

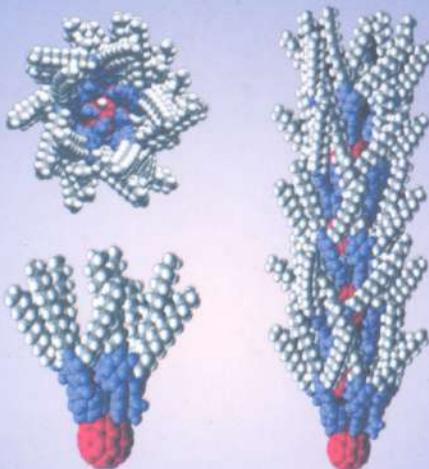
VIỆN KHOA HỌC VÀ CÔNG NGHỆ VIỆT NAM

Nguyễn Đức Nghĩa

HÓA HỌC NANO

CÔNG NGHỆ NỀN VÀ VẬT LIỆU NGUỒN

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC TỰ NHIÊN VÀ CÔNG NGHỆ
HÀ NỘI - 2007

Nguyễn Đức Nghĩa

HÓA HỌC NANO

CÔNG NGHỆ NỀN VÀ VẬT LIỆU NGUỒN

EBOOKBKMT.COM
Tài liệu kỹ thuật miễn phí

HÀ NỘI - 2007

Mục lục

	Trang
Lời giới thiệu.....	
Mở đầu.....	
Phần I. Giới thiệu về hóa học Nano	1
1. Giới thiệu về hóa học nano	1
2. Công nghệ nền cơ bản trong hóa học nano	2
3. Vật liệu nguồn nano nằm giữa hóa học và vật lý chất rắn.....	6
4. Phân loại vật liệu nano	8
5. Những phương pháp nghiên cứu cấu trúc vật liệu nano	10
6. Ứng dụng của vật liệu nano.....	13
7. Kết luận.....	18
Phần II. Công nghệ hóa học Nano nền	19
Chương 1. Công nghệ Nano Sol-Gel	19
I. Phương pháp Sol-gel.....	19
I.1. Hạt Sol	21
I.2. Gel	39
II. Các hạt đơn phân tán trong dung dịch.....	44
II.1. Điều chế hạt cầu	45
II.2. Cấu trúc của hạt cầu	49
II.3. Cơ chế phát triển	51
III. Các phương pháp khác điều chế hạt nano.....	55
III.1. Sol khí	55
III.2. Các phương pháp pha hơi	56
III.3. Các phương pháp dung dịch khác	61
IV. Phân tán hạt pyrogen	62
V. Kết luận.....	66

Chương 2. Công nghệ hạt Micell Nano.....	67
<i>I. Một số khái niệm cơ bản.....</i>	<i>67</i>
<i>I.1 Hệ phân tán hạt Micell</i>	<i>67</i>
<i>I.2 Tính chất cơ bản của hệ phân tán hạt micell</i>	<i>68</i>
<i>I.3. Tính chất điện tích hệ phân tán Micell.....</i>	<i>69</i>
<i>II. Chất hoạt động bề mặt</i>	<i>70</i>
<i>II.1. Chất hoạt động bề mặt ion âm</i>	<i>70</i>
<i>II.2. Chất hoạt động bề mặt ion dương</i>	<i>71</i>
<i>II.3. Chất hoạt động bề mặt trung tính không ion</i>	<i>71</i>
<i>II.4. Chất hoạt động bề mặt lưỡng cực</i>	<i>71</i>
<i>II.5. Chất hoạt động bề mặt cao phân tử (Polyme điện ly)</i>	<i>72</i>
<i>III. Công nghệ hạt micell- lò phản ứng điều chế hạt nano.....</i>	<i>72</i>
<i>III.1. Micell thuận</i>	<i>72</i>
<i>III.2. Micell đảo</i>	<i>75</i>
<i>III.3. Các phản ứng hạt micell nano trong vi nhũ tương</i>	<i>76</i>
<i>III.4. Tổng hợp hạt nano trong vi nhũ tương</i>	<i>78</i>
<i>IV. Mô tả tính chất của cấu trúc nano tại bề mặt chung lỏng/rắn và tương tác giữa các hạt</i>	<i>79</i>
<i>IV.1. Tính chất của cấu trúc phân tử trên bề mặt các hạt nano</i>	<i>79</i>
<i>IV.2. Tương tác các bề mặt rắn trong pha lỏng</i>	<i>80</i>
<i>V. Cấu trúc phân tử bề mặt cỡ nano và tương tác bề mặt của hạt silic dãy xuất alkoxide</i>	<i>89</i>
<i>V.1. Đặc tính phân tán và kết tụ của silic dãy xuất alkoxide</i>	<i>89</i>
<i>V.2. Phép đo tương tác bề mặt và cấu trúc phân tử của các hạt silic có đường kính khác nhau</i>	<i>91</i>
<i>V.3. Ảnh hưởng của đường kính lên cấu trúc bề mặt và tương tác hạt</i>	<i>93</i>
<i>VI. Tương tác bề mặt và đặc tính huyền phù Alumina</i>	<i>95</i>
<i>VI.1. Ảnh hưởng của cấu trúc phân tử của tác nhân phân tán polymer lên tương tác bề mặt và đặc tính huyền phù alumina đặc</i>	<i>95</i>
<i>VI. 2. Ảnh hưởng của độ pH đến đặc tính huyền phù có tác nhân phân tán polymer anion</i>	<i>100</i>
<i>VI. 3. Ảnh hưởng của hàm lượng tác nhân phân tán polymer lên đặc tính huyền phù alumina và tương tác bề mặt</i>	<i>102</i>
<i>VI. 4. Ảnh hưởng của mật độ counter-ion đến đặc tính huyền phù alumina</i>	<i>104</i>

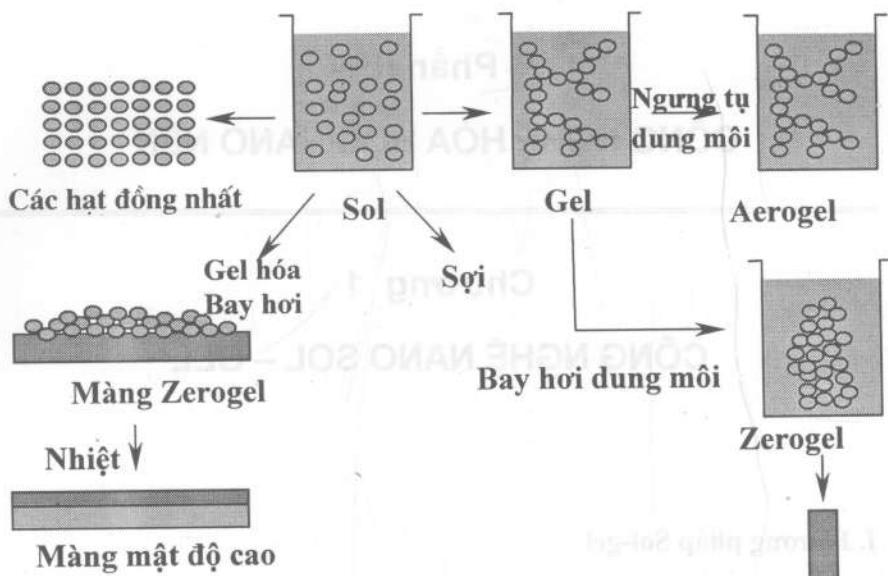
Chương 3. Công nghệ lắng đọng pha hơi hóa học Nano	107
I. Giới thiệu về lắng đọng pha hơi hóa học	107
I.1. Mở đầu	107
I.2. Những nguyên lý cơ bản của CVD	110
I.2.1. Những nguyên lý cơ bản	110
I.2.2. Các bước điều chỉnh tốc độ	112
I.2.3. CVD vô cơ so với CVD polyme	112
I.3. Các phương pháp CVD	114
I.3.1 CVD nhiệt (Thermal CVD)	114
I.3.2. CVD plasma- -Plasma Assisted CVD (còn được biết đến như là CVD nâng plasma hoặc PECVD)	114
I.4. Kiểu bình phản ứng CVD	116
I.4.1. Bình phản ứng thành bình nóng	116
I.4.2. Bình phản ứng thành bình lạnh	117
I.4.3. Bình phản ứng liên tục	118
I.4.4. Bình phản ứng CVD ghép điện plasma	119
I.5. Các kiểu phản ứng và tiền chất CVD	120
I.5.1. Các chất có gốc và phối tử tiêu biếu	120
I.5.2. Các phản ứng nhiệt phân	122
I.5.3. Các phản ứng oxy hóa và thủy phân	123
I.5.4. Các phản ứng không tỷ lệ	124
I.5.5. Phản ứng đồng lắng đọng	125
I.6. Các quá trình xử lý cơ bản CVD	125
I.6.1. Quá trình xử lý mass transport	125
I.6.2. Quá trình phản ứng hóa học	126
II. L lắng đọng pha hơi hóa học Polyme (CVP)	128
II.1. Giới thiệu	128
II.1.1. Poly-p-xylylenes (Parylenes)	130
II.1.2. Cơ chế trùng hợp và sự tạo thành màng mỏng	131
II.1.3. Ánh hưởng của các thông số lắng đọng lên sự phát triển của lớp màng	132
II.1.4. Các chất dẫn xuất thay thế của parylene- N	134
II.1.5. Tính chất	135
II.2. CVP của polyimide	137
II.2.1. Cơ chế trùng hợp và sự tạo thành màng mỏng	138

II.2.1. <i>Ảnh hưởng của các thông số lắng đọng</i>	139
II.2.2. <i>Tính chất của màng mỏng polyimide VDP</i>	140
II.3. <i>Polynaphthalene</i>	143
II.3.1. <i>Cơ chế trùng hợp và sự tạo thành màng mỏng</i>	143
II.3.2. <i>Tính chất</i>	144
II.4. <i>Poly (p-phenylene vinylene)</i>	144
II.4.1 <i>Cơ chế</i>	145
II.4.2. <i>Thành phần cấu tạo và cấu trúc</i>	147
II.4.3. <i>Tính chất</i>	147
II.5. <i>Polyazomethine</i>	149
II.5.1. <i>Tổng hợp</i>	150
II.5.2. <i>Tính chất</i>	152
III. <i>Các vật liệu mới ứng dụng CVP</i>	152
III.1. <i>CVP của fluoropolyme</i>	152
III.1.1 <i>Monome flo hóa trùng hợp plasma (PPFM): Sự tạo thành màng mỏng</i>	154
III.1.2. <i>Ảnh hưởng của các thông số lắng đọng</i>	155
III.1.3. <i>Tính chất</i>	156
IV. <i>Chế tạo các copolymer mới bằng CVD nhiệt</i>	157
IV.2. <i>Chế tạo silicon Dioxide-polyme nanocomposite bằng CVD nhiệt</i>	158
IV.2.1. <i>Cách tổng hợp màng mỏng PPX-C/SiO₂ nanocomposite</i>	158
IV.2.2. <i>Tính chất</i>	159
V. <i>Ứng dụng của polyme CVD</i>	159
V.1. <i>Ứng dụng vi điện tử</i>	160
V.1.1. <i>Các ứng dụng điện môi thấp - k trong ULSI (Ultralarge Scale Intergrated)</i>	160
V.1.2. <i>Các ứng dụng kết nang (encapsulation) và đóng gói</i>	161
V.1.3. <i>Lớp cản quan lithography trong vi chế tạo</i>	162
V.2. <i>Ứng dụng quang học</i>	162
V.2.1. <i>Các thiết bị phát sáng</i>	162
V.2.2. <i>Các ứng dụng quang học không tuyến tính (quang phi tuyến)</i>	164
V.3. <i>Ứng dụng lớp phủ ngoài</i>	166
V.3.1. <i>Ứng dụng y sinh học</i>	166
V.3.2. <i>Ứng dụng lớp phủ bảo vệ</i>	166
VI. <i>Kết luận</i>	166

Chương 4. Công nghệ tự lắp ghép phân tử.....	169
I. Mở đầu.....	169
II. Màng mỏng đơn lớp theo công nghệ tự lắp ghép (Self-Assembled Monolayer - SAM)	171
II.1. Màng mỏng tự lắp ghép alkanethiols (SAM of alkanethiols).....	172
II.1.1 Quá trình tạo SAM trong dung dịch alkanethiol.....	173
II.1.2. Cơ chế hình thành màng SAM-alkanethiols và tính ổn định của nó	174
II.2. Màng tự lắp ghép SAM-alkylsiloxanes.....	175
II.2.1. Quá trình hình thành màng SAM-alkylsiloxanes.....	175
II.3. Những màng SAM khác	176
II.3.1 Alkyl SAM	176
II.3.2. SAM- dihydroxyphenylethylamine (Dopamine).....	177
II.3.3. Màng mỏng SAM alkanephosphoric axit (SAMAP).....	178
II.4. Điều chỉnh tính chất bề mặt theo công nghệ SAM.....	179
II.4.1. Điều chỉnh nhóm chức năng.....	179
II.4.2. Điều khiển hoạt tính bề mặt động dựa vào khả năng nhạy cảm điều kiện.....	179
III. Màng nhị phân tử (self-assembled bilayers) và màng cao phân tử tự lắp ghép (self-assembled polymeric monolayers) nhờ hấp phụ vật lý	182
III.1. Màng nhị phân tử (self-assembled bilayers).....	182
III.2. Tự lắp ghép của các hạt huyền phù dùng màng tự lắp ghép.....	185
III.3. Chế tạo các hạt nano dạng nhân – vỏ (core-shell) dùng màng tự lắp ghép làm môi trường	187
III. 4. Chế tạo màng mỏng nano zeolit có tính định hướng cao trong môi trường màng cao phân tử tự lắp ghép	189
III.5. Patterning vi cấu trúc với màng tự lắp ghép	190
IV. Kết luận	193
Phần II. Vật liệu nano kim loại và vật liệu lai	195
Chương 1. Vật liệu Sol- Gel nano.....	195
I. Vật liệu lai hỗn tính hữu cơ- vô cơ nano	195
I.1 Vật liệu lai hỗn tính sử dụng lực liên kết vật lý.....	197
I.2 Vật liệu lai hỗn tính sử dụng lực liên kết hóa học	199
II. Hạt Nano mao quan.....	200

<i>II.1. Hạt nano mao quan là gì ?</i>	200
<i>II.1.1. Định nghĩa hạt nano mao quan</i>	200
<i>II.1.2. Zeolite</i>	201
<i>II.1.2. Hình thành cấu tạo nanomao quan theo mô hình hóa có điều khiển</i>	203
<i>II.2. Quá trình nghiên cứu hạt nano mao quan</i>	204
<i>II.3. Phương pháp tổng hợp chất nano mao quan</i>	208
<i>II.3.1. Sử dụng chất hoạt động bề mặt ion dương làm khuôn</i>	211
<i>II.3.2. Sử dụng chất hoạt động bề mặt phi ion làm khuôn</i>	215
<i>II.4. Phương pháp phân tích cấu trúc của vật liệu nano mao quan</i>	218
<i>II.5. Ứng dụng và triển vọng vật liệu nano mao quan</i>	219
<i>III. Zeolite nanotube/polymers composites (znpc)</i>	221
<i>III.1. Zeolite nanotube/conducting polymer composites</i>	221
<i>III.1.1. Trùng hợp pyrrol</i>	221
<i>III.1.2. Tổng hợp zeolit nanotube – polyanilin composit</i>	223
<i>III.2. Zeolitenanotube polymer-nanocomposit</i>	225
<i>III.3. Triển vọng</i>	226
<i>IV. Vật liệu màng mỏng cấu trúc nanoporous</i>	226
<i>IV.1. Vật liệu màng mỏng điện môi thấp</i>	226
<i>IV.2. Vật liệu màng mỏng chất điện môi thấp có cấu tạo nanoporous</i>	229
<i>IV.3. Phương pháp chế tạo vật liệu màng mỏng chất điện môi thấp có cấu trúc nanoporous</i>	230
<i>IV.4. Lý tính và đặc tính điện môi của vật liệu màng mỏng chất điện môi thấp có cấu trúc nano xốp</i>	233
<i>IV.5. Ứng dụng và triển vọng của vật liệu màng mỏng chất điện môi thấp có cấu trúc nanoporous</i>	235
Chương 2. Nanocomposites gồm và kim loại khối	237
<i>I. Giới thiệu</i>	237
<i>II. Nanocomposite ceramic/kim loại</i>	238
<i>II.1. Nanocomposite chế tạo bằng hợp kim cơ học</i>	241
<i>II.2. Nanocomposite chế tạo từ tổng hợp sol-gel</i>	243
<i>II.3. Nanocomposite chế tạo bằng tổng hợp phản nhiệt</i>	247
<i>III. Vật liệu lai chức năng</i>	251
<i>III.1. Nanocomposit nền kim loại lai cacbonanotube</i>	251

<i>III.2. Nano composit chức năng kích thước nhỏ.....</i>	254
<i>III.3. Nanocomposit kẽt bao.....</i>	256
<i>III.4. Các ứng dụng của sợi nanocomposite</i>	267
<i>III.4. Ứng dụng của hạt nanocomposite.....</i>	269
Chương 3. Xúc tác Nano.....	271
<i>I. Giới thiệu về xúc tác nano</i>	271
<i>I.1. Các thành phần phân tử tạo nên hoạt tính và độ chọn lọc xúc tác....</i>	274
<i>I.2. Công nghệ điều chế xúc tác nano.....</i>	279
<i>I.2.1. Kỹ thuật khắc chùm điện tử.....</i>	279
<i>I.2.2. Kỹ thuật quang khắc</i>	280
<i>I.2.3. Kỹ thuật theo công nghệ Sol-Gel.....</i>	281
<i>II. Xúc tác nanô Titanium dioxide- TiO₂.....</i>	283
<i>II.1. Giới thiệu</i>	283
<i>II.2. Titanium dioxide.....</i>	284
<i>II. 3. Tính chất của titanium dioxide</i>	286
<i>II.4. Nguyên lý cơ bản của xúc tác quang hóa dị thể</i>	287
<i>II.5. TiO₂ sử dụng làm chất xúc tác quang.....</i>	289
<i>II.6. Tính ưa nước và siêu ưa nước</i>	293
<i>II.6.1. Góc tiếp xúc</i>	293
<i>II.6.2. Tính ưa nước</i>	293
<i>II.7. Ứng dụng của xúc tác nanô TiO₂.....</i>	297
<i>II.7.1. Bề mặt tự sạch</i>	298
<i>II.7.2. Tính chất chống mờ</i>	300
<i>II.7.3. Hiệu ứng diệt khuẩn</i>	302
<i>II.7.4. Làm sạch không khí và khử mùi</i>	302
<i>II.7.5. Chức năng tự làm sạch</i>	302
<i>II.7.6. Tính chất siêu ưa dầu và ưa nước</i>	303
<i>II.7.7. Cà sô tự sạch</i>	303
<i>II.7.8. Xúc tác quang hóa TiO₂ làm sạch môi trường</i>	303
<i>II.7.9. Xúc tác quang hóa TiO₂ với hiệu ứng quang điện</i>	305
Phần IV. Polyme cấu trúc Nano và Nanocomposit.....	307
Chương 1. Polymer cấu trúc Nano	307
<i>I. Mở đầu</i>	307

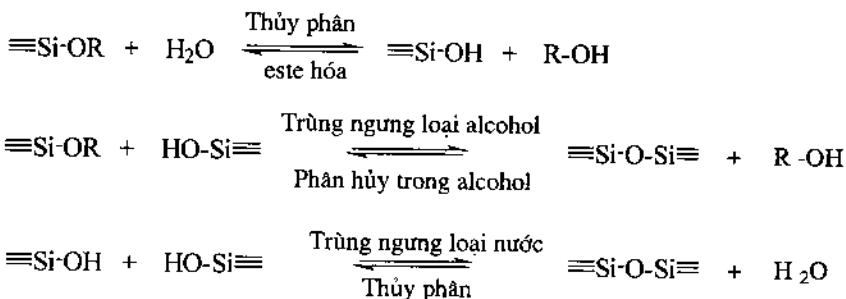


Hình 1. 1. Sơ đồ công đoạn Sol - Gel

Chất dạng hạt không chỉ là alkoxide kim loại đa dạng như TMOS (tetrametoxysilan) và TEOS (tetraethoxysilan), vv lĩnh vực sử dụng đang mở rộng đến cả Nitride hay Sulphate mà gần đây đang được dùng nhiều trong chế tạo vật liệu composit hỗn tinh hữu cơ - vô cơ. Do đó, công đoạn Sol-gel có thể hiểu là quá trình colloide tổng hợp ceramic bằng giai đoạn trung gian là trạng thái sol và gel, và làm ngưng tụ các hạt keo thu được có khả năng thu được vật liệu có trạng thái mong muốn như khói đặc, màng phôi, sợi và bột có độ lớn đồng nhất...

Phản ứng điển hình của phương pháp Sol-gel này có các phản ứng thủy phân và trùng ngưng (alcohol, nước). Phản ứng thủy phân nói chung sẽ xảy ra khi thêm nước vào, là quá trình thế các gốc alcokxy ($R-O$) kết hợp với kim loại ($M, Si, Ti, Zr, Sn, In, Al, Mg...$) bằng gốc Hydroxyl (OH), phản ứng trùng ngưng là quá trình các liên kết $M-OH$ biến thành $M-O-M$ và tạo ra các sản phẩm phụ là nước và alcohol.

Nếu số liên kết $M-O-M$ tăng lên thì các phân tử riêng rẽ tạo thêm chân dính kết bên trong sol hay đồng kết với nhau tạo thành gel có cấu tạo mạng. Trong điều kiện bình thường, trước khi thủy phân kết thúc hoàn toàn phản ứng trùng ngưng bắt đầu và vì là phản ứng thuận nghịch nên phản ứng ester hóa và phản ứng giải trùng ngưng xảy ra.



Nơi mà công đoạn Sol-gel được sử dụng nhiều nhất chủ yếu giới hạn ở lĩnh vực che phủ. Thí dụ, nó đang được ứng dụng trong việc đưa vào vật liệu từ những tính năng chống chói mắt, chống ngưng đọng hơi, không phản xạ, hấp thụ quang/tia tử ngoại, tính dẫn điện hay chịu khí hậu cho đến chống mài mòn, cào xước và chống lão hóa vật liệu... Việc ứng dụng thương mại của phương pháp Sol-gel cho dù có những thành công thực nghiệm trong các lĩnh vực sợi gốm hay sứ (fine ceramic) hãy còn rất hạn chế. Tuy nhiên, gần đây khả năng ứng dụng làm chất siêu dẫn điện ở nhiệt độ cao và xúc tác trong việc sử dụng Sol-gel hữu cơ - vô cơ đưa thuốc màu thay đổi theo ánh sáng và chất màu laser vào trong gốm để nâng cao tính ổn định nhiệt và trong việc tổng hợp cấu tạo mesoforous từ chất hoạt động bề mặt có cấu tạo micel làm cho tiềm năng của phương pháp này tăng lên nhiều.

