

ĐÍNH CHÍNH: TÁC GIẢ CỦA TÀI LIỆU NÀY LÀ TIẾN SĨ LÂM QUANG VINH VÀ HUỶNH CHÍ CƯỜNG. [HTTP://WWW.MIENTAYVN.COM](http://www.mientayvn.com) CHỈ SỬU TÀM VÀ PHÂN PHÁT LẠI CHO SINH VIÊN VỚI MỤC ĐÍCH PHI LỢI NHUẬN.thanhlam1910_2006@yahoo.com là địa chỉ mail của admin chứ không phải địa chỉ mail của các tác giả.

www.mientayvn.com

Dịch tiếng anh chuyên ngành khoa học tự nhiên và kỹ thuật.

Dịch các bài giảng trong chương trình học liệu mở của học viện MIT, Yale.

Tìm và dịch tài liệu phục vụ cho sinh viên làm seminar, luận văn.

Tại sao mọi thứ đều miễn phí và chuyên nghiệp ???

M C L C

M C L C	1
DANH M C CÁC B NG	3
DANH M C HÌNH NH	4
M U	7
PH N 1: T NG QUAN	8
CH NG 1: C S LÝ THUY T	8
1.1 Ph ng pháp sol-gel.....	8
1.1.1 Gi i thi u.....	8
1.1.2 Các quá trình chính x y ra trong Sol-Gel	9
1.1.3 u i m và nh c i m c a quá trình Sol-Gel	13
1.1.4 M t s ng d ng hi n nay c a ph ng pháp sol-gel	14
1.1.5 Các ph ng pháp t o màng	16
1.2 H p ch t TiO ₂ và các ng d ng.....	20
1.2.1 Các tính ch t lý-hóa	20
1.2.2 Tính n ng quang xúc tác	22
1.2.3 S l c v v t li u t làm s ch	26
1.2.3.1 Góc ti p xúc	26
1.2.3.2 Tính k n c.....	27
1.2.3.3 Tính a n c.....	28
1.3 Các ph ng pháp phân tích m u trong khóa lu n	32
1.3.1 Nguyên lý và ng d ng c a ph UV-VIS.....	32
1.3.2 Nguyên lý và ng d ng c a ph nhi u x tia X (XRD)	33
1.3.3 Nguyên lý và ng d ng c a các kính hi n vi TEM, SEM, AFM.....	35
1.3.3.1 Kính hi n vi i n t truy n qua (TEM).....	35
1.3.3.2 Kính hi n vi i n t quét (SEM).....	36
1.3.3.3 Kính hi n vi l c nguyên t (AFM)	38
PH N 2: TH C NGHI M	40
CH NG II: T O VÀ KH O SÁT TÍNH CH T V T LI U	40
2.1 T o v t li u TiO ₂	40
2.1.1 Quá trình t o sol	40
2.1.1.1 Chu n b	40
Hóa ch t	40
D ng c thí nghi m	40

2.1.1.2	Thực hiện.....	41
	T o sol SnO ₂	41
	T o sol TiO ₂ pha t p SnO ₂	42
2.1.2	Quá trình t o màng và b t:.....	44
2.1.3	X lí nhi t.....	47
2.2	Kh o sát các tính ch t.....	47
2.2.1	Kh o sát n ng l ãng vùng c m Eg.....	48
2.2.2	Kh o sát các thành ph ãn trong m u.....	48
2.2.3	Kh o sát các tính ch t v kích th ãc và b m t m u:	48
2.2.4	Th tính n ng quang xúc tác:	48
CH	NG III: K T QU VÀ BÀN LU N.....	51
3.1	Thay ãi m c n ng l ãng h p thu	51
3.2	Hình thành tinh th TiO ₂ ,SnO ₂	53
3.3	Tính n ng quang xúc tác	58
3.3.1	Kh n ng phân h y MB	58
3.3.2	Tính siêu ãn c c a màng	61
3.3.3	Kh n ng di t khu n	63
K T LU N.....		64
Tài li u tham kh o.....		66

DANH MỤC CÁC BẢNG

Bảng 1.1	Tính chất quang của TiO_2	20
Bảng 1.2	Sơ lược tính chất và cấu trúc của TiO_2	21
Bảng 3.1	Bảng kết quả góc thấm của các mẫu	62

DANH MỤC HÌNH ẢNH

Hình 1.1	Phân tích quang phổ phân tử.....	10
Hình 1.2	Phân tích quang phổ hồng ngoại.....	11
Hình 1.3	Sự phát triển cấu trúc tinh thể trong điều kiện xúc tác acid.....	12
Hình 1.4	Sự phát triển cấu trúc tinh thể trong điều kiện xúc tác base.....	12
Hình 1.5	Sự phát triển cấu trúc màng trong quá trình sol-gel.....	13
Hình 1.6	Các nhóm sản phẩm của phương pháp sol-gel.....	15
Hình 1.7	Phương pháp phủ quay (spin coating).....	16
Hình 1.8	Các giai đoạn của phương pháp phủ quay.....	16
Hình 1.9	Sự phát triển màng phủ.....	18
Hình 1.10	Quá trình phun nhúng.....	18
Hình 1.11	Thiết bị phun (súng phun).....	19
Hình 1.12	Hệ thống phun chảy dòng.....	19
Hình 1.13	Cấu trúc pha tinh thể rutile.....	21
Hình 1.14	Cấu trúc pha tinh thể Anatase.....	22
Hình 1.15	Cấu trúc pha tinh thể brookite.....	22
Hình 1.16	Các chế độ chuyển tiếp.....	23
Hình 1.17	Quá trình quang hóa và kích thước của các hạt TiO ₂	24
Hình 1.18	Đường cong hấp thụ quang của các hạt bán dẫn.....	25
Hình 1.19	Cấu trúc bề mặt của lá sen.....	27
Hình 1.20	Hình ảnh lá sen.....	27
Hình 1.21	Cơ chế chuyển tiếp tính không sang tính bán dẫn của TiO ₂ khi chiếu sáng.....	29
Hình 1.22	Bề mặt kết cấu của TiO ₂	30
Hình 1.23	Sự phân hủy các chất hữu cơ làm mất nhóm -OH.....	30
Hình 1.24	Quá trình hấp phụ vật lý các phân tử nước.....	30
Hình 1.25	Nước khuếch tán vào trong bề mặt vật liệu.....	31
Hình 1.26	Cơ chế làm sạch kết hợp tính chất siêu thấm.....	32

Hình 1.27	C ng tia sáng trong ph ng pháp o UV-VIS	33
Hình 1.28	Máy UV-Vis Cary 100 Conc - Variant	33
Hình 1.29	S tán x tia X b i nguyên t	34
Hình 1.30	S nhi u x tia X b i tinh th	34
Hình 1.31	Máy ch p ph XRD	35
Hình 1.32	S c u t o máy TEM	35
Hình 1.33	Máy JEM – 1400	36
Hình 1.34	S c u t o máy SEM	37
Hình 1.35	Máy Jeol 6600	38
Hình 1.36	Máy Nanotec Electronica S.L	38
Hình 1.37	S c u t o máy AFM.....	39
Hình 1.38	th các vùng ho t ng c a m i dò.....	39
Hình 2.1	S t o sol SnO ₂	41
Hình 2.2	S t o sol TiO ₂ :SnO ₂	44
Hình 2.3	Máy nhúng màng (dip-coating).....	46
Hình 2.4	Máy OCA-20 – Dataphysics	49
Hình 3.1	Ph UV-VIS c a màng ng v i các n ng	51
Hình 3.2	S d ch chuy n i n t trong TiO ₂ :SnO ₂	52
Hình 3.3	Ph h p thu c a các màng TiO ₂ :SnO ₂ pha t p v i các n ng khác nh u t i 500 ⁰ C.....	53
Hình 3.4	Ph nhi u x tia X c a m u b t TiO ₂ t i các nhi t khác nhau.....	54
Hình 3.5	Ph nhi u x tia X c a m u b t TiO ₂ :SnO ₂ v i các n ng pha t p khác nhau t i 500 ⁰ C.....	55
Hình 3.6	nh TEM c a m u TiO ₂ :SnO ₂	56
Hình 3.7	nh SEM c a m u TiO ₂ :SnO ₂	57
Hình 3.8	nh AFM của m u màng TiO ₂ :SnO ₂ (30%) t i 500 ⁰ C.....	57
Hình 3.9	th bi u di n n ng MB theo th i gian ng v i các m u pha t p SnO ₂ khác nhau	58

Hình 3.10	th khảo sát nồng độ MB theo thời gian xúc tác trên TiO_2 và $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$	59
Hình 3.11	Sự mất màu của dung dịch MB trên lam kính theo thời gian.....	60
Hình 3.12	Góc thấm ướt trên lam kính chứa phôi màng	61
Hình 3.13	Góc thấm ướt trên màng $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ trong điều kiện bình thường.....	61
Hình 3.14	Góc thấm ướt trên màng $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ chiếu sáng 2 giờ (a) và màng TiO_2 chiếu UV (b).....	62
Hình 3.15	Hình ảnh khuẩn lạc trên đĩa petri	63

M U

Vật liệu TiO_2 là chất bán dẫn có tính năng quang xúc tác rất mạnh trong việc ứng dụng môi trường, có rất nhiều công trình trong và ngoài nước nghiên cứu về vật liệu này [1,6,34]. Chất lượng vật liệu chỉ dưới ánh sáng, các nhà nghiên cứu nhận thấy các chất hữu cơ, các chất bẩn phân huỷ rất tốt trong môi trường nước, dưới tác động của ánh sáng và sự có mặt của TiO_2 , các hợp chất ô nhiễm dần dần phân hủy. Tính chất này được áp dụng làm sạch nước, không khí và đất khu vực.

Với vùng vùng cấm khoảng $3,2\text{eV} - 3,5\text{eV}$, vật liệu TiO_2 chỉ có thể cho hiệu quả xúc tác trong vùng ánh sáng tử ngoại (UV). Tuy nhiên, bước sóng UV chỉ chiếm khoảng 4%-5% năng lượng mặt trời nên hiệu quả xúc tác ngoài trời thấp [26].

Sử dụng trực tiếp năng lượng mặt trời có hiệu quả thấp, cần mở rộng phạm vi thu TiO_2 vào vùng ánh sáng khả kiến (loại bước sóng chiếm 45% năng lượng mặt trời) [26], nhiều tác giả đã phát triển vật liệu TiO_2 bằng phương pháp phun xạ magnetron, phương pháp này đòi hỏi thiết bị đắt tiền và khó phát triển quy mô cao.

Khác phương pháp nhận thấy chất lượng TiO_2 có tính quang xúc tác tốt trong vùng ánh sáng khả kiến, chúng tôi tổng hợp màng và bột TiO_2 phát triển vật liệu SnO_2 bằng phương pháp sol gel, đây là phương pháp cho chất lượng tinh khiết cao và có thể phát triển quy mô cao [16,21,22,24]. Sau đó chúng tôi dùng các phương pháp quang phổ nghiên cứu tính chất quang học vật liệu TiO_2 phát triển vật liệu SnO_2 .

PHẦN 1

TỔNG QUAN

CHƯƠNG I:

CƠ SỞ LÝ THUYẾT

1.1 Phương pháp sol-gel:

1.1.1 Giới thiệu:

Phương pháp sol – gel là một kỹ thuật tổng hợp hóa keo tạo ra các vật liệu có hình dạng mong muốn nhất định. Nó được hình thành trên cơ sở phân hủy thủy phân và phân hủy ngưng tụ các chất gốc (alkoxide precursors) [17].

Lịch sử phát triển:

Giữa năm 1800 sự quan tâm phương pháp sol – gel tăng mạnh và kính lọc được phát minh bởi Ebelman và Graham khi nghiên cứu về gel Silic. Năm 1950 - 1960 Roy và các cộng tác viên sử dụng phương pháp sol – gel tạo ra gốm sứ mịn và thành phần là các nguyên tố hóa học, bao gồm: Si, Al, Zr..... mà không sử dụng phương pháp gốm truyền thống. Bột, sợi, màng và thấu kính quang học thì được tạo bởi phương pháp sol – gel [1].

Các khái niệm cơ bản:[1]

Mô hình Sol là một sự phân tán của các hạt rắn có kích thước khoảng 0.1 – 1 µm trong môi trường lỏng, trong đó có chuyển động Brown làm lắng các hạt.

- Kích thước hạt quá nhỏ nên lực hút là không đáng kể.
- Lực tương tác giữa các hạt là lực Van der Waals.
- Các hạt có chuyển động ngẫu nhiên Brown do trong dung dịch các hạt va chạm lẫn nhau.

Sol có thể ổn định lâu dài vì các hạt Sol hút nhau để không tạo các hạt keo.

M t h Gel là m t tr ng thái mà ch t l ng và r n phân tán vào nhau, trong ó m t m ng l i ch t r n ch a các thành ph n ch t l ng

Precursor là nh ng ph n t ban u t o nh ng h t keo (sol). Nó c t o thành t các thành t kim lo i hay á kim, c bao quanh b i nh ng ligand khác nhau. Các precursor có th là ch t vô c kim lo i hay h u c kim lo i.

Công th c chung c a precursor : $M(OR)_x$

M là kim lo i

R là nhóm alkyl có công th c: C_nH_{2n+1} .

Nh ng ch t h u c kim lo i c s d ng ph bi n nh t là các alkoxyxilans, nh là Tetramethoxysilan (TMOS), Tetraethoxysilan (TEOS). D nhiên nh ng alkoxy khác nh là các Aluminate, Titanate, và Borat c ng c s d ng ph bi n trong quá trình Sol-gel.

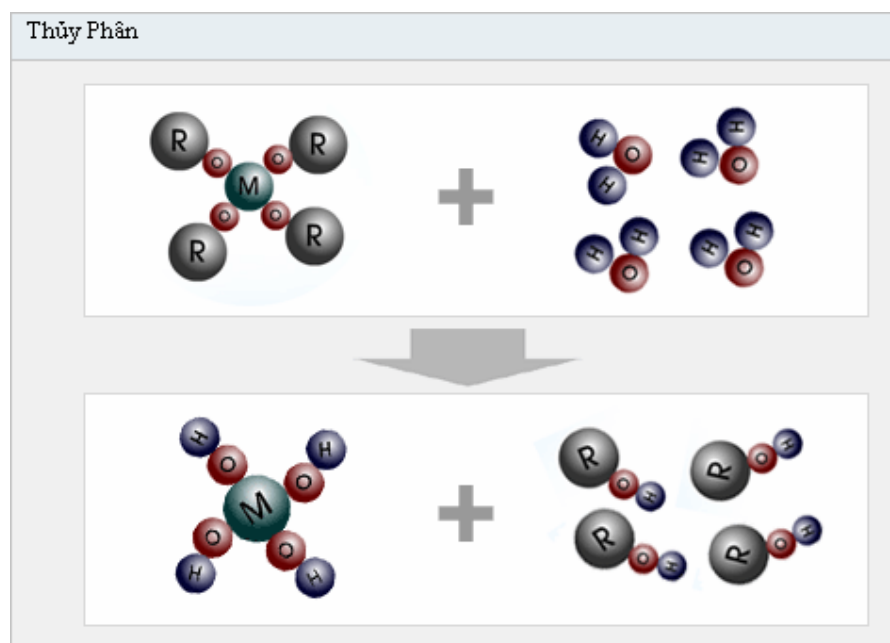
1.1.2 Các quá trình chính x y ra trong Sol-Gel:

Quá trình sol-gel là m t ph ng pháp hóa h c t t ng h p các ph n t huy n phù d ng keo r n trong ch t l ng và sau ó t o thành nguyên li u l ng pha c a b khung ch t r n, c ch a y dung môi cho n khi x y ra quá trình chuy n ti p sol-gel [1].

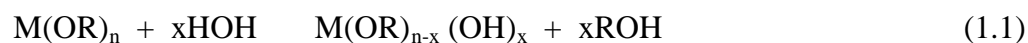
Trong quá trình sol-gel các ph n t trung tâm tr i qua 2 ph n ng hóa h c c b n: ph n ng th y phân và ph n ng ng ng t (đ i xúc tác axit ho c baz) hình thành m t m ng l i trong toàn dung d ch [17].

Ph n ng th y phân[1]:

Ph n ng th y phân thay th nhóm alkoxide (-OR) trong liên k t kim lo i-alkoxide b ng nhóm hydroxyl (-OH) t o thành liên k t kim lo i-hydroxyl.



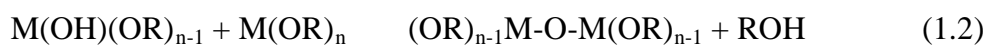
Hình 1.1 Ph n ng th y phân



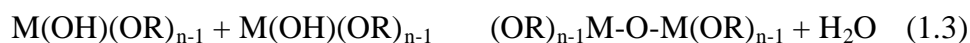
Ph n ng ng ng t [1]:

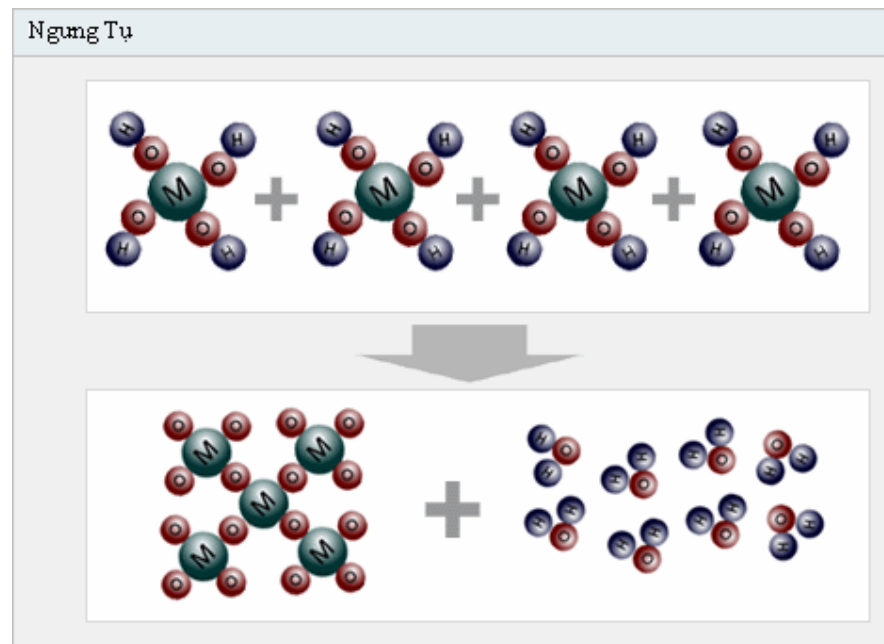
Ph n ng ng ng t t o nên liên k t kim lo i-oxide-kim lo i, là c s c u trúc cho các màng oxide kim lo i. Hi n t ng ng ng t đi n ra liên t c làm cho liên k t kim lo i-oxide-kim lo i không ng ng t ng lên cho n khi t o ra m t m ng l i kim lo i-oxide-kim lo i trong toàn dung d ch. Ph n ng ng ng t đi n ra theo 2 ki u:

Ng ng t r u:



Ng ng t n c:





Hình 1.2 Ph n ng ng ng t

Các giai o n chính [17]:

- T o dung d ch sol: alkoxide kim lo i b th y phân và ng ng t , t o thành dung d ch sol g m nh ng h t oxide kim lo i nh (h t sol) phân tán trong dung d ch sol. Dung d ch có th c dùng ph màng b ng ph ng pháp ph quay (spin coating) hay ph nhúng (dip coating).
- Gel hóa (gelation): gi a các h t sol hình thành liên k t. nh t c a dung d ch t n ra vô h n do có s hình thành m ng l i oxide kim lo i (M-O-M) ba chi u trong dung d ch.
- Thiêu k t (sintering): ây là quá trình k t ch t kh i m ng, c i u khi n b i n ng l ng phân gi i. Thông qua quá trình này gel s chuy n t pha vô nh hình sang pha tinh th d i tác d ng c a nhi t cao.

