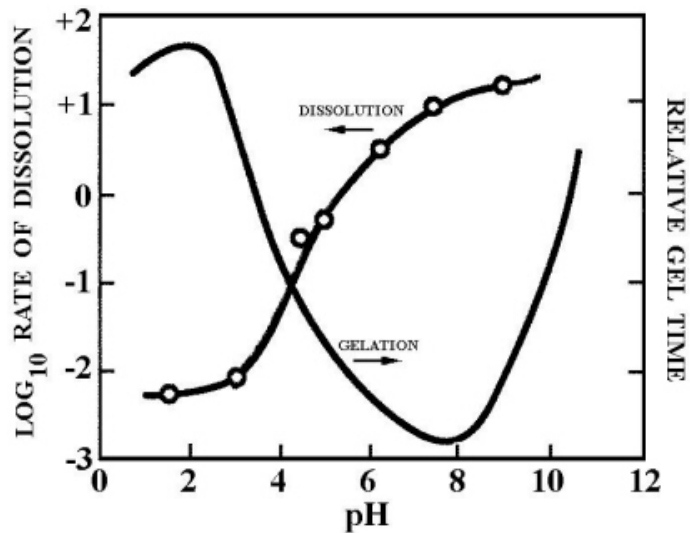
**a, ảnh hưởng của pH**

Quá trình trùng hợp tạo nên các n-ili Siloxan sinh ra hoặc do phản ứng ngưng tụ hình thành nên các do phản ứng ngưng tụ tạo ra. Một chuỗi các sản phẩm liên hình cấu trúc ngưng tụ là monomer, dimer, trimer mạch thẳng, các tetramer tuần hoàn, các vòng có bậc cao hơn. Chuỗi ngưng tụ này phụ thuộc vào các Depolymerization và sự có mặt của các monome, cái mà trong dung dịch cân bằng với dạng oligomeric sẽ sinh ra bởi quá trình Depolymerization.

Tốc độ của quá trình trùng hợp trong vùng này và các phản ứng thêm vào monomer phụ thuộc vào pH của môi trường. Trong những phản ứng trùng hợp mà  $\text{pH} < 2$  thì tốc độ tăng trưởng tỉ lệ với nồng độ  $[\text{H}^+]$ . Bởi vì tính tan của Silica yếu ở  $\text{pH} < 2$ . Sự tạo thành và sắp xếp lại của những hạt silicat có bản xuất hiện cùng nhau và đóng góp phần nào đó vào sự phát triển sau khi các hạt có đường kính vượt quá 2 nm. Thêm vào đó sự phát triển của mạng lưới Gel bao gồm những hạt có bản nhám quá mức.

Với  $2 < \text{pH} < 6$  thì tốc độ phản ứng tăng tỉ lệ với nồng độ  $[\text{OH}^-]$ . Tính tan của các silicat giảm dần và sự phát triển của các hạt dần lại khi các hạt tiến tới đường kính 2-4 nm.

Khi  $\text{pH} > 7$  thì quá trình trùng hợp xuất hiện giống như  $2 < \text{pH} < 6$ . Tuy nhiên, trong phạm vi pH này khu vực của ion hoá và kết tụ là gây lẫn lộn nhau. Sự phát triển xuất hiện có bản thông qua sự thêm vào của monomers có những hạt đồng cỡ cao hơn. Các hạt phát triển về kích thước và giảm về số lượng. Trên hình 8 là tốc độ hòa tan và thời gian gel hóa theo sự thay đổi pH