II. Hạt Sol

II.1. Các hạt sơ cấp

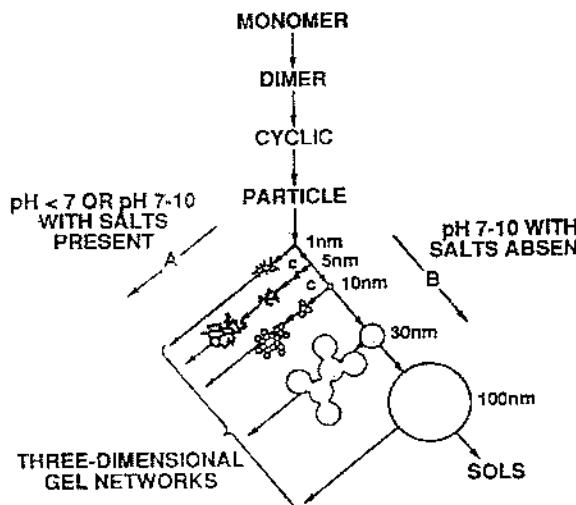
Sol là các hạt chất rắn của tướng keo trong chất lỏng tồn tại ở trạng thái ổn định có đường kính 1-5 nm. Như Iler đã giải thích, tính chất của các hạt này phụ thuộc vào kích cỡ của chúng cũng như là nhiệt độ và độ pH của dung dịch. Tính tan S của một hạt tương quan với bán kính r của nó, như cho bởi phương trình Ostwald-Freundlich:

$$S = S_0 \exp\left(\frac{2\gamma_{SL}V_m}{R_g T r}\right) \quad (1)$$

trong đó S_0 là tính tan của bản phẳng (flat plate), γ_{SL} là năng lượng mặt phân cách rắn-lỏng, V_m là thể tích mol của pha rắn, R_g là hằng số chất khí lý tưởng, và T là nhiệt độ. Ảnh hưởng của kích thước lên tính tan là quan trọng nhất đối với các hạt có đường kính < 5 nm; các hạt nhỏ hơn ở phạm vi kích thước này sẽ có xu hướng hòa tan và tái kết tụ thành các hạt lớn hơn. Quá trình này của phát triển hạt, được biết đến như là

Ostwald ripening, sẽ làm tăng đường kính trung bình của hạt silica tới 5-10 nm tại độ pH > 7, trong khi đó ở độ pH thấp việc phát triển là không đáng kể đối với các hạt lớn hơn từ 2-4 nm. Kích cỡ hạt thu được tăng lên cùng với nhiệt độ và áp suất do cả hai yếu tố này đều làm tăng tính tan của silica. Bởi phản ứng ngưng tụ là tỏa nhiệt nên mỗi nguyên tử Si đều cố gắng tự bao bọc quanh nó bằng 4 liên kết siloxane (nghĩa là $\equiv Si-O-Si\equiv$). Đối với các hạt nhỏ hơn 5 nm, có hơn 50 % số nguyên tử Si ở trên bề mặt, vì vậy chúng phải có một hoặc nhiều hơn các liên kết silanol (nghĩa là $\equiv Si-OH$); tuy nhiên, bên trong lòng các hạt keo có thể là SiO_2 đặc.

Sol của oxide chứa nước có thể tạo ra theo nhiều cách, như được minh họa trong hình 1.2: các polymer có thể dưới dạng dung dịch hoặc cô đặc lại thành gel polymer; các polymer có thể cô đặc lại thành các hạt mà vẫn còn huyền phù ổn định, hoặc kết tụ thành các hạt gel, hoặc là phát triển lớn đến nỗi chúng lắng xuống trong huyền phù. Trong phần tiếp theo, chúng ta nghiên cứu các yếu tố góp phần vào tính ổn định của các huyền phù keo. Chúng ta sẽ thấy rằng silica có nhiều tính chất dị thường (anomalous), vì vậy lý thuyết giải thích cho hầu hết các hệ keo là không đúng cho vật liệu quan trọng này.



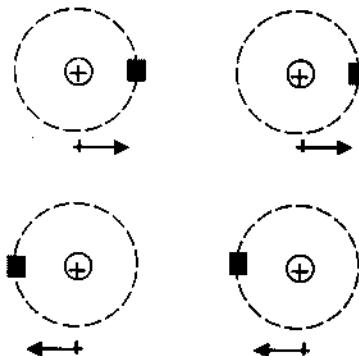
Hình 1.2. Quá trình tạo gel polymer của dung dịch silicat

1.1.2. Tính ổn định của sol

Tính ổn định và sự đồng tụ của sol là lĩnh vực được nghiên cứu mạnh mẽ nhất của hóa học chất keo, kết quả là, có rất nhiều bài viết và nghiên

cứu về vấn đề này. Ở đây chúng tôi khái quát ngắn gọn về các vấn đề cơ bản của chủ đề này.

Do các điện tử xoay quanh hạt nhân không tạo thành một lưới (screen) đồng dạng về không gian và thời gian, nên mỗi nguyên tử là một cực dao động ngẫu nhiên. Tác động này tạo nên một lực hút giữa các nguyên tử, được biết đến như là lực Van der Waals hay năng lượng phân tán, lực hút này tỷ lệ với độ phân cực của các nguyên tử và tỷ lệ nghịch lũy thừa 6 với sự chia tách của chúng. Lực Van der Waals xuất phát từ ba loại tương tác: ngẫu cực bền- ngẫu cực bền (lực Keesom), ngẫu cực bền- ngẫu cực cảm ứng (lực Debye), và ngẫu cực tạm thời- ngẫu cực tạm thời (lực London). Lực London sinh ra lực hấp dẫn tầm xa giữa các hạt keo. Khi các nguyên tử ở xa nhau, chuyển động của các điện tử của chúng là không tương quan với nhau, nhưng như trình bày trong hình 1.3, khi lại gần nhau hơn các điện tử sẽ phân bố làm sao để giảm thiểu năng lượng của hệ. Các ngẫu cực tạm thời được tạo thành theo cách này tạo ra một lực hấp dẫn lưới (net attraction), mặc dù mômen ngẫu cực bền lưới bằng 0. Các ngẫu cực này dao động với chu kỳ $\sim 10^{-16}$ giây; vì vậy nếu các nguyên tử bị chia tách bằng khoảng cách lớn hơn ~ 30 nm thì trước khi sóng điện từ chuyển từ nguyên tử này tới nguyên tử khác sự phân bố điện tử của nguyên tử thứ nhất đã thay đổi. Điều này gọi là sự trễ (retardation) của các lực phân tán, và dẫn đến lực hấp dẫn bị giảm; chỉ có các lực không bị trễ là quan trọng trong chất keo.



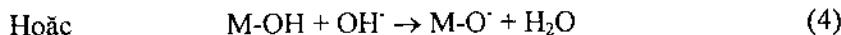
Hình 1.3. Mô hình lực phân tán London của hai nguyên tử

Lực phân tán hấp dẫn gần như là lực phụ gia (additive) nên nó rất quan trọng đối với các hạt có kích thước keo, và lực hấp dẫn có xu hướng gây ra sự keo tụ của chất keo. Lý thuyết về lực phân tán đã được thảo luận triệt để trong chuyên khảo của Mahanty và Ninham. Đối với hai phiên vô hạn (infinite slab) cách nhau một khoảng cách h , điện thế hấp dẫn là:

$$VA = - A/12\pi h^2 \quad (2)$$

trong đó A (có độ lớn trong khoảng 10^{-19} - 10^{-20}) là một đặc tính vật liệu được gọi là hằng số Hamaker. Chú ý rằng sự phụ thuộc của lực vào khoảng cách đã thay đổi từ $VA \propto -1/h^6$ đối với các nguyên tử thành $VA \propto -1/h^2$ đối với các bát (plate). Đối với các hạt cầu lực này bao gồm một hàm logarit mà phân rã chậm hơn so với các bát bị chia tách gần (tức là, có thể so sánh với bán kính của hạt cầu) và nhanh hơn rất nhiều khi bị chia tách xa. Kết quả của việc phụ thuộc vừa phải của V_A vào h là lực hấp dẫn mở rộng vượt khoảng cách nanomet, vì vậy để ngăn chặn sự kết tụ, cần thiết phải dựng nên các lớp chắn có các chiều quanh hạt. Điều này có thể làm được bằng cách tạo ra lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt hoặc bằng cách hấp phụ một lớp hữu cơ dày (gọi là lớp chắn không gian) trên hạt để ngăn chặn các hạt lại gần nhau.

Việc làm ổn định chất keo bằng lực đẩy tĩnh điện đã được mô tả thành công bởi thuyết DLVO (gọi theo tên của những người tạo ra nó: Derjaguin, Landau, Verwey và Overbeek). Lực lưới (net force) giữa các hạt trong huyền phù được công nhận là tổng của các lực hấp dẫn Van der Waals và lực đẩy tĩnh điện được sinh ra bằng điện tích hấp phụ trên các hạt. Lớp chắn lực đẩy phụ thuộc vào hai loại ion mà tạo thành lớp kép: các ion xác định điện tích là các ion điều chỉnh điện tích trên bề mặt của hạt và counterion là ở trong dung dịch xung quanh hạt và hoạt động để chắn điện tích của các ion xác định điện thế. Đối với các oxide chứa nước, các ion xác định điện tích là H^+ và OH^- , các ion này tạo thành điện tích trên hạt bằng cách nhận thêm proton hoặc khử proton các liên kết MOH trên bề mặt của các hạt:



Việc dễ dàng nhận thêm hoặc khử bớt proton khỏi oxide (tức là độ axit của gốc MOH) phụ thuộc vào nguyên tử kim loại. Độ pH mà ở đó các hạt trung hòa về điện được gọi là điểm trung hòa điện (point of zero charge - PZC). Tại độ pH $> PZC$, phương trình 4 chiếm ưu thế, và các hạt tích điện âm, trong khi đó tại độ pH $< PZC$, phương trình tạo cho các hạt có điện tích dương. Các giá trị của PZC đối với một số loại oxide được trình bày trong Bảng 1.1. Các dữ liệu được lấy từ bảng mở rộng của Park. Độ lớn của điện áp bề mặt ϕ_0 phụ thuộc vào sự lệch độ pH ở PZC và điện thế này hút các ion tích điện trái dấu (counterion) mà hiện diện trong dung dịch.

Bảng 1.1. Điểm trung hòa điện tích (PZC) của các oxide được lựa chọn

Phạm vi tiêu biểu		Các ví dụ	
Loại oxide	PZC	Oxide	PZC
M ₂ O	11,5 < pH	MgO	12
MO	8,5 < pH < 12,5	FeOOH	6,7
M ₂ O ₃	6,5 < pH < 10,5	Fe ₂ O ₃	8,6
MO ₂	0 < pH < 7,5	Al ₂ O ₃	9,0
M ₂ O ₅ , MO ₃	pH < 0,5	Cr ₂ O ₃	8,4
		SiO ₂	2,5
		SnO ₂	4,5
		TiO ₂	6,0

Oxide kim loại chứa nước là ưa nước (Hydrophilic), điều này có nghĩa là các lớp phân tử nước bị hấp phụ mạnh lên bề mặt của một hạt, bị liên kết bằng các liên kết hydro và lực Van der Waals. Các điện tích trái dấu counterion cũng bị hút mạnh bởi lực Van der Waals cũng như bị hút bởi điện thế tĩnh điện của các ion xác định điện thế. Lực hút tăng lên cùng với độ phân cực của ion, nên nó tăng lên cùng với hóa trị và kích thước, ví dụ như từ Li⁺ tới Cs⁺ và từ F⁻ tới I⁻. Tuy nhiên, mật độ điện tích cao của các cation nhỏ khiến chúng bị bao bọc bởi một lớp hydrat hóa, nên dạng ngâm nước (hydrated) của một cation nhỏ (ví dụ như Li⁺ + H₂O liên hợp) có thể lớn hơn dạng ngâm nước của một ion lớn hơn (ví dụ như Cs⁺). Kết quả là, các ion ngâm nước nhỏ trên thực tế sắp xếp ít dày đặc hơn giống với hạt cho nên đổi với các ion có hóa trị nhất định thì các ion lớn hơn chẵn điện tích bề mặt hiệu quả hơn.

Hình 1.4 minh họa sơ đồ một lớp đôi. Căn cứ vào lý thuyết tiêu chuẩn, điện áp giảm tuyến tính dọc suốt lớp của nước và counterion được liên kết chặt, gọi là lớp Stern. Ngoài mặt Helmholtz (Helmholtz plane) (tại h = H), trong lớp Gouy, các counterion khuếch tán tự do; trong phạm vi đó thế dày tĩnh điện của lớp đôi thay đổi cùng với khoảng cách từ hạt h xấp xi bằng:

$$VR \propto e^{-\kappa(h-H)} \quad (h \geq H) \quad (5)$$

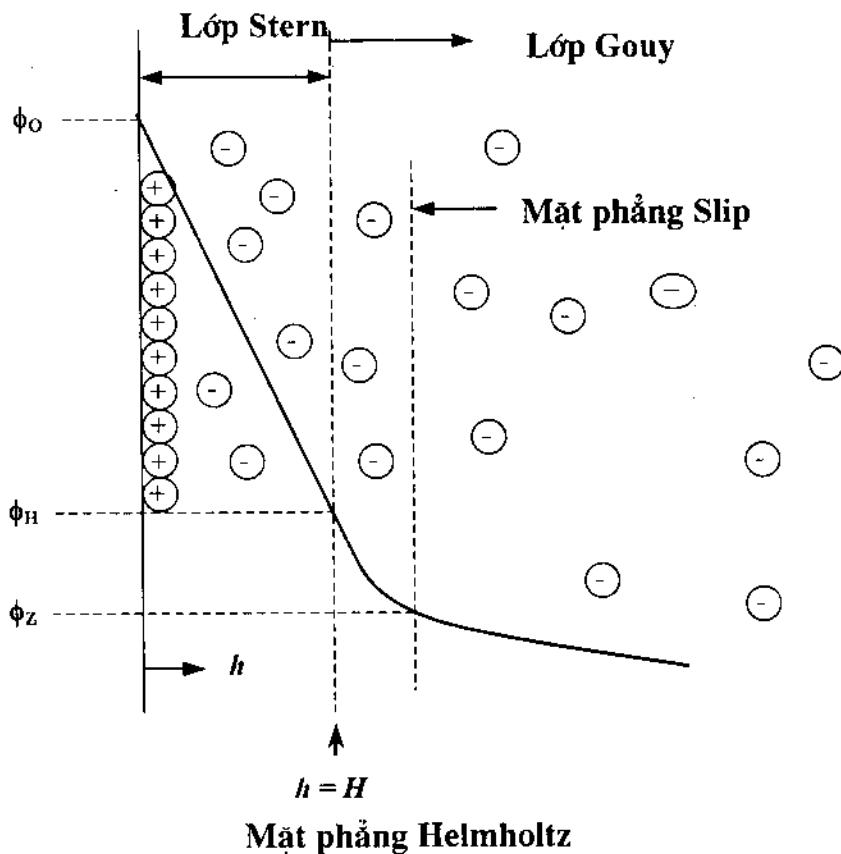
Trong đó 1/κ được gọi là khoảng chẵn Debye-Hückel (Debye-Hückel screening length) và κ được cho bởi:

$$\kappa = \sqrt{\frac{F^2 \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 R_k T}} \quad (6)$$

trong đó F là hằng số Faraday, ε₀ là hằng số điện môi trong chân không, ε là hằng số điện môi của dung môi, c_i và z_i là nồng độ và hóa trị của counterion loại i. Khi khoảng chẵn lớn (nghĩa là κ nhỏ) thì thế dày mở rộng ra xa hạt; điều này xảy ra khi nồng độ counterion thấp. Khi có các counterion, điện áp giảm nhanh hơn cùng với khoảng cách. Do lực dày tỷ lệ với độ dốc điện áp :

$$FR = \frac{dV_R}{dh} \alpha k e^{-\kappa(h-H)} \quad (7)$$

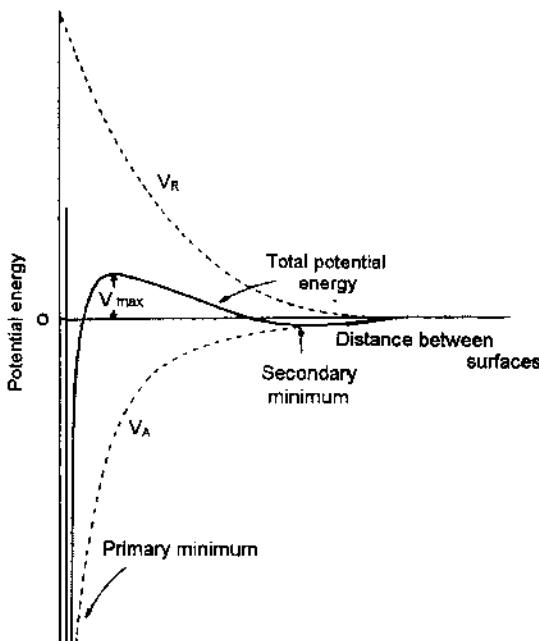
nên lực đẩy tăng lên khi cho thêm một lượng nhỏ chất điện phân (ví dụ như FR tăng lên cùng κ). Tất nhiên là một lượng lớn counterion sẽ phá vỡ lớp đôi (nghĩa là số hạng mũ trong phương trình 7 mất đi), loại bỏ lực đẩy.



Hình 1.4. Sơ đồ cơ chế tích điện bề mặt lớp Stern và lớp Gouy

Khi điện trường được đưa vào chất keo, các hạt tích điện chuyển động về phía điện cực có điện tích trái dấu. Quá trình chuyển động này được gọi là hiện tượng điện di (electrophysiology). Khi hạt chuyển động, nó di dọc theo lớp hấp phụ và một phần của mảng counterion, trong khi đó phần xa hơn của lớp đôi bị kéo về phía điện cực trái dấu. Mặt phẳng trượt (slip plane) hay mặt trượt (plane of shear) chia tách khu vực chất lỏng mà chuyển động cùng hạt khỏi khu vực mà chảy tự do. Tốc độ

chuyển động của hạt trong điện trường phụ thuộc vào điện áp tại mặt phẳng trượt, được biết đến là điện áp zeta ϕ_ζ . Nhìn chung, điện áp ζ nhỏ hơn điện áp bề mặt ϕ_0 là do hiệu ứng chấn của counterion bên trong mặt phẳng trượt. Như cho thấy trong Hình 1.4, mặt phẳng trượt được cho là có bên trong lớp Gouy (bên ngoài mặt Helmholtz). Độ pH mà tại đó ϕ_ζ bằng không được gọi là điểm đẳng điện (Isoelectric point), điểm này nhìn chung không tương đương với PZC. Độ ổn định của chất keo tương quan chặt chẽ với độ lớn của điện áp ζ ; nói chung là độ ổn định cần thiết $\phi_\zeta \geq 30-50$ mV.

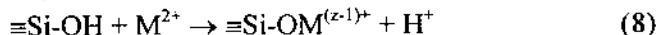


Hình 1.5. Giản đồ thể năng của thuyết DLVO

Hình 1.5 cho thấy hiệu ứng lưới (net effect) khi ứng dụng lực Van der Waals và lực đẩy lớp đôi theo lý thuyết DLVO. Gần hạt, năng lượng điện áp là cực tiêu sinh ra do lực hút Van der Waals. Xa khỏi hạt, năng lượng điện áp là cực đại (lớp chấn lực đẩy) sinh ra do lớp đôi tĩnh điện. Nếu lớp chấn lớn hơn ~ 10 kT, trong đó k là hằng số Boltzmann thì va chạm sinh ra do chuyển động Brown thông thường sẽ không vượt qua lớp chấn và gây ra kết tụ. Khi nồng độ của counterion tăng lên thì lớp đôi bị nén xuống do cùng một số lượng điện tích cần thiết để cân bằng điện tích bề mặt và bây giờ chúng có mặt ở thể tích nhỏ hơn xung quanh hạt. Do lực đẩy là không thay đổi, trong khi đó lớp chấn lực đẩy giảm xuống nên một cực tiêu thứ cấp (secondary minimum) xuất hiện trong sơ đồ

điện áp, nhưng nó không đủ sâu để liên kết các hạt với nhau. Khi nồng độ counterion tăng hơn nữa thì lực đẩy lớp đôi giảm xuống tới điểm mà điện áp lưới giữa các hạt không còn và chất keo sẽ đông tụ ngay lập tức.

Silica không tuân theo lý thuyết DLVO do chúng dường như được làm ổn định bằng một lớp nước hấp phụ mà lớp này ngăn chặn đông tụ thậm chí tại IEP. Dạng ổn định này là có thể do hằng số Hamaker nhỏ khác thường của silica. Để phá vỡ sự ổn định của sol silica có nước cần làm giảm mức độ hydrat hóa. Allan và Matijevic cho thấy rằng khi cho muối vào sol có thể tạo ra trao đổi ion:



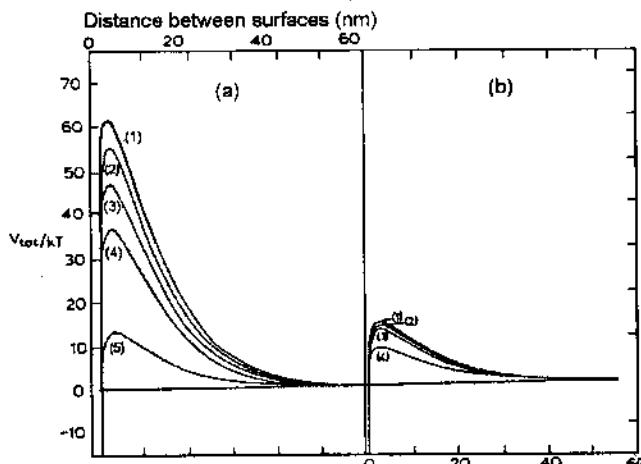
trong đó Mz^+ là cation không bị thủy phân của điện tích z. Do các gốc silanol là các vị trí hấp phụ đối với nước nên việc khử SiOH bằng trao đổi ion làm giảm lượng hydrat hóa và làm tính ổn định của chất keo kém đi. Tại độ pH thấp, lượng silanol mà bị loại bỏ để làm mất tính ổn định chất keo là như nhau, bắt chấp ion được sử dụng để trao đổi ($\text{M} = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Ca}^{2+}, \text{La}^{3+}, \text{Al}^{3+}$). Nếu độ pH đủ cao để cho các ion được thủy phân thì các phản ứng bề mặt khác có thể xảy ra, bao gồm trao đổi các dạng thủy phân



hoặc ngưng tụ giữa các hydroxyl trên bề mặt và cation:



Tính ổn định có thể trở lại như cũ ở nồng độ muối cao do các ion hấp phụ làm đảo điện tích của các hạt và tạo ra tính ổn định tĩnh điện (xem phần thảo luận tiếp theo).