Trong toàn b quá trình, hai ph n ng thu phân-ng ng t là hai ph n ng quy t nh c u trúc và tính ch t c a s n ph m sau cùng. Do ó, trong ph ng pháp sol-gel, vi c ki m soát t c ph n ng thu phân-ng ng t là r t quan tr ng.

Sự phát triển cấu trúc tinh thể trong quá trình Gel hóa [20]:

Sol chuyển thành gel trong một khoảng thời gian. Trong một thời điểm nhất định thì các hạt hút lẫn nhau trở thành những phần tử liên hệ. Các phần tử này tiếp tục phát triển kích thước cỡ 1nm thì tùy theo xúc tác có mặt trong dung dịch mà phát triển theo những hình dạng khác nhau.

Xúc tác axit

Polyme mạch nhánh ngẫu nhiên

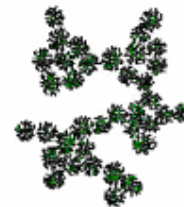


Hình 1.3 Sự phát triển cấu trúc tinh thể trong điều kiện xúc tác axit

Điều kiện xúc tác axit hệ phát triển thành polymer mạch nhánh ngẫu nhiên hoặc mạch thẳng cuộn, đan xen vào nhau

Xúc tác bazơ

Cluster phân nhánh mức độ cao

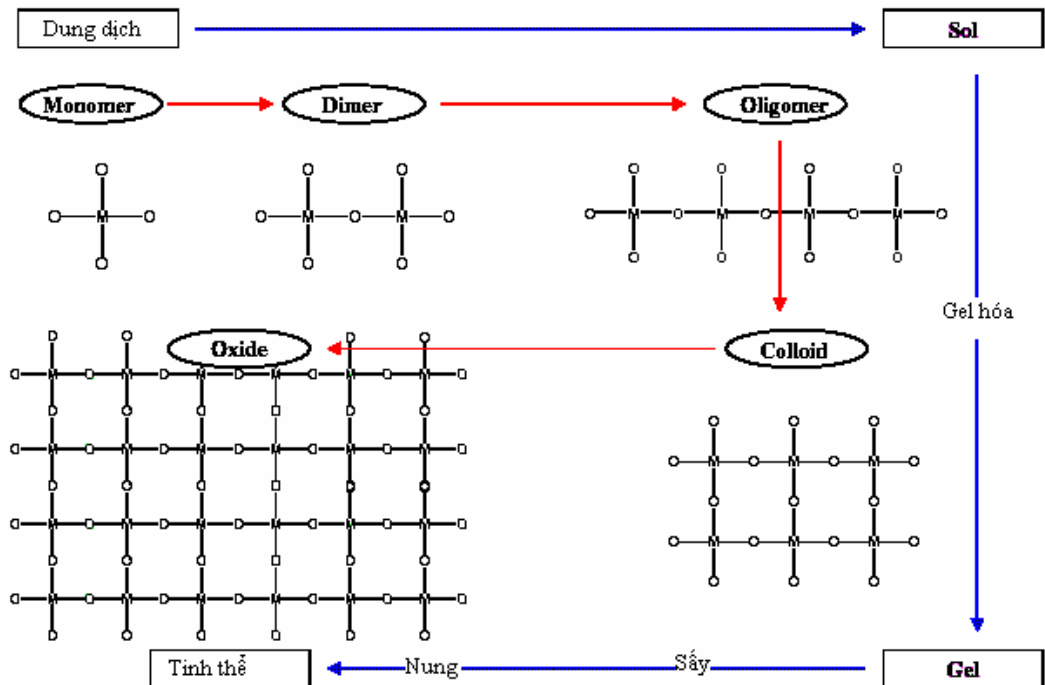


Hình 1.4 Sự phát triển cấu trúc tinh thể trong điều kiện xúc tác base

Điều kiện xúc tác bazơ các hạt phát triển thành các cluster phân nhánh mức độ cao như hình, không đan xen vào nhau trước khi tạo thành Gel, chứng tỏ hình thành những cluster riêng biệt.

Như vậy, với các loại xúc tác khác nhau, chỉ số hình phát triển cấu trúc Sol cũng có phần khác biệt

Sự phát triển của các hạt trong dung dịch là sự ngưng tụ, làm tăng sự liên kết của Kim loại-Oxide- Kim loại tạo thành một mạng lưới trong khi ở dung dịch.



Hình 1.5 Sự phát triển cấu trúc màng trong quá trình sol-gel

1.1.3 Ưu điểm và nhược điểm của quá trình Sol-Gel [2]:

Ưu điểm:

- Có thể tạo ra màng phủ liên kết mạnh mẽ mang những đặc tính tốt nhất của vật liệu kim loại và màng.
- Có thể tạo ra màng dày cũng có thể cho quá trình chế tạo mỏng.
- Có thể dễ dàng tạo hình các vật liệu có hình dạng phức tạp.
- Có thể sản xuất các hợp chất có tính khiết cao.
- Khi cần thiết, nhiệt độ xử lý thường là 200 – 600 °C.
- Có thể điều chỉnh các cấu trúc vật liệu.
- Tạo ra các pha tạp chất dễ dàng.

- khuy ch tán ng u cao.
- Ch t o nano thay i thành ph n d
- Làm vi c nhi t th p hi u qu , kinh t , n gi n s n xu t nh ng màng có ch t l ng cao.

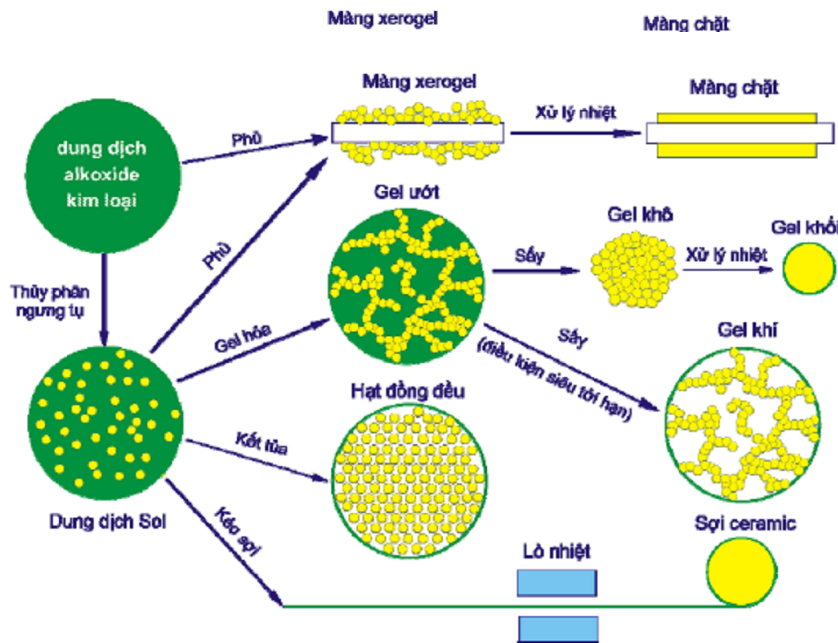
❖ u i m n i tr i nh t c a ph ng pháp sol-gel là kh n ng ch t o c nh ng v t li u m i có c u trúc ng u: v t li u x p, v t li u microballoon...

Nh c i m:

- S liên k t trong màng y u.
- Có th m th u cao.
- R t khó i u khi n x p.
- D b r n n t trong quá trình nung s y.

1.1.4 M t s ng d ng hi n nay c a ph ng pháp sol-gel [2]:

Ph ng pháp sol-gel c s d ng r ng rãi trong ch t o và nghiên c u v t li u oxide kim lo i tinh khi t. Nh ng nghiên c u c a ph ng pháp sol-gel ch y u là ch t o gel kh i SiO_2 (silica) và sau ó m r ng ch t o các oxide kim lo i chuy n ti p khác nh TiO_2 (titania), ZrO_2 (zirconia),... Hi n nay, ph ng pháp sol-gel ã thành công trong vi c ch t o v t li u oxide a thành ph n (multicomponent oxide: $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$, $\text{TiO}_2\text{:SnO}_2\text{...}$) và ch t o v t li u lai h u c -vô c (hybrid materials).



Hình 1.6 Các nhóm sản phẩm chính từ phương pháp sol-gel

Các nhóm sản phẩm chính từ phương pháp sol-gel, được mô tả trong **Hình 1.6**, bao gồm:

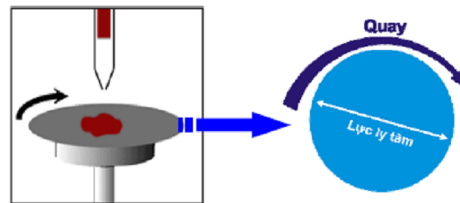
- **Màng mỏng (thin film):** chất màng mỏng có cấu trúc ngun tử và phân tử trong quang học, điện tử, pin mặt trời...
- **Gel khí (monolithic gel):** cấu trúc chất o các oxide kim loại các dạng quang học: gương nóng (hot mirror), gương lạnh (cold mirror), thấu kính và bẻ tách tia (beam splitter)...
- **Gel khí (Aerogel):** thu được bằng cách sấy siêu tới hạn gel ướt (wet gel). Gel khí có ứng dụng trong nhiệt độ lạnh vì có hệ số dẫn nhiệt rất thấp (silica aerogel), xúc tác (alumina (Al₂O₃) aerogel có pha tạp kim loại), chất cách nhiệt và cách nhiệt (silica aerogel)...
- **Hạt nano:** nan thành phần và đa thành phần có kích thước nan gun tử có thể thu được bằng cách tách kết tủa trong giai đoạn thủy phân - ngưng tụ.

- Silicon ceramic: silicon quang chất lượng cao và silicon ceramic cách nhiệt.

1.1.5 Các phương pháp tạo màng [2]:

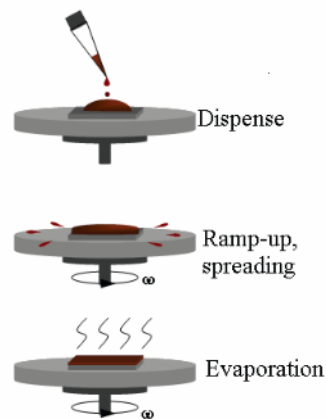
Phay quay (spin coating):

Phương pháp phay quay được mô tả trong **hình 1.7**. Dung dịch sol được nhúng lên và cho quay. Dưới tác động của lực ly tâm, dung dịch sẽ lan đều trên và tạo thành màng mỏng.



Hình 1.7 Phương pháp phay quay (spin coating)

Quá trình phay quay gồm 3 giai đoạn xảy ra liên tiếp (**hình 1.8**).



Hình 1.8 Các giai đoạn của phương pháp phay quay

i) Giai đoạn 1 (Fluid dispense): dung dịch được nhúng lên. Lượng dung dịch sẽ đóng thành nhũ tương lỏng dung dịch cần thì tạo thành màng.

ii) Giai đoạn 2 (Ramp-up, spreading): Các giọt còn vẩn đục quay còn thì t. Một phần dung dịch bám vào bề mặt nhớt dung dịch quy tụ thành màng. Các giọt vẩn đục không rơi, dung dịch tiếp tục chảy lan trên bề mặt tác động của nhớt và lực ly tâm.

iii) Giai đoạn 3 (Evaporation): sự bay hơi dung môi quy tụ thành màng. tiếp tục quay vẩn đục không rơi nên dòng chảy nhớt không đáng kể.

Theo Meyerhofer, do dung môi bay hơi ra khỏi màng, nhớt dung dịch tăng dần nên sẽ gel hóa các dung dịch sol trên bề mặt.

Dày màng thu được từ phương pháp quay khác nhau. Meyerhofer và một số tác giả khác đã đưa ra công thức tính dày màng phụ thuộc vào nhớt, tốc độ bay hơi của dung dịch và tốc độ quay của đĩa.

Ph nhúng (dip coating):

Phương pháp ph nhúng có thể mô tả như là một quá trình trong đó cuộn ph nhúng vào dung dịch lớp ph và sau đó cuộn kéo ra với vận tốc thích hợp để nhớt giữ lại một lượng nhớt và áp suất phù hợp. Dày màng phụ thuộc chủ yếu vào tốc độ kéo, lượng vật chất trên và nhớt của dung dịch. Dày màng ph có thể tính theo công thức Landau-Levich:

$$h = \frac{0,94(\eta v)^{2/3}}{\gamma(\rho g)^{1/2}} \quad (1.4)$$

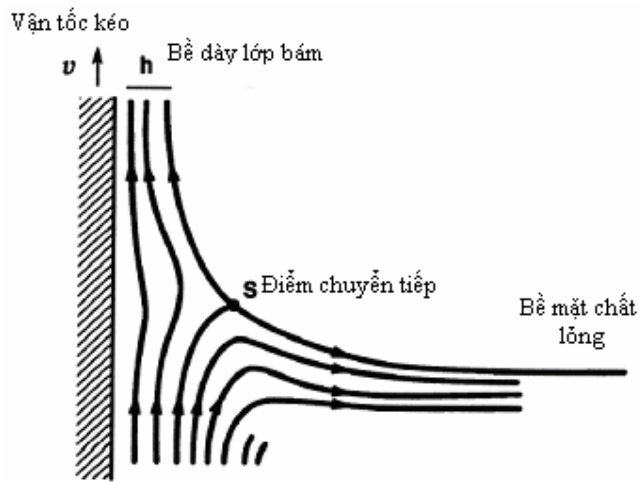
v: vận tốc kéo, dày lớp ph.

η : nhớt dung dịch.

γ : sức căng bề mặt lỏng-hơi.

ρ : trọng lượng.

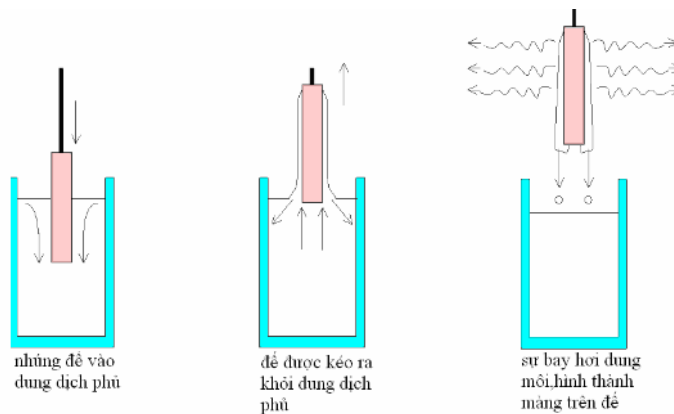
g : chiều dài.



Hình 1.9 Sự phát triển dày màng ph

Quá trình ph nhúng g m 3 giai o n (**hình1.9**):

- i) Nhúng vào dung d ch l p ph .
- ii) c kéo ra kh i dung d ch l p ph v i v n t c thích h p, hình thành l p ph t trên b m t .
- iii) S bay h i dung môi d n n s gel hóa c a dung d ch sol trên b m t , hình thành màng.



Hình 1.10 Quá trình ph nhúng

Tuy nhiên phương pháp này có một số nhược điểm như: màng không đồng đều, vì các khi chế tạo màng phải chú ý vào nhiều yếu tố (góc kéo, tốc độ kéo...).

Phun (spray coating):

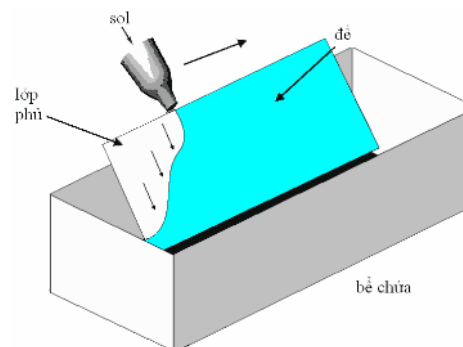
Phương pháp phun được sử dụng rất rãi trong công nghiệp sản xuất. Thiết bị bao gồm một súng phun được gắn với vòi phun áp suất thấp (**hình 1.11**), dung dịch bột được đổ vào bình chứa sau đó được phun trực tiếp lên .



Hình 1.11 Thiết bị phun (súng phun)

Ph ch y dòng (flow coating):

Mô hình hình thức của phương pháp này như sau (**hình 1.12**):



Hình 1.12 Hình thức ph ch y dòng

dày màng phủ thu về vào góc nghiêng của , nhớt của dung dịch phủ và tốc độ bay hơi của dung môi. Phương pháp phủ chày hiện nay chủ yếu sử dụng phương pháp tráng thi thể bằng tay tinh của xe ô tô.

1.2 Hợp chất TiO_2 và các ứng dụng:

1.2.1 Các tính chất lý-hóa [5]:

Tính chất hóa học:

TiO_2 trở về mặt hóa học, có tính chất lưỡng tính, không tác dụng với nước, dung dịch axit loãng (trừ HF) và kiềm, chỉ tác dụng chậm với axit khi đun nóng lâu và tác dụng với kiềm nóng chảy. Bị H_2SO_4 đặc nóng, HCl, kiềm đặc nóng phân hủy.

Tính chất vật lý:

Chỉ số khúc xạ của TiO_2 là chất rắn màu trắng nên vàng khi đun nóng. TiO_2 cứng, khó nóng chảy và bền nhiệt.

Công thức phân tử : TiO_2

Khối lượng phân tử (M): 79,88

Nhiệt nóng chảy $1870^{\circ}C$

TiO_2 xuất hiện trong tự nhiên không bao giờ ở dạng nguyên chất, nó tồn tại chủ yếu trong hợp kim (với Fe), trong khoáng chất và trong các quặng.