**Hình 8 :** Tốc độ hòa tan và thời gian gel hóa trong điều kiện pH

**b, nh h ng c a xúc tác**

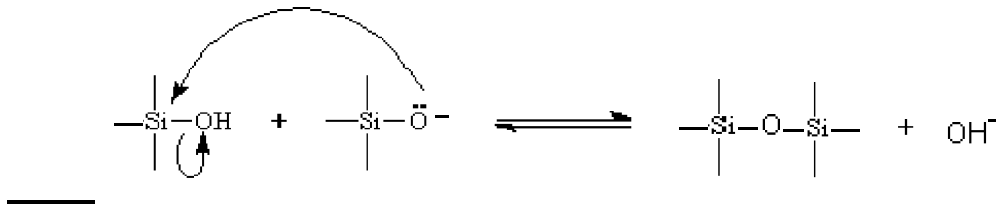
Ph n ng ng ng t thông th ng v i ch t xúc tác là HCl, HNO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH

**✚ C ch xúc tác acid:**

C ch ph n ng ng ng t d i xúc tác acid liên quan n m t silano có thêm proton. S có thêm proton c a silanol làm cho silicon có ái l c v i i n t nhi u h n và thêm vào ó d b t n công b i ái nhân. Ki u silanol c b n nh t c ch i nh t c có thêm m t proton. K t qu là, các ph n ng ng ng t có th x y ra m t cách u tiên gi a nh ng lo i trung tính và nh ng silanol nh n thêm m t proton n m trên các monomer, các nhóm u mút c a chu i.

**✚ C ch xúc tác baz:**

C ch c ch p nh n m t cách r ng rãi nh t i v i ph n ng ng ng t xúc tác baz liên quan n s t n công c a m t silanol ái nhân lên m t acid sililic trung tính



**c, nh h ng c a dung môi :**

i v i dung môi phân c c v i xúc tác là baz s làm cho ph n ng x y ra ch m, n u xúc tác là axit thì làm ph n ng x y ra nhanh h n

Thêm m t s ch t ph gia làm gel khô nhanh mà không b t gãy, ph gia th ng là các lo i axit h u c axit oxalic, axit acetic, axit polycrylic, axit stearic...

**IV. Quá trình nh h c và s phát tri n c u trúc**

**1, Chuy n ông ng u nhiên Brown:**

Là sự chuyển động hỗn loạn của các hạt keo có kích thước nhỏ ( $\approx$  nm) trong dung dịch và chuyển động không bị suy giảm theo thời gian, là tính chất khuếch tán của các phân tử môi trường phân tán vì hạt keo. Chuyển động của hạt keo này có biểu hiện của chuyển động nhiệt và vì thế nó có các tính chất giống như: thẩm thấu, khuếch tán ....

1. Hạt keo hình cầu có kích thước lớn hơn phân tử nên dung dịch nó bị các phân tử nước do chuyển động nhiệt và áp suất các hướng khác nhau.
2. Các hạt có kích thước  $> 5\mu\text{m}$  coi như lắng: do các va đập ngẫu nhiên từ các hướng có thể bù trừ hết cho nhau (vẫn thành phần lắng).
3. Các hạt có kích thước nhỏ hơn  $5\mu\text{m}$  chuyển động ngẫu nhiên Brown: do sự va đập các phía là ít hơn nên có khả năng không bù trừ hết cho nhau làm hạt chuyển động hỗn loạn. Vì các phân tử nước chuyển động hỗn loạn nên chúng luôn thay đổi hướng va đập, do đó các hạt keo cũng thay đổi hướng chuyển động.

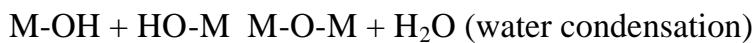
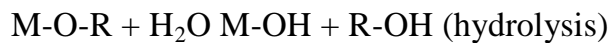
## 2, Quá trình lắng đọng và các thông số :

Trong phân loại thu phân và lắng đọng, các thông số như hằng số lắng đọng của Sol-Gel là các hằng số phân loại:

$K_h$  : hằng số lắng đọng phân

$K_{cw}$  : hằng số lắng đọng nước

$K_{ca}$  : hằng số lắng đọng rắn





M-O-R + HO-M → M-O-M + R-OH (alcohol condensation)

(M = Si, Zr, Ti ...)