Hình 1.6. Ảnh hưởng kích thước hạt chất điện ly đến thế năng giữa các hạt

Hình 1.6 minh họa một điểm rất quan trọng về tác động của kích thước hạt lên độ ổn định: đối với cùng điện áp bề mặt, các hạt lớn hơn có lớp chấn lực dày hơn. Tác động này, là kết quả của sự phụ thuộc khác nhau của VA và VR lên bán kính của hạt, giải thích tại sao các hạt có thể phát triển thành sol bền vững. Các hạt nhân ban đầu có thể không bền vững, nhưng một khi chúng phát triển đến kích thước đủ lớn, lớp chấn lực dày trở nên đủ rộng để ngăn chặn động tụ (hoặc phát triển hơn nữa). Sự phụ thuộc kích cỡ hạt của điện áp giữa các hạt có hệ quả rất thú vị khác: nếu sol chứa các hạt có kích cỡ khác nhau thì các hạt nhỏ có thể kết tụ với các hạt lớn, mặc dù cả hạt bé và hạt lớn có thể là ổn định trong sol mà sol này là đơn phân tán (nghĩa là chỉ chứa hạt cùng kích cỡ).

Theo lý thuyết DLVO, việc động tụ là kết quả của lực đẩy lớp đôi giảm do điện áp bề mặt giảm (độ pH thay đổi) hoặc do nồng độ chất điện phân tăng lên (counterion). Hiệu quả của counterion trong việc làm giảm lực đẩy phụ thuộc mạnh vào hóa trị của ion. Quy luật Schulze-Hardy theo kinh nghiệm chỉ ra rằng nồng độ của chất điện phân cần thiết để gây ra keo tụ c₁ tỷ lệ nghịch 1/6 với điện tích của ion. Mặc dù “quy luật” này là khá chính xác nhưng cũng cần phải xem xét một trong các thành tựu của lý thuyết DLVO mà lý thuyết này dự đoán:

$$cf = \frac{C\epsilon^3 k^5 T^5}{A^2 e^6 z^6} \quad (11)$$

trong đó C là hằng số (ít phụ thuộc vào tỷ lệ điện tích cation/anion), e là điện tích điện tử, và các biến số khác đã được xác định trước. Sự phụ thuộc mạnh vào z phản ánh khả năng chấn điện áp bề mặt của các ion tích điện cao. Tuy nhiên, như đã lưu ý từ trước, lực hút của một ion tới một hạt không đơn thuần là tĩnh điện. Xu hướng hấp phụ của một ion phụ thuộc vào kích cỡ và độ phân cực của nó, bên cạnh điện tích của ion, các yếu tố này đóng góp vào tính gần đúng của quy luật Schulze-Hardy. Nói chung, các ion mà hấp thu hóa học hoặc gây ra các phản ứng hóa học không tuân theo quy luật này.

Do lực hút không đơn thuần là tĩnh điện nên các ion có thể hấp phụ đến mức chúng thậm chí làm đảo dấu của điện áp ζ , nên ϕ_0 và ϕ_ζ trái dấu nhau. Người ta đã chứng tỏ rằng sự đảo điện tích gây ra do hấp phụ các ion kim loại thủy phân hóa; không phải do các cation không bị thủy phân cũng như không do các hydroxide không tan gây ra hiệu ứng này. Do các cation đa hóa trị có thể bị thủy phân tại độ pH tương đối thấp nên chúng có thể đảo điện tích của chất keo và sinh ra độ ổn định tĩnh điện trên phạm vi độ pH rộng. Mặt khác, các ion hai hóa trị như Zn^{2+} thủy phân tại độ pH cao như vậy các hydroxide không tan có thể tạo ra và ngăn chặn việc hấp phụ mà có thể khiến cho đảo điện tích. Các ion kim loại một hóa trị không thể gây ra đảo điện tích được, nhưng các ion hữu cơ lớn

một hóa trị có thể có tính hấp phụ đặc biệt mạnh như vậy đến nỗi chúng làm dão điện tích tại nồng độ rất thấp. Hiệu ứng hấp phụ khiến tính chất điện của lớp Stern trở nên phức tạp hơn như trong hình 1.4. Johnson đã đưa ra một mô hình để tính toán điện áp ζ tránh được sự mô tả không rõ ràng trường tĩnh điện trong lớp Stern. Mô hình này yêu cầu một tập hợp các cân bằng hóa học, bao gồm cả việc hấp phụ các ion chất điện phân; do các hằng số cân bằng không được biết đến theo cách tiên nghiệm, nên chúng phải được xác định bằng cách chọn đường cong đồ thị.

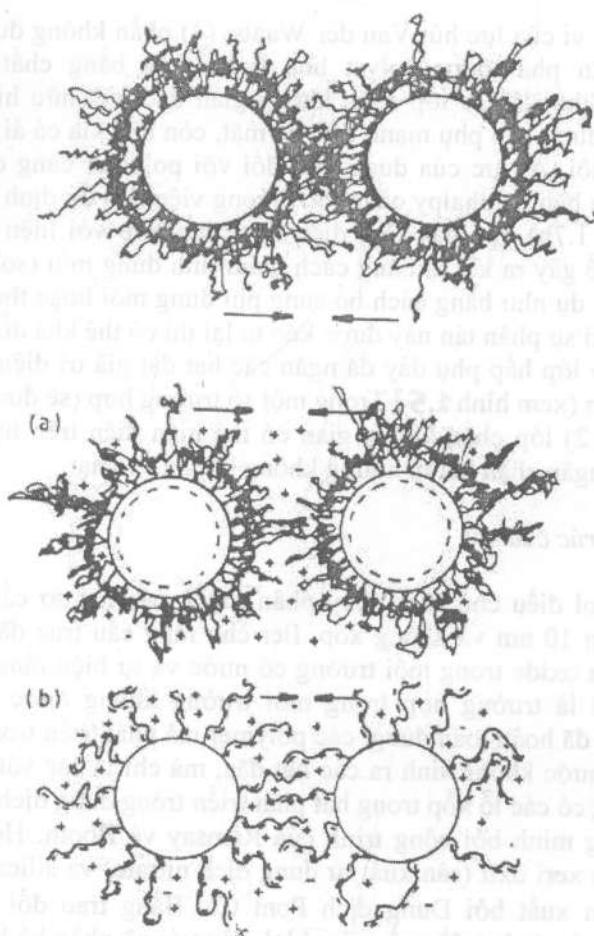
Smoluchowski là người đầu tiên phân tích động học của hiện tượng keo tụ, ông đã thừa nhận rằng không có sự hiện diện của bất cứ lớp chắn lực đầy nào, và kết tụ này xảy ra do sự kết dính của các hạt đơn thành các cụm (không quan tâm đến sự kết tụ cụm - cụm). Lý thuyết này được Fuchs phát triển thêm, ông đã cho thấy rằng thể đầy $V(r)$ có thể làm giảm tốc độ keo tụ bằng yếu tố W , được gọi là hệ số ổn định (stability ratio).

$$W = 2a \int_{2a}^{\infty} \exp(V/kT) r^{-2} dr \quad (12)$$

trong đó r là khoảng cách từ trung tâm của hạt cầu tới bán kính a . Một lý thuyết hoàn chỉnh về keo tụ phải tính đến nhiều yếu tố khác. Ví dụ như, trong va chạm Brown rất khó để chuyển vị chất lỏng liên kết chặt gần bề mặt các hạt; việc hiệu chỉnh hiệu ứng thủy động lực học đang được tìm hiểu và xác nhận. Bên cạnh đó, các tương tác giữa các hạt gần nhau có thể gây ra biến dạng lớp đôi hoặc thậm chí gây giải hấp các ion. Tổng quát mô hình của Smoluchowski đã mô tả được động học và việc phân bố kích cỡ cụm trong khói kết tụ của chất keo, như tìm thấy trong các thí nghiệm thực tiễn và mô phỏng trên máy tính.

Sự peptit hóa (giải keo) là quá trình tái phân tán chất keo mà đã keo tụ. Quá trình này đôi khi có thể thực hiện bằng cách rửa để loại bỏ các counterion gây ra keo tụ; tuy nhiên, rất khó có thể trực xuất các ion đa hóa trị mà hấp phụ mạnh trên bề mặt. Một cách thay thế là sol có thể được giải keo bằng hấp phụ các ion xác định điện tích mà tái thiết lập lớp đôi. Rõ ràng là rất khó hoặc không thể giải keo một chất keo mà chất keo này có điện áp sơ cấp tối thiểu (primary potential minimum) như cho thấy trong hình 1.3, do việc giải keo đòi hỏi năng lượng hàng trăm kT . Như Overbeek đã chỉ ra, thật đáng ngạc nhiên khi có thể thường xuyên tái phân tán một chất kết tủa. Trong rất nhiều trường hợp, các hạt rõ ràng là được ngăn chặn để không tụ xuống điện áp sơ cấp tối thiểu bởi các lớp hydrat hóa liên kết chặt. Trong trường hợp của silica như đã lưu ý từ trước, hiệu ứng của việc hydrat hóa mạnh đến nỗi các chất keo ổn định ở điểm đẳng điện.

Mặc dù các hệ có nước hầu hết được làm ổn định bằng sử dụng một lớp đôi tĩnh điện, cũng có thể ngăn chặn keo tụ bằng một lớp các phân tử



Hình 1.7. Mô hình các lực tương tác giữa các hạt trong dung dịch keo

hữu cơ hấp phụ dày, lớp này tạo thành một lớp chắn không gian. Lớp hấp phụ này ngăn chặn sự tiếp cận nhau của các hạt bằng hai cách: entropy và enthalpy. Khi các lớp của các hạt gần nhau chồng lên nhau, chuyển động tự do của mạch bị giảm bớt, khiến làm giảm entropy của hệ. Đồng thời, các phân tử dung môi mà bao quanh mạch polymer bị ép chặt khiến mất năng lượng; về cơ bản, áp lực thẩm thấu được tạo ra có xu hướng hút chất lỏng quay trở lại khoảng trống giữa các hạt và đẩy các hạt rì ra. Để tạo ra một lớp chắn hữu hiệu, lớp hấp phụ cần phải đáp ứng các yêu cầu sau: (1) bề mặt hạt phải được bao phủ hoàn toàn (nhằm ngăn cản mạch polymer tiếp xúc với các hạt, gây ra cái gọi là keo tụ liên kết - *àu - bridging flocculation*); (2) polymer cần phải được neo chắc vào bề mặt để nó không bị chuyển vị trong va chạm Brown; (3) lớp phải đủ dày (thường > 3 nm) để giữ các điểm tiếp cận gần nhất bên

ngoài phạm vi của lực hút Van der Waals; (4) phần không được neo của polymer cần phải được solvat hóa hoàn toàn bằng chất lỏng. Các copolymer khói là các lớp chắn không gian đặc biệt hữu hiệu, do một đầu có thể được hấp phụ mạnh trên bề mặt, còn đầu kia có ái lực cao đối với dung môi. Ái lực của dung môi đối với polymer càng cao thì việc làm ổn định bằng enthalpy càng lớn. Trong việc làm ổn định điện không gian (Hình 1.7b), lực dây tĩnh điện được kết hợp với hiệu ứng không gian. Có thể gây ra kết tụ bằng cách giảm tính dung môi (solvency) của polymer (ví dụ như bằng cách bổ sung phi dung môi hoặc thay đổi nhiệt độ). Một khi sự phân tán này được keo tụ lại thì có thể khá dễ dàng để tái phân tán do lớp hấp phụ dày đã ngăn các hạt đạt giá trị điện áp hút cực tiêu đầu tiên (xem **hình 1.5**). Trong một số trường hợp (sẽ được thảo luận trong phần 2) lớp chắn không gian có thể hiện diện trên hạt trong khi phát triển, ngăn chặn kết tụ nhưng không bị gắn vào hạt.

1.1.3. Cấu trúc của sol

Trong sol điều chế bằng thủy phân muối, các hạt sơ cấp có đường kính ~3 đến 10 nm và không xốp. Iler cho rằng cấu trúc đặc này là do tính tan của oxide trong môi trường có nước và tự biện rằng đây có thể không phải là trường hợp trong môi trường không nước (ví dụ như rượu). Ông đã hoàn toàn đúng: các polymer mà phát triển trong các dung dịch rượu-nước không sinh ra các hạt đặc, mà chỉ là các vật thể fractal. Việc không có các lỗ xốp trong hạt phát triển trong dung dịch có nước đã được chứng minh bởi công trình của Ramsay và Booth. Họ đã nghiên cứu sol của xeri oxit (sản xuất từ dung dịch nitrate) và silica (ví dụ như Ludox® sản xuất bởi Dung dịch Pont Co. Bằng trao đổi ion silicate kiềm). Tất cả các hạt đều gần như hình cầu với cỡ phân bố hẹp. Các hạt xeri oxit có đường kính 6 - 7 nm, và một số loại keo silica được dùng có kích cỡ hạt trong khoảng từ 8 - 80 nm. Kích cỡ hạt được xác định bằng kính hiển vi điện tử truyền qua (TEM) và bằng tán xạ neutron góc hẹp (SANS) từ dung dịch loãng. Các phương pháp này có tính thống nhất cao. Bên cạnh đó, diện tích bề mặt của bột đã sấy được xác định bằng phương pháp BET, và kích cỡ hạt đã tính toán rất phù hợp với các dữ liệu khác. Nếu các hạt là xốp thì diện tích BET phải rộng và kích cỡ hạt đã tính toán phải nhỏ hơn kích cỡ nhìn thấy trong TEM, nên các hạt này chắc chắn là oxide đặc chứa nước. Tất nhiên, các hạt như vậy có thể kết tụ lại thành cấu trúc xốp lớn, chúng ta sẽ xem xét ở phần tiếp theo.

Mặc dù lõi của các hạt sơ cấp trong sol chứa nước là không xốp nhưng cần phải nhắc lại là các hạt này có thể chứa các gốc hydroxyl mà các gốc này làm giảm mật độ của chúng. Một ví dụ minh họa là công trình của Crucean và Rand, họ đã điều chế zirconia bằng cách nhỏ giọt

zirconyl chloride vào nước các độ pH đã điều chỉnh là 4, 6, 8, 10, và hóa keo kết tủa bằng quay ly tâm và sấy. Khi đốt nóng lên 390°C , khối lượng và thể tích lỗ xốp của gel giảm xuống, do sự ngưng tụ của các gốc Zr-OH sinh ra nước mà nước này bị loại bỏ. Đồng thời mật độ xương của gel vô định hình, được đo bằng tỷ trọng kể heli, tăng từ $\sim 4,8$ lên $\sim 5,1 \text{ g/cm}^3$. Điều này chứng tỏ rằng các hạt oxide chứa nước trong gel co lại trong khi khử nước, như vậy ở đây phải có các gốc hydroxyl bên trong các hạt cũng như là trên bề mặt của lỗ xốp. Đây cũng là tính chất của các gel dẫn xuất alkoxide không chứa các hạt. Mật độ xương tăng lên (tới $\sim 5,5 \text{ g/cm}^3$) xảy ra ở nhiệt độ cao hơn do gel zirconi vô định hình kết tinh.

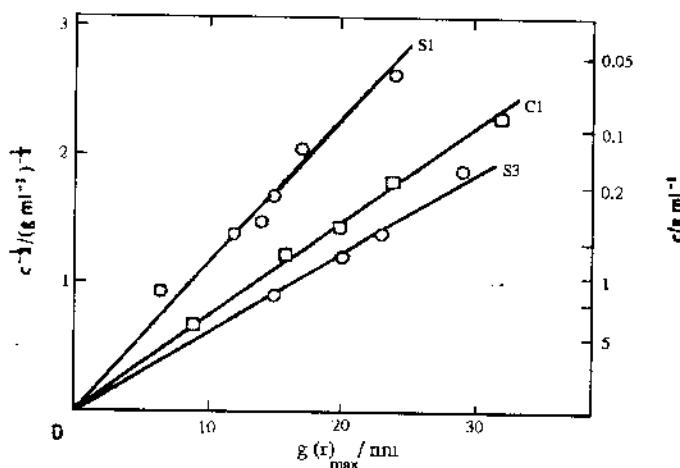
Sự phát triển của các hạt đặc được cho thấy trong các mô phỏng trên máy tính sự phát triển hạt đầu tiên là khối kết tụ mô phỏng của các hạt sinh ra từ va chạm của các cụm mà các cụm này dính rất chắc trong lúc va chạm và không thể sắp xếp lại. Kết quả là các khối kết tụ xếp lồng có kích thước fractal $df \sim 1,8$. Sự mô phỏng này sau đó được biến đổi cho phép các cụm quay xung quanh một tiếp điểm cho đến khi tiếp điểm khác được tạo thành. Sau đó các cụm đã được quay lần lượt là một, hai, hoặc ba vòng. Việc mật độ sắp xếp tăng lên theo tỷ xích cục bộ (local scale) là khá sâu, mặc dù kích thước fractal chỉ tăng lên chút ít (lần lượt tới 2,09; 2,17; và 2,18). Tính toán này trên thực tế là để mô tả khối kết tụ của các hạt hơn là việc gắn các phân tử vào hạt đang phát triển. Tuy nhiên, nó có thể mô tả cách tiếp cận của một ion được bao quanh bằng một lớp hydrat hóa mà lớp này ngay lập tức không tạo nên một liên kết hóa học. Một mô hình mà mô phỏng chính xác hơn sự hòa tan và tái kết tủa (theo hai chiều) được Shih và cộng sự phát triển. Họ cho phép các phân tử tách ra khỏi các cụm đang phát triển theo tốc độ phụ thuộc vào số lượng các phân tử bên cạnh gần nhất; có nghĩa là, năng lượng hoạt hóa để hòa tan đối với một phân tử liên kết với ba phân tử khác lớn hơn ba lần so với một phân tử gắn với cụm chỉ bằng liên kết đơn. Điều này thúc đẩy một nguyên tử thoát khỏi cụm và gắn lại lặp đi lặp lại nhiều lần cho đến khi nó tìm thấy một vị trí mà nó liên kết với các láng giềng khác. Cuối cùng dẫn đến sự tạo thành của các hạt đặc. Các cụm phát triển trong những mô hình của Shih và cộng sự luôn luôn là fractal, nhưng kích thước fractal (mật độ của cụm) tăng lên do năng lượng liên kết giảm xuống. Các quá trình tái sắp xếp này là giống với sự điều chỉnh cấu trúc mà có thể xảy ra trong một dung dịch muối có nước mà trong dung dịch này oxide tan đáng kể. Ngược lại, các gel dẫn xuất alkoxide, do tính tan của chúng thấp, nên chúng phát triển các cấu trúc rất giống với cấu trúc có lỗ xốp ở mọi kích cỡ.

Có vẻ mâu thuẫn khi các hạt đặc có thể phát triển trong dung dịch, tạo thành *gel* ổn định. Vậy tại sao các ion đa nhân và các polymer lại không bị dồn bởi lớp đôi tĩnh điện mà lớp này làm ổn định các hạt keo? Câu trả

lời cho thấy trong hình 1.5: lớp chấn lực dày phát triển cùng với kích thước của các hạt, nên các hạt nhân có thể không ổn định chống lại kết tụ cho đến khi chúng đạt tới kích thước nhất định. Kramer và cộng sự đã chứng minh trực tiếp rằng tốc độ phát triển của các hạt dioxit titan liên quan tới lớp chấn tĩnh điện. Các hạt phát triển tới đường kính 4 nm trong 24 giờ tại độ pH 9,7, nhưng đạt 50 nm trong 4 giờ nếu muối được cho vào để nén lớp đôi, và đạt đường kính 6 nm trong 1 giờ nếu độ pH giảm xuống còn 7 (gần IEP của dioxit titan). Tất nhiên là nếu lớp chấn lực dày là quá thấp thì các hạt không tạo nên sol ổn định. Theo Iler, sol silica sinh ra từ thủy phân silicate kiềm sẽ kết tủa nếu nồng độ muối vượt quá 0,3N.

Sự sắp xếp của các hạt trong sol có thể được khảo sát bằng các phương pháp tán xạ như SANS và SAXS (tán xạ tia X góc hẹp). Cường độ tán xạ thiết lập nên một hàm phân bố bán kính (RDF) $g(r)$, điều này cho thấy khả năng là tâm của hai hạt sẽ bị chia tách bởi khoảng cách r . Nếu các hạt này sắp xếp trật tự như trong tinh thể thì RDF bao gồm các pic, như trong phản xạ Bragg quen thuộc trong mẫu bột tia X; ở mức độ khác, trong dung dịch loãng RDF là phẳng, chứng tỏ mật độ đồng dạng. Sự thay đổi trong RDF của sol silica ổn định khi nồng độ tăng lên. có một số hạt rất gần các hạt khác nên $g(r) \rightarrow 0$ ở khoảng cách ngắn, nhưng lại có một pic rộng ở khu vực dài hơn mà khu vực này phản ánh sự bắt đầu điều chỉnh. Các mô phỏng trên máy tính cho thấy rằng pic tương đương với các hạt có trong cực tiêu thứ nhất của điện áp giữa các hạt. Khi nồng độ (c) tăng lên, khoảng cách trung bình giữa các hạt (nghĩa là vị trí của pic chính trong RDF) giảm xuống theo $g(r)_{\max} \propto c^{-1/3}$ (như hình 1.8) Điều này cho thấy rằng số tọa độ (nghĩa là số trung bình của các hạt gần nhau nhất xung quanh bất cứ hạt nào) là không đổi khi nồng độ tăng lên. Trong trường hợp này, số tọa độ còn lại bằng ~8 do cách sắp xếp đặc ngẫu nhiên của các hạt cầu, và chỉ có khoảng cách trung bình giữa các hạt thay đổi. Do kích cỡ hạt có tính đa phân tán (polydispersity) ($\pm 20\%$) nên các hạt này không bao giờ xếp thành trật tự thật dài (tương tự như kết tinh), mà trật tự có thể thấy trong các hạt đơn phân tán, sẽ thảo luận ở phần tiếp theo.

RDF có thể được tính toán, dựa vào sự thừa nhận về điện áp giữa các hạt. Ramsay và Scanlon đã tìm ra sự thống nhất rất tốt giữa các dữ liệu SANS của họ và việc phân bố đặc tính bằng cách thừa nhận rằng thế dày trên các hạt silica gồm có các hạt cầu cứng (thế dày vô hạn) bao quanh bằng một lực đẩy tĩnh điện kiểu DLVO; bán kính hạt thu được bằng cách điều chỉnh các dữ liệu cho phù hợp với lý thuyết thống nhất với bán kính hạt đo bằng TEM. Nếu không tính đến lực đẩy tĩnh điện và hạt được coi là hành xử một cách đơn giản như hạt cầu thì các tính toán không khớp với các dữ liệu một chút nào, và kích cỡ hạt cần điều chỉnh lớn hơn so với kích cỡ thực.