Bảng 1.1 Tính chất quang của TiO_2 [4]

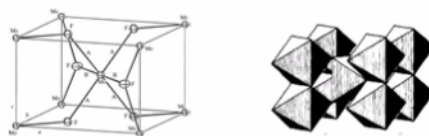
Pha	Chỉ số khúc xạ	Khối lượng riêng ($g.cm^{-3}$)	Cấu trúc tinh thể
Anatase	2.49	3.84	Tetragonal
Rutile	2.903	4.26	Tetragonal

B ng 1.2 S li u v tính ch t và c u trúc c a TiO_2 [4]

	Rutile	Anatase	Brookite
H ình th	Tet	Tet	Orth
Ô ñ v			
a(Ao)	4.5845	3.7842	9.184
b(Ao)			5.447
c(Ao)	2.9533	9.5146	5.145
Vol	62.07	136.25	257.38
Density	4.2743	3.895	4.123
H s n nhi t (theo th ích)			
alpha	28.9		
a₀	0.2890		

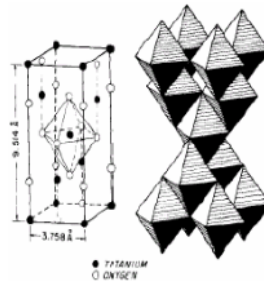
TiO_2 là ch t bán d n t n t i 3 d ng c b n sau: Rutile, Anatase, Brookite.

Rutile: là tr ng thái tinh th b n c a TiO_2 , pha rutile có r ng khe n ng l ñg 3,02 eV. Rutile là pha có x p ch t cao nh t so v i 2 pha còn l i, kh i l ñg riêng 4,2 g/cm³. Rutile có ki u m ng Bravais t ph ñg v i các hình bát di n x p tiếp xúc nhau các nh (**hình 1.13**).



Hình 1.13 C u trúc pha tinh th rutile

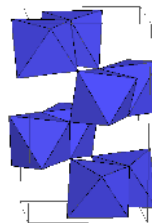
Anatase: là pha có hoạt tính quang hoá mạnh nhất trong 3 dạng tinh thể của TiO_2 . Anatase có năng lượng khe năng lượng 3,23 eV và khối lượng riêng 3,9 g/cm^3 . Anatase có cấu trúc kiểu Bravais thể lập phương như rutile nhưng các hình bát diện xếp tiếp xúc nhau và trục c của tinh thể kéo dài (**hình 1.13**).



Hình 1.14 Cấu trúc pha tinh thể Anatase

Brookite: có hoạt tính quang hoá rất yếu. Brookite có năng lượng khe năng lượng 3,4 eV, khối lượng riêng 4,1 g/cm^3 (**hình 1.15**).

Do vật liệu màng mỏng và hạt nano TiO_2 chủ yếu tồn tại dạng thù hình anatase và rutile, nên khả năng xúc tác quang của brookite hầu như không có nên ta sẽ không xét đến pha brookite trong phần còn lại của tài liệu.



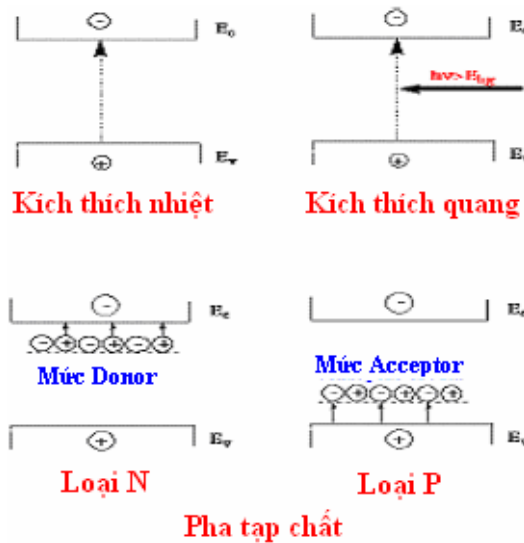
Hình 1.15 Cấu trúc pha tinh thể brookite

1.2.2 Tính năng lượng quang xúc tác [34]:

Chất xúc tác quang là chất làm tăng tốc độ phản ứng quang hoá. Khi chiếu ánh sáng vào bề mặt chất xúc tác quang sẽ xảy ra phản ứng quang hoá bằng cách tăng tốc độ biến đổi trạng thái năng lượng hay trạng

thái bị kích thích hoặc vì các sản phẩm của phản ứng quang hoá thu được vào các chất xúc tác quang khi chiếu bằng ánh sáng thích hợp có thể tạo ra một loạt quá trình giáng nh phân oxy hoá-khử và các phân tử dạng chuyển tiếp có khả năng oxy hoá-khử mạnh.

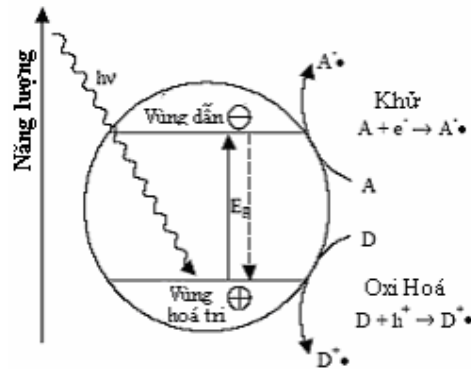
Hạt mang điện trong chất có thể tạo ra bằng 3 cách khác nhau: kích thích nhiệt, kích thích quang và quá trình phát pch t. Năng lượng khe năng lượng E_g nhỏ (nhỏ hơn $\frac{1}{2} eV$) quá trình kích thích nhiệt có thể làm electron nhảy từ vùng hoá trị lên vùng dẫn. Với chất bán dẫn, một electron có thể nhảy từ vùng hoá trị lên vùng dẫn bằng cách hấp thụ một photon có năng lượng lớn hơn hoặc bằng năng lượng E_g (quá trình kích thích quang). Các chất 3 tạo các hạt mang điện trong chất là pha các tạp chất thích hợp (**hình 1.16**). Sự dịch chuyển của các hạt mang điện trong chất này dẫn tới quá trình oxy hoá-khử của các chất hấp thụ trên bề mặt chất bán dẫn.



Hình 1.16 Các cách dịch chuyển điện

Khi photon có năng lượng lớn hơn hoặc bằng E_g , electron (e) có thể nhảy từ vùng hoá trị lên vùng dẫn và lỗ trống (h^+) trong vùng hoá trị. Một phần các cặp e-lỗ trống sinh ra từ quá trình xúc tác quang khuếch tán tới bề mặt của chất xúc tác (cặp e-lỗ trống sống sót) và tham gia vào quá trình phân

ng hoá h c v i các phân t ch t cho (D-donor) hay ch t nh n (A-acceptor) (*hình 1.17*). Electron vùng d n có th kh các phân t thích h p nh n electron (ph n ng kh 1.5) trong khi l tr ng có th oxy hoá các phân t cho electron (ph n ng oxy hoá 1.6)



Hình 1.17 Quá trình quang hoá v i s kích ho t c a các phân t TiO_2



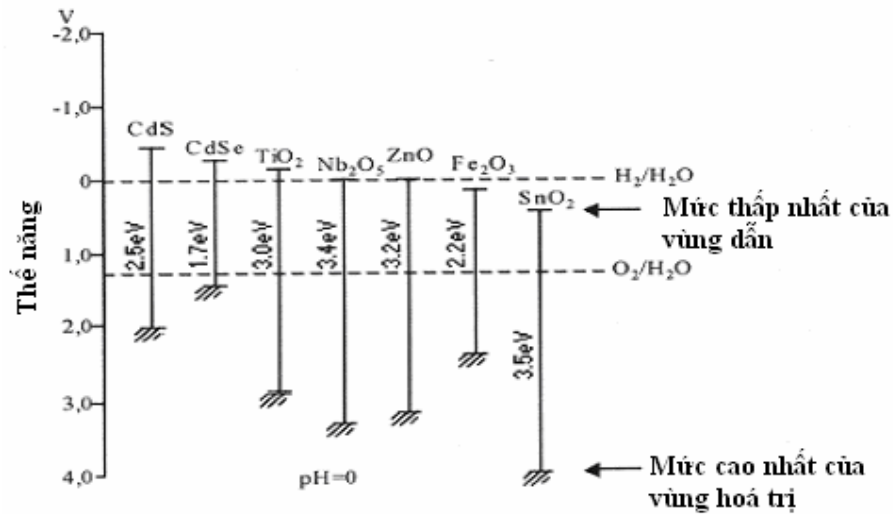
M t tính ch t c tr ng c a ch t bán d n oxyt kim lo i là kh n ng oxy hoá m nh c a l tr ng h^+ . Các l tr ng này có th ph n ng tr c ti p v i H_2O (1.7) t o ra g c hydroxyl có ho t tính cao ($\bullet OH$). C l tr ng và g c hydroxyl u có kh n ng oxy hoá r t m nh, chúng có th oxy hoá h u h t các ch t b n h u c bám lên b m t:



Nói chung, oxy trong không khí óng vai trò là ch t nh n electron (1.8) t o thành ion super-oxide $\bullet O_2^-$. Super-oxide c ng là phân t có ho t tính cao, nó có th c dùng oxy hoá các ch t h u c .



TiO_2 khi c chi u sáng UV s t o ra các ph n t mang i n linh ng (electron vùng d n và l tr ng vùng hoá tr).



Hình 1.18 B r ng khe n ng l ng c a m t s ch t bán d n

Kh n ng chuy n e^- và l tr ng h^+ t ch t bán d n n nh ng ch t b n bám trên b m t ph thu c vào v trí d i n ng l ng c a ch t bán d n so v i th oxy hoá-kh c a các ch t b hút bám. Th oxy hoá-kh c a ch t nh n ph i th p h n m c n ng l ng th p nh t c a vùng d n tr ng thái cân b ng nhi t ng. Trong khi ó, th oxy hoá-kh c a ch t cho ph i cao h n m c n ng l ng cao nh t c a vùng hoá tr .

Hình 1.18 trình bày v trí d i n ng l ng c a m t s ch t bán d n th ng g p. Quan sát hình 1.18 ta có th gi i thích vì sao pha TiO_2 l i là ch t xúc tác quang m nh. TiO_2 c chi u sáng v i photon có n ng l ng l n h n n ng l ng E_g (b c sóng $< 388 \text{ nm}$) s t o ra c p i n t -l tr ng linh ng. Nh ta ã bi t trong khí quy n có r t nhi u h i n c, oxy; mà th oxy hoá-kh c a n c và oxy tho mẫn yêu c u trên nên n c óng vai trò là ch t cho (1.7) và khí oxy óng vai trò là ch t nh n (1.7) t o ra các ch t m i có tính oxy hoá-kh m nh ($\bullet\text{OH}$, $\bullet\text{O}_2^-$) có th oxy hoá h u h t các ch t h u c b hút bám lên b m t v t li u.

Hai yếu tố quyết định tính năng quang xúc tác của màng là diện tích bề mặt hiệu dụng và bề cấu trúc.

* *Diện tích bề mặt hiệu dụng*

Bề mặt màng là nơi cấu trúc tinh thể dạng đa - nhi sai hình mạng. Tính năng quang xúc tác của màng TiO₂ mạnh hay yếu, phụ thuộc vào hai diện tích xảy ra phản ứng thì trên bề mặt màng liên quan đến hoạt động của các cặp điện tử - lỗ trống: diện tích tích cực là phản ứng oxy hoá-khử và diện tích tiêu cực là sự tái hợp.

Do đó, màng TiO₂ có tính năng quang xúc tác mạnh nhất khi nó có diện tích bề mặt hiệu dụng lớn. Diện tích bề mặt hiệu dụng của màng TiO₂ có thể xác định thông qua thí nghiệm AFM đo độ gồ ghề bề mặt trung bình (Rrms) của mẫu.

* *Bề cấu trúc*

Bề cấu trúc là khái niệm chỉ sự sắp xếp các nguyên tử trong vật lý chất rắn. Màng TiO₂ cấu trúc vô định hình có trật tự sắp xếp tinh thể gần nên có bề cấu trúc thấp không nhất định. Màng TiO₂ đa tinh thể có trật tự sắp xếp tinh thể xa nên có bề cấu trúc cao nhất định.

Màng TiO₂ có bề cấu trúc càng cao, mật độ các cặp điện tử - lỗ trống càng nhiều, tính năng quang xúc tác càng mạnh.

1.2.3 *Sự liên kết vật lý làm sạch[1]:*

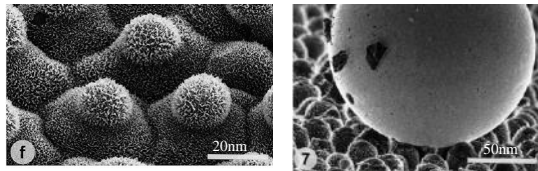
1.2.3.1 *Góc tiếp xúc:*

Khi nhúng vật thể chất lỏng lên bề mặt vật lý rắn, góc tiếp xúc là góc đo giữa bề mặt vật lý rắn và đường tiếp xúc vuông góc với bán kính của giọt chất lỏng tại điểm tiếp xúc của giọt chất lỏng với bề mặt rắn của vật lý và môi trường khí quyển. Góc tiếp xúc liên quan trực tiếp đến tính thấm ướt trong quá trình Young thông qua việc nghiên cứu tương tác phân tử. Góc tiếp xúc bằng 0° và 90° làm cho giọt chất lỏng thấm ướt hoàn toàn, góc tiếp xúc nằm trong khoảng giữa 0° và 90° làm cho giọt chất lỏng

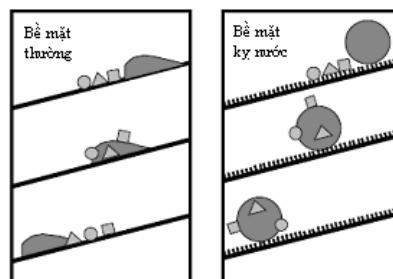
l ng tr i r ng ra trên b m t. Cu i cùng, góc ti p xúc l n h n 90^0 t c là ch t l ng có khuynh h ng t o thành gi t ho c ng t trên b m t v t li u r n.

1.2.3.2 Tính k n c:

V t li u có tính ch t này s ít ho c không th m n c. Khi n c nh lên b m t v t li u k n c s có khuynh h ng ng ng t thành nh ng gi tr i r c trên b m t v t li u. V t li u k n c có góc ti p xúc l n h n 70^0 . Góc ti p xúc càng l n, n ng l ng dính t càng nh . Kh n ng t làm s ch c a v t li u đ a trên tính siêu k n c c bi t n r t lâu t vi c nghiên c u b m t t làm s ch c a lá cây, i n hình là lá sen. G n ây, v i vi c quan sát c u trúc b m t c a lá sen các nhà nghiên c u có th gi i thích và ch t o v t li u t làm s ch đ a trên hi u ng lá sen. Trên b m t lá sen có r t nhi u vi c u trúc nh (*hình 1.19*), các vi c u trúc này làm cho góc ti p xúc c a n c trên b m t l n h n 130^0 . i u này có ngh a là bám dính c a n c ng nh c a các ph n t gi m i r t nhi u. Khi n c ti p xúc v i b m t v t li u này s ngay l p t c co c m l i t o thành gi t. Các ph n t ch t b n do bám dính v i b m t v t li u này r t th p; khi có n c, các ph n t ch t b n này s bám dính v i các gi t n c t th n và chúng s b cu n i cùng gi t n c làm cho b m t v t li u tr nên s ch s (*hình 1.20*).



Hình 1.19 C u trúc b m t c a lá sen



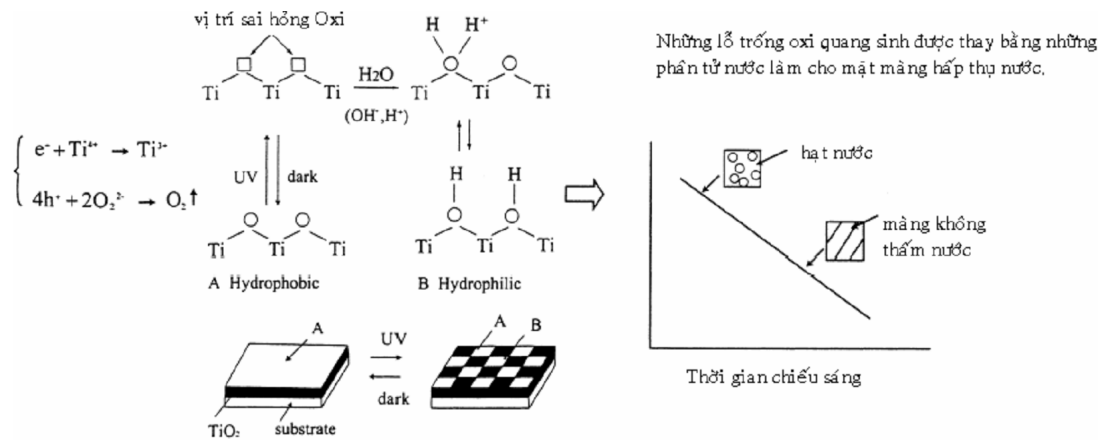
Hình 1.20 Hi u ng lá sen

Khả năng tẩy rửa làm sạch bề mặt vật liệu dựa trên hiệu ứng lá sen làm cho bề mặt vật liệu không bị dính bẩn và bề mặt trở lại khi cần tẩy rửa bề mặt. Tuy nhiên, nếu trên bề mặt vật liệu chỉ tẩy rửa khi có tác động của lực cơ học như rung, lắc, hay nghiêng bề mặt vật liệu. Nếu không có các lực cơ học này, các giọt nước vẫn nằm rải rác trên bề mặt. Khả năng giặt rửa này làm cho hình ảnh truyền qua kính (kính cửa sổ, kính cửa, hay kính xe ô tô...) bề mặt, không còn rõ nét.

1.2.3.3 Tính siêu kỵ nước:

Vật liệu có tính siêu kỵ nước thể hiện ái lực với nước. Vật liệu siêu kỵ nước hiện theo một cách nào đó là vật liệu siêu kỵ nước hút bám nước. Bề mặt hóa học cho phép vật liệu này bề mặt trở lại và tạo thành lớp phim nước mỏng trên bề mặt. Trái ngược với vật liệu kỵ nước, vật liệu siêu kỵ nước có sự kết dính bề mặt cực lớn và có khả năng tạo liên kết hydro với nước.

TiO₂ trạng thái bình thường (không chiếu sáng) có tính kỵ nước nhưng khi chiếu sáng (ánh sáng trong vùng tử ngoại), TiO₂ lại thể hiện tính siêu kỵ nước. Trong trường hợp này, electron và lỗ trống valence tạo ra những chúng hoạt động theo cách khác. Trong quá trình này, electron sẽ khử cation Ti⁴⁺ thành Ti³⁺, lỗ trống sẽ oxy hóa anion O²⁻ tạo thành oxy nguyên tử và bề mặt bề mặt khi bề mặt tính thể hiện bề mặt chất trống thiêu oxy (**hình 1.21**). Các phân tử nước có thể chiếm chỗ bề mặt trống oxy và tạo ra nước và tạo nhóm OH. Chính nhóm OH sẽ làm cho bề mặt TiO₂ trở nên siêu kỵ nước. Bề mặt vật liệu siêu kỵ nước khoảng 30 phút sau khi chiếu sáng góc tiếp xúc của nước trên bề mặt là 0°, có nghĩa là nước sẽ trải ra tạo thành lớp phim mỏng trên bề mặt vật liệu.