Trong thực tế, sự phân và ngưng tụ xảy ra song song giữa các nhóm chức gắn liền.

Nếu  $K_h \gg K_{wc}$  và  $K_h \gg K_{ac}$ : sự phân hoàn toàn, không ngưng tụ nên mất nhóm OR đi nhanh.

Khi tích tụ nhóm OR như hình thức ngưng tụ thì sự phân và ngưng tụ cùng xảy ra.

Tốc độ ngưng tụ:

$$\frac{d[MOM]}{dt} = K_{wc}[M(OH)]^2 + K_{ac}[M(OH)][M(OR)]$$

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

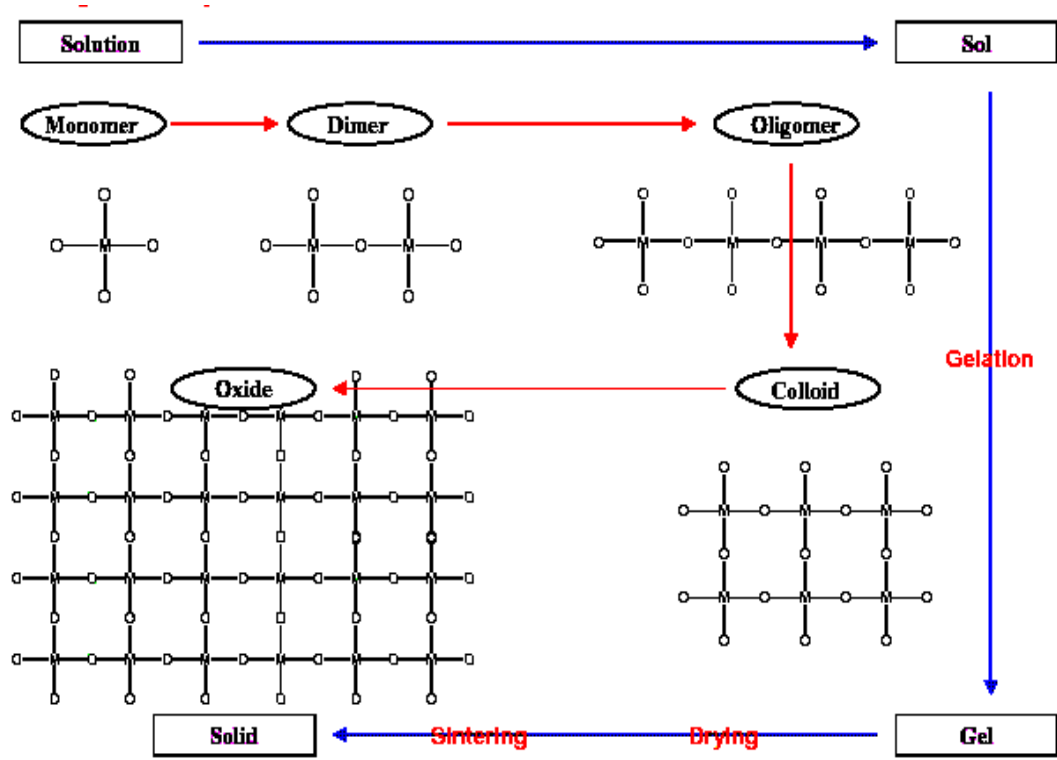
$K_{wc} < K_{ac}$ : tốc độ ngưng tụ tỉ lệ với  $[M(OH)][M(OR)]$

Hai phản ứng ngưng tụ ngược nhau và cần xác định chính xác hằng số cân bằng.

### 3. Sự phát triển cấu trúc

**Ảnh hưởng của axit và bazơ đến sự phát triển cấu trúc:**

Sol tồn tại trong dung dịch nhớt thì khi thêm các chất hút nước khác nhau trở thành hệ phân tán lỏng. Các phân tử này tiếp tục phát triển kích thước cỡ nanomet thì tuân theo xúc tác có mặt trong dung dịch mà phát triển theo những hình thức khác nhau. Như vậy, với các loại xúc tác khác nhau, chỉ số phát triển cấu trúc của sol cũng có những khác biệt. Sự phát triển cấu trúc của các hạt trong dung dịch là ngưng tụ, làm tăng số liên kết Kim loại-Oxide-Kim loại tạo thành mạng lưới trong khung dung dịch.