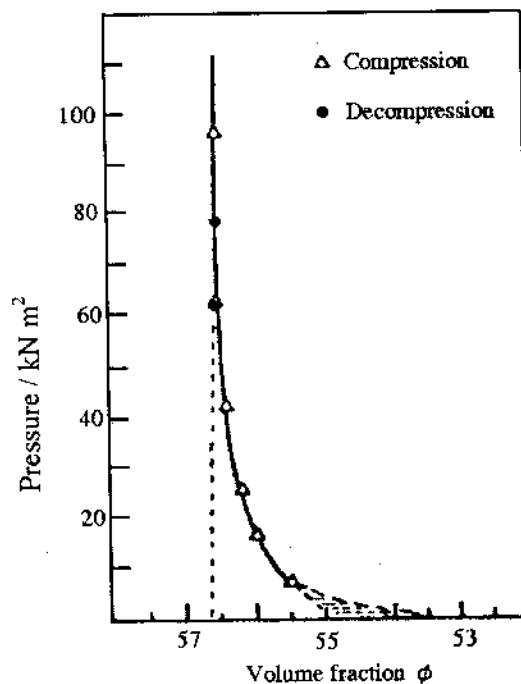


Hình 1.8. Sự phụ thuộc của khoảng cách trung bình giữa các hạt đến nồng độ keo theo tương quan $g(r)_{\max} \propto c^{-1/3}$

Các dữ liệu này cho thấy rằng khi nồng độ của sol ổn định tăng lên thì các hạt sắp xếp gần nhau hơn, nhưng vẫn phân bố ngẫu nhiên. Tính chất tương tự quan sát được ở các sol được làm ổn định bằng một lớp chắn không gian. Van Helden và Vrij đã làm ổn định các hạt silica đơn phân tán (bán kính ~ 17 nm) trong cyclohexane hay chloroform bằng hấp thu hóa học một lớp rượu stearyl trên bề mặt hạt. Khi thể tích riêng lên tới 0,4, thì độ nén, tán xạ ánh sáng và SANS của sol rất khớp với độ nén, tán xạ ánh sáng và SANS ở huyền phù của các hạt cầu cứng, và kích thước hạt thu được bằng cách điều chỉnh lý thuyết cho phù hợp với dữ liệu rất phù hợp với kích thước hạt quan sát bằng TEM. Các hạt hoạt động như các hạt cầu cứng do các lớp chắn không gian chỉ tương tác ở tiếp điểm. Cairns và cộng sự đã minh họa rất tốt về bản chất tầm ngắn của lớp chắn không gian, họ đã đo áp lực cần thiết để nén một latex polymer đã được làm ổn định bằng các mạch poly(12-hydroxy stearic acid). Độ dày của lớp là ~ 9 nm, điều này có nghĩa rằng các lớp chắn lực đẩy đã chạm đến thể tích riêng của các hạt là 0,53.

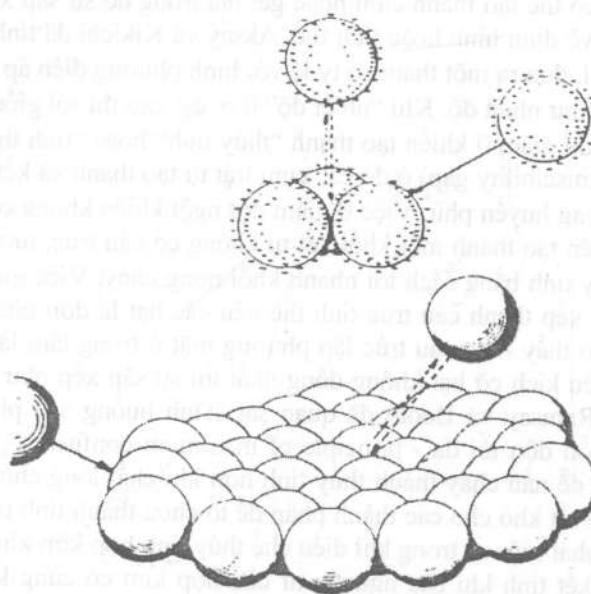
Như trong hình 1.9, áp lực bắt đầu tăng tại điểm này (0,53), và phân nhánh tại thể tích riêng gần 0,566, tương ứng với sự chia tách hạt là 14,5 nm. Rõ ràng là không có lực đẩy đáng kể cho đến khi các lớp chắn không gian thâm nhập vào.

Ramsay và cộng sự đã trộn lẫn các sol ổn định của các hạt FeOOH (goethite) hình que và dioxit titan hình cầu và sau đó khảo sát sol thu được bằng SANS. Phương pháp này cho phép quan sát độc lập các hạt có các thành phần khác nhau, do hiệu quả của phương pháp tán xạ neutron thay đổi nhiều vào kiểu nguyên tử. Cả hai kiểu hạt đều tích điện dương và hỗn hợp vẫn được giữ ổn định, có các hạt dioxit titan tập hợp xung quanh các tinh thể hình kim goethite. Tuy nhiên, đôi khi các sol mà ổn định một cách độc lập sẽ kết tụ lại khi trộn lẫn. Matijevic chỉ ra rằng lực hút giữa các hạt nhỏ và các hạt to thì lực hút của các hạt to lớn hơn, nên các hạt nhỏ có thể bị hút tới các hạt lớn hơn, dù chúng có cùng điện tích. Ví dụ như, khi sol silica được trộn lẫn với huyền phù của polyvinyl chloride latex, silica phủ lên trên latex dù cả hai đều tích điện âm.



Hình 1.9. Mối tương quan giữa độ lớn hạt với áp lực nén

Trong một số trường hợp trường lực xung quanh các hạt gây ra trật tự không đồng nhất. Như trong hình 1.10, khi ba hạt tạo thành một cụm sẽ khiến cho hạt tiếp theo dễ dàng hơn tiếp cận với cạnh hơn là tiếp cận với mặt.



Hình 1.10. Cơ chế lắng đọng của hạt nano trong hỗn hợp keo tụ

Hiện tượng này đã được kiểm nghiệm bởi Jullien trong mô hình kết tụ trên máy tính, trong đó ông tìm ra rằng các cụm này phát triển kích thước fractal chậm $1,42 \pm 0,05$. Điều này có thể giải thích cho kích thước fractal đã đo của cụm alumina là $1,45$ tìm ra bởi Axelos và cộng sự. Các dữ liệu của họ, thu được trong khoảng vài phút khi bắt đầu kết tụ, cho thấy df thấp hơn nhiều so với df thu được bởi Schaefer và cộng sự ở các sol hóa già có cùng thành phần. Nhóm tác giả sau tìm ra rằng sol kết tủa ngay lập tức sau khi điều chỉnh độ pH và bắt đầu lơ lửng lại khi hóa già, nên đây là một bằng chứng cho thấy đã xảy ra tái cấu trúc. Điều này có thể giải thích cho sự chênh lệch trong kích thước fractal do được bởi hai nhóm nghiên cứu này. Các hạt goethite (α -FeOOH) hình đĩa có xu hướng kết tụ theo cách sắp xếp mặt đối mặt, và điều này cũng khiến cho kích thước fractal nhỏ. Việc giảm df có thể là do mômen từ trên các hạt. Các mô hình của Mors và cộng sự dự báo các kích thước fractal tăng liên tục từ $1,35$ lên $1,78$ khi mômen từ của hạt tăng lên. Các kết quả này phù hợp với các giá trị mà Kim và cộng sự đo được đối với các hạt sắt ($1,34$) và hạt coban ($1,72$), sắt có mômen từ lớn và coban có momen từ nhỏ.

Có sự thống nhất nhất giữa tính chất của các hạt trong sol và của nguyên tử trong chất lỏng. Tại nồng độ thấp các hạt hành xử độc lập, giống như các nguyên tử trong khí. Khi nồng độ tăng lên, trạng thái ngăn xuất hiện và

RDF của sol rất giống với RDF của các nguyên tử trong chất lỏng. Nồng độ tiếp tục tăng có thể tạo thành cụm hoặc gel mà trong đó sự sắp xếp của các hạt sơ cấp là vô định hình hoặc tinh thể. Aksay và Kikichi đã tính toán biểu đồ pha của sol, đưa ra một tham số tỷ lệ với bình phương điện áp ζ , tham số này tương tự như nhiệt độ. Khi "nhiệt độ" $\theta \propto \phi_{\zeta}^2$ cao thì sol giống chất khí (gaslike), và khi giảm θ khiến tạo thành "thủy tinh" hoặc "tinh thể"; có một khe hỗn tạp (miscibility gap) ở đó các cụm trật tự tạo thành và kết tủa, để lại các singlet trong huyền phù. Việc θ giảm đột ngột khiến không có thời gian để sắp xếp, nên tạo thành một khối kết tụ không có cấu trúc, tương tự cách tạo thành thủy tinh bằng cách tẩy nhanh khỏi nóng chảy. Việc giảm θ chậm cho phép sắp xếp thành cấu trúc tinh thể nếu các hạt là đơn phân tán. Các mô phỏng cho thấy rằng cấu trúc lập phương mặt ở trung tâm là nhiều khả năng nhất. Nếu kích cỡ hạt không đồng nhất thì sự sắp xếp như vậy không xảy ra, như Ramsay và Booth đã quan sát. Tinh huống sau phù hợp với "nguyên lý hỗn độn tối đa - principle of maximum confusion", nguyên lý này cho rằng dễ nấu chảy thành thủy tinh hơn khi chất lỏng chứa rất nhiều nguyên tử, do rất khó cho các thành phần để tổ chức thành tinh thể. Nguyên lý này được phát hiện ra trong khi điều chế thủy tinh hợp kim kim loại, thủy tinh này chỉ kết tinh khi các nguyên tử của hợp kim có cùng kích cỡ. Sự phân chia về kích cỡ là cần thiết trước khi trật tự tinh thể phát triển. Quá trình này được Hachisu và cộng sự quan sát thấy trong các chất keo latex đơn phân tán.

	COACERVATES	TACTOIDS	CRYSTALLOIDS	FLOCKS
RODS				
PLATES				
SPHERES				

Hình 1.11. Các hình dạng cơ bản của các hạt trong keo

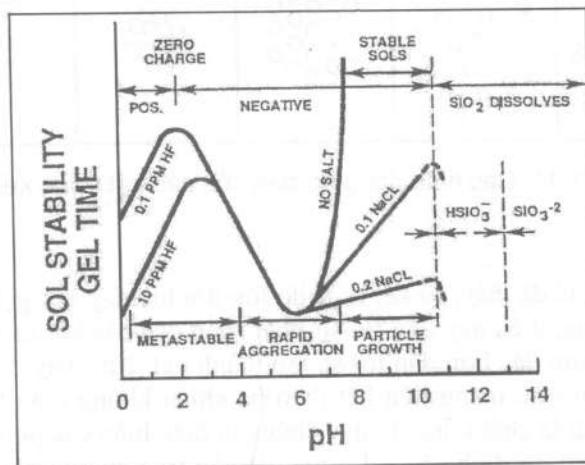
I.2. Gel

Như chúng ta đã thấy, sự kết tụ là do lớp đồi lực đẩy suy giảm. Trong dung dịch loãng, điều này dẫn tới sự phát triển của các kết tụ fractal, và trong các hệ đậm đặc hơn dẫn tới sự tạo thành gel. Như vậy, Gel là chất rắn xốp có cấu trúc mạng liên kết theo ba chiều không gian trong môi trường phân tán là chất lỏng. Ở đây chúng ta thảo luận các phương pháp theo đó làm mất ổn định các sol nước, và cấu trúc của gel thu được cả trước và sau khi sấy.

Hình 1.12 minh họa ảnh hưởng của độ pH và nồng độ chất điện phân lên thời gian (tgel) tạo thành sol gel silica. Khi độ pH cao các hạt được làm ổn định bằng điện tích âm, nên tgel dài. Tuy nhiên hiệu quả của lớp chắn tĩnh điện là rất nhạy với sự hiện diện của các muối mà nén lên lớp đồi. Đối với hầu hết các oxide, tốc độ gel hóa tăng lên liên tục do đã đạt tới điểm đằng điện, nhưng silica lại không theo quy tắc này: gần IEP (pH ~ 2) thì độ ổn định vừa phải, dường như là do sự bảo vệ của các lớp nước (hấp phụ) liên kết. Tại độ pH thấp hơn (<IEP), các hạt tích điện dương, tĩnh không ổn định được cho là do fluoride không tinh khiết.

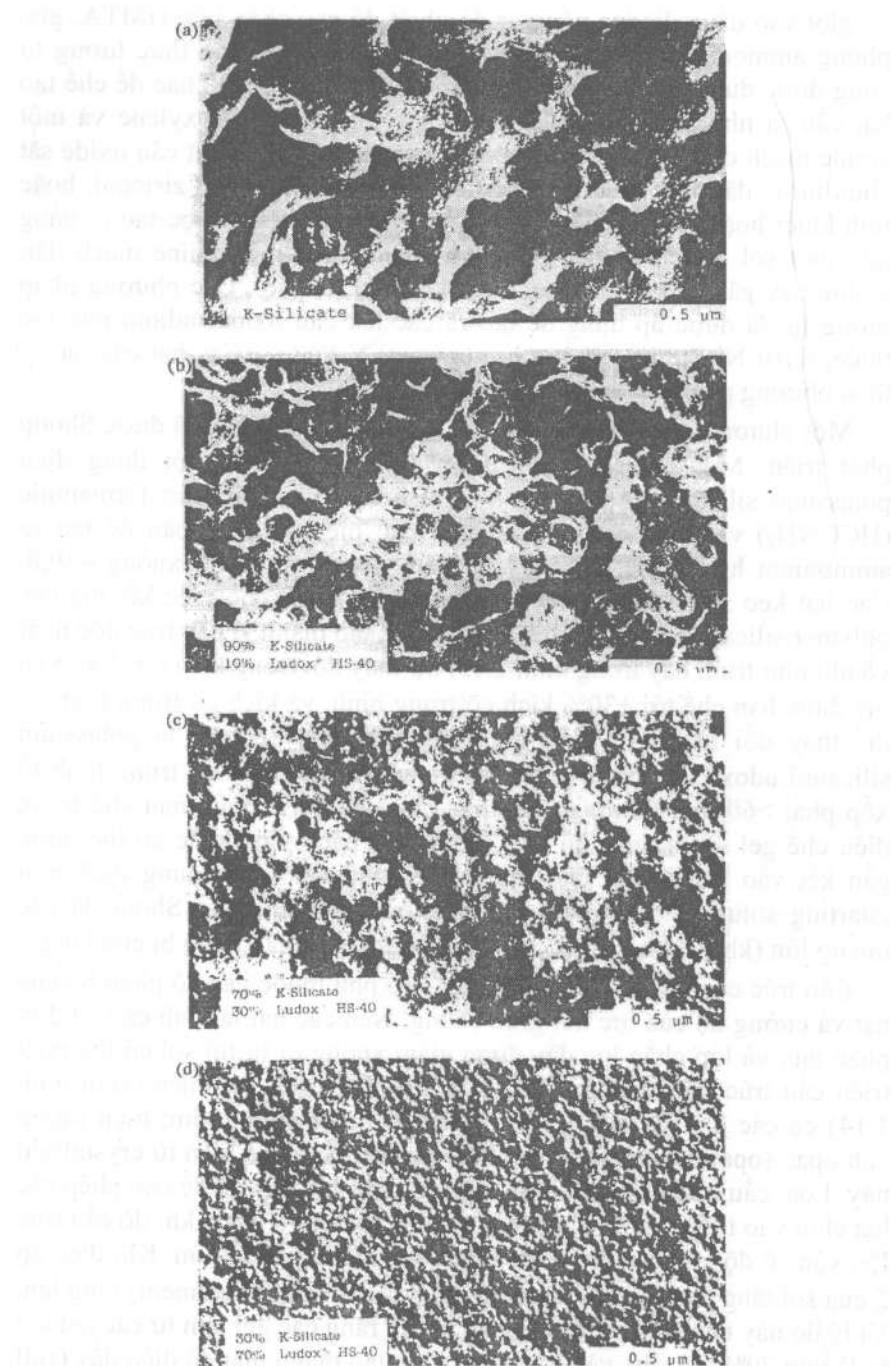
Hiện tượng gel hóa đã được ứng dụng một cách tài tình trong việc tạo thành nhiên liệu hạt nhân, như đã được giải thích trong một số nghiên cứu. Việc sử dụng sol nước có rất nhiều ưu điểm để sản xuất thương mại các vật liệu phóng xạ, do sử dụng sol làm giảm việc sản xuất ra các bụi

nguy hiểm mà các bụi này sinh ra do các phương pháp xử lý gỗ truyền thống. Hơn nữa, các oxide thu được lại tinh khiết và đồng nhất. Nó cũng đặc biệt thuận tiện với các lý do thực tiễn là sol có thể được điều chế chứa các hạt 5-50 nm ở nồng độ 1-5 M ổn định trong nhiều tháng. Nhiều phương pháp đã được phát triển để biến đổi sol thành các hạt gel đơn phân tán có đường kính từ 10 đến 1000 micron. Nếu có ba nhóm hạt, mỗi nhóm khác nhau ở đường kính hệ số ~7, được trộn lẫn với nhau, chúng có thể sắp xếp với mật độ ~90%. Việc đàm rung (vibratory compaction) các hạt này là cách thông thường để điều chế nhiên liệu hạt nhân. Các phương pháp nhũ tương để tạo ra hạt gel đơn phân tán và các phương pháp để phát triển các hạt đơn phân tán trực tiếp trong dung dịch được thảo luận trong phần tiếp theo.



Hình 1.12. Ảnh hưởng độ pH trong hệ keo Silicat- nước

Thorium nitrate là độc nhất vô nhị ở chỗ một bột phân tán có thể hình thành trực tiếp bằng cách đốt nóng bột nitrate này, bột này lúc đầu hòa tan trong chính nước hydrat hóa của nó, bao gồm nước và axit nitric. Khi đốt nóng thêm, nước bay hơi hết, tiếp theo là các oxit nitơ. Một cách khác, nitrate này có thể bị phân hủy bởi hơi nước. Chất kết tủa sau đó được giải keo và sol nước được nhỏ giọt vào một chất lỏng hữu cơ, ví dụ như 2-ethyl hexanol. Các giọt nhỏ của dạng sol có kích cỡ được điều chỉnh bằng số lượng chất hoạt động bề mặt cho vào, và các giọt nhỏ này hóa keo khi chất lỏng hữu cơ chiết tách nước khỏi sol. Các giọt nhỏ có thể tròn hơn nếu chúng được cho qua môi trường NH_3 , tạo thành một lớp “da” chắc chắn trên các hạt cầu trước khi trở về chất lỏng hữu cơ. Có thể điều chế sol urani bằng thủy phân hóa uranyl nitrate. Sol nước được trộn lẫn với hexamethylene tetramine (HMTA) và dung dịch này được nhỏ

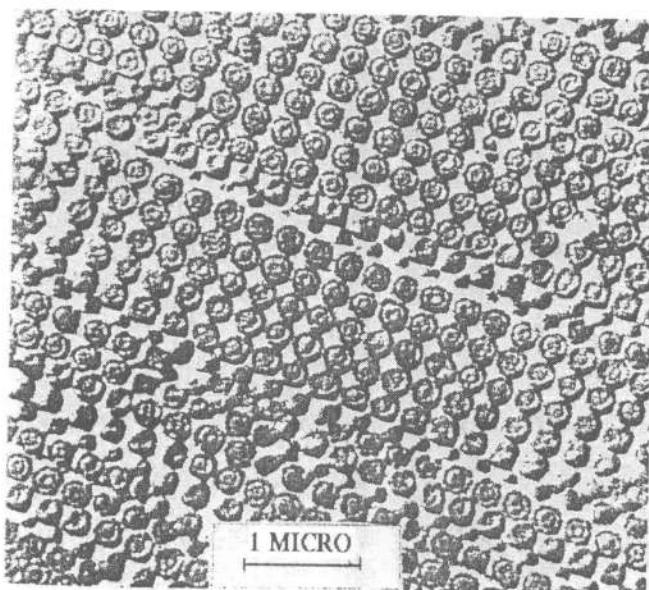


Hình 1.13. Cấu trúc lỗ xốp của gel tổng hợp bằng phương pháp Shoup

giọt vào dầu silicone nóng, ở đó nhiệt độ cao phân hủy HMTA, giải phóng ammonia là nguyên nhân gây ra gel hóa. Phương thức tương tự cũng được dùng để sản xuất carbide. Một phương pháp khác để chế tạo hạt cầu là nhỏ giọt sol nước vào trong dung dịch của xylene và một amine mạch dài, khi chiết tách axit khỏi pha nước; các hạt cầu oxide sắt chứa nước đã được điều chế theo cách này. Các hạt cầu zirconia, hoặc tinh khiết hoặc pha tạp bằng canxi, ytri hay magiê đã được tạo ra bằng nhỏ giọt sol nước vào trong trichlorethane chứa một amine mạch dài; amine này gây ra keo tụ bằng cách khử ion hóa sol. Các phương pháp tương tự đã được áp dụng để tạo ra các hạt cầu oxide indium pha tạp thiếc, ferrit Ni-Zn, ngọc hồng lựu (garnet) $Y_3Fe_5O_{12}$. Các hạt cầu tạo ra theo phương pháp này là các gel có độ xốp ~50%.

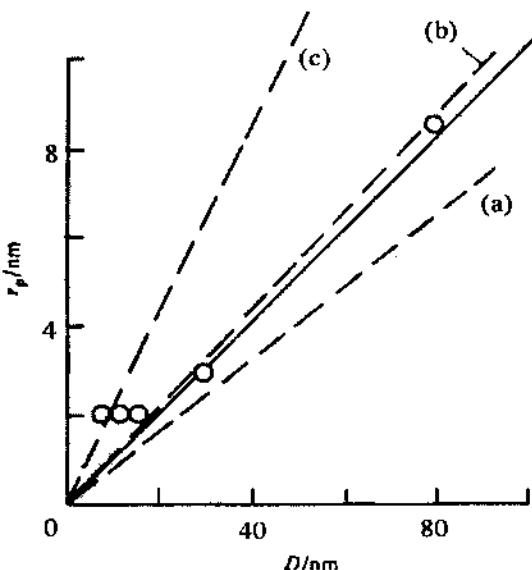
Một phương pháp mới để chế tạo gel với quy mô lớn đã được Shoup phát triển. Một sol các hạt Ludox® được trộn với một dung dịch potassium silicate độ pH cao. Sự gel hóa xảy ra khi cho formamide ($HCONH_2$) vào, sau đó thủy phân ở các điều kiện cơ bản để tạo ra ammonium hydroxide, vì vậy làm giảm độ pH từ ~11,8 xuống ~10,8. Các hạt keo silica hoạt động như là các hạt nhân cho việc kết tủa các polymer silicate từ dung dịch silicate kiềm, tạo thành vi cầu trúc độc nhất vô nhị như trình bày trong hình 1.13. Sự thay đổi trong kích cỡ lỗ xốp có thể được hạn chế tới $\pm 30\%$ kích cỡ trung bình, và kích cỡ trung bình có thể thay đổi từ 10 tới 360 nm bằng cách thay đổi tỷ lệ potassium silicate/Ludox®. Để tránh cracking trong khi sấy, kích cỡ trung bình lỗ xốp phải >60 nm. Phương pháp này chủ yếu được dùng hạn chế trong điều chế gel silica, mặc dù một lượng nhỏ các oxide khác có thể được gắn kết vào bằng cách cho các oxide hoặc muối vào dung dịch mồi (starting solution). Ưu điểm lớn nhất của phương pháp Shoup là các miếng lớn (khối $30 \times 30 \times 9$ cm) có thể được sấy mà không bị cracking.