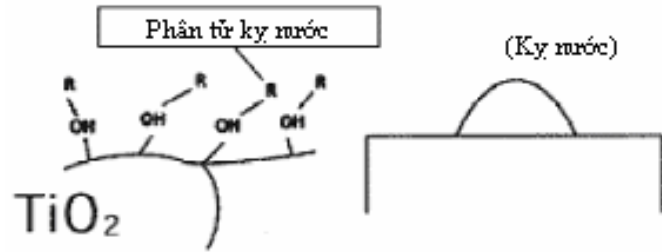
Hình 1.21 Cơ chế chuyển tính kỵ nước sang tính ưa nước của TiO_2 khi chiếu sáng

Mức ưa nước của vật liệu có bề mặt góc tiếp xúc càng nhỏ thì tính ưa nước càng mạnh. Hiện nay có rất ít vật liệu có góc tiếp xúc càng nhỏ hơn 10^0 , trừ các vật có bề mặt hút nước hay các bề mặt đã được xử lý hóa. Tuy nhiên thời gian sống của các vật liệu này rất ngắn hạn nên góc tiếp xúc nhỏ cũng không duy trì được lâu. Màng mỏng vô cơ có một cách xử lý xúc tác quang TiO_2 có tính chất siêu ưa nước rất thú vị. Trước tiên, góc tiếp xúc của nước trên bề mặt TiO_2 khoảng vài chục độ, khi chiếu sáng trong vùng tử ngoại góc tiếp xúc giảm dần và cuối cùng đạt giá trị 0^0 . Sau đó, khi ngừng chiếu sáng góc tiếp xúc cũng tăng lên một vài độ trong nhiều giờ mà không cần phải chiếu sáng. Nếu muốn giảm góc tiếp xúc, chúng ta chỉ cần làm một thao tác đơn giản là chiếu tia tử ngoại lên bề mặt mẫu. Tính siêu ưa nước của TiO_2 là một trong những ứng dụng thực tiễn đáng chú ý của TiO_2 .

Sau đây chúng ta có thể giới thiệu một cách đơn giản về cơ chế chuyển tính kỵ nước sang siêu ưa nước của bề mặt vật liệu khi có mặt TiO_2 .

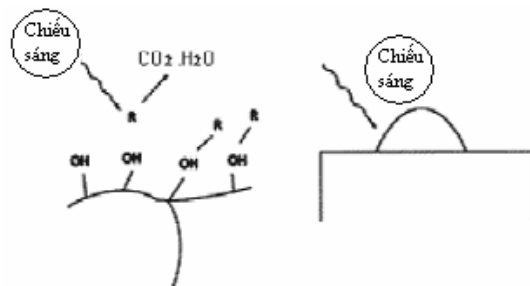
Bối cảnh: Như chúng ta đã biết TiO_2 trong môi trường bình thường rất dễ bị phân hủy hóa học nhóm OH (hydroxyl) có trong không khí, tuy nhiên các nhóm hydroxyl

này không nên. Do đó chúng sẽ hút bám các phân tử không cần thiết trên bề mặt vật liệu chuyển sang trạng thái bền hơn (hình 1.21).



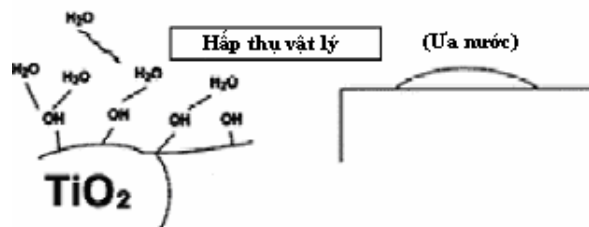
Hình 1.22 Bám dính các phân tử kỵ nước trên TiO_2

Bước 2: Khi chiếu sáng, chất xúc tác quang TiO_2 sẽ phân hủy các phân tử hữu cơ không cần thiết thành CO_2 , H_2O hay các axit hữu cơ làm cho các nhóm $-OH$ giải phóng ra trên bề mặt (hình 1.22).



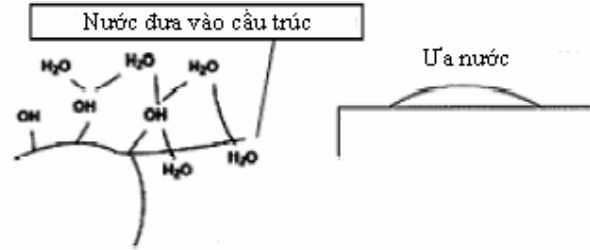
Hình 1.23 Sự phân huỷ các chất hữu cơ làm lộ nhóm $-OH$

Bước 3: Các nhóm OH giải phóng hấp phụ vật lý, liên kết với các phân tử không cần thiết (hình 1.23).



Hình 1.24 Quá trình hấp phụ vật lý các phân tử không cần thiết

Bài 4: Nước bám dính phân tử lý sự vào trong cấu trúc bề mặt cách khuếch tán qua bề mặt vật liệu và các ứng dụng (hình 1.24)



Hình 1.25 Nước khuếch tán vào trong bề mặt vật liệu

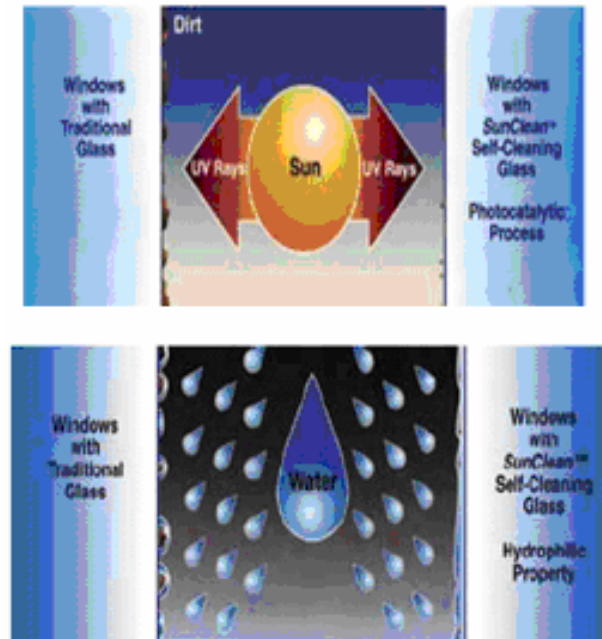
ứng dụng của tính siêu dẫn các hợp vật liệu quang xúc tác quang

Tính siêu dẫn các hợp vật liệu quang xúc tác quang rất có ích trong nhiều lĩnh vực đặc biệt trong ngành sản xuất kỹ thuật (kỹ thuật xe, kỹ thuật sản xuất công nghệ mới kỹ thuật...).

Như chúng ta đã biết hiện nay rất dễ làm mưa và kỹ thuật do bị môi trường không khí ẩm làm lạnh và tạo thành những giọt nước trên bề mặt vật liệu thông thường. Các giọt nước này làm cho hình ảnh truyền qua gương hay kính rất mờ nhạt. Bề mặt kính không thể làm ngừng quá trình làm mờ kính trừ phi có tác động của gió hay sự rung động mạnh. Những loại vật liệu vật lý siêu dẫn sản xuất không cho nước tạo thành giọt mà trải ra thành một lớp phim mỏng trên bề mặt làm cho hình ảnh truyền qua thật rõ nét hơn mà không cần phải có gió hay sự dao động. Kỹ thuật này đặc biệt quan trọng với các loại kỹ thuật dùng trên các phương tiện vận chuyển (kỹ thuật chiếu hậu, kỹ thuật chiếu đèn xe), giúp tài xế luôn có một cái nhìn rõ ràng, chính xác khung cảnh chung quanh. Các loại kỹ thuật này sẽ giúp giảm đáng kể các tai nạn giao thông trong những ngày thời tiết mưa.

Hiện nay vật liệu quang xúc tác các loại kỹ thuật này không những có thể ngăn chặn tia UV có hại mà còn có thể phân hủy tất cả các chất ô nhiễm và ngăn

còn chúng bám trên bề mặt. Các chất bẩn hữu cơ này sẽ bị trôi khi trời mưa hay khi chúng ta phun nước do có lớp phim nano mỏng tạo ra trên bề mặt siêu sạch.



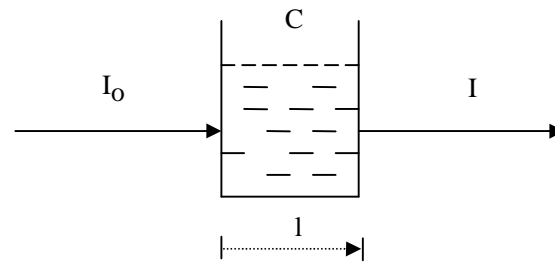
Hình 1.26 Cơ chế làm sạch tự động tính chất siêu thấm ướt

1.3 Các phương pháp phân tích mẫu trong khóa luận:

1.3.1 Nguyên lý và ứng dụng của phổ UV-VIS:

Phổ UV – Vis là loại phổ electron, ứng dụng của phổ electron chuyển mức năng lượng ta thu được phổ vạch hấp thụ. Phương pháp quang phổ UV – Vis (phương pháp quang phổ) là một phương pháp phân tích xác định nồng độ của các chất thông qua hấp thụ của dung dịch.

Cho chùm ánh sáng có bước sóng xác định có thể thấy được (Vis) hay không thấy được (UV - IR) đi qua vật thể hấp thụ (thể rắn, dung dịch). Dựa vào lượng ánh sáng hấp thụ bị dung dịch mà suy ra nồng độ (hàm lượng) của dung dịch đó.



Hình 1.27 Cường độ tia sáng trong phương pháp đo UV-VIS

$$I_0 = I_A + I_r + I \quad (1.10)$$

Trong đó:

I_0 : Cường độ ban đầu của nguồn sáng.

I : Cường độ ánh sáng sau khi đi qua dung dịch.

I_A : Cường độ ánh sáng bị hấp thụ bởi dung dịch.

I_r : Cường độ ánh sáng phản xạ bởi thành cuvet và dung dịch, giá trị này có thể bỏ qua bằng cách lắp đặt đúng.

C : Nồng độ mol chất tan.

l : Chiều dài lớp dung dịch mà ánh sáng đi qua.

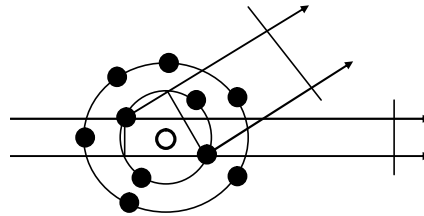


Hình 1.28 Máy UV-Vis Cary 100 Conc - Variant

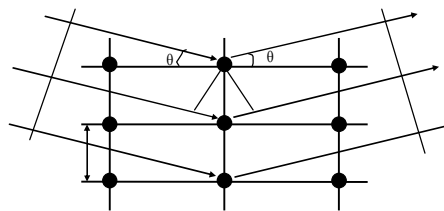
1.3.2 Nguyên lý và ứng dụng của nhiễu xạ tia X (XRD):

Có thể xem nhiễu xạ là sự thay đổi tính chất ánh sáng hoặc sóng do sự xuyên sâu vào vật thể, xem xét sự nhiễu xạ tia X xác định cấu trúc tinh thể.

Nếu chiếu chùm tia X tới nguyên tử, thì các electron trong nguyên tử sẽ dao động quanh vị trí cân bằng của nó. Ta nhận thấy mỗi photon tia X bị hấp thụ bởi nguyên tử thì có một photon khác phát ra với cùng mức năng lượng. Khi không có sự thay đổi năng lượng của photon tới và photon phát ra, ta nói bức xạ là tán xạ đàn hồi. Nếu photon bị mất năng lượng thì tán xạ không đàn hồi.



Hình 1.29 Sự tán xạ tia X bởi nguyên tử



Hình 1.30 Sự nhiễu xạ tia X bởi tinh thể.

Hiệu quang lộ xuất phát từ hai mặt liên tiếp trong hình mặt biên được tính theo công thức:

$$2d \cdot \sin(\theta) = m\lambda \tag{1.11}$$

$m = 1, 2, 3, \dots$ (nh luật Bragg) là bậc nhiễu xạ.

d : khoảng cách giữa các mặt mạng.

θ : là góc nhiễu xạ.

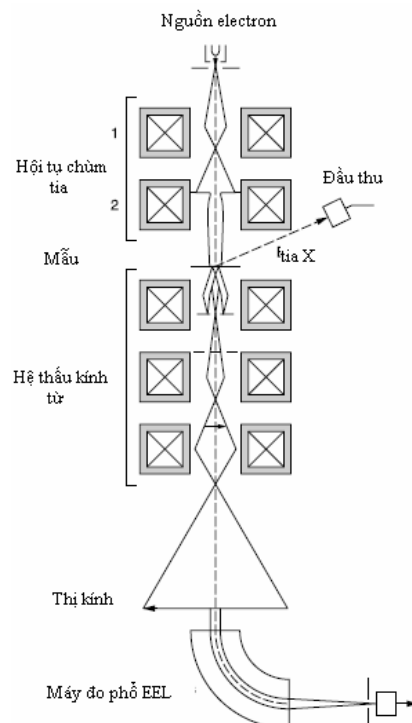


Hình 1.31 Máy chụp nhiễu xạ XRD

1.3.3 Nguyên lý và ứng dụng của các kính hiển vi TEM, SEM, AFM:

1.3.3.1 Kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) [13]:

Kính hiển vi điện tử truyền qua (*transmission electron microscopy*) là một thiết bị nghiên cứu vi cấu trúc vật rắn, sử dụng chùm điện tử có năng lượng cao chiếu xuyên qua mẫu vật rất mỏng và sử dụng các thấu kính từ để phóng đại lên (có thể tới hàng triệu lần), như có thể tạo ra trên màn huỳnh quang, hay trên film quang học, hay ghi nhận bằng các máy chụp kỹ thuật số.



Hình 1.32 Sơ cấu tạo máy TEM



Hình 1.33 Máy JEM – 1400

1.3.3.2 Kính hiển vi điện quét (SEM) [13]:

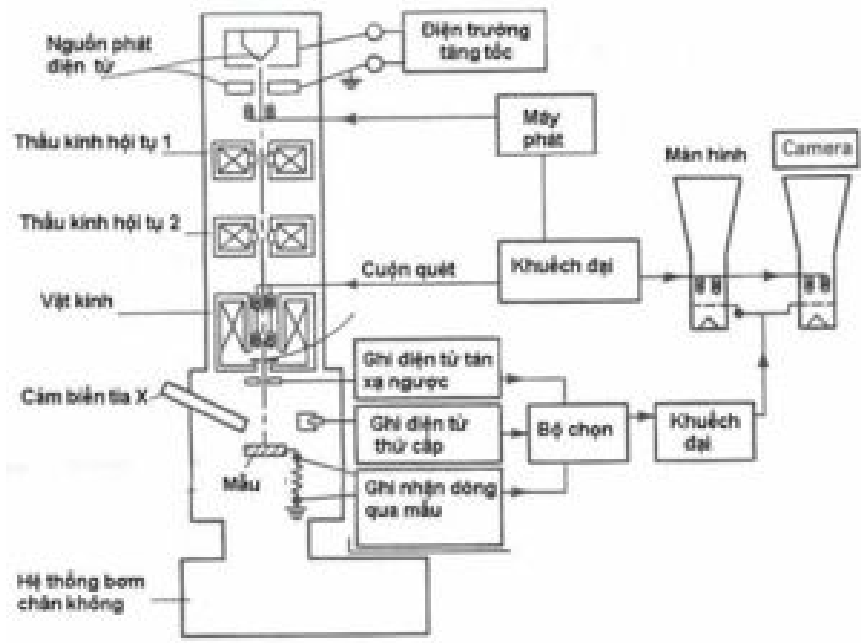
Kính hiển vi điện quét (*Scanning Electron Microscope*, là một loại kính hiển vi điện có thể tạo ra hình ảnh phân giải cao của bề mặt mẫu vật bằng cách sử dụng chùm điện (chùm các electron) quét trên bề mặt mẫu. Việc tạo hình của mẫu vật thể hiện thông qua việc ghi nhận và phân tích các bức xạ phát ra từ tương tác của chùm điện với bề mặt mẫu vật.

Nguyên lý:

Việc phát các chùm điện trong SEM cần ghi nhận việc tạo ra chùm điện trong kính hiển vi điện truyền qua, tức là điện cực phát ra tia sáng phóng điện (có thể là phát xạ nhiệt, hay phát xạ trường...), sau đó cắt ngắt. Tuy nhiên, thiết kế của SEM thường chỉ từ 10 kV đến 50 kV vì số lượng điện tích thu được trong kính, vì điện tích các chùm điện có bước sóng quá nhỏ vào mặt tiêu cự kính thể hiện sự khó khăn. Điện cực phát ra, ngắt và hít thành một chùm điện hẹp (cỡ vài trăm Angstrom đến vài nanomet) như hình thức thu kính, sau đó quét trên bề mặt mẫu như các cuộn quét thông thường. Phân giải của SEM xác định kích thước chùm điện hít, mà kích thước của chùm điện này bị hạn chế bởi quang sai, chính vì thế mà SEM không thể đạt được phân giải tốt như TEM. Ngoài ra, phân giải của SEM còn phụ thuộc vào tương tác giữa vật liệu tiêu mẫu và điện. Khi điện tương tác với bề mặt mẫu vật, sẽ có các bức xạ phát ra, số lượng trong SEM và các phép phân tích thể hiện thông qua việc phân tích các bức xạ này. Các bức xạ chủ yếu gồm:

- **electron thứ cấp (Secondary electrons):** đây là electron ghi nhận thông tin về hình thái bề mặt kính hiển vi electron quét, chùm electron thứ cấp có năng lượng thấp (thường nhỏ hơn 50 eV) được ghi nhận bằng ống nhân quang điện nhạy. Vì chúng có năng lượng thấp nên chủ yếu là các electron phát ra từ bề mặt mẫu vật ở sâu chỉ vài nanomet, do vậy chúng tỏ ra nhạy hai chiều bề mặt mẫu.

- **electron tán xạ ngược (Backscattered electrons):** electron tán xạ ngược là chùm electron ban đầu khi tương tác với bề mặt mẫu vật bị bật ngược trở lại, do đó chúng thường có năng lượng cao. Sự tán xạ này phụ thuộc rất nhiều vào thành phần hóa học của bề mặt mẫu, do đó electron tán xạ ngược rất hữu ích cho phân tích về thành phần thành phần hóa học. Ngoài ra, electron tán xạ ngược có thể dùng để ghi nhận hình ảnh nhiễu xạ electron tán xạ ngược, giúp cho việc phân tích cấu trúc tinh thể (chẳng hạn phân tích nhiễu xạ). Ngoài ra, electron tán xạ ngược phụ thuộc vào các liên kết tinh thể của bề mặt mẫu nên có thể đem lại thông tin về các ômen tinh thể.