Hình 9 : Sự phát triển cấu trúc mạng trong quá trình sol-gel

#### 4. Các loại phát triển cấu trúc:

Có 3 loại phát triển cấu trúc : monomer-monomer, monomer-cluster, cluster-cluster, tuy nhiên cấu trúc monomer-monomer là không đáng kể.

##### a, Sự phát triển monomer-cluster

Các monomer liên kết với nhau tạo thành các oligomer, bên cạnh đó, các monomer cũng liên kết với oligomer và tạo thành, những vị trí tụ tập cục bộ hay nhánh. Các nhánh của oligomer tạo không gian liên kết của monomer và các gốc bên trong của oligomer, làm cho phần liên kết liên kết lại. Đây chính là điều kiện ghi nhận phần ngưng tụ hay khuếch tán monomer liên kết lại trong mạng, khi nào cho cấu trúc mạng kết thúc. Tuy nhiên

vẫn còn nhúng v trí alkoxide không b thu phân hay th y phân không hoàn toàn nên không th ng ng t .

### **b, S phát tri n cluster-cluster**

V i xúc tác acide và t s r ( $H_2O:M$ ) th p ( $r < 2$ ), ph n ng thu phân ch a hoàn toàn thì x y ra ng ng t . Các monomer v a b thu phân t ng ph n v a ng ng t phát tri n c u trúc, t o ra oligomer có kh i l ng phân t th p cho n khi h t n c và  $M(OH)_x$  thì ng ng l i.

Khi châm thêm n c, nh ng v trí alkoxide còn l i ti p t c th y phân và ng ng t x y ra liên ti p gi a nh ng oligomer v a t o thành. V i xúc tác acide và t s r l n , giai o n u ph n ng thu phân x y ra hoàn toàn, các monomer nhanh chóng liên k t thành các dimer và oligomer (cluster) làm phát tri n c u trúc cluster-cluster.

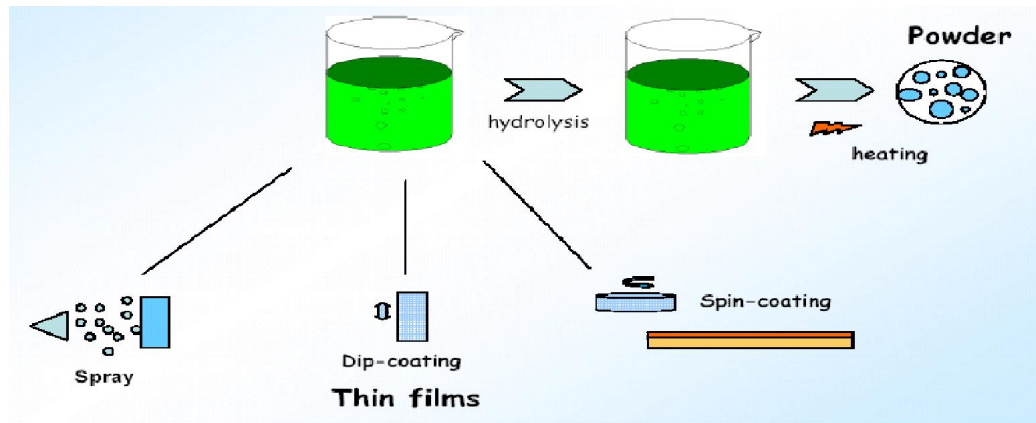
### **c, S phát tri n monomer – monomer.**