Cấu trúc của gel chế tạo từ các hạt keo phụ thuộc vào cỡ phân bố của hạt và cường độ của lực hút giữa chúng. Nếu các hạt là hình cầu và đơn phân tán, và lớp chấn lực đầy được giảm xuống từ từ thì sol có thể phát triển cấu trúc trật tự ("tinh thể"). Ví dụ như, opan tự nhiên (xem hình 1.14) có các hạt cầu silica sắp xếp lập thể mặt hướng tâm; hiện tượng ánh opan (opalescence) là do sự nhiễu xạ ánh sáng khả kiến từ crystalloid này. Loại cấu trúc này phát triển khi lớp chấn lực đầy đủ để cho phép các hạt chui vào trong khối lèn chặt sít (dense packing), trong khi đó cấu trúc lỗ xộn có độ xốp cao được tạo thành khi thể đầy là rất lớn. Khi điện áp ζ của sol tăng lên, mật độ kết tủa ly tâm (centrifuged sediment) tăng lên. Vì lý do này nên Nelson và cộng sự tìm ra rằng các gel làm từ các sol kết tụ là xốp 70% khi sấy, và không nung kết tạo thành mật độ điện đầy (full density) khi sấy; ngược lại, các gel tạo từ các sol không kết tụ có độ xốp $<40\%$ và hóa đặc rất nhanh tại nhiệt độ tương đối thấp.



Hình 1.14. Opan tự nhiên

Ramsay và Booth đã tiến hành một nghiên cứu rất thú vị về cấu trúc của gel điều chế từ sol Ludox® và sol xeri. Như đã lưu ý từ trước, các hạt trong sol cô đặc có trật tự tầm ngắn tương tự như trật tự tìm thấy đối với các nguyên tử trong chất lỏng. Như cho thấy trong hình 1.8, khoảng cách trung bình giữa các hạt gần nhất $g(r)_{\max}$ thay đổi cùng với nồng độ từ sol biến thành trạng thái gel, với khoảng cách giữa các hạt trong trạng thái gel gần gấp đôi bán kính của hạt. Điều này chứng tỏ rằng gel hóa không liên quan đến sự thay đổi định tính trong sự sắp xếp của các hạt. Điều đó là do tính đa phân tán của kích cỡ hạt ($\pm 20\%$) trong sol. Diện tích bề mặt riêng của gel, đo bằng hấp phụ nitơ, rất trùng khớp với diện tích hình học $So = 6/D\rho$ được tính toán bằng kích thước hạt (D) đo bằng TEM và mật độ ρ của oxide. Điều này chứng tỏ rằng các hạt sơ cấp là đặc và không xốp. Kích cỡ lỗ xốp rp được đo bằng hấp phụ nitơ được sắp xếp theo trật tự có các số tọa độ (nghĩa là số của các lỗ gần nhất) là 6, 8 và 10. Như minh họa trong hình 1.15, mối quan hệ giữa rp và D là tương đối tuyến tính khi $D > 16$ nm và chứng tỏ rằng số tọa độ là ~ 8 , giống với trong sắp xếp chật ngẫu nhiên. Đối với các hạt nhỏ hơn, kích cỡ lỗ xốp đã đo là không đổi do chúng nhỏ hơn giới hạn áp dụng phương pháp hấp phụ nitơ; một tính toán đáng tin cậy hơn về kích cỡ lỗ xốp có $D < 16$ nm gần như chỉ thu được bằng phép ngoại suy của đường liền nét trong hình 1.15. Đặc trưng cấu trúc của gel được nghiên cứu bởi Ramsay và Booth gần như là tính chất của các hạt cầu được chế tạo bằng phương pháp nhũ tương đã thảo luận trước đây do mỗi hạt cầu này là một gel nhỏ.



Hình 1.15. Đồ thị biểu diễn quan hệ giữa kích thước hạt và lỗ xốp

II. Các hạt đơn phân tán trong dung dịch

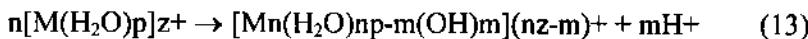
Các yêu cầu đối với gốm có các tính chất cơ học tiên tiến đã khiến các nhà khoa học quan tâm nghiên cứu các phương pháp điều chế nhiều bột tính chất tốt hơn. Cụ thể là, rất nhiều nhà khoa học đã nghiên cứu các phương pháp chế tạo hạt đơn phân tán trong dung dịch. Điều này dựa trên lập luận cho rằng bột lý tưởng cần phải tinh khiết, hóa học lượng pháp, đậm đặc, đẳng trục (aquiaxed) (nghĩa là có hình phồng cầu) và gần như đơn phân tán. Kích cỡ hạt đồng dạng được coi là thúc đẩy tạo ra phân tán ổn định cũng như là khiến bột đặc sít, đồng dạng. Tuy nhiên, nếu các hạt được phân tán tốt, thì chất mềm đặc hơn (dense body) có thể được tạo ra có nhiều kích cỡ hạt, do các hạt nhỏ hơn vừa với các khoảng trống giữa các hạt lớn hơn. Đôi khi người ta lập luận rằng sẽ thu được đặc tính nung kết tốt nhất khi các hạt được sắp xếp theo mảng trật tự như trong ảnh trên trong hình 1.13. Tuy nhiên, cả hình 1.14 cho thấy rằng các mảng trật tự của hạt đều có các đứt đoạn (stacking faults) chồng nhau giống như sự chuyển vị trong tinh thể, nên các lỗ xốp xuất hiện với hai dạng: các lỗ rỗ giữa các hạt bên trong khu vực có trật tự (gọi là các miền) và các lỗ rỗ giữa các miền (interdomain void) (xem Hình 1.13). Khi gel được nung kết, các miền nén chặt nung kết dễ dàng, nhưng các khuyết tật (các lỗ rỗ giữa các miền) từ từ biến mất và có thể còn lại như

là các vết rạn hạn chế độ bền trong đồ gốm đã nung. Để nung kết thu được mật độ cao một điều rất quan trọng là phải có kích cỡ lỗ xốp đồng dạng hơn là có kích cỡ hạt đồng dạng. Trong các gel không có tính trật tự cao, kích cỡ lỗ xốp có thể thậm chí đồng dạng hơn do không có các miền trật tự nghĩa là không tồn tại các lỗ xốp nhỏ giữa các miền. Để thu được độ đặc sít nhưng lại không trật tự thì cấu trúc mà sẽ nung kết cần phải không có khuyết tật, Ring đề nghị sử dụng các sol có kích cỡ hạt thay đổi trong khoảng từ 10-30% và cho thấy rằng các hạt như vậy có thể được điều chế liên tục trong dòng chảy lý tưởng (plug flow) hoặc trong bình phản ứng nung kết. Khi tính đa phân tán đã có, các mô hình trên máy tính cho thấy rằng các miền có trật tự bị loại bỏ và các hạt sắp xếp với trật tự giống chất lỏng.

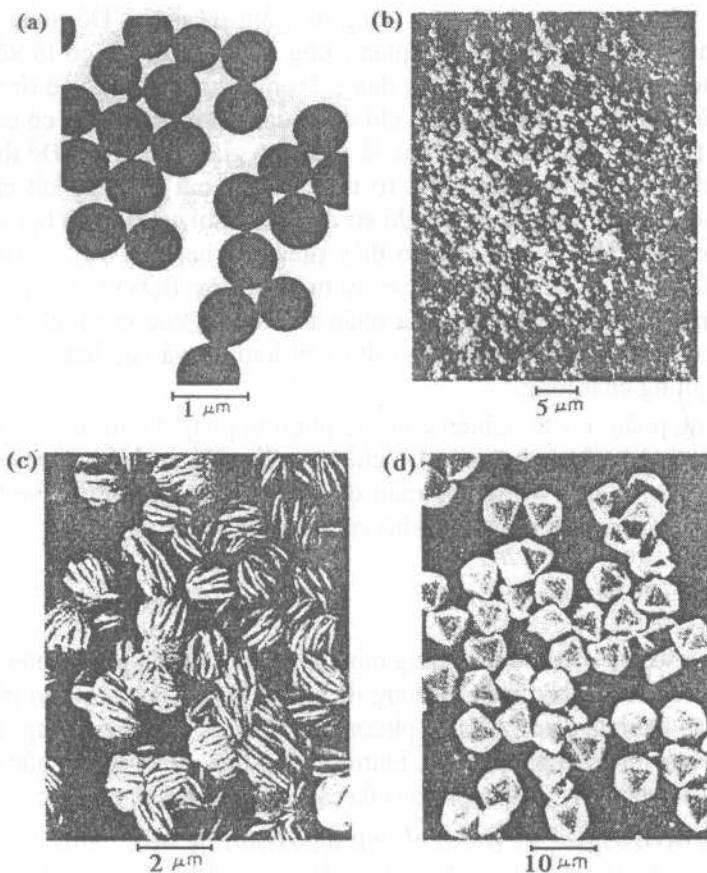
Trong phần này ta nghiên cứu các phương pháp đã được phát triển để chế tạo vật liệu đơn phân tán. Để chế tạo gồm thì các hạt đơn phân tán là rất quan trọng như là các hệ mẫu để kiểm tra các lý thuyết về tính ổn định keo, tán xạ ánh sáng, sấy khô và nung kết.

II.1. Điều chế hạt cầu

Matijevic và cộng sự đã chứng minh rằng sự đa dạng phong phú của vật liệu có thể được phát triển từ dung dịch như là các hạt cầu đơn phân tán (hoặc các khối đa diện). Một số phương pháp được ứng dụng rộng rãi được mô tả trong một loạt nghiên cứu. Phương pháp thủy phân cưỡng bức (forced hydrolysis) thúc đẩy sự khử proton của các ion kim loại chứa nước:



và sau đó là trùng hợp. Tuy nhiên là, thủy phân và trùng hợp có thể được thực hiện một cách đơn giản bằng cách trung hòa sol bằng một bazơ, nhưng theo cách này thì không thể điều khiển được hình thái học của hạt. Các kết quả tốt nhất thu được ở các điều kiện vừa phải và nồng độ thấp. Ví dụ như, một hợp chất, như formamide phân ly nhiệt tạo thành ammonia, có thể được sử dụng để dần dần nâng độ pH. Một sự lựa chọn khác là, dung dịch có thể được hóa già một cách đơn giản tại nhiệt độ cao. Matijevic chỉ ra rằng phương pháp này tái tạo ra các hạt đồng dạng, nhưng nó cũng rất nhạy với các yếu tố như nồng độ muối, độ pH, tính chất của anion và nhiệt độ. Hình 1.16 cho thấy các ví dụ về các hạt điều chế theo cách này có kích cỡ rất đồng nhất, mặc dù không nhất thiết phải là hình cầu. Chú ý rằng các hạt này được phát triển trong các dung dịch rất loãng. Phương pháp này không bị hạn chế cho các hạt có một kiểu ion kim loại. Ví dụ như, ferit ($\leq 2\%$ Sr) có thể chế tạo bằng cách hóa già dung dịch của $FeCl_2$ và $SrCl_2$; các hạt có hình lập phương có kích cỡ phân bố hẹp và kích cỡ trung bình vào giữa $0,08$ và $0,5\mu m$.



Hình 1.16. (a)-ảnh TEM của hạt nhôm hydroxit, (b)-ảnh SEM của hematite α - Fe_2O_3 , (c)-boehmite α - AlOOH , (d)-ảnh SEM của alunite $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$

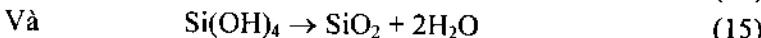
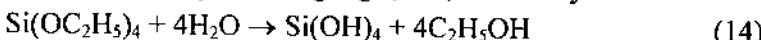
Một cation đã biết có thể tạo ra các hình thái học hạt khác nhau phụ thuộc vào các điều kiện phát triển. Anion sử dụng trong dung dịch cũng khá quan trọng, như cho thấy khi so sánh các phần a và c trong hình 1.16. Một ví dụ nổi bật khác về tác động của anion là việc quan sát thấy chromium hydroxide phát triển như các hạt hình cầu vô định hình từ các dung dịch có chứa các ion sulfate hoặc phosphate, nhưng không có hạt phát triển từ các dung dịch có chứa các ion chloride, nitrate hoặc acetate. Matijevic cho rằng các ion như sulphate hay phosphate có thể thúc đẩy trùng hợp bằng cách kết hợp với các pherc oxide chứa nước. Các pherc trùng hợp có khuynh hướng tạo thành các hạt vô định hình, trong khi đó các pherc riêng rẽ (như trong sulfate sắt III) kết tinh. Việc thủy phân hóa cưỡng bức đôi khi tạo ra các hạt tinh thể hình cầu (ví dụ như TiO_2 dưới

dạng rutile, Fe_2O_3 dưới dạng hematite như trong hình 1.16 b). Việc không tạo thành mặt trong các trường hợp như vậy được coi là do các hạt cầu được làm từ các tinh thể nhỏ hơn nhiều (ví dụ như các tinh thể 4 nm trong các hạt cầu hematite).

Một phương pháp ứng dụng rộng rãi khác để chế tạo các đơn cầu (monosphere) là phân ly nhiệt các phức làm từ các ion kim loại có các tác nhân chelat (chelating agent) như triethanolamine, nitrilotriacetic acid, và (ethylenedinitrilo) tetraacetic acid. Các ion bị kìm được hòa tan trong một dung dịch bazơ mạnh nên chúng bị thủy phân tại tốc độ được xác định bằng tốc độ phân ly phức. Phương pháp này cho phép phạm vi của điều kiện thí nghiệm rộng hơn thủy phân cưỡng bức, bao gồm việc cho vào các tác nhân oxy hóa hoặc tác nhân khử, và điều chỉnh tốc độ phản ứng thông qua việc lựa chọn tác nhân chelat (chelating agent). Phương pháp này cũng cần dung dịch loãng; ví dụ như, để thu được sự phân bố kích cỡ hạt barium titanate hẹp thì nồng độ của tiền chất titanium (là titanium isopropoxide) cần phải $< 0,02\text{ M}$.

Bên cạnh sự đa dạng của các oxide một thành phần (ví dụ như Fe_2O_3 , CuO , V_2O_5 , ZnO), phương pháp này còn được áp dụng để tạo ra các hạt composite cũng như một số loại phi oxide. Garg và Matijevic, đã phủ các hạt từ hình thoi bằng chromia, đã dẫn chứng rất nhiều ví dụ khác về các hạt có lõi là một thành phần được bọc vỏ là thành phần khác. Các hạt kim loại (ví dụ như Ni) được chế tạo bằng cách cho thêm tác nhân khử như hydrazine vào dung dịch. Các hạt sulfide cadmium được phát triển bằng cách phân ly chمام thioacetamide (TAA) trong dung dịch của cadmium nitrate ($0,0010\text{ M }Cd(NO_3)_2 + 0,0050\text{ M }CH_3CSNH_2$ tại độ pH 0,75 ở 26°C trong 36 giờ). Các hạt có hình cầu có đường kính trung bình là $1\mu\text{m}$. Các selenide và sulfide hỗn hợp được điều chế bằng cách sử dụng TAA và selenourea. Các hạt phosphate sắt III có thể điều chế được bằng cách hóa già một dung dịch rất loãng của perchlorate sắt III ($0,00080\text{ M}$) và phosphoric acid ($0,030$). Rất nhiều ví dụ khác được Sugimoto đưa ra.

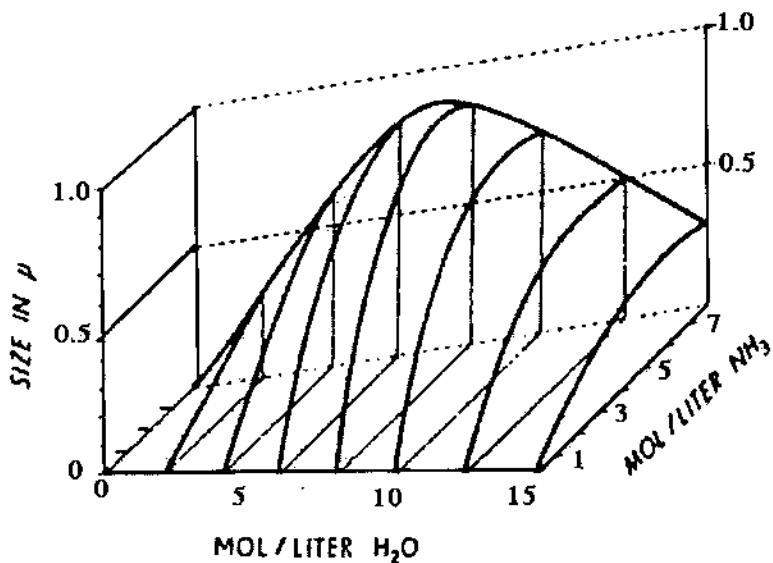
Một phương pháp sử dụng rộng rãi để điều chế các hạt cầu silica đơn phân tán được Stober, Fink, và Bohn phát triển, đó là thủy phân tetraethyl-orthosilicate (TEOS) trong một dung dịch bazơ gồm nước và rượu. Các phản ứng thủy phân và ngưng tụ được trình bày như sau:



Trên thực tế, thủy phân và ngưng tụ xảy ra đồng thời. Mục đích của việc viết ra các sơ đồ phản ứng này là muốn chỉ ra rằng lượng nước hóa học lượng pháp để thủy phân là 4 mol cho mỗi mol silicon alkoxide, hay 2 mol nếu ngưng tụ kết thúc. Tuy nhiên, trong điều chế hạt thì tỷ lệ nước/TEOS thường là lớn hơn 20/1 và độ pH rất cao, và cả hai yếu tố

này đều thúc đẩy ngưng tụ. Điều này thúc đẩy tạo thành các cấu trúc đặc sít, hơn là các mạng polymer mở rộng của các loại thường tìm thấy trong các gel dẫn xuất alkoxide.

Khi thực hiện bằng SFB, rượu, ammonia và nước được trộn lẫn, sau đó bổ sung TEOS, tạo thành ánh opan nhìn thấy được trong vòng ~10 phút. Các ví dụ về các hạt tạo thành được trình bày trong hình 1.16, thông thường <5% các hạt khác biệt khoảng 8% so với kích cỡ trung bình. Kích cỡ hạt phụ thuộc vào nồng độ chất phản ứng, như cho thấy trong hình 1.17. Tác động của các điều kiện phản ứng lên kích cỡ hạt đã được các nhóm khác nghiên cứu sâu đều cho kết quả tương tự.



Hình 1.17. Sơ đồ biểu diễn sự phụ thuộc kích thước hạt vào nồng độ

Với TEOS là nguồn silicon, kích cỡ trung bình lớn nhất mà có thể điều chế có cỡ phân bố hẹp là $0,7\mu\text{m}$. Các hạt có đường kính $\sim 2\ \mu\text{m}$ có thể chế tạo bằng sử dụng tetrapentylorthosilicate, bằng cách cho thêm alkoxide sau khi các hạt đã tạo thành, hoặc bằng cách tiến hành phản ứng ở nhiệt độ thấp. Nếu cần điều chế các hạt nhỏ (bán kính $\sim 20-35\ \text{nm}$) có kích cỡ đồng dạng, có thể đưa Ludox® vào hỗn hợp phản ứng như là chất tạo nhân (nucleant).

Phương pháp này bây giờ đã được áp dụng cho các thành phần khác ngoài silica tinh khiết. Jubb và Bowen đã pha tạp các hạt cầu SiO_2 với B_2O_3 ~2% bằng cách cho thêm boron alkoxide trong khi thủy phân TEOS. Muốn giảm tốc độ nhiệt phản của hợp chất boron để tốc độ này có thể so sánh với

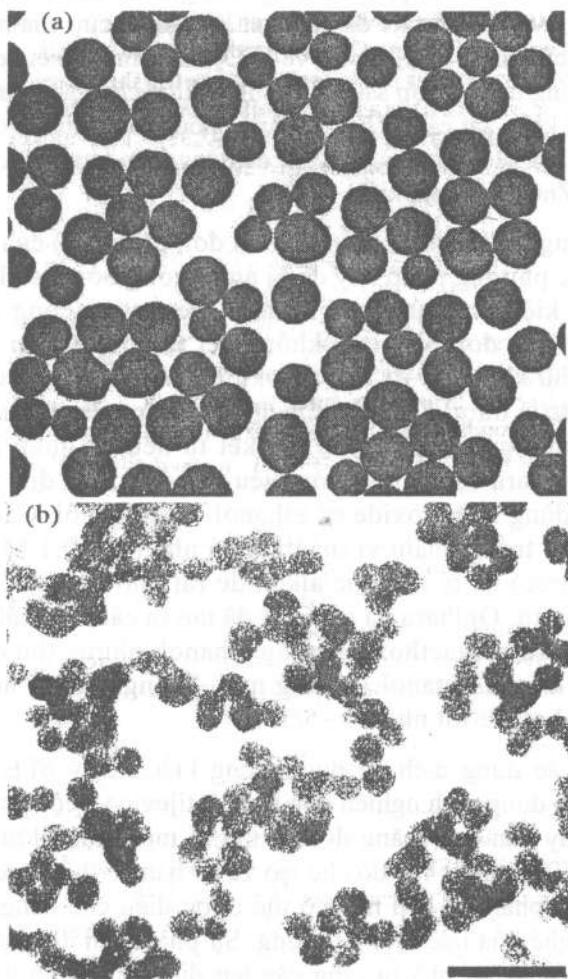
tốc độ của TEOS thì cần phải sử dụng một gốc alkoxy (tri-n-butyl borate) lớn hơn. Fegley và Barringer đã xem xét lại nghiên cứu của họ về điều chế các đơn cầu của SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 , và $\text{ZrO}_2\text{-AlO}_3$ tinh khiết hoặc pha tạp từ alkoxide. Trong trường hợp sau thì alumina được cho vào như là bột (thông thường); mặt khác, tất cả các hạt có dạng phỏng cầu, submicron, đồng nhất, và vô định hình. Heistand và cộng sự đã dùng kẽm tert-butoxy để điều chế các đơn cầu ZnO có đường kính $\sim 0,2$.

Chất lượng (nghĩa là độ tròn và tính đơn phân tán) của các hạt điều chế bằng các phương pháp này dễ bị ảnh hưởng bởi các chất phản ứng và các điều kiện phản ứng. Ví dụ như, Fegley và cộng sự đã tìm ra rằng các hạt cầu đơn phân tán không kết tụ có thể điều chế từ Zr n-propoxide chứ không từ Zr isopropoxide; các đơn cầu zirconia làm ổn định bằng yttria được điều chế thành công bằng cách dùng ethanol là dung môi, nhưng tạo thành các hạt kết tụ nếu sử dụng isopropanol. Thậm chí Ogihara và cộng sự còn điều chế được các đơn cầu zirconia tốt hơn khi dùng Zr butoxide có ethanol là dung môi. Các kết quả tốt nhất thu được trong phạm vi thành phần nhỏ (gần 0,1 M alkoxide và 0,1-0,2 M nước) có tỷ lệ nước/alkoxide rất nhỏ (dưới hóa học lượng pháp). Tương tự, Ogihara và cộng sự đã tạo ra các đơn cầu Ta_2O_5 , chất lượng cao từ Ta pentaethoxide trong ethanol, nhưng thu được các hạt hình quả tạ khi có butanol là dung môi. Trong trường hợp này tỷ lệ mol nước/alkoxide tốt nhất là $\sim 5/1$.