Hình 1.34 Sơ đồ cấu tạo máy SEM



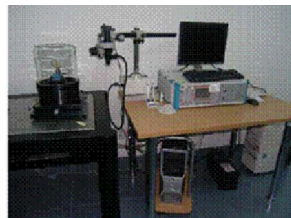
Hình 1.35 Máy Jeol 6600

1.3.3.3 Kính hiển vi lực nguyên tử (AFM) [13]:

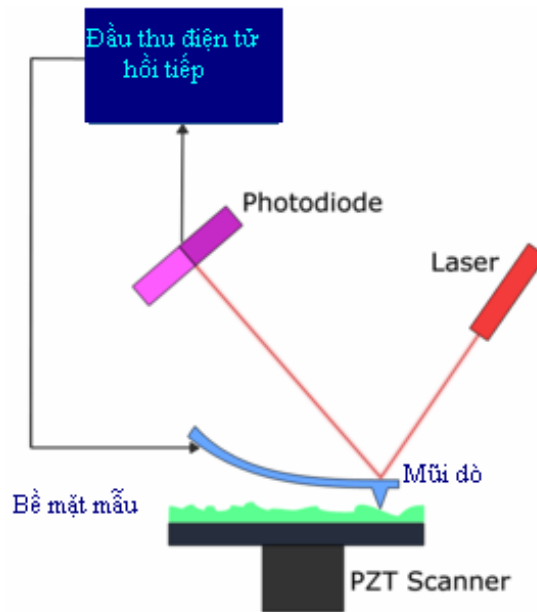
Kính hiển vi lực nguyên tử hay kính hiển vi nguyên tử lực (*Atomic force microscope*) là một thiết bị quan sát cấu trúc vi mô bề mặt cấu trúc ở cấp độ nguyên tử xác định lực tương tác nguyên tử giữa một đầu dò nhỏ với bề mặt cấu trúc, có thể quan sát phân giải nanometer. AFM thuộc nhóm kính hiển vi quét đầu dò hoạt động trên nguyên tắc quét đầu dò trên bề mặt.

Nguyên lý:

Bộ phận chính của AFM là một mảnh nhỏ gắn trên một thanh rung (*cantilever*). Mảnh nhỏ thường làm bằng Silicon và kích thước cỡ micromet. Khi mảnh nhỏ quét gần bề mặt mẫu, sự xuất hiện lực Van der Waals giữa các nguyên tử trên bề mặt mẫu và nguyên tử trên mảnh nhỏ (lực nguyên tử) làm rung thanh cantilever. Lực này phụ thuộc vào khoảng cách giữa đầu dò và bề mặt mẫu. Dao động của thanh rung do lực tương tác ghi lại bằng tia laser chiếu qua bề mặt của thanh rung, dao động của thanh rung làm thay đổi góc lệch của tia laser và detector ghi lại. Việc ghi lại lực tương tác trong quá trình thanh rung quét trên bề mặt mẫu cho hình ảnh cấu trúc bề mặt mẫu.



Hình 1.36 Máy Nanotec Electronica S.L



Hình 1.37 Sơ đồ cấu tạo máy AFM



Hình 1.38 Đồ thị các vùng hoạt động của mũi dò

Thế hệ công nghệ lý thuyết trên, chúng tôi tiến hành tổng hợp vật liệu TiO_2 pha tạp SnO_2 và nghiên cứu các tính chất quang của vật liệu.

PH N 2
TH C NGHI M
CH NG II:
T O VÀ KH O SÁT TÍNH CH T V T LI U

2.1 T o v t li u TiO₂:

2.1.1 Quá trình t o sol:

2.1.1.1 Chu n b :

Hóa ch t

Ethanol C₂H₅OH c a Merk , M = 46,07 g/mol , d = 0,789

Tin(II) chloride SnCl₂.2H₂O c a Merk, M=225,63 g/mol

Tetraisopropylorthotitanate Ti(OC₃H₇)₄ c a Merck, M=284,25g/mol,
d=0,96g/ml.

Axit acetic CH₃COOH c a Merck, M = 60,05 g/mol , d = 1,049

Iso propanol (CH₃)₂CHOH c a Merck, M=60,10 g/mol , d= 0,785

Methanol CH₃OH c a Merk, M = 32,04 g/mol , d = 0,791

D ng c thí nghi m

L trung tính, pipet, a th y tinh, mu ng th y tinh, cá t , b p khu y t có h
th ng n nh nhi t và t c khu y, cân, nhi t k .

Chu n b d ng c tr c và sau khi s d ng:

u tiên : Pipet, l , a thu tinh, mu ng th y tinh c ngâm trong n c
s ch kho ng 30 phút, l và a th y tinh r a v i xà phòng, sau ó r a s ch v i
n c, tráng qua n c c t và s y khô trong lò nhi t 100-120°C.

Sau khi sử dụng pipet, rửa, muống dùng lấy hóa chất phải ngâm trong dung dịch HCl pha loãng 0,5M khoảng nửa giờ, sau đó mới tiến hành các thao tác làm sạch khác. Các pipet khác tiến hành làm sạch tương tự như trên.

2.1.1.2 Thuyết minh:

Tổng số SnO_2 :

Tính toán mol tài liệu [10]. $16,74\text{g SnCl}_2 + 200\text{ml C}_2\text{H}_5\text{OH}$

SnCl_2 :

$$n_{\text{SnCl}_2} = \frac{m_{\text{SnCl}_2}}{M_{\text{SnCl}_2}} = \frac{16,74}{225,63} = 0,074(\text{mol})$$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$:

$$m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = V_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \times d_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 157,8(\text{g})$$

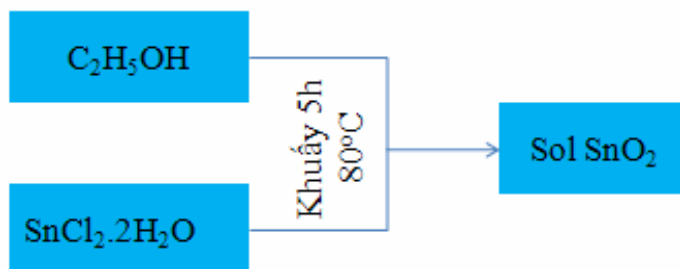
$$n_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = \frac{m_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{M_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}} = \frac{157,8}{46,7} = 3,379(\text{mol})$$

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}:\text{SnCl}_2 = 46:1$

❖ Các bước tiến hành:

Cân 8,37g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cho vào lọ, sau đó cho 100ml $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ vào, khuấy liên tục. Khuấy trong dung dịch trong 5h với nhiệt độ giữ ổn định ở 80°C tạo thành sol SnO_2 . Kiểm tra màu sol thu được qua phổ UV-VIS thấy hấp thụ của sol thu được có bước sóng $\sim 345\text{ nm}$. Tắt đèn sol này pha tạp vào TiO_2 .

Số mol sol:



Hình 2.1 Sơ đồ tổng số SnO_2

T o s o l T i O₂ p h a t p S n O₂

H o s o l T i O₂ c p h a t h o a t t h i t t à i l i u [20]:

6mlTiP + 6,92mlHac + 2,04 ml Iso +5,74 ml MeOH

Ti(OC₃H₇)₄:

$$m_{\text{Ti(OC}_3\text{H}_7)_4} = V_{\text{Ti(OC}_3\text{H}_7)_4} \times d_{\text{Ti(OC}_3\text{H}_7)_4} = 5,622(\text{g})$$

$$n_{\text{Ti(OC}_3\text{H}_7)_4} = \frac{m_{\text{Ti(OC}_3\text{H}_7)_4}}{M_{\text{Ti(OC}_3\text{H}_7)_4}} = 0,0198(\text{mol})$$

CH₃COOH:

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = V_{\text{CH}_3\text{COOH}} \times d_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 7,259(\text{g})$$

$$n_{\text{CH}_3\text{COOH}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{COOH}}}{M_{\text{CH}_3\text{COOH}}} = 0,1200(\text{mol})$$

(CH₃)₂CHOH:

$$m_{(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}} = V_{(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}} \times d_{(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}} = 1,603(\text{g})$$

$$n_{(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}} = \frac{m_{(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}}}{M_{(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}}} = 0,0267(\text{mol})$$

CH₃OH:

$$m_{\text{CH}_3\text{OH}} = V_{\text{CH}_3\text{OH}} \times d_{\text{CH}_3\text{OH}} = 4,545(\text{g})$$

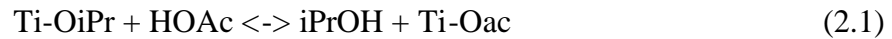
$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{m_{\text{CH}_3\text{OH}}}{M_{\text{CH}_3\text{OH}}} = 0,1419(\text{mol})$$

Ta có t 1 mol:

Ti(OC₃H₇)₄: CH₃COOH: (CH₃)₂CHOH: CH₃OH=1:6,06:1,34:7,17

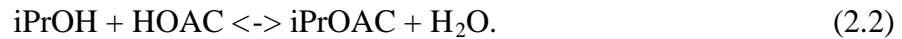
❖ Các bước tiến hành:

M t trong nh ng khó kh n c a ch t TiP là r t nh y v i không khí và n c v i v y n u b a n u cho p h n ng v i n c thi dung d ch s nhanh chóng k t t a và nh th quá trình sol-gel s không x y ra. kh c p h c nh ng nh c i m trên, u tiên chúng tôi pha tr n ch t TiP v i axid acetic (Hac):



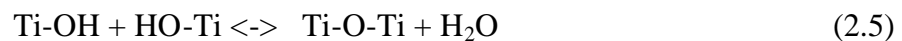
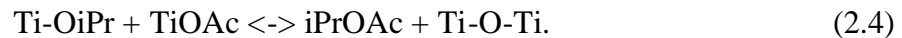
Hac s óng vai trò làm gi m tính kích h at c a TiP trong không khí, vì v y ch t TiP s không b k t t a.

Vai trò th hai c a Hac là có th tham gia vào ph n ng ester.



Vì v y t o thành n c, giúp cho quá trình th y phân c a quá trình sol-gel.

Quá trình ng ng t giúp cho quá trình hình thành m ng l i Ti-O-Ti.



❖ Các b c ti n hành:

Cho 11,53 ml Axit acetic (CH_3COOH) vào l , sau ó cho 10 ml Tetraisopropylorthotitanate $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ vào, y n p kín l i khu y trong 30 phút. Sau ó cho thêm 3,4 ml Iso propanol ($\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ vào khu y t i p 30 phút n a. Sau ó cho thêm 9,5 ml Methanol CH_3OH vào khu y 30 phút. Sau ó l y 1,17 ml sol SnO_2 ã pha tr c ó thêm vào dung d ch thu c khu y thêm 30 phút n a ta c sol TiO_2 pha t p 5% SnO_2 . y k n p l l i, 4 ngày thì em t o màng.

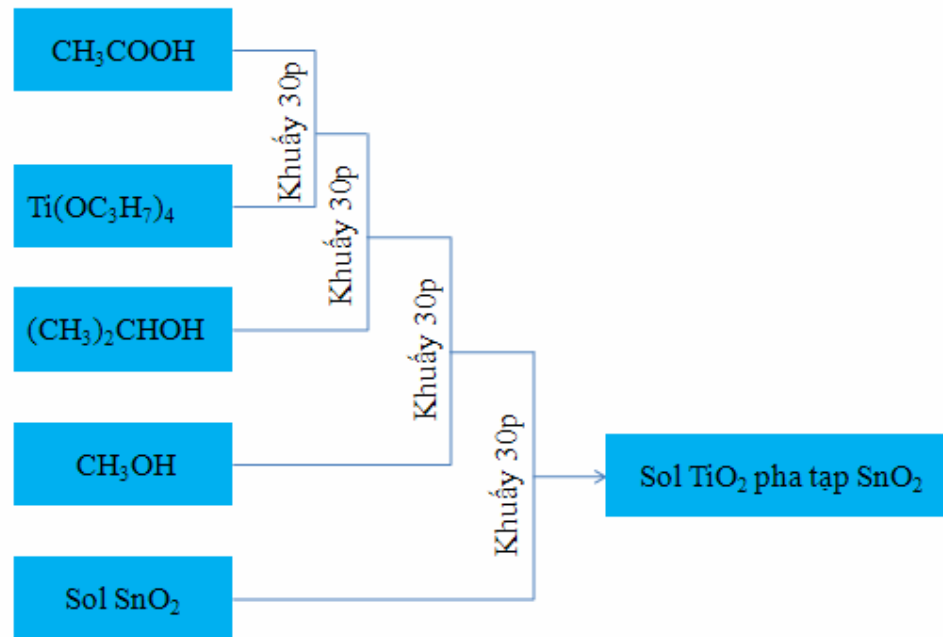
L p l i các b c trên, gi nguyên các ch t ban u, thay i th tích sol SnO_2 pha thêm vào thu c các sol TiO_2 v i n ng ph n tr m SnO_2 pha t p vào khác nhau.

Thêm vào 2,35ml sol SnO_2 thu c sol TiO_2 pha t p 10% SnO_2 .

Thêm vào 4,69ml sol SnO_2 thu c sol TiO_2 pha t p 20% SnO_2 .

Thêm vào 7,04ml sol SnO_2 thu c sol TiO_2 pha t p 30% SnO_2 .

S t o sol



Hình 2.2 S t o sol $TiO_2:SnO_2$

Sau ó tiên hành thay i n ng ph n tr m SnO_2 theo các t l 5%, 10%, 20%, 30% kh i l ng.

2.1.2 Quá trình t o màng và b t:

Quá trình t o màng:

Màng c t o trên th y tinh kích th c: 7,5x2,5cm

Chúng tôi ti n hành t o màng b ng 2 ph ng pháp: Ph nhúng và ph quay.

X lí b m t :

c n c x lý và b o qu n th t k vì có vai trò quan tr ng, nh h ng n bám, tinh khi t và m t s tính ch t khác c a màng. Sau ây là quy trình x lý :

- Ngâm trong dung dịch axit HCl loãng 0.5 M khoảng 20–30 phút rồi lọc bỏ kết tủa.
- Sau khi ngâm axit, rửa sạch, dùng bàn chải chà sạch vỉ và phòng.
- Rửa vỉ sạch và tiếp tục ngâm vào dung dịch bazơ NaOH 10% trong 15 phút.
- Sau khi ngâm bazơ, rửa sạch, dùng bàn chải chà sạch vỉ và phòng.
- Ngâm trong nước cất.
- Rửa sạch vỉ trong 15 phút bằng nước cất và acetone.
- Sấy khô vỉ trong tủ sấy.
- Sau khi xử lý sạch, bảo quản trong hộp kín trong tủ lạnh chuyên dụng.

Phụ lục:

Chúng tôi thể hiện quá trình tạo màng bằng phương pháp quay trên thiết bị quay pha PTN Công nghệ Nano.

Trình tự thực hiện màng gồm các bước như sau:

- Bật nguồn điện. Nhấn nút quay của motor bằng điện.
- Đặt lên giá đỡ của motor quay. Dùng ngón tay giữ chặt tay lái và đổ dung dịch lên.
- Bật motor quay. Cho motor quay trong 1 phút để dung môi bay hơi.
- Lắp đặt các bước 2 và 3 cho quá trình phủ nhiều lớp.
- Giữ tay ra khỏi giá đỡ. Lau sạch dung dịch bám vào giá đỡ bằng acetone để tránh làm bẩn môi tiếp theo.

Dày màng có thể thực hiện bằng cách thực hiện quay của motor trong 1 phút. Trong trường hợp phủ nhiều lớp, thời gian dung môi bốc hơi khi phủ lên mặt tiếp theo khác, thời gian quay dành cho mỗi lớp phủ là 1 phút. Sau đó màng

c t lên Hot Plate nhi t 300^0 trong 5 phút r i c làm ngu i tr c khi ph l p ti p theo.

Ph nhúng:

Chúng tôi s d ng ph ng pháp dip – coating cho m c ích ph màng. Máy dip – coating t t i phòng thí nghi m Quang – Quang ph , b môn V t lý ng d ng, tr ng H KHTN TpHCM.



Hình 2.3 Máy nhúng màng (dip-coating)

❖ Ph màng l l p:

Mô t : 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. Ch kho ng 1 phút r i kéo màng lên v i cùng v n t c ó.

Trong quá trình th c nghi m chúng tôi ch n c t c nhúng t t nh t là 6cm/phút. V i v n t c này màng thu c là ng u nh t.

❖ Phế phẩm nhiệt độ:

Mô tả: Sau khi màng được xử lý theo quy trình nêu trên, màng được đưa vào lò nung và nâng nhiệt độ lên đến 150°C . Việc nung màng lên đến 150°C có tác dụng làm bay hơi phần các hợp chất hữu cơ trên màng. Sau đó lấy màng ra và tiếp tục như những lần tiếp theo. Quá trình xử lý màng thu được màng có đặc tính thích hợp.

Qua khảo sát về 2 cách tạo màng trên chúng tôi nhận thấy: Do sol phân vùng vi không khí khá nhanh nên màng thu được bằng phương pháp nhúng và ủ nhanh.

Quá trình tạo bọt

Sol tạo thành trong 2 tuần thì gel hóa. Sol khi gel hóa có dạng khí trong suốt, được sấy ở 120°C trong 5 giờ cho bay hơi hết các chất hữu cơ, sau đó nghiền nhỏ thu được bột.

2.1.3 Xử lý nhiệt:

Các mẫu màng và bột được xử lý nhiệt trong các lò nung tại: PTN Công nghệ Nano – HQG TpHCM và PTN Quang – Quang phổ – H KHTN TpHCM.

Điều kiện màng: Màng được nung nhiệt độ phòng lên đến 500°C với tốc độ gia nhiệt $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, nung trong 2 giờ.

Điều kiện bột: Bột được nung nhiệt độ phòng đến 500°C với tốc độ nâng nhiệt $10^{\circ}\text{C}/\text{phút}$, nung trong 2 giờ.

2.2 Khảo sát các tính chất:

Các mẫu màng và bột sau khi thiêu kết được kiểm tra các tính chất hóa lý và tính quang xúc tác.

2.2.1 Khảo sát năng lượng vùng cấm Eg:

Màng được chế tạo bằng phương pháp UV-VIS bằng máy UV-Vis Cary 100 Conc của hãng Variant - PTN Công nghệ Nano – HQG TP.HCM. Thông tin chi tiết có thể xác định năng lượng vùng cấm E_g của vật liệu thành.

2.2.2 Khảo sát các thành phần trong mẫu:

Sau đó mẫu được chế tạo bằng phương pháp XRD để xác định các thành phần có trong mẫu (xác định sự tồn tại của các chất TiO_2 , SnO_2 và nguyên tố khác) bằng kỹ thuật nhiễu xạ tia X. Phương pháp XRD được thực hiện tại phòng phân tích thành phần hóa học Vietnam Petroleum Institute.

Bước sóng sử dụng $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$, $\Delta\theta=0.04^\circ$.