Quá trình này x y ra r t ít, không áng k

## **V. Các ph ng pháp ph màng Sol – gel:**

i u ki n tiên quy t i v i quá trình ph màng Sol–gel là: phòng thí nghi m ph i s ch, dung d ch ph màng c l c và thu tinh cùng m t s thi t b ph i c r a s ch. M t s ph ng pháp ph màng Sol – gel là: ph nhúng (dip – coating), ph quay (spin – coating), ph phun (spray – coating), ph cu n (roll – coating), capillary – coating

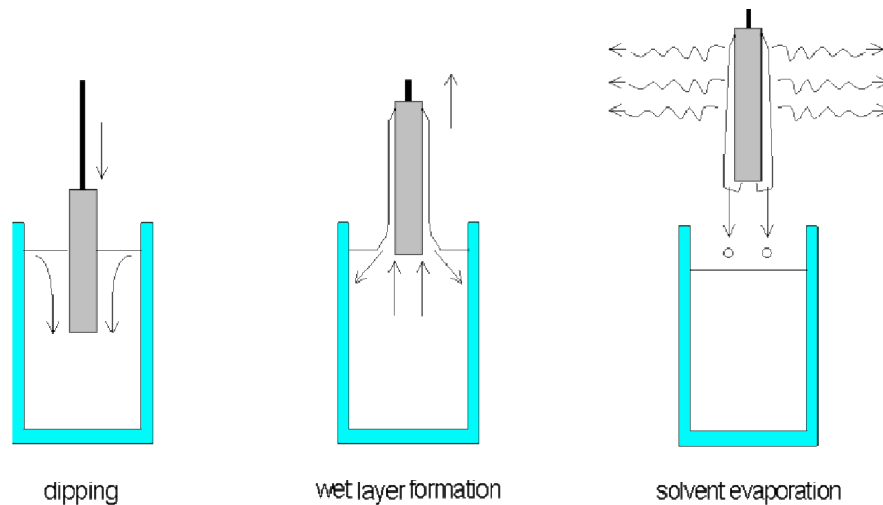
Hình 10 là 3 ph ng pháp ph thông d ng các phòng thí nghi m.



**Hình 1. 1: M t s ph ng pháp ph màng Sol-gel.**

**1, Ph ng pháp ph nhúng (dip – coating):**

ây là ph ng pháp c dùng r t nhi u b môn V t lý ng d ng tr ng H KHTN. thu tinh dùng ph màng c a xu ng và c nhúng hoàn toàn trong ch t l ng v i l v n t c nh t nh d i s i u khi n c a nhi t và áp su t khí quy n. Sau ó màng c kéo lên v i cùng l v n t c ó.



**Hình 11 : Quá trình dip-coating.**

- ✓ Nhúng vào bên trong dung d ch ph .
- ✓ Hình thành l p màng m khi kéo lên.

✓ Quá trình gel xảy ra bởi sự bay hơi dung môi.

dày màng: công thức tính bán kính màng trong trường hợp Levich:

$$h = 0.94 \frac{(\eta v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho \cdot g)^{1/2}} \quad (1)$$

Vì:

✓  $h$ : dày màng.

✓  $\eta$ : nhớt của chất lỏng.

✓  $\gamma_{LV}$ : áp lực bề mặt chất lỏng – khí.

✓  $\rho$ : trọng lượng riêng của chất lỏng.

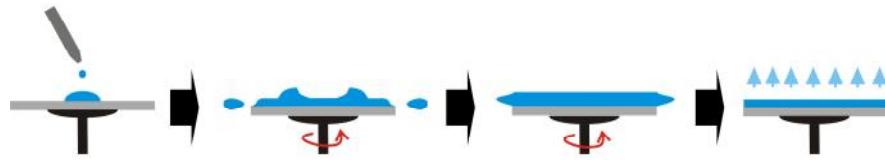
✓  $g$ : trọng lượng.

✓  $v$ : vận tốc kéo màng.