Mặc dù các dung dịch sử dụng trong kiểu xử lý SFB được chú ý nhiều hơn các dung dịch nghiên cứu bởi Matijevic và cộng sự, nhưng các dung dịch này vẫn quá loãng để chế tạo ra một lượng lớn các vật liệu thương mại. Tuy nhiên, tốc độ chế tạo về cơ bản có thể được tăng lên, và các hạt có cỡ phân bố hẹp này có thể được điều chế bằng các phương pháp công nghệ hóa học thông thường. Sự phát triển đặc biệt đáng quan tâm đó là việc khám phá ra rằng các hạt dioxit titan có thể được phát triển khi có hydroxypropyl cellulose hoạt động như là chất làm ổn định không gian trong khi phát triển, nhưng lại không gắn vào hạt. Điều này cho phép phát triển mà không kết tụ trong các dung dịch đậm đặc hơn.

II.2. Cấu trúc của hạt cầu

Các đơn cầu của các thành phần khác nhau điều chế bằng cách thủy phân alkoxide (“hạt cầu SFB”) có một số đặc trưng vi cấu trúc giống nhau: (1) mật độ xương đo bằng phép tỷ trọng heli là $<80\%$ mật độ xương của oxide tương ứng; (2) diện tích bề mặt BET lớn hơn nhiều so với diện tích hình học tính toán từ đường kính hạt đo bằng TEM; (3) độ hụt trọng lượng khi đốt nóng là $\sim 8\text{-}20\%$, phần lớn là nước, $<1\%$ trọng lượng các hạt sấy là



Hình 1.18. Ảnh TEM của hạt đã điều chế với kích thước hạt trong khoảng 8 – 200 nm

chất lỏng hữu cơ. Mật độ xương thấp được chứng thực từ quan sát thấy các hạt silica co lại khoảng ~5% đường kính (tương đương với mật độ tăng lên 15%) khi bị bức xạ mạnh trong TEM. Fegley và Barringer cho rằng diện tích bề mặt lớn như vậy là do kết tủa mà tạo thành trên bề mặt của các hạt trong khi sấy, và chú ý rằng diện tích nhỏ hơn nhiều nếu dùng rượu để rửa thay cho nước. Tuy nhiên, mật độ xương thấp cho thấy rằng các lỗ xốp hiện diện bên trong các hạt, và các lỗ xốp này được quan sát thấy trong các đường đằng nhiệt hấp phụ – giải hấp nitơ (nitrogen adsorption-desorption

isotherm) bởi Lecloux và cộng sự trong một nghiên cứu toàn diện về hạt cầu silica. Họ đã điều chế các hạt có đường kính trong khoảng từ 8-200 nm, một số hạt được trình bày trong hình 1.18. Thể tích riêng lỗ xốp tạo thành từ các vi lỗ xốp (nghĩa là các lỗ xốp có đường kính $< 2\text{nm}$) tăng lên từ ~2% độ xốp hoàn toàn ở các hạt 200nm tới ~50% ở các hạt nhỏ nhất. Khi các hạt cầu được nén thành các bùn, họ thấy rằng sự chênh lệch giữa tổng diện tích bề mặt lỗ xốp và diện tích vi lỗ xốp bằng với diện tích hình học của các lỗ xốp giữa các hạt.

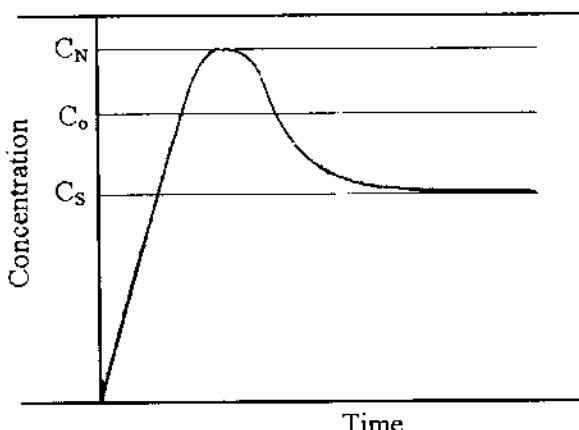
Van Helden và Vrij đã nghiên cứu các hạt cầu SFB (đường kính 110nm) bằng tán xạ ánh sáng và thấy rằng mật độ của hạt tăng lên khi nó phát triển, bắt đầu từ trạng thái xốp cao của các hạt 8nm trong hình 1.18b và phát triển thành các hạt lớn hơn có bề mặt không xốp, như trong hình 1.18a.

Bột ZnO do Heistand và cộng sự điều chế trên thực tế thấy rằng các hạt cầu 200nm được chế tạo từ các tinh thể có đường kính ~20nm. Diện tích bề mặt của các hạt cầu giảm hệ số 3 nếu dung dịch được làm già tại nhiệt độ phòng trong 19 ngày, chứng tỏ rằng quá trình hòa tan và tái kết tủa đang xảy ra. Quá trình này có thể giải thích cho việc thay đổi mật độ cùng bán kính quan sát được ở các hạt cầu silica: do phát triển tiếp tục nên trạng thái siêu bão hòa của dung dịch bị giảm, thúc đẩy các quá trình sắp xếp lại của các loại hạt. Kết quả là, độ xốp và diện tích bề mặt bị giảm xuống và mật độ tăng lên.

II.3. Cơ chế phát triển

Sự phát triển của các hạt đơn phân tán thông thường được giải thích dưới dạng học thuyết của LaMer và Dinegar. Khái niệm này được minh họa bằng sơ đồ trong hình 1.19: (1) trạng thái siêu bão hòa của các oxide chứa nước tăng lên liên tục (ví dụ như bằng cách thay đổi nhiệt độ hay độ pH) cho tới khi đạt nồng độ tới hạn CN, ở đó sự tạo nhân là rất nhanh; (2) sự kết tủa của các hạt làm giảm trạng thái siêu bão hòa dưới điểm C0, ở đó việc tạo nhân là không thể xảy ra; (3) các hạt nhân đã có tiếp tục phát triển cho đến khi nồng độ bị giảm xuống đến tính tan cân bằng CS. Bằng cách tạo ra các vụ nổ tạo nhân riêng lẻ (single burst of nucleation) mà dùng hết chất tan dư, có thể thu được kích cỡ hạt đơn; nếu các hạt nhân mới tạo thành trong quá trình phát triển thì tạo thành rất nhiều loại kích cỡ. Một khi đã tạo nhân thì tốc độ phát triển của các hạt có thể được điều khiển bằng dòng khuếch tán của các phân tử thành hạt, hoặc bằng tốc độ phản ứng ngưng tụ giữa hạt và chất tan. Động học của sự phát triển gây ra do các quá trình này đã được một số tác giả phân tích và thảo luận trong chuyên khảo của Nielsen.

Cơ chế này dường như không giải thích cho cấu trúc xốp và mật độ thấp của các hạt cầu mô tả trong phần trước. Nghĩa là, nếu sự phát triển xảy ra do khuếch tán các phân tử trên bề mặt hạt cầu thì một điều có thể trông đợi đó là hạt này không xốp. Trên thực tế, sản phẩm tự nhiên của cơ chế phát triển này dường như là các hạt tinh thể đa diện mà Matijevic đã mô tả. Tuy nhiên, vấn đề các oxide vô định hình thường thu được phản ánh sự thật là các phân tử có thể liên kết không thuận nghịch trên tiếp điểm với hạt và không thể thay đổi theo vị trí theo yêu cầu đối với cấu trúc tinh thể. Chỉ khi nào liên kết này là đủ yếu cho phép các phân tử tái hòa tan và tái liên kết thì có thể phát triển được tinh thể. Điều này có khả năng xảy ra nhiều hơn trong dung dịch nước loãng hơn là trong các dung dịch rượu hoặc đậm đặc của các chất sử dụng trong quá trình SFB.



Hình 1.19. Đồ thị biểu diễn mối quan hệ giữa nồng độ và thời gian trước và sau khi tạo nhân

Jean và Ring đã nghiên cứu động học của sự phát triển các đơn cầu dioxit titan (điều chế bằng thủy phân tetraethoxytitanate) và thấy rằng các dữ liệu phù hợp với đường cong lý thuyết khi phát triển có điều chỉnh khuếch tán. Tuy nhiên, hệ số khuếch tán xác định từ dữ liệu phù hợp là $\sim 10-9 \text{ cm}^2/\text{s}$, phù hợp với trật tự của hệ số khuếch tán Brown đối với hạt có đường kính $\sim 4\mu\text{m}$, lớn hơn gấp 10 lần so với sự phát triển hạt! Sự trái ngược này được coi là do tác dụng làm chậm của dòng nước bên ngoài sinh ra do phản ứng ngưng tụ. Sau đó Dirksen và Ring giải thích lại các kết quả này gắn với sự kết tụ của các hạt sơ cấp.

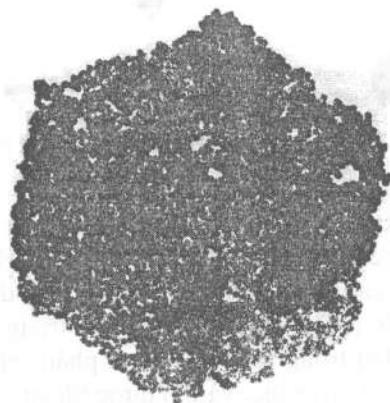


Hình 1.20. Ảnh TEM của các hạt cầu lớn có bề mặt nhám và các hạt nhỏ đang kết tụ

Bogush và Zukoski đã tiến hành nghiên cứu toàn diện về động học phát triển của các hạt cầu silica theo quá trình SFB. Họ đã tính toán tốc độ tạo nhân đối với các điều kiện phát triển ứng dụng trong các thí nghiệm của họ và thấy rằng nồng độ của silica trong dung dịch duy trì trên Co (xem hình 1.19) trong suốt quá trình phản ứng. Vì vậy, các hạt nhân cần phải được tạo ra liên tục, và thu được phạm vi kích cỡ hạt rộng, căn cứ theo học thuyết của LaMer và Dinegar; tuy nhiên, hạt cầu là đơn phân tán. Động học phát triển phù hợp với đường cong lý thuyết đối với phát triển điều chỉnh bằng khuếch tán, nhưng hệ số khuếch tán là $\sim 10-12$ cm^2/s , tương ứng với khuếch tán Brown của một hạt có đường kính một milimet! Hơn nữa, động học này cũng phù hợp do lý thuyết về phát triển hạt được điều chỉnh bằng phản ứng bề mặt. Các nghiên cứu sâu hơn đã chứng minh rằng nó diễn ra liên tục trong quá trình phát triển của đơn cầu. Bằng chứng ấn tượng nhất chống lại học thuyết phát triển cỗ điển là

ánh điện tử cho thấy sự tồn tại song song của các hạt cầu lớn có bề mặt nhám và một lượng lớn các hạt rất nhỏ mà đường như đang kết tụ (xem hình 1.20).

Cơ chế phát triển này không bị hạn chế cho silica. Các ảnh như hình 1.20 cho thấy rằng các đơn cầu oxide sắt cũng phát triển bằng kết tụ các hạt nhỏ hơn, có các hạt cầu to nhất xuất hiện gần điểm đằng điện của oxide. Pigment oxit titan, điều chế bằng thủy phân titanium sulphate, gồm các hạt cầu có đường kính $0,2\text{-}0,5\mu\text{m}$, nhưng các hạt cầu được tạo thành từ các tinh thể $6\text{-}8\text{nm}$. Feri oxit có một kiểu phát triển rất đáng chú ý, trong đó kết tụ tạo ra các hạt sáu cạnh đồng nhất cấu thành từ các tinh thể rất nhỏ, như trong hình 1.21. Chúng là các crystalloid của loại được trình bày trong hình 1.11. Tính chất tương tự cũng được quan sát thấy đối với oxit sắt III. Murphy và cộng sự cho thấy rằng sản phẩm khi thủy phân muối sắt III là một cation phức hình cầu có đường kính $1,5\text{-}3\text{nm}$; các hạt sơ cấp này liên kết tạo thành thanh có hai đến bốn hạt cầu. Trong khi hóa già các thanh này có thể phát triển dài tới 20nm và dày 3nm , và các hạt cầu riêng rẽ thì không thể phân biệt được do hòa tan và tái kết tủa. Để kết tụ tạo thành các hạt cầu hoàn chỉnh thì phải có đủ lực đẩy tầm ngắn cho phép các hạt lồng thành cấu hình (configuration) có năng lượng thấp nhất, như trong giọt tụ. Để tạo thành các mạch đa diện, cũng cần phải có tính không đằng hướng trong lớp đòn lực đẩy.



Hình 1.21. Ảnh TEM của các hạt kết tụ hình 6 cạnh
cầu thành từ các tinh thể nhỏ

Vì vậy, cơ chế hợp lý nhất để phát triển các đơn cầu là các hạt nhỏ tạo nhân và kết tụ. Các hạt sơ cấp phát triển có thể tuân theo các mô hình cổ điển, nhưng việc kết tụ thành các giọt tụ lớn hơn hay khối đa diện có thể được mô tả bằng phương trình Smoluchowski. Điều này có thể giải thích không chỉ động học của sự phát triển, mà còn giải thích cả cấu trúc gồ

ghè hơn, cũng như là giải thích cho diện tích bề mặt lớn và mật độ xương thấp mà đã đo được. Việc mật độ tăng lên cùng với bán kính hạt và độ xốp giảm trong các hạt cầu lớn hơn cho thấy rằng sự sắp xếp lại ở thang phân tử là đồng thời với sự kết tụ và diễn ra nhanh hơn do sự siêu bão hòa bị giảm.

III. Các phương pháp khác điều chế hạt nano

III.1. Sol khí

Sol khí là sự phân tán keo của các hạt chất lỏng trong hơi. Các sol khí có thể được sử dụng để điều chế nhiều bột oxit theo nhiều cách. Ví dụ như, một sol nước có thể được phun vào rượu, ở đó các giọt sol khí đông lại tạo ra các hạt cầu. Sau đó đốt nóng tạo ra các hạt cầu oxide đặc hoàn chỉnh mà kích cỡ của chúng phụ thuộc vào nồng độ của sol ban đầu. Schwartz và cộng sự đã điều chế bột titanat chì lantan zirconat bằng cách phun một dung dịch muối vào amoni hydroxide và sau đó sấy phun bột thu được tạo ra các hạt cầu đồng nhất có đường kính $0,5-2 \mu\text{m}$. Trong các thành phần phức hợp như vậy các sol khí rất thuận lợi do mỗi giọt là một bình phản ứng, và không xuất hiện tính không đồng nhất ở kích thước lớn hơn kích cỡ của giọt.

Một phương pháp sol khí được áp dụng rộng rãi, thường được biết đến là phân ly bay hơi dung dịch (EDS), đó là phun dung dịch muối vào một lò đốt, ở đó các giọt được sấy khô và muối phân tách thành oxide. Nhiệt độ phân tách cân bằng của muối thông thường ở dưới 550°C , nhưng phản ứng này có thể diễn ra hoàn toàn ở nhiệt độ cao hơn nhiều trong khi bay hơi do bốc cháy (flash-evaporation); nhiệt độ lò đốt đối với EDS thông thường là $\sim 900-1000^\circ\text{C}$. Phương pháp này bây giờ được ứng dụng trong phạm vi công nghiệp. Dell thấy rằng các dung dịch mà có thể đông lại (ví dụ như, các dung dịch Al_2O_3 hoặc Fe_2O_3) có xu hướng tạo thành các vỏ rỗng, trong khi các dung dịch mà không thể tạo thành vỏ rỗng (ví dụ như NiO , CoO) sinh ra các hạt cầu đặc. Tuy nhiên, sự tổng quát này có thể không chắc chắn do các vỏ có thể được tạo thành từ cặn kết của muối kết tủa cũng như là từ các lớp gel. Gardner và cộng sự tìm ra rằng EDS tạo ra các lớp vỏ và các mảnh vỏ MgO , NiO , và ZnO khi sử dụng dung dịch nước nitrate, nhưng khi phân tích dung dịch acetate thì tạo thành các hạt oxide đặc. Trong trường hợp thứ hai, họ cho rằng sự oxi hóa tỏa nhiệt của vật liệu hữu cơ đã phá vỡ lớp vỏ, cho nên các hạt thu được (đường kính $0,1-0,3 \mu\text{m}$) có các mảnh vỏ nhỏ (lúc đầu là $1-3 \mu\text{m}$). Trong một trường hợp khác, các hạt là đa tinh thể với kích cỡ hạt là từ $15-34 \text{ nm}$. Cần chú ý rằng các lớp vỏ rỗng đôi khi là sản phẩm cần thiết để sử dụng như bia đỡ (target) trong làm nóng chảy laser.

Visca và Matijevic đã thực hiện một sự thay đổi nhỏ ở phương pháp này. Họ đưa một dòng khí qua hơi AgCl để ngưng tụ hạt nhân và sau đó đưa sol khí này lên một lớp màng titanium ethoxide (hay isopropoxide hoặc chloride). Hơi của hợp chất titanium ngưng tụ lại trên các hạt nhân AgCl ; các giọt sau đó được thủy phân tại $< 100^\circ\text{C}$ trong buồng chứa hơi nước và sau đó được đốt nóng tới $\sim 150^\circ\text{C}$ để kết thúc phản ứng. Các hạt dioxit titan vô định hình thu được gần như đơn phân tán với kích cỡ hạt trung bình trong khoảng từ 0,06 tới 0,6 μm . Phương thức tương tự cũng được sử dụng để điều chế các hạt chứa các oxide hỗn hợp như $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$. Mayville và cộng sự đã áp dụng cách thức này để điều chế các hạt dioxit titan có lớp phủ polyurea dày tới 0,25 μm , tạo ra một lớp chắn không gian khi các hạt này tiếp theo đó bị phân tán. Họ cho sol khí của dioxit titan vào buồng chứa hơi hexamethylenedi-isocyanate; hơi này ngưng tụ trên các hạt và sau đó được trùng hợp bằng phoi vào hơi của ethylenediamine. Độ linh động điện di của các hạt được phủ là bằng với độ linh động của các hạt tinh khiết. Điều này khiến có thể điều chế được các sol khí đơn phân tán ở tốc độ nhanh mà không phải gieo mầm kết tinh bằng cách dùng một vòi phun được thiết kế thích hợp, nhưng điều này vẫn chưa được chứng minh bằng thực nghiệm.

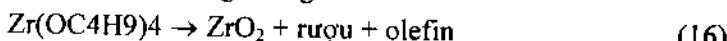
Thay bằng sử dụng lò đốt như nguồn nhiệt, dung dịch muối có thể được phun vào ngọn lửa hay plasma. Dell thấy rằng các hạt cầu đặc được tạo thành khi sol khí được hướng vào ngọn lửa propane. Trong trường hợp đó, nhiệt độ là dù cao để nung kết nhưng không làm bay hơi oxide. Tuy nhiên, plasma tần số vô tuyến sinh ra nhiệt độ $\sim 8000\text{K}$, nên dung dịch phân ly thành các phân tử và bột thu được không phụ thuộc vào kích cỡ giọt trong sol khí ban đầu. Ví dụ như, Kagawa và cộng sự đã điều chế hạt MgO có đường kính từ 16-44 nm bằng cách phun dung dịch nitrate vào plasma argon. Phương pháp này đã được dùng để chế tạo nhiều loại oxide một và nhiều thành phần, nhưng cần cẩn thận để tránh tói plasma.

III.2. Các phương pháp pha hơi

Các bột có thể điều chế bằng oxy hóa, khử, phân tách hay các phản ứng hóa học khác, dùng nhiệt độ cao tạo ra bằng lò đốt, laser, chùm điện tử, plasma hay ngọn lửa. Ưu điểm của các phương pháp pha hơi là sản phẩm có độ tinh khiết cao do dễ dàng làm sạch các chất phản ứng và không bị nhiễm bẩn do tiếp xúc với bình chứa; kích cỡ hạt nhỏ (diện hình $\leq 1\mu\text{m}$); tính đồng nhất do trộn ở thang nguyên tử trong pha hơi; và khả năng điều chế các thành phần phi oxide (nonoxide composition). Các phương pháp này, một số là rất quan trọng về mặt thương mại, được nói ngắn gọn ở đây. Các phương pháp được tổ chức căn cứ theo nguồn nhiệt sử dụng. Việc sử dụng bột tạo bằng pha hơi để điều chế gel.

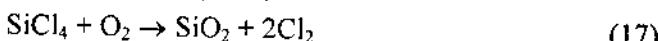
III.2.1. Lò đốt

Mazdiyasni và đồng nghiệp từ lâu đã chú trương sử dụng các tiền chất kim loại hữu cơ, bao gồm alkoxide, acetylacetone (acac) và trifluoro- acac để điều chế các oxide tinh khiết. Ví dụ như, có thể điều chế zirconia bằng cách phân tích zirconium tert- butoxide trong lò đốt ở 325 tới 500°C trong môi trường nitrogen:



Loại phản ứng này, trong đó một phân tử bị phá vỡ ở nhiệt độ cao, được gọi là nhiệt phân. Sản phẩm của phương trình 16 là zirconia tinh thể có kích cỡ hạt trung bình 5 nm và không có hạt nào lớn hơn 30 nm.

Sự oxy hóa các hợp chất halide, ví dụ như:



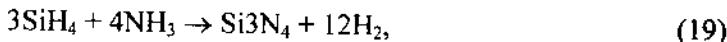
thu được các kết quả tương tự. Tại 1200°C phương trình 17 sinh ra các hạt dưới dạng hạt cầu vô định hình có đường kính từ 15-100 nm. Diện tích BET cao cho thấy rằng các hạt là xốp hoặc gồ ghề. Oxy hóa AlBr_3 tại 950 tới 1200°C sinh ra các hạt alumina không xốp kích cỡ 35-300 nm. Ứng dụng thương mại quan trọng nhất của phản ứng loại này là sản xuất pigment dioxit titan với quy mô hàng trăm ngàn tấn mỗi năm. Bột thu được là đằng trực (aquiaxed) và gần như đơn phân tán, có kích cỡ hạt sơ cấp là ~ 0,25 micron.

III.2.2. Laser

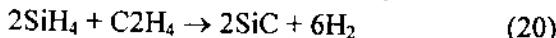
Haggerty và cộng sự đã phát triển khoa học và công nghệ bằng cách dùng laser để tạo ra bột gồm. Laser carbon-dioxide tạo ra một chùm sáng cực mạnh có bước sóng ~10,6 μm , chùm sáng này bị hấp thu mạnh bởi nhiều loại phân tử. Vì vậy, chùm sáng này kích thích nhiệt các phân tử theo cùng cách như các khí trong lò đốt nóng. Tuy nhiên, không giống như lò đốt hay ngọn lửa, khu vực nóng của laser là rất nhỏ và tốc độ đốt nóng là rất cao (~106°C), nên việc tạo nhân xảy ra đột ngột và điều này khiến cho cỡ phân bố hạt không rộng. Haggerty đã điều chế các hạt silicon kim loại bằng nhiệt phân silane:



silicon nitride bằng phản ứng của silane với ammonia:



và silicon carbide bằng phản ứng của silane với ethylene:



Thông thường, hạt lớn nhất là lớn hơn ~3 lần so với hạt nhỏ nhất, và kích cỡ hạt trung bình là 0,02-0,2 μm . Mặc dù các hạt có vẻ kết tụ khi

nghiên cứu bằng TEM, nhưng tán xạ ánh sáng từ sol cho thấy rằng các hạt không được liên kết với nhau. Các phép đo diện tích bề mặt và mật độ chứng tỏ rằng các hạt là không xốp.