2.2.3 Khảo sát các tính chất vi cấu trúc và bề mặt mẫu:

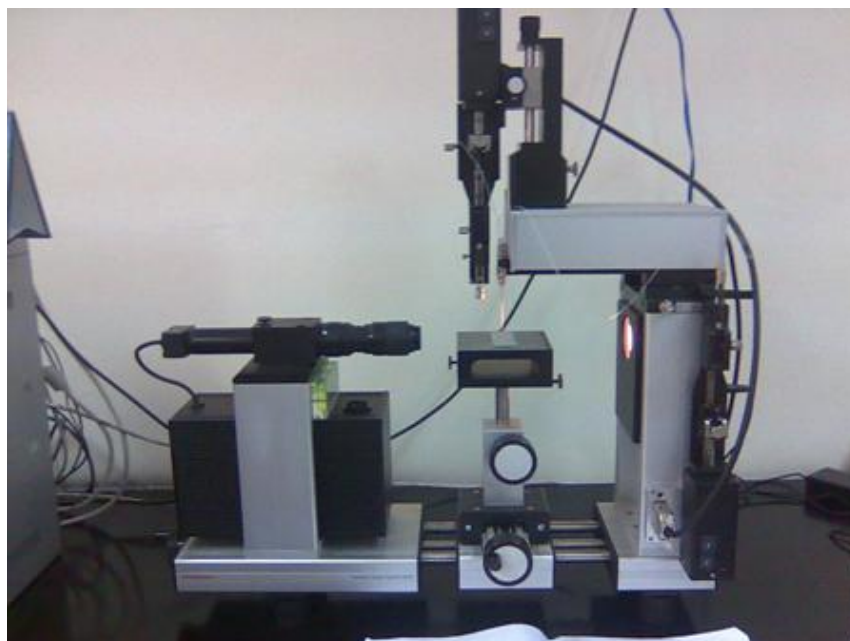
Sau đó mẫu được kiểm tra bằng kỹ thuật chính xác hình ảnh bằng cách chế tạo ảnh trên kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM). Ảnh TEM được chế tạo bằng máy JEM – 1400 tại HBK TP.HCM.

Tiếp đó, chúng tôi tiến hành khảo sát các tính chất bề mặt của mẫu. Mẫu được chế tạo ảnh trên kính hiển vi điện tử quét (SEM) để xác định hình thái bề mặt màng. Mẫu được chế tạo ảnh trên kính hiển vi nguyên tử lực (AFM) để xác định độ gồ ghề trên bề mặt.

Ảnh AFM của màng được chế tạo bằng máy Nanotec Electronica S.L – PTN Công nghệ Nano – HQG TP.HCM.

2.2.4 Tính năng quang xúc tác:

Tiến hành đo tính năng quang xúc tác của màng bằng các phương pháp thử Metyl Blue (MB) và tính năng diệt khuẩn của màng tại PTN Công nghệ Nano HQG TP.HCM. Sau đó đo góc thấm ướt của màng bằng máy OCA-20 của hãng Dataphysics tại Phòng Thí nghiệm trọng điểm Quốc gia về Vật liệu Polymer và Composite HBK HQG TP.HCM.



Hình 2.4 Máy OCA-20 – Dataphysics

Các bước thực hiện Metyl Blue (MB):

Chuẩn dung dịch Metyl Blue (MB):

MB có công thức phân tử: $C_{16}H_{18}N_3SCl \cdot 3H_2O$.

Khối lượng phân tử: 375,5

MB cân bằng cân chính xác, lấy khối lượng là 2mg pha với 400ml H_2O . Như vậy, ta có dung dịch MB có nồng độ 1ppm. Dung dịch pha xong chuyển vào bình chia độ và bay hơi dung dịch (sử dụng bình bay hơi).

Tiến hành đo:

Dung dịch MB cho vào đĩa thủy tinh trong và làm phẳng và ngưng tụ. Dùng kính hiển vi để đo góc tiếp xúc bằng hình ảnh quang học và ánh sáng truyền qua.

Cách đo 30 phút để ổn định hệ thống thu thập dữ liệu dung dịch trên bề mặt máy đo UV-VIS, xác định hệ thống thu thập dữ liệu chính (tần số sóng thu thập là 662 nm) theo thời gian.

Theo định luật Lambert-Beer

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \times l \times C \quad (2.6)$$

Trong đó:

A : Độ hấp thụ.

C : Nồng độ (mol/l; mg/l).

l : Chiều dày lớp dung dịch (cm).

ε : Hệ số hấp thụ phân tử.

Từ công thức trên ta suy ra:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{A}{A_0} \quad (2.7)$$

Nồng độ C của dung dịch sẽ tỉ lệ với độ hấp thụ. Từ đó chúng ta biểu diễn sự thay đổi nồng độ $\frac{C}{C_0}$ theo thời gian bằng vẽ các mẫu có nồng độ phần trăm SnO₂ khác nhau.

Thí nghiệm định tính khuếch tán:

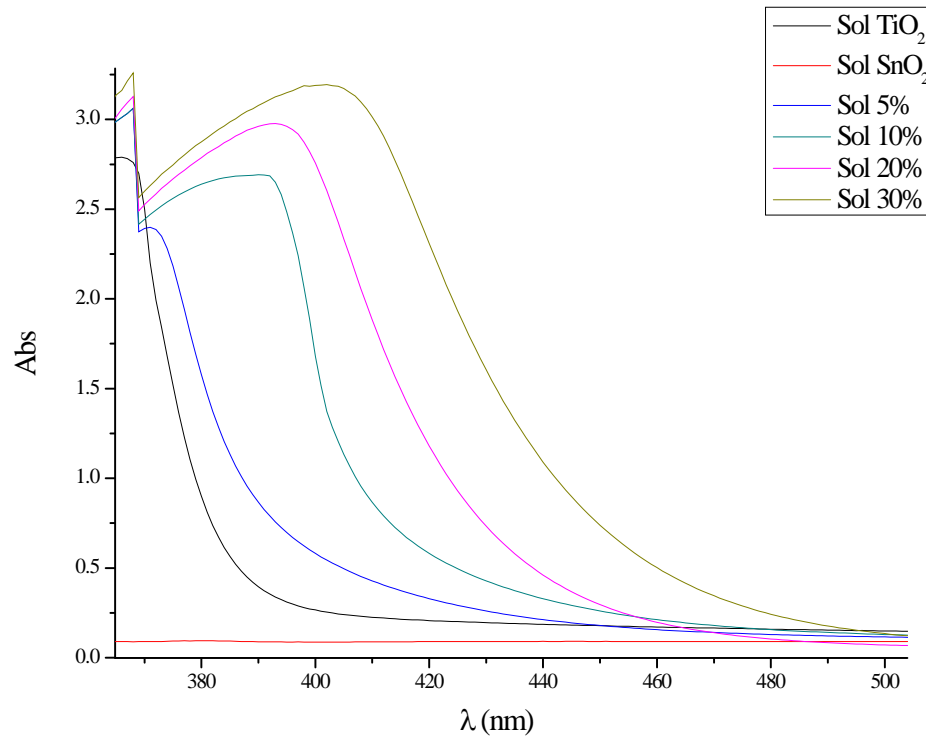
Thí nghiệm định tính khuếch tán qua màng được thực hiện bằng cách thấm khuếch tán trên đĩa petri. Nhúng một lát giấy khuếch tán lên màng, trong 4 giờ. Sau đó rửa màng bằng nước cất trùng. Dùng lát giấy này (có chứa vi khuẩn còn lại trên màng) cấy lên trên đĩa thạch vi khuẩn phát triển trong 1 tuần. Lấy vi khuẩn thay thế lát giấy khuếch tán em cấy lúc sau.

Trong những kết quả ở trên, chúng tôi nhận xét và đánh giá các tính chất của vật liệu TiO₂:SnO₂ tạo thành.

CHƯƠNG III

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

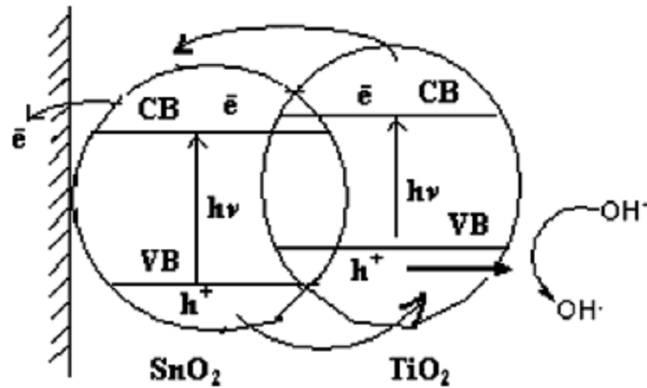
3.1 Thay đổi nồng độ ảnh hưởng:



Hình 3.1 Phổ UV-VIS của màng mỏng SnO_2 , TiO_2 , và $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ ở các nồng độ khác nhau

Hình 3.1 là phổ hấp thụ UV-Vis của dung dịch SnO_2 , TiO_2 , và $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ ở các nồng độ khác nhau (5%, 10%, 20%, 30%). Từ phổ hấp thụ trên cho thấy khi pha tạp $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ phổ UV-Vis có sự dịch chuyển về phía bước sóng dài hơn. Khi pha tạp SnO_2 càng cao thì dung dịch chuyển càng nhiều về bước sóng dài hơn. Phổ hấp thụ của TiO_2 ($\lambda = 380 \text{ nm}$), và phổ hấp thụ càng tăng, trong khi phổ hấp thụ của các dung dịch trên đều không thay đổi, nguyên nhân này có thể là do dưới tác động của ánh sáng, các ion kết hợp thành TiO_2 chuyển thành SnO_2 và ngược lại.

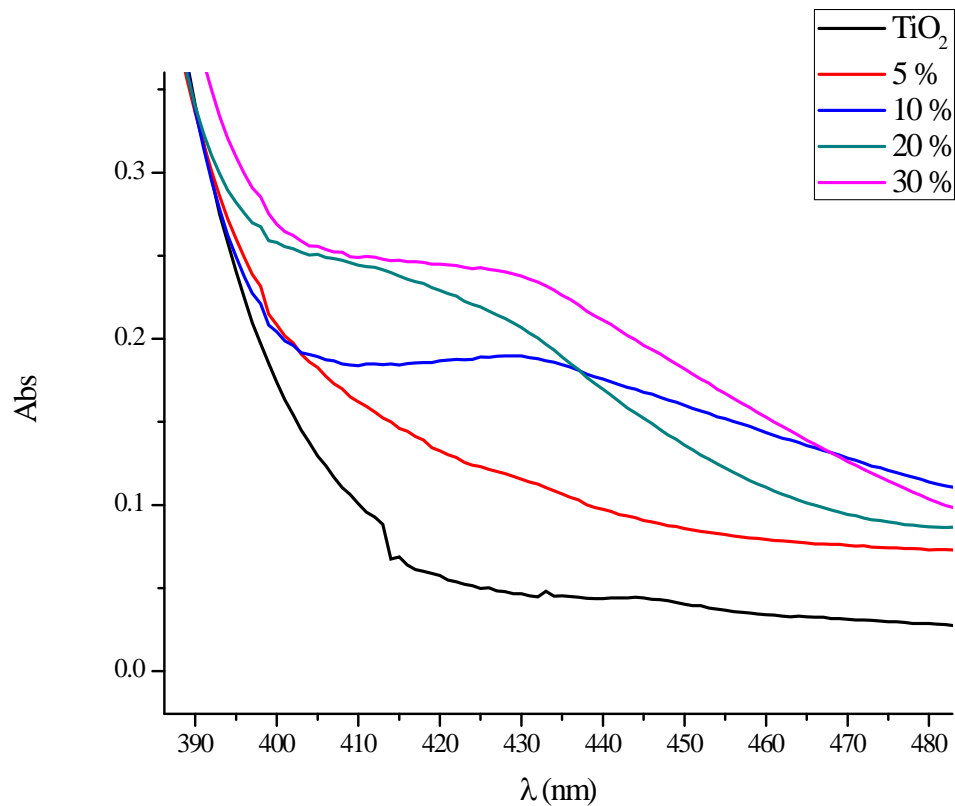
SnO_2 chuyển thành TiO_2 do hình thành màng mỏng bên trong hai chất bán dẫn $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ [25] kết quả là làm chậm quá trình tái hợp và hấp thụ quang khi nồng độ pha tạp SnO_2 càng nhiều. Mặt khác nồng độ pha tạp càng nhiều thì SnO_2 càng mu nh nh nh nhiều i n t t TiO_2 chuyển qua, vì vậy khi nồng độ pha tạp tăng thì hấp thụ tăng. Đây chúng tôi chỉ khảo sát nồng độ pha tạp $\leq 30\%$, vì trên 30% dung dịch bốc t t a nhanh.



Hình 3.2 S d ch chuyển i n t trong $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$

Tăng t **hình 3.3** là ph h p thu c a màng $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ pha tạp vì các nồng độ khác nhau tại 500°C , so với ph h p thu trong dung dịch thì hấp thụ quang và dịch chuyển về phía ánh sáng , sự gia tăng nh c a màng có thể do 2 nguyên nhân: do sự gia tăng nhiệt độ kích thích tăng lên và biến tính hóa rắn vì các pha hấp thụ dịch về phía ánh sáng , mặt khác SnO_2 và TiO_2 là các chất bán dẫn có các mức năng lượng gần nhau (năng lượng vùng cấm E_g của $\text{SnO}_2=3,8$ eV, $\text{TiO}_2=3,2$ eV [11]). Mặc dù năng lượng vùng cấm của SnO_2 lớn hơn nh nh vùng dẫn lại có mức năng lượng thấp hơn TiO_2 như hình vẽ minh họa 3.2, SnO_2 dẫn i n t t h n TiO_2 . Các i n t sinh ra khi TiO_2 hấp thụ photon có thể dễ dàng chuyển xuống vùng dẫn của SnO_2 và ngược lại, các lỗ trống chuyển từ vùng hóa trị của SnO_2 sang TiO_2 . Do đó có nhiều lỗ trống trên bề mặt TiO_2 thể hiện phản ứng oxy hóa, và nhiều i n t t p trung vùng dẫn của SnO_2 . Hơn nữa, sự phân t

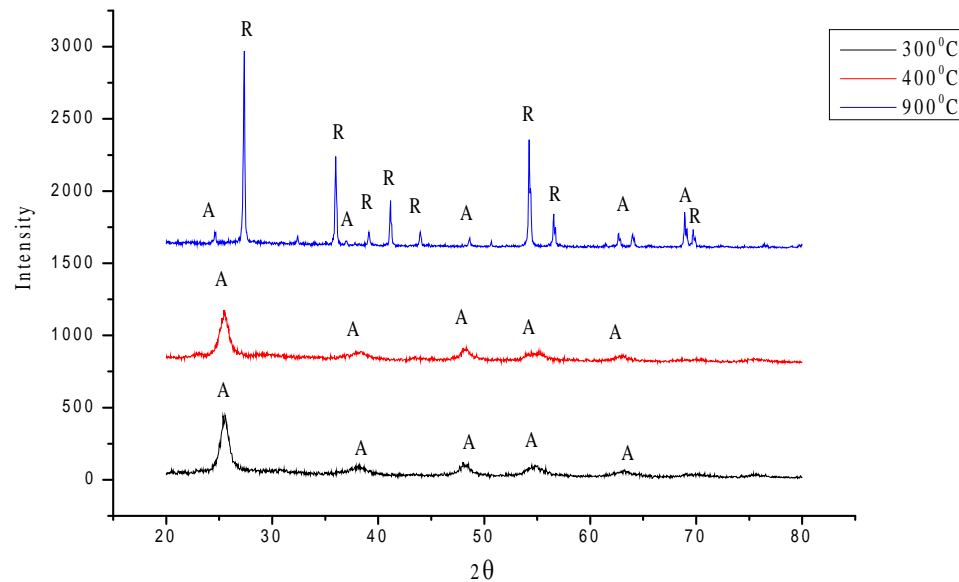
SnO_2 ít hơn TiO_2 , một phần SnO_2 có thể bao quanh bề mặt của phân tử TiO_2 . Các electron hình thành tại vùng dẫn của TiO_2 có thể chuyển sang vùng dẫn của SnO_2 và đi vào vùng hóa trị của SnO_2 có thể kích thích lên vùng dẫn khi chiếu ánh sáng.



Hình 3.3 Phổ hấp thụ của các màng $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ pha tạp với các nồng độ khác nhau tại 500°C

3.2 Hình thành tinh thể $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$:

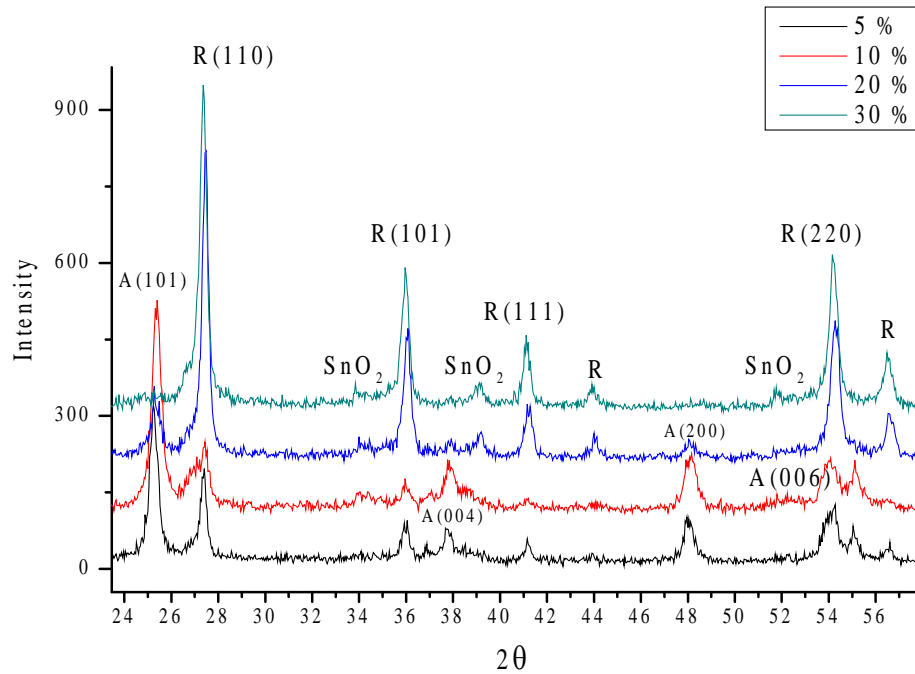
Hình 3.4 là phổ nhiễu xạ tia X của mẫu bột TiO_2 theo các nhiệt độ khác nhau, **hình 3.5** là phổ nhiễu xạ tia X của mẫu bột $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ với các nồng độ khác nhau tại 500°C .