Chúng ta có thể thấy rằng độ dày của màng phụ thuộc vào các yếu tố như: vận tốc kéo màng lên, chất rắn chứa trong dung dịch và nhớt của chất lỏng. Vì các chất kết dính kéo màng và nhớt là các thích hợp có khả năng tạo màng dày từ 20nm đến 50µm trong khi tính chất quang của màng không thay đổi.

## 2, Phương pháp quay (spin – coating):

Thực hiện trên một bề mặt phẳng quay quanh trục vuông góc với mặt phẳng. Dung dịch được đưa lên và tiến hành quay (ly tâm), tán mỏng màng và bay hơi dung dịch.



**Hình 12 : Các bước của quá trình spin-coating.**

Ph quay là ph ng pháp t o màng khá n gi n và ít t n kém, màng c t o khá ng nh t và có dày t ng i l n.

dày màng: Meyerhofer mô t s ph thu c c a dày màng cu i cùng ph thu c vào v n t c góc, nh t và t c bay h i c a dung môi b ng công th c bán th c nghi m sau:

$$h = \left( \frac{1 - \rho_A}{\rho_{A_0}} \right) \cdot \left( \frac{3\eta m}{2\rho_{A_0} \omega^2} \right)^{1/3} \quad (2)$$

V i:

- ✓ h : dày cu i cùng.
- ✓  $\rho_A$  và  $\rho_{A_0}$  : kh i l ng và kh i l ng hi u d ng c a dung môi d bay h i trên l n v th tích.
- ✓  $\eta$  : nh t.
- ✓  $\omega$  : v n t c góc.
- ✓ m : t c bay h i c a dung môi.

Khi m c xác nh b ng th c nghi m, ph ng trình c n gi n thành:

$$h = A\omega^{-B} \quad (3)$$

V i A và B là các h nng s xác nh b ng th c nghi m. Lai, Chen và Weill b ng th c nghi m s d ng nhi u v n t c góc khác nhau, và k t qu thu c là r t kh p v i ph ng trình (3). H s B c xác nh trong kho ng 0.4 – 0.7.

### 3, Ph ng pháp ph phun và ph dòng ch y

Ph ng pháp này th ng c dùng trong công nghi p s n d u, vì c ki m soát tính toán dòng phun suy ra dày màng t ng i khó kh n, vì th ph ng pháp này ít c dùng trong công ngh ch t o màng m ng nano

### 4, Quá trình x lý nhi t

T ng nhi t : cung c p nhi t l ng lo i b dung môi còn sót l i trong màng v a t o thành, quá trình t ng nhi t và x lý nhi t trong nh ng môi tr ng khác nhau nh h ng áng k n ch t l ng màng. Nung khô b ng cách bay h i i u ki n bình th ng ta thu c s n ph m g i là gel khô, nung i u ki n t i h n thì s n ph m nh n c it b co h n và g i là gel khí

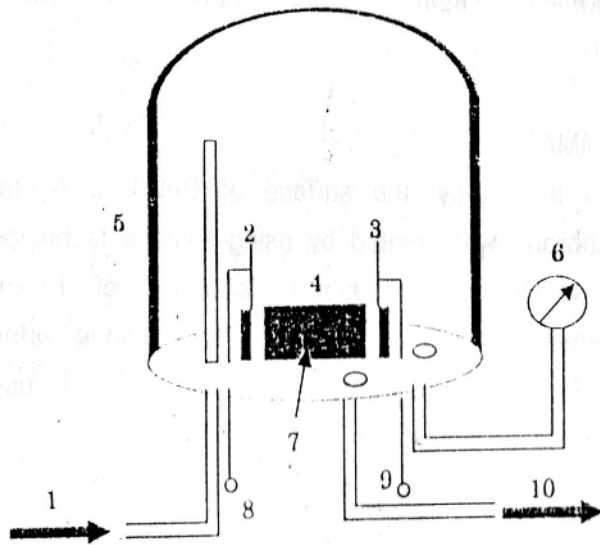
## VI. T o màng b ng ph ng pháp solgel có t ng c ng plasma