III.2.3. Chùm điện tử

Một chùm điện tử có thể được sử dụng như là nguồn nhiệt để làm bay hơi oxide rắn, tạo thành hơi oxide ngưng tụ thành bột mịn. Tốc độ điều chế phụ thuộc vào áp lực hơi của oxide, mà áp lực này sinh ra từ năng lượng mà có thể tập trung trên vật liệu nguồn. Ramsay và Avery đã sử dụng phương pháp này để điều chế bột MgO , CaO , Al_2O_3 , SiO_2 , ZrO_2 , CeO_2 và U_3O_6 không kết tụ. Các hạt khá nhỏ ($<10\text{nm}$), không xốp và có đặc tính nung kết tốt. Họ khẳng định rằng phương pháp này về hiệu suất là có thể so sánh với phương pháp plasma được thảo luận ở phần tiếp theo.

III.2.4. Plasma

Phillips và Vogt đã xem xét việc sử dụng plasma để tổng hợp bột gốm. Tất cả các phản ứng vừa thảo luận có thể được thực hiện trong plasma. Sự khác nhau ở chỗ nhiệt độ là cao (7-10000K) đến nỗi các chất phản ứng đều bị bay hơi, nên nhiều loại tiền chất khác nhau (bao gồm sol, bột, và dung dịch, ngoài hơi) được sử dụng. Trong plasma hồ quang một chiều, nhiệt được chuyển tới dòng khí bằng tiếp xúc vật lý với các điện cực, khiến sử dụng bột có hiệu quả hơn, nhưng cũng tạo ra nguy cơ nhiễm bẩn sản phẩm do vật liệu điện cực. Nhiệt độ ở các plasma là $\sim 15000\text{K}$ và vận tốc chiều trực (axial velocity) của khí là $\sim 100\text{ m/s}$. Plasma tần số vô tuyến (RF) đốt nóng dòng khí bằng tương tác điện tử, nên nguy cơ nhiễm bẩn được loại bỏ, nhưng hiệu suất thì chỉ bằng một nửa so với plasma hồ quang một chiều. Plasma RF sinh ra nhiệt độ $\sim 8000\text{K}$ và dòng khí cháy rối (turbulent gas stream) chuyển động $\sim 10\text{m/s}$. Bình phản ứng hỗn hợp (hybrid reactor) sử dụng hồ quang một chiều sinh ra một dòng khí chuyển động nhanh để nạp vào plasma RF. Cách này làm giảm sự cháy rối của lưu lượng (discharge) RF và làm tăng nhiệt độ và vận tốc dòng. Tính không đồng nhất của các điều kiện trong khu vực phản ứng dẫn đến bột có nhiều kích cỡ hạt khác nhau, và thường có mức độ kết tụ cao.

Plasma đang được sử dụng để chế tạo ra nhiều loại vật liệu, rất nhiều trong số đó được mô tả trong công trình của Hamblyn và Reuben, và của Johnson. Như đã cho thấy trong các ví dụ ở bảng 1, 2, các sản phẩm bao gồm các kim loại điều chế bằng nhiệt phân halide, các oxide điều chế bằng oxy hóa halide, và rất nhiều loại phi oxide như carbide, nitride và boride. Bột có các hạt submicron, thường kết tụ, và hoặc là vô định hình hoặc kết tinh thành các pha không cân bằng.

Bảng 1.2. Các bột được chế tạo bằng các phản ứng hơi trong plasma

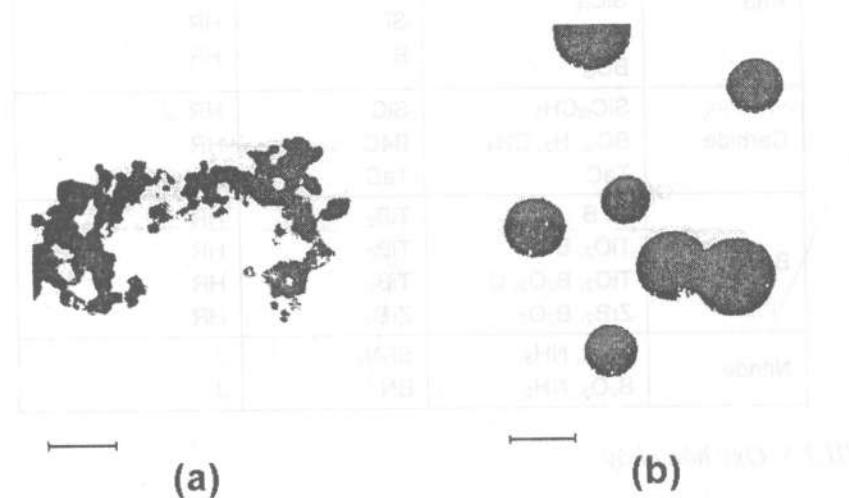
Phản ứng	Tiền chất	Sản phẩm	Tài liệu tham khảo
Oxy hóa	AlC_3	Al_2O_3	HR
	TiC_{14}	TiO_2	HR
	SiC_{14}	SiO_2	HR
	AlC_{13} , TiC_{14}	$Al_2O_3-TiO_2$	J
	AlC_{13} , CrC_{13}	$Al_2O_3-Cr_2O_3$	HR
	$AlBr_3$, $SiCl_{14}$	$Al_2O_3-SiO_2$	GM
	CrC_{13} , TiC_{14}	$Cr_2O_3-TiO_2$	BBL
	Zn	ZnO	HR
	Sb	Sb_2O_3	HR
	WO_3	WO_3	HR
	MoO_3	MoO_3	HR
Khử	Al_2O_3 , H_2 , CH_4 , CO	Al	HR
	SiC_{14}	Si	HR
	SiH_4	Si	HR
	BC_{13}	B	HR
Carbide	$SiCl_{13}CH_3$	SiC	HR, J
	BC_{13} , H_2 , CH_4	B4C	HR
	TaC	TaC	J
Boride	Ti, B	TiB_2	HR
	TiO_2 , B	TiB_2	HR
	TiO_2 , B_2O_3 , C	TiB_2	HR
	ZrB_2 , B_2O_3	ZrB_2	HR
Nitride	SiC_{14} , NH_3	Si_3N_4	J
	B_2O_3 , NH_3	BN	J

III.2.5. Oxy hóa cháy

Một phương pháp quan trọng về mặt thương mại để chế tạo các bột oxide là oxy hóa các halide trong ngọn lửa. Phương trình 17 được thực hiện trong ngọn lửa H_2/O_2 tạo ra bột silica, được bán với tên gọi Cab-o-Sil® (Cabot Corp.) và Aerosil® (Degussa). Vật liệu này đôi khi còn được gọi là silica hun khói. Đioxit titan và nhôm oxit cũng được điều chế theo phương pháp tương tự từ AlC_{13} và TiC_{14} bởi Degussa. Cũng loại phản ứng mà thực hiện trong ngọn lửa H_2/O_2 hay CH_4/O_2 được dùng để chế tạo ống dẫn sóng quang trong viễn thông. Thành phần của ống dẫn sóng này thông thường bao gồm silica, germania, và/hoặc phosphorous pentoxide, và tổng hàm lượng tạp chất (gồm các ion hydroxyl) cần phải ở mức phần tỷ (ppb) thấp. Mặc dù các halide phản ứng mẫn liệt với

nước tại nhiệt độ phòng, nhưng phản ứng oxy hóa vẫn nhanh hơn thủy phân tại nhiệt độ cao hơn do lửa.

Sự phát triển của các hạt trong lửa đã được Ulrich phân tích. Phản ứng xảy ra trong pha hơi, và các giọt lỏng của oxide tạo nhân nhanh chóng, sau đó đông tụ lại. Hình thái học của khối kết tụ phụ thuộc nhiều vào thời gian (residence time) trong lửa, như được minh họa bằng các hạt二氧化钛 trong hình 1.22. Cả hai bột điều chế từ sự oxy hóa cháy $TiCl_4$, nhưng các hạt cầu lớn có thời gian trong lửa lâu hơn (mặc dù vẫn trong khoảng mili giây). Các hạt cầu không kết tụ trong hình 1.22b được coi là do sự đông tụ của các khối kết tụ của các loại trong hình 1.22a. Không tính đến thời gian cư trú (residence time), sản phẩm của oxy hóa cháy thông thường là các pha di căn (metastable phase): silica vô định hình, anatase, hơn là dạng rutile của二氧化钛; delta hay theta hơn là alpha, alumina. Thông thường các chất lỏng tối nhanh khiến chúng kết tinh thành dạng biến đổi nhiệt độ cao của tinh thể, có thể là do cấu trúc của pha này gần giống với cấu trúc của chất lỏng mà từ đó nó sinh ra.



Hình 1.22. Ảnh TEM của TiO₂ a) trước khi ngưng tụ b) ngưng tụ

Cấu trúc của khối kết tụ silica điều chế bằng oxy hóa cháy đã được nghiên cứu rất nhiều. Các kết quả mà Schaefer đã nghiên cứu cho thấy hình ảnh vật lý sau đây. Quá trình kết tụ ban đầu có dạng đường đạn (ballistic), có nghĩa là quãng đường tự do trung bình (mean free path) của các loại kết tụ là dài hơn khi so sánh với kích cỡ cụm. Các đường đi thẳng cho phép các monomer xâm nhập sâu vào bên trong các cụm đích, tạo thành cấu trúc tương đối đặc. Giai đoạn phát triển này tiếp tục cho đến khi các hạt đạt tới đường kính ~ 9 nm. Đối với các bột có diện tích

bề mặt lớn nhất (tương ứng với thời gian cư trú trong lừa rất ngắn) bề mặt của các hạt sơ cấp này rất gồ ghề. Thời gian cư trú lâu hơn cho phép bề mặt được nhẵn hơn do dòng nhớt. Một khi do phát triển các hạt to hơn khi so sánh với quãng đường tự do trung bình, thì đường đi (trajectory) chuyển từ dạng đường đạn (ballistic) thành dạng Brown. Đường đi quanh co của các hạt chuyển động theo kiểu Brown thúc đẩy việc gán cụm đến (incoming cluster) vào cụm đích (target cluster), tạo thành cấu trúc fractal có nhiều nhánh trong hình 1.22a.

Sự giải thích này là dựa trên tính chất tán xạ của huyền phù Cab-o-Sil® (khảo sát bằng ánh sáng khả kiến và SANS) và Aerosil® (khảo sát bằng ánh sáng khả kiến và SANS). Như minh họa trong hình 11, ở độ dài nhỏ nhất (a_2) độ dốc của đồ thị cường độ tán xạ cho thấy bản chất của các hạt sơ cấp. Đối với hầu hết các mẫu, độ dốc là gần -4, chứng tỏ rằng các hạt rất nhẵn và phi fractal, nhưng đối với các bột có diện tích bề mặt lớn nhất (~400m²/g) thì độ dốc nhỏ hơn, chứng tỏ rằng các hạt gồ ghề hơn. Ở độ dài lớn hơn, độ dốc của đồ thị đạt tới ~-1,8, đó là tính chất phát triển kích thước fractal do các cụm kết tụ bị giới hạn bởi khuếch tán. Các kết quả tương tự cũng thu được trong tất cả các nghiên cứu này: giao điểm (a_2) rất gần với kích cỡ hạt sơ cấp đo bằng TEM, và kích thước fractal của các cụm trong khoảng từ ~1,7 đến ~2,0 đối với tất cả các vật liệu đã nghiên cứu. Ramsay và Scanlon lưu ý rằng kích thước fractal của sol giảm xuống trong các điều kiện pH làm tăng điện tích bề mặt trên hạt. Rõ ràng là, khi lớp chấn lực đầy nhão thì các cụm có thể xâm nhập đến mức độ nào đó, làm tăng mật độ biểu kiến và tăng kích thước fractal.

III.3. Các phương pháp dung dịch khác

Rất nhiều phương pháp đã được tìm tòi nghiên cứu để điều chế bột. Các nghiên cứu của Johnson, của Turova và Yanovskaya đã mô tả rất nhiều, mặc dù chỉ một số được trích dẫn ở đây.

Nếu một oxide nhiều thành phần được làm từ một dung dịch muối thì cần phải ngăn chặn sự chia tách của các muối khác nhau (điều này chắc chắn khác với tính tan) trong khi sấy. Một số phương pháp dựa trên ý tưởng bẫy (trapping) các muối kết tủa trong một matrix hữu cơ. Pechini đã lấy được bằng sáng chế cho phương pháp điều chế các bột đa thành phần chứa các oxide Ti, Nb, hoặc Zr bằng cách hòa tan các oxide chứa nước hoặc các alkoxide cùng nhau với rượu polyhydroxy và một tác nhân chelat (chelating agent), ví dụ như citric acid. Đốt nóng để loại bỏ dung môi sinh ra một nhựa vô định hình, nhựa này có thể phân tích bằng nhiệt thu được bột oxide đồng nhất; nhựa này cũng có thể được dùng trên chất nền như là lớp màng có độ dày 0,3-0,5 μm. Ví dụ như, có thể điều chế strontium titanate bằng cách đốt nóng ở 1500°C tạo thành nhựa, đốt

thành than ở 250°C, sau đó nung ở 700°C tạo thành bột kết tơ, nhưng đồng nhất. Phương pháp tương tự đã được dùng để điều chế bột hóa học lượng pháp của barium titanate, zirconia pha tạp yttria, và La₂NiO₄. Bột La₂NiO₄ là vô định hình sau khi nung trong không khí ở 400°C, nhưng là tinh thể nếu môi trường là oxy (có lẽ là do sự oxy hóa tòa nhiệt làm tăng nhiệt độ thực của bột lên trên nhiệt độ của lò đốt). Bột kết tơ có kích cỡ tinh thể ~10 nm. Marcilly và cộng sự đã dùng một phương pháp tương tự để điều chế rất nhiều oxide đã thành phần. Dell điều chế hạt cầu bằng cách cho polysaccharide 1-5% vào dung dịch nước muối và nhỏ giọt dung dịch này vào dung dịch NaOH hoặc NH₄OH. Cách này tạo ra các giọt có các oxide kim loại chứa nước được gắn vào gel hữu cơ. Chất kiềm có thể được rửa đi mà không loại bỏ các oxide đã gắn vào, và chất hữu cơ có thể được đốt hết thu được bột oxide.

Một số phương pháp đã được phát triển để điều chế bột phi oxide trong dung dịch. Johnson và cộng sự đã điều chế sulfide bằng cách trộn một dung dịch alkyl kim loại trong toluene với một dung dịch toluene làm bão hòa bằng H₂S. Họ đã điều chế được bột ZnS kết tơ mịn từ ZnR₂, trong đó R là methyl, ethyl hoặc tert-butyl. Các kết quả tương tự cũng thu được với triethyl aluminum và diethyl magnesium. Ritter và Frase mô tả một phương pháp điều chế carbide và boride bằng cách trộn chloride kim loại và kim loại sodium trong dung môi không cực. Ví dụ như, titanium diboride được điều chế trong heptane ở 25 tới 160°C theo phản ứng sau:



Khi đốt trong chân không tới 700°C sodium chloride bốc hơi, còn lại bột boride tinh thể. Họ cũng đã điều chế SiC và B₄C bằng phương pháp này.

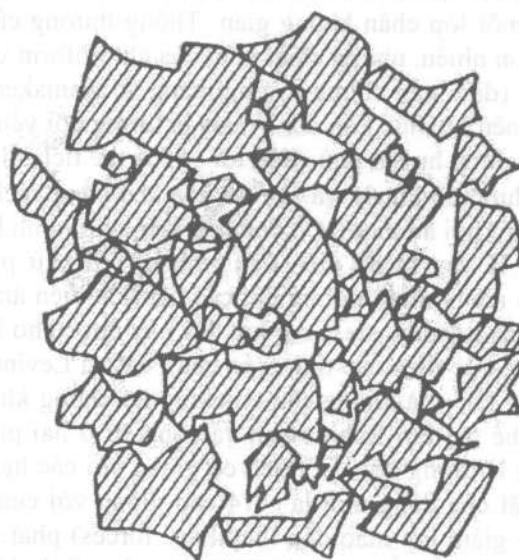
IV. Phân tán hạt pyrogen

Trong phần này chúng ta thảo luận các phương pháp chế tạo gel từ huyền phù của các hạt được điều chế bằng oxy hóa cháy. Loại gel này được lựa chọn là do chúng sẽ có sự tương phản với các tính chất của các gel dẫn xuất. Ưu điểm của loại gel này là kích cỡ hạt (tiêu biểu ~0,05 - 0,2μm) thúc đẩy việc sấy khô mà không cần cracking, lại còn cho phép nung kết ở nhiệt độ vừa phải. Một số trong số các phương pháp này được thảo luận trong bài viết của Rabinovich về các phương pháp chế tạo thùy tinh bằng nung kết.

Ehrburger và cộng sự đã trộn Aerosil® trong nước, methanol và undecane (C₁₁H₂₄) để tìm ra được hàm lượng chất rắn tại đó gel hóa xảy ra tự phát. Vật liệu này là silica tinh khiết có cấu trúc tập hợp tương tự như cấu trúc trong hình 1.22a; một số loại đã được thương mại hóa, với

diện tích bề mặt lên tới ~200 m²/g. Họ thấy rằng các gel sinh ra khi thể tích của pha rắn trong huyền phù bằng với thể tích tap (thể tích chiếm được do bột xốp (loose powder) được lắc trong lọ khô). Các loại Aerosil® có diện tích bề mặt cao hơn, có các khói kết tụ đậm nhánh, tạo ra cấu trúc lấp đầy khoảng trống (và hóa keo) tại thể tích riêng thấp hơn. Ramsay và Avery thấy rằng khi phân tán các vật liệu đã sấy khô sinh ra các gel có độ xốp >70%, chứng tỏ rằng số tọa độ của các hạt trung bình là giữa 3 và 4; việc xếp chặt ngẫu nhiên có số tọa độ là ~8. Cấu trúc của các gel này không khác nhiều so với cấu trúc của các phôi tạo hình trước của ống dẫn sóng quang chế tạo bằng cách lắng đọng các hạt này trực tiếp từ ngọn lửa. Độ xốp cao của các gel này là thích hợp cho chế tạo cột sắc ký.

Rabinovich và cộng sự đã tạo gel từ silica Cab-o-Sil® tạo ra bằng đốt nóng trên lửa có diện tích bề mặt ~230m²/g. Silica này được trộn với nước (đôi khi với axit boric, tạo thành thành phần B₂O₃-SiO₂) với nồng độ lên tới 40% trọng lượng (24% thể tích). Độ pH của nước giảm tới 2,7 có lẽ là do chlorine đã hấp thụ hóa học trên các hạt (mà các hạt này được tạo ra theo phương trình 17), cũng như là sự phân tách của các gốc acidic silanol. Sau 1 đến 2 giờ, huyền phù đặc này đã hóa keo tự phát, và đã bê gãy thành các miếng khi sấy. Vật liệu này sau đó được đốt nóng tới 300-900°C, tiếp theo được tái phân tán trong máy trộn tốc độ cao, và được hóa keo và sấy lần thứ hai. Cấu trúc thu được được trình bày dưới dạng giản đồ trong hình 1.23

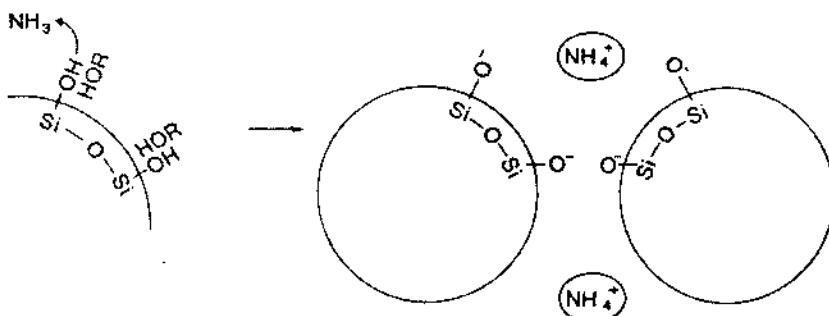


Hình 1.23. Cấu trúc tập hợp của Silica tinh khiết

Khối kết tụ tạo thành trong máy trộn có kích cỡ micron, giống với các lỗ xốp giữa các khối kết tụ; các lỗ xốp bên trong các khối kết tụ có kích cỡ tương đương với các hạt (13-20 nm). Việc sấy được thúc đẩy nhanh hơn do sự có mặt của các lỗ xốp lớn, điều này làm giảm áp suất mao dẫn mà áp suất này gây ra cracking có độ xốp của gel đã sấy là ~75%. Tuy nhiên, khi gel đã sấy được nung kết, các lỗ xốp nhỏ hơn nung kết trước, bẫy khí vào trong các lỗ xốp lớn hơn và khiến chất mềm đặc trở nên mờ đi. Mục đích trong nghiên cứu của họ là chế tạo vật liệu cho ống dẫn sóng quang, nên cần thiết phải loại bỏ hydroxyl dư (hydroxyl này hấp thụ ánh sáng có bước sóng sử dụng trong liên lạc viễn thông) bằng cách xử lý gel bằng khí chlorine ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên người ta thấy rằng chlorine tái sôi khi thủy tinh được đốt tới nhiệt độ đủ để kéo thành sợi (~2000oC). Vấn đề này được khắc phục bằng cách bổ sung fluorine vào dung dịch (HF hoặc NH_4F) và/ hoặc vào môi trường trong quá trình nung kết. Fluorine này thế chỗ các gốc Si-OH bằng Si-F, và liên kết Si-F rất mạnh đến nỗi nó không đứt gây đứt dây gai ra việc sôi trở lại trong quá trình kéo sợi. Công trình này đã được Rabinovich nghiên cứu.