Hình 3.4 Ph nhiễu xạ tia X của mẫu TiO_2 tại các nhiệt độ khác nhau

Hình 3.4 cho thấy sự chuyển đổi pha của tinh thể TiO_2 theo nhiệt độ khác nhau. Ở pha anatase, các peak tinh thể TiO_2 được quan sát thấy rõ hơn khi có sự thay đổi nhiệt độ từ 300-400⁰C. Mỗi peak có chỉ số riêng. Khi nung nhiệt lên 900⁰C, ta thấy xuất hiện các peak đặc trưng của rutile, bên cạnh đó vẫn còn tồn tại một vài peak anatase của TiO_2 . Như vậy đã có sự chuyển đổi cấu trúc từ phase anatase sang rutile tại 900⁰C, nhưng chưa có sự chuyển hẳn sang pha có cấu trúc Rutile. Bởi TiO_2 khi nung lên đến 700⁰C mới bắt đầu xuất hiện pha rutile [1].

Trong hình 3.5 cho thấy đã có sự chuyển pha hoàn toàn sang dạng rutil chỉ ở nhiệt độ 500⁰C đối với mẫu $TiO_2:SnO_2$ (30%), và đáng ngạc nhiên anatase và rutil vẫn hiện diện trong mẫu $TiO_2:SnO_2$ (20%, 10%, 5%), trong đó tỉ lệ pha 20% có sự xuất hiện của các peaks đặc trưng cho tinh thể SnO_2 , cũng như các pha này mang các nồng độ 20% và 30% SnO_2 . Điều này chứng tỏ khi pha tạp SnO_2 làm cho quá trình biến đổi pha của TiO_2 nhanh hơn. Như vậy tại 500⁰C với nồng độ pha tạp SnO_2 là 30%, tinh thể TiO_2 xảy ra quá trình chuyển pha hoàn toàn từ anatase sang rutil. Điều này phù hợp với công trình [22].



Hình 3.5 Ph nhiễu xạ tia X của mẫu TiO₂:SnO₂ với các nồng độ pha tạp khác nhau tại 500^oC

Từ ph nhiễu xạ tia X ở các, ta có thể tính được kích thước hạt của tinh thể TiO₂ từ ph nhiễu xạ Scherrers:

$$d_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta} \tag{3.2}$$

λ: bước sóng nhiễu xạ, λ=1,5406 Å⁰

d_{hkl}: kích thước hạt

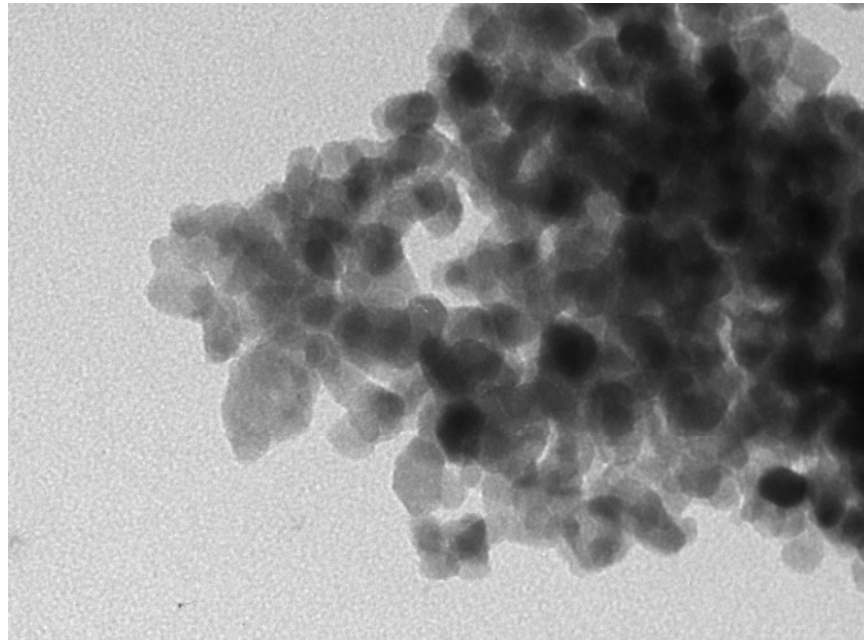
Δ(2θ): độ rộng peak tia X ở góc nhiễu xạ (bán kính).

Cos(θ): giá trị góc nhiễu xạ.

Từ các mức peak ở các, ta có bán kính và góc nhiễu xạ. Tính toán các giá trị d, sau đó tìm giá trị trung bình.

Kích thước trung bình: $\bar{d} = 14,37nm$

Các kết quả TEM, SEM, AFM sau đây sẽ cho ta các số liệu về kích thước các hạt thành.



20NL-007

20NL

Print Mag: 208000x @ 51 mm

2:59:00 p 06/12/09

TEM Mode: Imaging

Microscopist: Tran Quang Huy

20 nm

HV=80.0kV

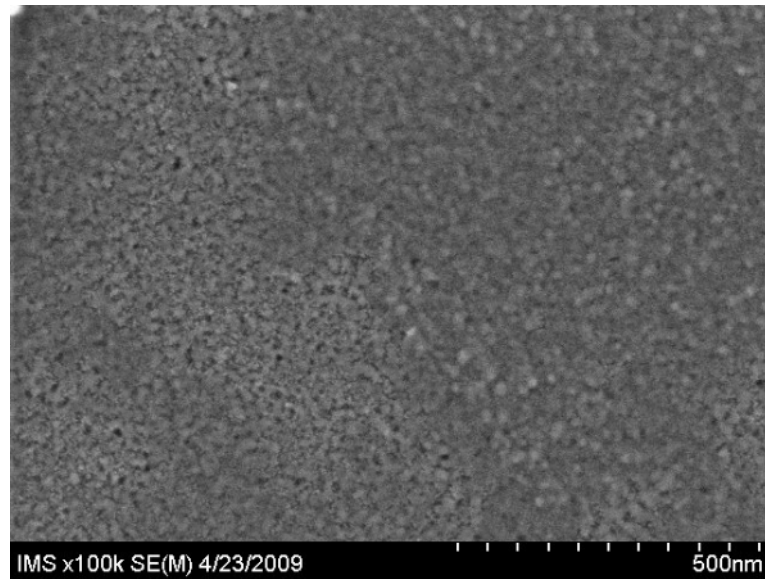
Direct Mag: 100000x

EMLab-NIHE

Hình 3.6 Hình ảnh TEM của màng $TiO_2:SnO_2$

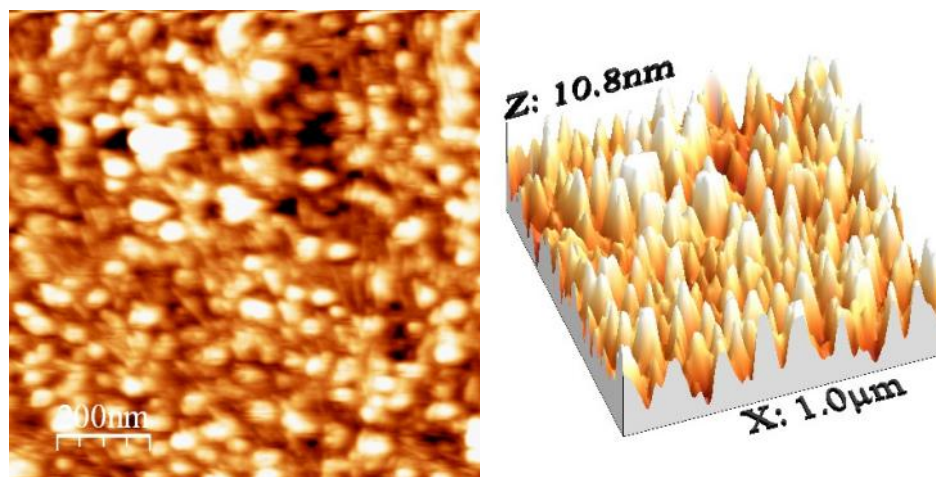
Hình ảnh TEM (hình 3.6) cho ta thấy các hạt trên có dạng khối đa diện với kích thước hạt trung bình nằm trong khoảng 14nm-18nm. Kết quả này khá phù hợp với kết quả nhận được từ kết quả phân tích X-Ray nhiễu xạ tính toán trên.

Hình thái bề mặt và kích thước hạt của màng $TiO_2:SnO_2$ sẽ được đánh giá bằng phương pháp hiển vi quét (SEM). Qua đó ta có thể đánh giá về hình thái bề mặt và kích thước hạt trên bề mặt màng chế tạo.



Hình 3.7 Ảnh SEM của màng $TiO_2:SnO_2$

Tổng quát thu được các hạt TiO_2 , SnO_2 phân tán khá đồng đều trên màng. Nhìn vào các kết quả SEM (**hình 3.7**) cho thấy phóng đại 100.000 lần về bề mặt màng nano $TiO_2:SnO_2$ cho thấy phân bố không gian, phân bố kích thước của các hạt màng siêu nhỏ các nhiệt độ $500^{\circ}C$ trong 2 giờ là khá đều, màng không bị nứt gãy, có nhiều lỗ xốp giữa các hạt.



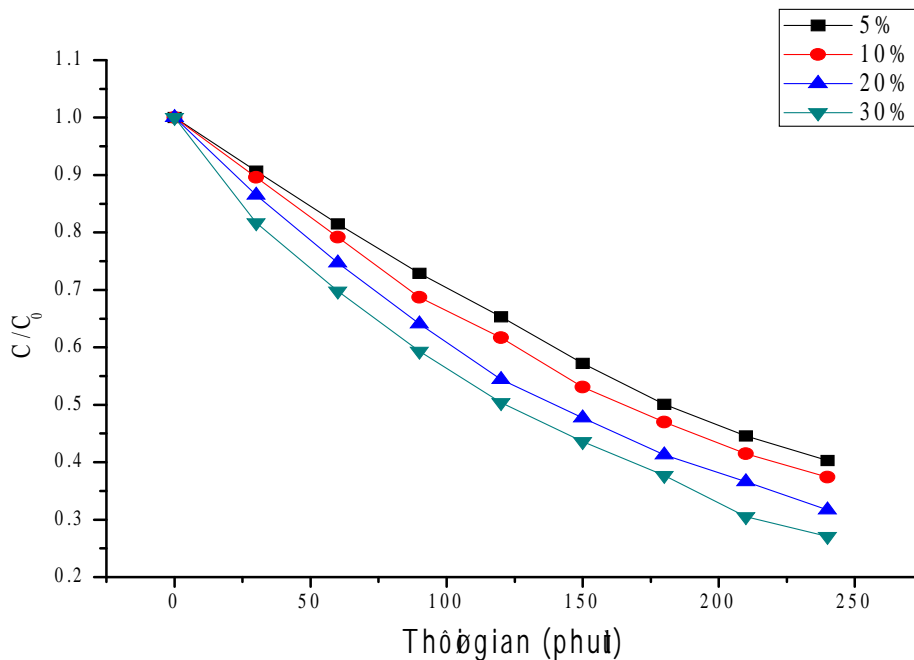
Hình 3.8 Ảnh AFM của màng $TiO_2:SnO_2$ (30%) tại $500^{\circ}C$

T **hình 3.8** ta thấy nh c ng cho thấy hình thái b m t màng khá g gh . B m t g gh giúp làm tăng hi u suất quang xúc tác cho màng. Các k t qu v tính n ng quang xúc tác sau s cho ta thấy hi u qu c a b m t này.

3.3 Tính n ng quang xúc tác:

3.3.1 Kh n ng phân h y MB:

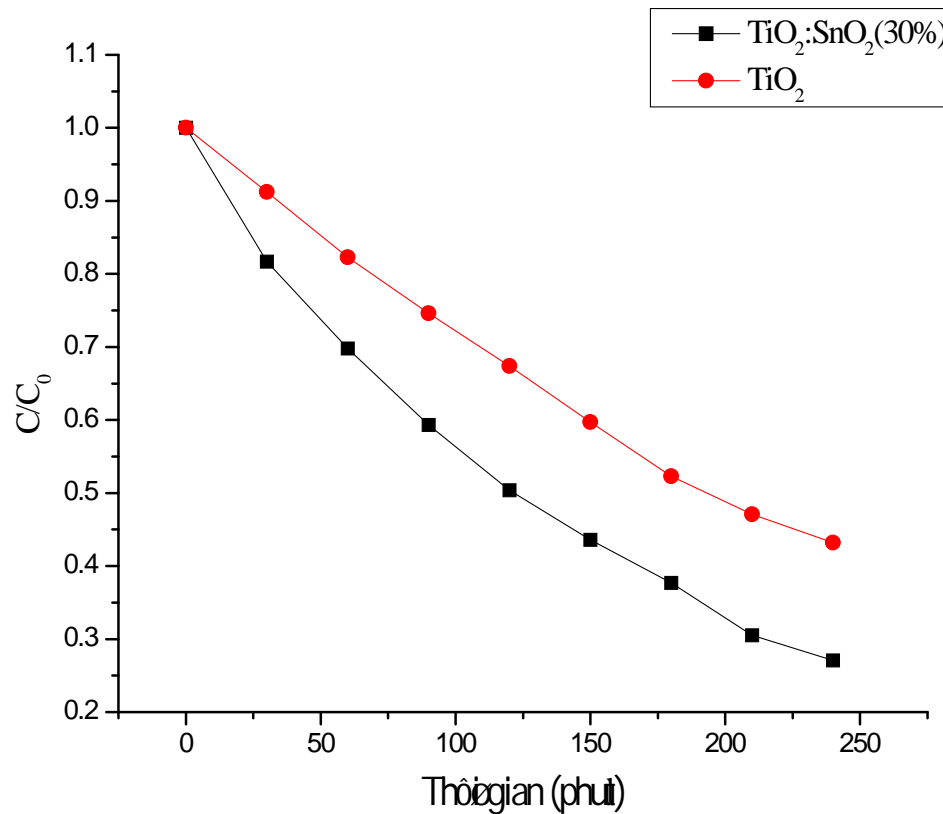
Trên c s nghiên c u c a công trình [2], vì c o tính n ng quang xúc tác màng TiO_2 và màng TiO_2 pha t p SnO_2 ch t i nhi t 500°C . S thay i v n ng c a dung d ch theo th i gian c tính toán d a theo s s t gi m v h p thu c a dung d ch MB theo th i gian t i nh h p thu chính c a dung d ch MB 10 ppm t i b c sóng h p thu c c i 662 nm. **Hình 3.9** d i ây mô t suy gi m n ng c a các m u màng $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ v i các n ng khác nhau c nung 500°C trong 2 gi . Các m u c chi u sáng liên t c b ng ãn compact sau m i kho ng th i gian nh t nh m u c mang i o ph h p th b ng máy h p thu Uv-Vis.



Hình 3.9 th bi u di n n ng MB theo th i gian ng v i các m u pha t p SnO_2 khác nhau

T **hình 3.19** ta th y v i n ng SnO_2 pha t p càng cao, MB càng nhanh b phân h y, ho t tính quang xúc tác c a màng càng m nh khi chi u ánh sáng b ng òn compact.

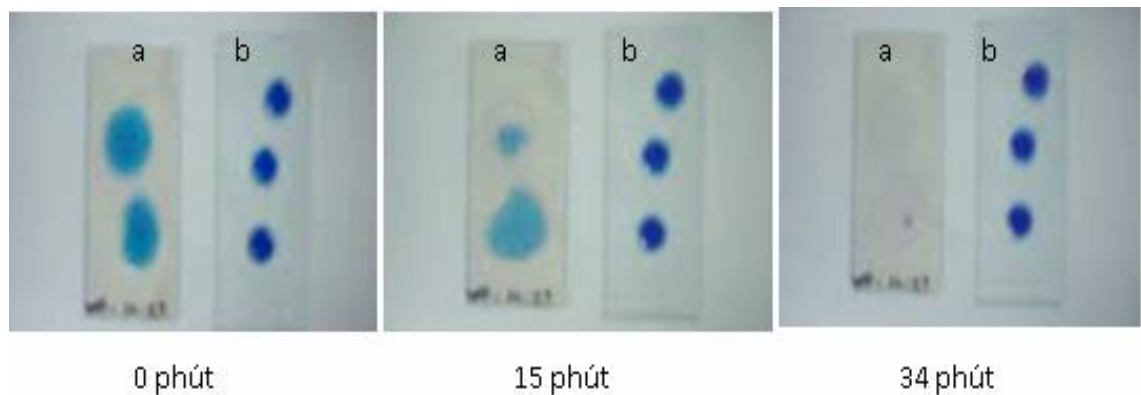
Hình 3.20 là th so sánh ho t tính quang xúc tác c a màng $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ v i màng TiO_2 .



Hình 3.10 th kh o sát n ng MB theo th i gian xúc tác m u TiO_2 và $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$

T k t qu v kh n ng phân h y MB, ta th y khi pha t p thêm SnO_2 hi u ng quang xúc tác t ng lên áng k . Nh ã gi i thích **ph n 3.1**, khi pha t p thêm

SnO_2 có số d ch chuyển n i n t t vùng d n c a TiO_2 sang SnO_2 làm giảm m t i n t vùng này d n n t ng xác suất p thu photon. ng th i, số d ch chuyển này ng n c n quá trình tái h p c a i n t - l tr ng, t ng s i n t và l tr ng tham gia vào quá trình quang xúc tác. i u này làm t ng hi u suất quang xúc tác c a TiO_2 , có th ng d ng t t trong i u ki n chi u sáng bình th ng (ánh sáng m t tr i, ánh sáng ền... ph n l n n ng l ng ánh sáng n m trong vùng ánh sáng kh ki n). K t qu này phù h p v i suy oán t k t qu ph UV-VIS ã c p **ph n 3.1.**



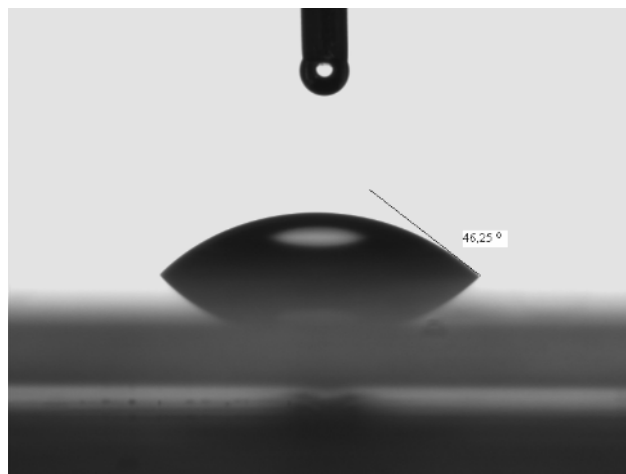
Hình 3.11 Sự phân hủy màu của dung dịch MB trên lam kính theo thời gian

- a) M u lam kính ã ph màng
- b) M u lam kính ch a ph màng.