Plasma là m t trong nh ng k thu t hi n i c s d ng làm bi n i tính ch t b m t v t li u nh : kim lo i, h p kim, g m s , màng m ng, polymer.... nh m ph c v cho nh ng m c đích s d ng khác nhau c a các lo i v t li u này. Plasma t o thành khi m t ch t khí ho c m t h n h p khí c t trong i n tr ng thích h p. Môi tr ng Plasma ch a các ph n t b kích thích b i i n tr ng nh các nguyên t , phân t , các ion, i n t , các g c t do và có th phát ra ánh sáng v i b c sóng ng n n m trong vùng t ngo i.

Các ph n t kích thích này có th tác ng vào v t li u (substrate) t trong môi tr ng Plasma và làm bi n i b m t c a nó, các tác ng này có th là các tác ng v t lí hay tác ng hoá h c ho c ng th i c v t lí và hoá h c.

Thi t k h th ng c x lí b ng Plasma:

Màng có thể lên bề mặt trong thí nghiệm Plasma sao cho bề mặt hoạt động của màng tiếp xúc với môi trường Plasma. Thí nghiệm rút chân không tới áp suất nhỏ hơn 0.3 torr. Sau đó khí Argon được đưa vào thí nghiệm với tốc độ dòng thích hợp cho tới khi tới áp suất xác định. Ống m ch i n t o r a m t i n t r ư n g gi a hai i n c c. Plasma xuất hiện và bề mặt màng bắt đầu bị các phân tử kích thích trong môi trường Plasma.



1. Khí argon
- 2,3. Các điện cực
4. Màng
5. Chuông thủy tinh
6. Áp kế
7. Bộ đặt mẫu
8. Nguồn điện
9. Bơm chân không.

Cơ chế tác động của Plasma có thể xảy ra trong môi trường khí Argon trong các điều kiện thí nghiệm sau:

Trong vùng Plasma, dưới tác động của điện trường, khí Argon bị ion hóa, các ion  $Ar^+$  đi về phía Catot và các electron đi về phía Anod. Va chạm giữa các electron và các nguyên tử Argon sinh ra các ion  $Ar^+$  năng lượng thấp thành các ion năng lượng cao, các ion năng lượng cao này sẽ tác động vào bề mặt màng và gây ra những biến đổi về cấu trúc của bề mặt.

Quan sát qua kính hiển vi điện quét (SEM) hoặc qua phép phân tích phổ hồng ngoại biến đổi Fourier (FTIR) phát hiện sự thay đổi về mặt hóa học của màng. So sánh với lúc chưa tác động Plasma.

## VII. Ứng dụng phương pháp Sol – gel:



- ❖ T o màng b o v và màng có tính ch t quang h c.
- ❖ T o màng ch ng ph n x .
- ❖ B nh quang.
- ❖ T o kính giao thoa.
- ❖ Mang ãa lớp tạo vi ãiển tời

**VIII. u và nh c i m ph ng pháp Sol – gel:**

u i m	Nh c i m
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Có th t o ra màng ph liên k t m ng mang n s đính ch t r t t t gi a v t kim lo i và màng.</li> <li>- Có th t o màng dày cung c p cho quá trình ch ng s n mòn.</li> <li>- Có th phun ph lên các hình d ng ph c t p.</li> <li>- Có th s n xu t c nh ng s n ph m có tinh khi t cao.</li> <li>- Là ph ng pháp hi u qu , kinh t , n gi n s n xu t màng có ch t l ng cao.</li> <li>- Có th t o màng nhi t bình th ng.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- S liên k t trong màng y u.</li> <li>- ch ng mài mòn y u.</li> <li>- R t khó i u khi n x p.</li> <li>- D b r n n t khi x lí nhi t cao.</li> <li>- Chi phí cao i v i nh ng v t li u thô.</li> <li>- Hao h t nhi u trong quá trình t o màng.</li> </ul>