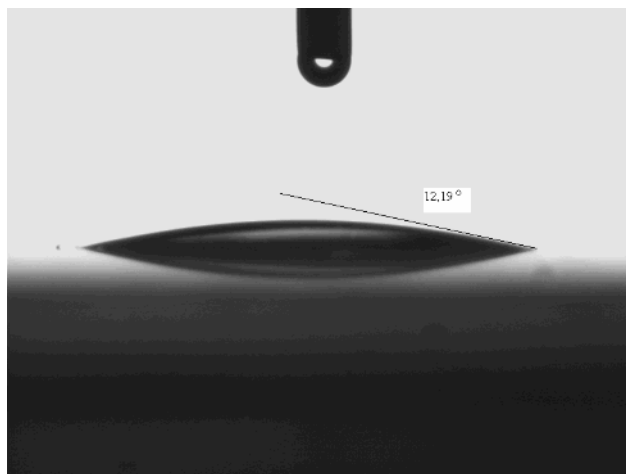
Hình 3.11 là hình nh tr c quan v kh n ng phân h y h p ch t h u c c a màng $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ trên lam kính trong quá trình chi u sáng bằng ền compact và c ch p nh theo th i gian. Ta th y MB b phân h y r t nhanh. Ngoài kh n ng phân h y ch t h u c , tính siêu a n c c a màng làm gi t MB tr i r ng ra trên lam kính, t ng đi n tích tí p xúc, d n n th i gian phân h y MB nhanh.

3.3.2 Tính siêu ưa nước của màng:

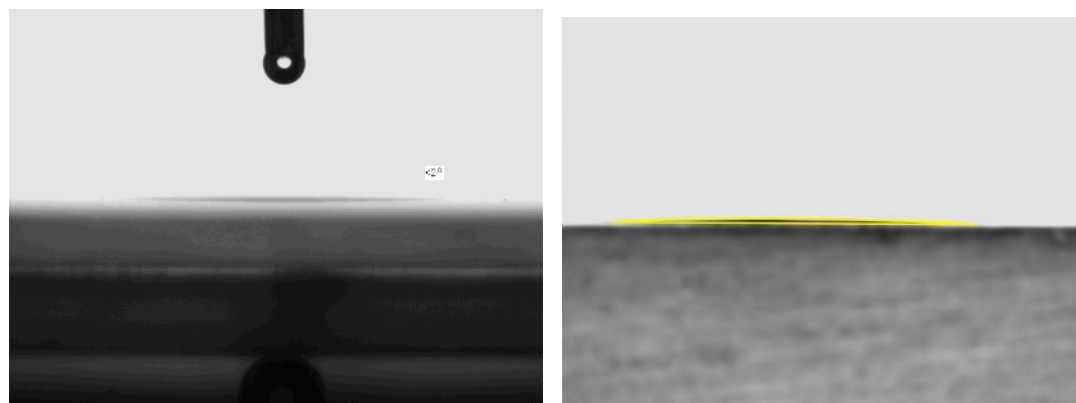
Chúng tôi tiến hành đo góc thấm tại 2 mẫu: 1 mẫu được chiếu sáng liên tục bằng đèn compact trong 2 giờ; 1 mẫu được giữ trong điều kiện bình thường (không chiếu sáng trong phòng và sau đó đặt lại vào hộp tối - điều kiện chiếu sáng bình thường). Theo kết quả nghiên cứu trước đây [1], TiO_2 khi được chiếu UV góc thấm sẽ giảm, sau một thời gian ngừng chiếu, góc thấm sẽ tăng trở lại. Sau đây là các kết quả đo:



Hình 3.12 Góc thấm của nước trên lam kính phủ màng TiO_2 sau 2 giờ chiếu sáng UV



Hình 3.13 Góc thấm của nước trên màng $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ trong điều kiện bình thường



a)Màng $TiO_2:SnO_2$

b)Màng TiO_2

Hình 3.14 Góc th m t trên màng $TiO_2:SnO_2$ chi u sáng 2 gi (a) và màng TiO_2 chi u UV [2](b)

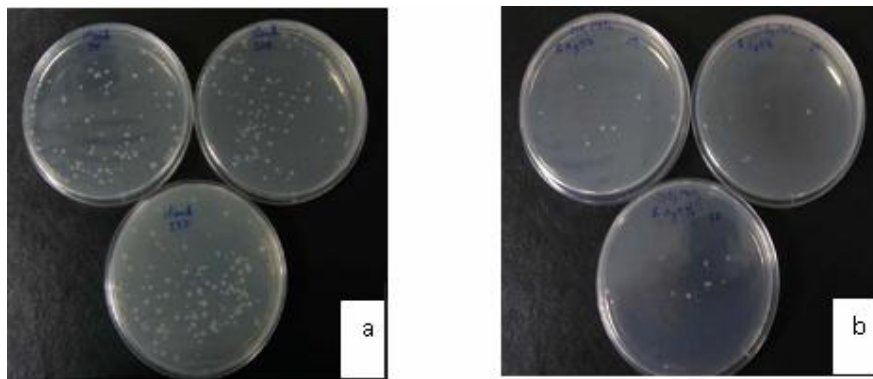
B ng 3.1 B ng k t qu góc th m t c a các m u:

M u	Góc th m t trung bình
Lam tr ng	46,25°
$TiO_2:SnO_2$ ch a chi u	12,19°
$TiO_2:SnO_2$ chi u sáng 2 gi	<2°

T **hình 3.13** ta th y khi chi u sáng ít (ti p xúc v i ánh sáng h ng ngày trong th i gian ng n) góc th m t c a màng ã gi m r t nhi u so v i lam kính tr ng. K t qu **hình 3.14** ta th y sau khi c chi u b ng òn compact (thành ph n tia UV r t ít) màng (a) c ng có tính ch t siêu th m t nh màng TiO_2 (b) sau khi chi u t ngo i.

3.3.3 Kh n ng di t khu n:

Tính ch t di t khu n c a màng c ki m nghi m b ng ph ng pháp m s khu n l c trên a petri (*hình 3.15*). M u lam ki m nghi m g m có m u lam không c ph màng làm m u i ch ng, và m u lam có ph màng $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$. C hai m u này u c kích thích b ng èn compact tr c khi th vi sinh. Sau ó các m u lam c nh 100 μl dung d ch vi khu n n ng 10^4 CFU lên trên và gi trong kho ng th i gian 04 gi , ti p sau c r a l i b ng 5ml n c ti t trùng, và l y 100 μl dung d ch sau r a này c y l i lên các a th ch vi khu n phát tri n (nh i t 37°C , trong 24 gi).



Hình 3.15 Hình nh khu n l c trên a petri

a) Khu n l c m c trên a petri c a m u i ch ng;

b) Khu n l c m c trên a petri c a m u lam $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$.

T *hình 3.15* ta th y khi pha t p thêm SnO_2 hi u ng quang xúc tác t ng lên áng k . i u này phù h p v i suy oán t k t qu ph UV-VIS ã nói trên.

KẾT LUẬN

Trong quá trình nghiên cứu thực hiện khóa luận này, chúng tôi đã tìm hiểu lý thuyết về sol-gel, đặc biệt là quang xúc tác và di t khu n c a TiO_2 . Nhằm mở rộng bề mặt hấp thụ của vật liệu nano bán dẫn TiO_2 và vùng khả kiến, tìm hiểu sự quang xúc tác của TiO_2 chúng tôi đã thực hiện pha tạp SnO_2 vào TiO_2 bằng phương pháp Sol-Gel.

Chúng tôi đã thu được các kết quả sau:

- Thành công trong việc tổng hợp nano $TiO_2:SnO_2$ bằng phương pháp Sol-Gel để chế tạo màng và bột.

- Thành công trong việc điều chỉnh các tính chất của SnO_2 khác nhau nhằm khảo sát hoạt tính quang xúc tác. Kết quả cho thấy $TiO_2:SnO_2$ tạo ra có hoạt tính quang xúc tác tốt hơn TiO_2 đặc biệt là tác động của ánh sáng khả kiến. Ngoài phương pháp thẩm thấu MB như các tài liệu trước, chúng tôi đã thực hiện khảo sát di t khu n b ng ph ng pháp thẩm thấu sinh. Kết quả cho thấy $TiO_2:SnO_2$ chúng tôi tạo ra thực sự có khả năng di t khu n tốt.

- Phát hiện vai trò của SnO_2 khi pha tạp còn có tác động gì mạnh mẽ và ý nghĩa quá trình chuyển pha của TiO_2 , và tìm ra nồng độ SnO_2 tối ưu.

- Phát hiện vai trò của SnO_2 khi pha tạp còn có tác động làm giảm kích thước hạt TiO_2 . Kích thước hạt tạo thành khá nhỏ mà không cần sử dụng các chất chelat nào khác.

- Khảo sát vật liệu $TiO_2:SnO_2$ bằng các phương pháp UV-VIS, XRD, TEM, SEM, AFM. Kết quả cho thấy màng chế tạo có khả năng thu, kích thước hạt khá nhỏ (10-15nm). Một lần nữa chứng minh rằng đã chế tạo thành công nano $TiO_2:SnO_2$.

Tuy nhiên, do điều kiện thời gian và thiết bị còn hạn chế, chúng tôi chưa tiến hành khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến độ dày màng, có tác động lên các tính chất của màng.

❖ Hướng phát triển của tài:

Từ các kết quả thực nghiệm trên, tài có thể tiếp tục nghiên cứu:

- Khảo sát vị trí kim soát độ dày màng và các ảnh hưởng của độ dày đến các tính chất của màng.
- Tạo màng và khảo sát các tính chất $\text{TiO}_2:\text{SnO}_2$ trên nền graphene, báo cáo và viết luận văn vào ngành trong cuộc sống.

Tài liệu tham khảo

Tiếng Việt:

- [1] Nguyễn Mạnh Chiên (2008), *Nghiên cứu chế tạo vật liệu nano t làm sạch và diệt khuẩn trên gạch men*, Phòng thí nghiệm Công nghệ nano – HQG. Tp.HCM.
- [2] Nguyễn Thị Mỹ Dung (2008), *Tổng hợp và nghiên cứu tính chất quang của màng nano CdS nhúng màng ng d ng t o c m bi n sinh h c và quang xúc tác*, Luận văn thạc sĩ Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.
- [3] Nguyễn Anh Hoàng Quốc Giao (2008), *Nghiên cứu sử dụng kỹ thuật Sol-Gel Silica bằng phương pháp ph dao rung*, Luận văn thạc sĩ Trường Đại học Khoa học Tự nhiên.
- [4] Lê Thị Hoài Nam, Bùi Tiến Dũng, Trần Thị Ngọc, Nguyễn Thị Dung, Nguyễn Xuân Nghĩa (2004), *Một số yếu tố ảnh hưởng đến hoạt tính quang xúc tác phân hủy phenol trên màng TiO₂ trên kính*, Viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam.
- [5] Phạm Hoàng Ngọc (2007), *Luận văn tốt nghiệp*, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, TP.HCM.

Tiếng Anh:

- [6] Arpac E, Sayilkan F, Asiltürk M, Tatar P, Nadir Kiraz, Sayilkan H (2007), “Photocatalytic performance of Sn-doped and undoped TiO₂ nanostructured thin films under UV and vis-lights”, Inonu University, Faculty of Arts and Science, Department of Chemistry, 44280 Malatya, Turkey.
- [7] Arsen Z. Adamyan, Zaven N. Adamian, Vladimir M. Aroutiounian (2003), “Preparation of SnO₂ Films with Thermally Stable Nanoparticles”, Department of Physics of Semiconductors & Microelectronics, Yerevan State University, 1, Alex Manoogian, Yerevan 375025, Armenia.
- [8] Arturo I. Martíneza, Dwight R. Acosta, Gerardo Cedillo (2005), “Effect of SnO₂ on the photocatalytic properties of TiO₂ films”, Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, México, D.F. 01000, México.

- [9] Chen Shifu, Chen Lei, Gao Shen, Cao Gengyu (2006), "The preparation of coupled SnO₂/TiO₂ photocatalyst by ball milling", Department of Chemistry, Huaibei Coal Normal College, Anhui, Huaibei 235000, People's Republic of China.
- [10] Dhere R.G, Moutinho H.R, Asher S, Li X, Ribelin R, and Gessert T, Young D (1998), "Characterization of SnO₂ Films Prepared Using Tin Tetrachloride and Tetra Methyl Tin Precursors", National Renewable Energy Laboratory, Golden, CO 80401.
- [11] El-Maghraby E.M, Nakamura Y, Rengakuji S (2008), "Composite TiO₂-SnO₂ nanostructured films prepared by spin-coating with high photocatalytic performance", Center for Instrumental Analysis, Toyama University, 3190 Gofuku, Toyama 930-8555, Japan.
- [12] Funda Sayılkan, Meltem Asiltürk, Nadir Kiraz, Esin Burunkaya, Ertuğrul Arpac, Hikmet Sayılkan (2009), "Photocatalytic antibacterial performance of Sn⁴⁺-doped TiO₂ thin films on glass substrate", Akdeniz University, Faculty of Arts and Science, Department of Chemistry, 07100 Antalya, Turkey.
- [13] Geraldine C. Schwartz Kris V. Srikrishnan (2006), *Handbook of Semiconductor Interconnection Technology*, Taylor & Francis Group, .
- [14] Giancarlo Espito de Souza Brito, Celso Valentim Santilli, Sandra Helena Pulcinelli (1994), "Evolution of the fractal structure during sintering of SnO₂ compacted sol-gel powder", Instituto de Quimica de Araraquara -UNESP, P.O. Box 355, 14800-900, Araraquara, SP, Brazil.
- [15] Hikmet Sayılkan (2004), "Improved photocatalytic activity of Sn⁴⁺-doped and undoped TiO₂ thin film coated stainless steel under UV and VIS irradiation", University, Faculty of Education, Department of Science, 44 289 Malatya, Turkey.
- [16] Hsiao-Ching Lee, Weng-Sing Hwang (2006), "Substrate effects on the oxygen gas sensing properties of SnO₂/TiO₂ thin films", Department of Materials Science and Engineering, National Cheng Kung University, Tainan, Taiwan.
- [17] Jeffrey Brinker . C, George W. Scherer (1990) , *Sol-gel science -The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Boston San Diego New York

- [18] Jianwei Gong, Quanfang Chen (2004), “Sol-Gel Prepared Single Wall Carbon Nanotube SnO₂ Thin Film for Micromachined Gas Sensor”, Department of Mechanical, Materials & Aerospace Engineering, University of Central Florida, Orlando.
- [19] Kwang Soo Yoo, Nam Woong Cho, Han Sang Song, Hyung Jin Jung (1995), “Surface morphology and gas-sensing characteristics of SnO_{2-x} thin films oxidized from Sn films”, Division of Ceramics, Korea Institute of Science and Technology, P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130 -650, South Korea.
- [20] Lâm Quang Vinh (2006), “Elaboration et caractérisation de couches minces vitreuses dopées par des nano-particules semi-conductrices”.
- [21] Lin-Rui Hou, Chang-Zhou Yuan, Yang Peng (2007), “Synthesis and photocatalytic property of SnO₂/TiO₂ nanotubes composites”, Institute of Applied Chemistry, Xinjiang University, Urumqi 830046, PR China.
- [22] Lung-Chuan Chena, Fu-Ren Tsai , Shih-Hao Fang, Yi-Ching Hoa (2009), “Properties of sol-gel SnO₂/TiO₂ electrodes and their photoelectrocatalytic activities under UV and visible light illumination”, Department of Polymer Materials, Kun:Shan University, Yung Kang City, Tainan 710, Taiwan, ROC.
- [23] Mahanty S, Roy S, Suchitra Sen (2004), “Effect of Sn doping on the structural and optical properties of sol-gel TiO₂ thin films”, SEM-ESCA Section, Central Glass and Ceramic Research Institute, 196 Raja S.C. Mullick Road, Kolkata 700032, India.
- [24] Masahisa Okada, Kazuki Tajima, Yasusei Yamada, Kazuki Yoshimura (2009), “Photocatalytic performance of very thin TiO₂:SnO₂ stacked-film prepared by magnetron sputtering”, National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), 2266 -98 Anagahora, Shimoshidami, Moriyama-ku, Nagoya 463-8560, Japan.
- [25] Minghua Zhou, Jiaguo Yu, Shengwei Liu, Pengcheng Zhai, Li Jiang (2008), “Effects of calcination temperatures on photocatalytic activity of SnO₂/TiO₂ composite films prepared by an EPD method”, State Key Laboratory of Advanced Technology for Material Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, PR China

- [26] Romana Khan, Tae-Jeong Kim (2009), "Preparation and application of visible-light-responsive Ni-doped and SnO₂-coupled TiO₂ nanocomposite photocatalysts", Department of Applied Chemistry, Kyungpook National University, Taegu 702-701, Republic of Korea.
- [27] Sasikala R, Shirole A, Sudarsan V, Sakuntala T, Sudakar C, Naik R, Bharadwaj S.R (2009), "Highly dispersed phase of SnO₂ on TiO₂ nanoparticles synthesized by polyol-mediated route: Photocatalytic activity for hydrogen generation" Chemistry Division, Bhabha Atomic Research Centre, Trombay, Mumbai 400085, India.
- [28] Sayılkan F, Asilt M, Tatar P, Kiraz N, Arpac E, Sayılkan H (2008), "Photocatalytic performance of Sn-doped TiO₂ nanostructured mono and double layer thin films for Malachite Green dye degradation under UV and vis-lights", Akdeniz University, Faculty of Arts and Science, Department of Chemistry, 07100 Antalya, Turkey.
- [29] Senguttuvan T. D and Malhotra I. K (1996), "Electronic structure of sol-gel derived SnO₂ thin films", Thin film Laboratory, Department of Physics, Indian Institute of Technology Delhi, Hauz Khas, New Delhi 1 IO 016, India.
- [30] Seung-Chul Lee, Jae-Ho Lee, Tae:Sung Oh, Young-Hwan Kim (2003), "Fabrication of tin oxide film by sol-gel method for photovoltaic solar cell system", Department of Metallurgical Engineering and Materials Science, Hong Ik University, 72-1 Sangsu-dong, Mapo-gu, Seoul 121-791, South Korea.
- [31] Stenzel O (2005), *The Physics of Thin Film Optical Spectra*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [32] Sung:Soon Park, Mackenzie J.D (1994), "Sol-gel-derived tin oxide thin films", University of California Los Angeles, Los Angeles, CA 90024, USA.
- [33] Terriera C, Chatelona J.P, Berjoanb R, Rogera J. A (1995), "Sb-doped SnO, transparent conducting oxide from the sol-gel dip-coating technique", Dipartement de Physique des Matiriaur, Universitt Claude Bernard, Lyon 1, France.
- [34] Xintong Zhang, Akira Fujishima, Donald A. Tryk (2008), "TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena", Kanagawa Academy of

Science and Technology, 3-2-1 Sakado, Takatsu-ku, Kawasaki-shi, Kanagawa 213-0012, Japan.

- [35] Young Ho Park, Hye-Kyung Song, Chang:Seop Lee, Jong-Gi Jee (2008), “Fabrication and its characteristics of metal-loaded TiO₂:SnO₂ thick-film gas sensor for detecting dichloromethane”, Department of Chemistry, Keimyung University, Daegu 704-701, Republic of Korea.

www.mientayvn.com

- Dịch tiếng anh chuyên ngành trực tuyến:

<http://www.mientayvn.com/dich-tieng-anh-chuyen-nghanh.html>

- Hồ li ụ m :

<http://www.mientayvn.com/OCW/MIT/Vat-li.html>