Scherer và Luong đã chế tạo gel bằng cách phân tán Aerosil OX-50® trong chloroform. Vật liệu này có đường kính hạt trung bình là ~55 nm (diện tích bề mặt BET là $50\text{m}^2/\text{g}$) và bao gồm các hạt cầu riêng rẽ (như trong hình 1.22b) hơn là các khối kết tụ fractal (như trong hình 1.22a). Các hạt này được phân tán bằng một lớp rượu hấp thụ (ví dụ như decanol) mà có thể tạo thành liên kết hydro với silanol trên bề mặt của hạt, tạo thành một lớp chắn không gian. Thông thường cần phải có các lớp chắn dày hơn nhiều, nhưng chiết xuất của chloroform và silica là gần như bằng nhau (điều này chứng tỏ rằng hằng số Hamaker của chúng là tương đương), nên lực hút Van der Waals là tương đối yếu trong hệ này. Họ đã điều chế được huyền phù chứa tới ~30% thể tích silica có độ nhớt $\leq 0,1$ Pas. Sol được đỗ khuôn và sau đó hóa keo bằng cách cho tiếp xúc với một bazơ như hơi ammoni. Cơ chế hóa keo, như minh họa trong hình 1.24, được coi là xảy ra do điện tích sinh ra bởi khử proton của gốc silanol: các ion ammonium dương hút các hạt tích điện âm lại với nhau, thăng cả lớp chắn lực đẩy yếu. Loại lực đẩy này được cho là có trong các dung môi không cực theo các tính toán của Feat và Levine. Các gel này có thể được sấy khô mà không cần cracking do chúng không giống với các gel được chế tạo bởi Rabinovich và cộng sự ở hai phương diện cơ bản: các lỗ xốp là tương đối lớn (kích cỡ giống với các hạt, ~60 nm); và sức căng bề mặt của dung môi là ~1/4 cao giống với của nước. Cả hai yếu tố này làm giảm lực mao dẫn (capillary forces) phát sinh trong khi sấy. Độ s López của gel đã sấy là từ 50-70%, bị giảm đi do hàm lượng chất rắn của huyền phù tăng lên. Kích cỡ hạt phân bố hẹp cho phép thủy tinh được nung kết mà không cần phải bẫy bụi khí. Thủy tinh thu được được

sấy bằng xử lý chlorine mà không cần phải làm sôi trở lại, có lẽ là do nồng độ silanol ban đầu là rất thấp đến nỗi nồng độ còn lại của chlorine đã không vượt quá giới hạn tính tan (solubility limit). Thủy tinh đã nung kết có chất lượng tốt mà các sợi đã được kéo ra từ thủy tinh này có sự tắt dần quang học là < 4 decibel/ km tại bước sóng $0,83\mu\text{m}$.



Hình 1.24. Sơ đồ minh họa cơ chế hóa keo

Claisen đã kết hợp các yếu tố tốt nhất của các quá trình vừa được mô tả. Ông đã làm ổn định Aerosil OX-50® trong huyền phù nước bằng cách dùng ammonium fluoride, thu được tới 50% thể tích chất rắn trong huyền phù có độ nhớt là 0,05 Pas. Phương pháp này không tạo ra các hạt có kích cỡ nhỏ khiến các gel bị cracking như các gel mà Rabinovich và cộng sự đã điều chế cũng như là các vấn đề nhiễm bẩn và độc luôn đi liền với các hệ không nước mà Scherer và Luong đã sử dụng. Fluoride làm tăng tính tan của silica trong nước, nên diện tích bề mặt của bột là giảm xuống từ giá trị ban đầu là 46 tới $39\text{ m}^2/\text{g}$ ở dạng khô. Tính tan này dẫn đến chỗ thắt (neck) giữa các hạt phát triển tự nhiên, do silica lỏng ở các khu vực có độ cong lõm. Các chỗ thắt này khiến cấu trúc bền hơn, cho phép khi sấy không phải cracking, nên một mẫu có độ dày 3 cm có thể được sấy trong rất nhiều giờ. Gel sau đó được xử lý bằng khí chlorine để loại bỏ hydroxyl trong quá trình nung kết, thu được hàm lượng OH cuối cùng là $\sim 20\text{ppb}$. Chất lượng của thủy tinh đã nung kết là rất tuyệt vời. Các mẫu đã được chế tạo bằng đồ khuôn, sau đó dùn ra và được lăng đọng điện di. Clasen đã công bố việc điều chế các hạt α -alumina có diện tích bề mặt là $\sim 30\text{m}^2/\text{g}$ (đường kính $\sim 50\text{nm}$) bằng cách oxy hóa cháy AlCl_3 , nên phương pháp này có thể áp dụng để điều chế các vật liệu tinh thể.

Một phương pháp liên quan cũng đã được Toki và cộng sự tìm ra để chế tạo các bản, thanh và ống silica lớn chất lượng cao. Họ đã kết hợp Aerosil OX-50® với TEOS trong dung dịch rượu và hóa keo hệ này bằng cách thủy phân và ngưng tụ alkoxide; bột tạo ra khoảng một nửa hàm lượng silica, nửa còn lại là alkoxide. Gel silica được tạo ra do

alkoxide hoạt động như là chất liên kết, làm gel bền hơn đến nỗi không bị bẻ gãy trong khi sấy. Pantano và cộng sự đã trộn Aerosil® với titanium alkoxide và tạo ra thủy tinh silicat dioxit titan có độ giãn nở nhiệt bằng 0. Các phương pháp này là tương tự với phương pháp của Shoup, ở đó các hạt keo kết lại với nhau do gel phát triển từ alkali silicate, và vi cấu trúc thu được là tương tự.

V. Kết luận

Các hạt sơ cấp phát triển trong các dung dịch có nước là không xốp, dường như là do tính tan của các oxide chứa nước cho phép hòa tan và tái kết tụ để tạo thành cấu trúc đặc. Quá trình này ít xảy ra trong các hệ không có nước, nên các gel phát triển trong các hệ rượu nhìn chung bao gồm các loại polymer hơn là bao gồm các hạt. Khi các hạt được tạo ra, chúng có khuynh hướng kết tụ do lực hút Van der Waals, trừ khi là lớp chấn (hoặc là tĩnh điện hoặc không gian) kết tụ được dựng lên. Sự sắp xếp của các hạt trong sol ổn định là tương tự với sự sắp xếp của các nguyên tử trong chất lỏng, tương ứng với sự xếp chặt ngẫu nhiên có số tọa độ ~ 8. Khi phá vỡ sự ổn định thì các khối kết tụ tạo thành có cấu trúc fractal, chiều của chúng phụ thuộc vào bản chất của các lực giữa các hạt (ví dụ như trường tĩnh điện dị hướng hoặc từ trường tạo ra các cụm có nhiều nhánh).

Các hạt đơn phân tán có thể được tạo thành bằng nhiều phương pháp khác nhau. Phương pháp cổ điển là nô tạo nhân riêng lẻ tiếp sau đó là phát triển điều chỉnh bằng khuyếch tán dường như chỉ áp dụng được cho các hạt sơ cấp (<10 nm). Rõ ràng các hạt lớn hơn ~ 10 nm được tạo thành bằng cách kết tụ các hạt sơ cấp nhỏ hơn, nhưng vẫn chưa giải thích được tại sao các hạt các khối kết tụ như vậy lại trở nên có hình cầu hoàn toàn. Các hạt này nhìn chung là xốp và có khác nhau nội tại về mật độ, trở nên đặc nhất ở vùng ngoại biên. Điều này có thể phản ánh việc dễ dàng hòa tan và tái kết tụ hơn nhiều ở cuối quá trình phát triển, sau khi tinh trạng siêu bão hòa của dung dịch giảm cho phép các cấu trúc đặc hơn phát triển.

Rất nhiều phương pháp khác để điều chế hạt đã được phát triển, phương pháp nhìn chung có thể ứng dụng nhiều nhất là các phương pháp pha hơi. Các hạt phát triển bằng tạo mầm và đồng tụ, tạo thành các cụm phân nhánh cao có các chiều fractal là ~ 1,8. Tuy nhiên nếu thời gian cư trú ở nhiệt độ cao là đủ, thì các cụm sẽ đồng tụ thành các hạt cầu đơn có đường kính tiêu biểu trong khoảng 0,05 đến 0,1 μm. Các hạt loại này được phân tán, hóa keo, sấy và nung kết thu được thủy tinh silica có chất lượng cao dùng làm sợi quang trong liên lạc viễn thông.

Chương 2

CÔNG NGHỆ HẠT MICELL NANO

I. Một số khái niệm cơ bản

I.1 Hệ phân tán hạt Micell

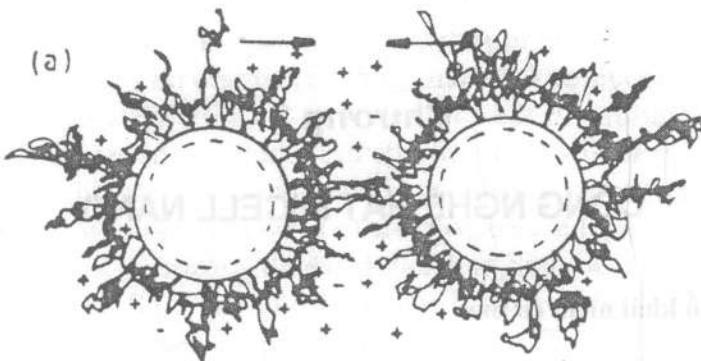
- Hệ phân tán là hệ bao gồm hai hoặc nhiều pha, trong đó có một pha liên tục và các pha khác là những **tiểu phần** (hạt) có kích thước nhỏ gọi là pha phân tán, phân tán đồng đều trong pha liên tục.

Ví dụ: Như hệ phân tán sữa tươi bao gồm những hạt sữa (micell) là pha phân tán, phân tán trong nước (pha liên tục).

- Cấu tạo hạt micell.

Thực nghiệm chứng tỏ rằng bề mặt các **hạt keo** luôn luôn tích điện. Chính nhờ tính chất này mà keo bền vững, khó va chạm vào nhau để tạo thành những **cụm hạt** lớn hơn, rồi keo tụ (sê trình bày kỹ ở phần tương tác bề mặt giữa các hạt micell). Một hạt micell bao gồm nhân, lớp stern, lớp khuếch tán. Nhân micell được tạo bởi tổ hợp **nhiều** phân tử hay nguyên tử. Nhân có cấu trúc rắn hoặc lỏng không tan trong môi trường phân tán. Trên bề mặt của nhân, một số ion trong dung dịch (pha phân tán) bị hấp phụ theo quy tắc hấp phụ chọn lọc. Các ion này được gọi là **ion tạo thế**. Xung quanh nhân có một lớp chất lỏng của môi trường phân tán thẩm ướt bề mặt hạt keo với độ dày σ . Lớp chất lỏng bám chắc với nhân keo và chuyên động theo nhân, như hình 2.1. Lớp này được gọi là **lớp stern** (xem lý thuyết hạt sol và gel, chương 1).

Bề mặt ngoài của lớp stern được gọi là **bề mặt trượt**. Bề mặt này phân chia pha phân tán và pha liên tục. Trong lớp stern có một số ion đối nằm cân bằng với các ion tạo thế hình thành nên một lớp Gouy (Gouy layer). Ngoài bề mặt trượt, còn có một số ion đối của ion tạo thế trong lớp khuếch tán và tạo ra thế điện động zeta (ξ) trên bề mặt trượt. Trong nhiều trường hợp bề mặt hạt keo tích điện không phải do hấp phụ các ion trong dung dịch mà do bản thân bề mặt hạt keo có các nhóm chức mang điện.



Hình 2.1. Mô hình hai hạt micell trong dung dịch.

1.2. Tính chất cơ bản của hệ phân tán hạt micell

Tính chất động học phân tử của dung dịch keo: Trong dung dịch phân tán, các hạt micell khuếch tán và chuyển động nhiệt không định hướng theo thuyết Brown. Tốc độ chuyển động của các hạt micell trong hệ phân tán nhỏ hơn nhiều so với tốc độ chuyển động của phân tử hoặc ion trong dung dịch thật. Tốc độ chuyển động của hạt micell được tính theo phương trình Einstein:

$$\text{Tốc độ khuếch tán: } VKT = D \cdot dC/dx \quad (1)$$

dC/dx : Biến thiên nồng độ theo hướng khuếch tán x

$$D = R \cdot T / 6 \cdot \Pi \cdot r \cdot \eta \cdot NA$$

Trong đó: D là hệ số khuếch tán

r : Bán kính hạt micell

N : Độ nhớt dung môi

R : Hằng số khí

T : Nhiệt độ Kelvin

Như theo phương trình 1: Hệ số khuếch tán D tỷ lệ nghịch với bán kính hạt nên nếu hạt Micell có bán kính gấp 100 lần bán kính phân tử thì tốc độ của nó giảm 100 lần.

Sự sa lắng của hạt Micell trong hệ keo

Các hạt Micell trong dung dịch keo ngoài chuyển động nhiệt brown, còn lực tác dụng của trọng lực. Khi các hạt keo có kích thước nhỏ, chịu lực hấp dẫn yếu nên bền vững không bị sa lắng. Khi hạt keo co cụm lại thành hạt lớn hơn và hiện tượng sa lắng hình thành. Tốc độ sa lắng của hạt keo được tính bằng công thức sau:

$$VSL = U \cdot C = [V(d - d_0) \cdot g] / B \quad (2)$$

Trong đó: C là nồng độ của hạt micell trong dung dịch keo, B = 6.Pt.
 $r.\eta$.

r: Bán kính hạt keo

η : Độ nhớt dung dịch

d: Tỷ trọng của hạt micell

d_0 : Tỷ trọng dung dịch và Pt: áp suất thẩm thấu

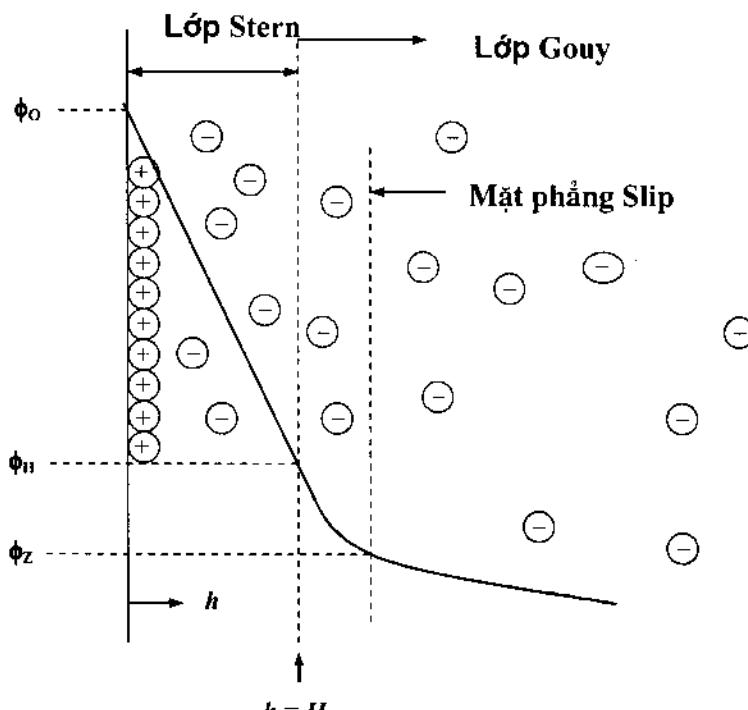
Độ bền của hệ phân tán hạt micell phụ thuộc vào hai yếu tố trọng yếu là sự khuếch tán và sa lắng, tùy theo tốc độ khuếch tán VKT và tốc độ sa lắng VSL mà:

Hạt Micell sa lắng khi $VSL > VKT$

Hệ phân tán cân bằng khi $VSL = VKT$

Hạt Micell bền vững $VSL < VKT$

1.3. Tính chất điện tích hệ phân tán Micell



Hình 2. 2. Sơ đồ cơ chế tích điện bề mặt lớp Stern và lớp Gouy

Thé điện động (zeta) ξ : Như đã trình bày phân trên về cấu trúc hạt keo, thé điện động zeta (ξ) là hiệu điện thế giữa điểm trên bề mặt trượt (điểm đầu lớp stern) và điểm biên giới với lớp khuếch tán Gouy (khi đó $h = H$).

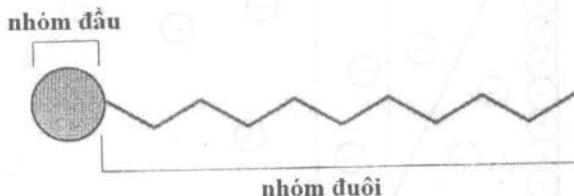
Trong sơ đồ trên thé điện động ξ (zeta) ($\Phi_Z - \Phi_H$).

Đối với hệ phân tán Micell, độ dày lớp khuếch tán càng lớn, thé điện động ξ (zeta) càng lớn và lực đẩy giữa các micell càng mạnh. Do đó độ bền phân tán các hạt micell càng cao. Khi nồng độ tăng lên, lớp khuếch tán càng ép lại và X giảm Đến khi $X = 0$ thì $\xi = 0$. Ở trạng thái $e = 0$ hạt Micell ở trạng thái đẳng điện (isoelectric point; IEP). Trong trạng thái đó, lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt bằng 0, nghĩa là khi mất đi yếu tố quan trọng làm bền hạt micell. Như vậy thé điện động zeta (ξ) có ảnh hưởng đến độ bền của hạt micell trong dung dịch phân tán. Hình 2.2

II. Chất hoạt động bề mặt

Chất hoạt động bề mặt là các phân tử có một đầu có cực và một đầu kia không cực. Các phân tử này được hấp phụ trên bề mặt phân chia pha, tạo ra:

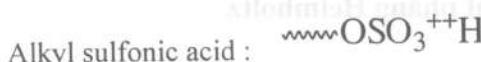
- Lớp vỏ solvat bảo vệ bề mặt hạt micell.
- Làm giảm sức căng bề mặt giữa hai pha.
- Tạo ra yếu tố ngăn cản sự keo tụ hoặc hợp giọt micell do sự chuyển động của gốc không cực (hình 2.3).



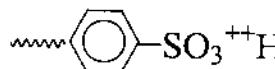
Hình 2. 3. Cấu tạo của phân tử chất hoạt động bề mặt.

II.1. Chất hoạt động bề mặt ion âm

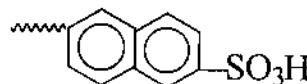
Là những chất hoạt động bề mặt có cấu tạo phần đuôi là hợp chất hữu cơ mạch dài thẳng (alkyl) hay mạch có cấu tạo hỗn hợp alkyl phenyl, alkyl naphthanyl ... tiêu biểu như các chất sau:



Alkyl benzylsulfonic acid:

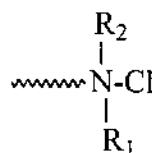


Alkylnaphthanyl sulfonic acid:

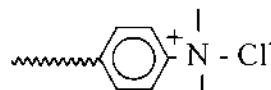


II.2. Chất hoạt động bề mặt ion dương

Là những chất cấu tạo phân đầu là gốc hữu cơ ưa dầu mạch thẳng (alkyl) hoặc mạch hữu cơ hỗn hợp (alkylphenyl, alkylnaphthanyl ...), phân đầu mang điện tích dương như các hợp chất amonium tiêu biểu như các chất:



Muối alkyl amonium:



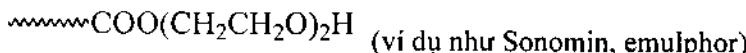
Muối alkyl phenyl amonium:

II.3. Chất hoạt động bề mặt trung tính không ion

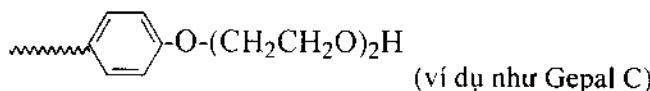
Đây là những chất hoạt động bề mặt không phân ly thành những ion trong dung dịch nước, mà chỉ phân cực. Tiêu biểu là những chất sau:

- Polyoxyethylen alkyl eter : $\text{~~~~~O(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_2\text{H}$ (ví dụ như Peregel, Leonil).

- Polyoxyethylen alkyl cacbonat ester:



- Polyoxyethylen alkyl phenol eter;

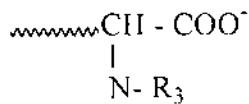


II.4. Chất hoạt động bề mặt luồng cực

Là những chất hoạt động bề mặt trong cấu tạo phân tử ngoài có nhóm gốc hữu cơ còn có hai nhóm cực tính anion và cation. Tiêu biểu là những chất sau:

- Alkyldiethyl triaminonic acid:

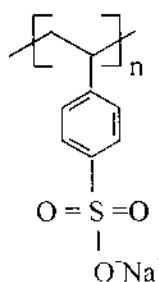
~~~~~NH.CH<sub>2</sub>.NH.CH<sub>2</sub>.NH.CH<sub>2</sub>.COOH.HCl (ví dụ Tego)



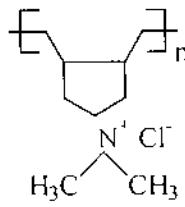
- Alkylbetaime: (ví dụ Betaime)

### II.5. Chất hoạt động bề mặt cao phân tử (Polyme điện ly)

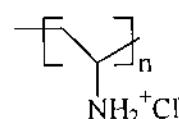
Những polyme điện ly đóng vai trò quan trọng trong công nghệ nano như công nghệ nhân vò (core – shell), công nghệ chế tạo màng mỏng nano ... Những polyme điện ly tiêu biểu như:



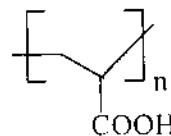
PSS-Na



PDDAM AC

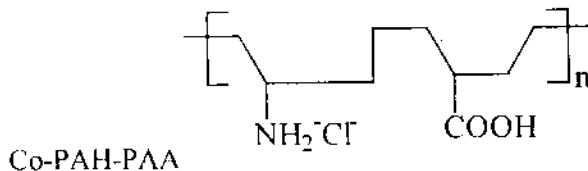


PAH



PAA

Hoặc loại kép : Co-PAH-PAA



### III. Công nghệ hạt micell- lò phản ứng điều chế hạt nano

#### III.1. Micell thuận

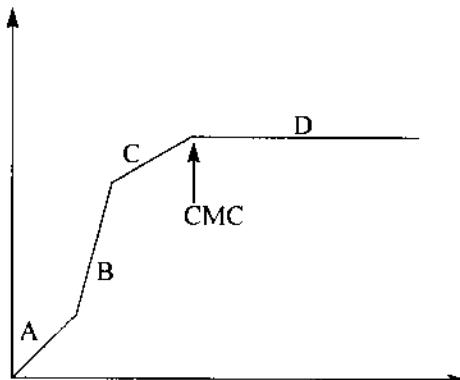
Micell thuận là hạt keo có kích thước nhỏ từ vài nanomet đến vài micromet theo các điều kiện chế tạo và môi trường khác nhau. Micell hình thành từ chất hoạt động bề mặt bao gồm cấu tạo: Nhân trong cùng

là hạt được tạo bởi tổ hợp phân tử, có thể là vô cơ (như hạt kim loại, hạt kim loại lai), hay hữu cơ, tồn tại dạng rắn, hoặc lỏng. Trên bề mặt của nhân tồn tại những gốc hoạt tính tạo thế liên kết với lớp ngoài theo lực Vander Wahl.

Xung quanh nhân là lớp chất lỏng của môi trường phân tán như trên bề mặt nhân với độ dày  $h$ . Lớp chất lỏng này bám trên mặt keo và được gọi là lớp Stern (xem phân công nghệ Sol – Gel). Bề mặt ngoài của lớp stern gọi là bề mặt trượt (mặt phẳng slip). Bề mặt này phân chia pha phân tán và môi trường phân tán. Trong lớp stern có một số ion đối nằm cân bằng với các ion tạo thế hình thành lên một lớp điện tích kép. Ngoài ra, còn có ion đối của ion tạo thế nằm trong lớp khuyếch tán và tạo ra điện thế động  $Z$  (zeta) trên bề mặt trượt. Sự hình thành Micell trong nước của các hạt kim loại có thể chia ra những giai đoạn sau:

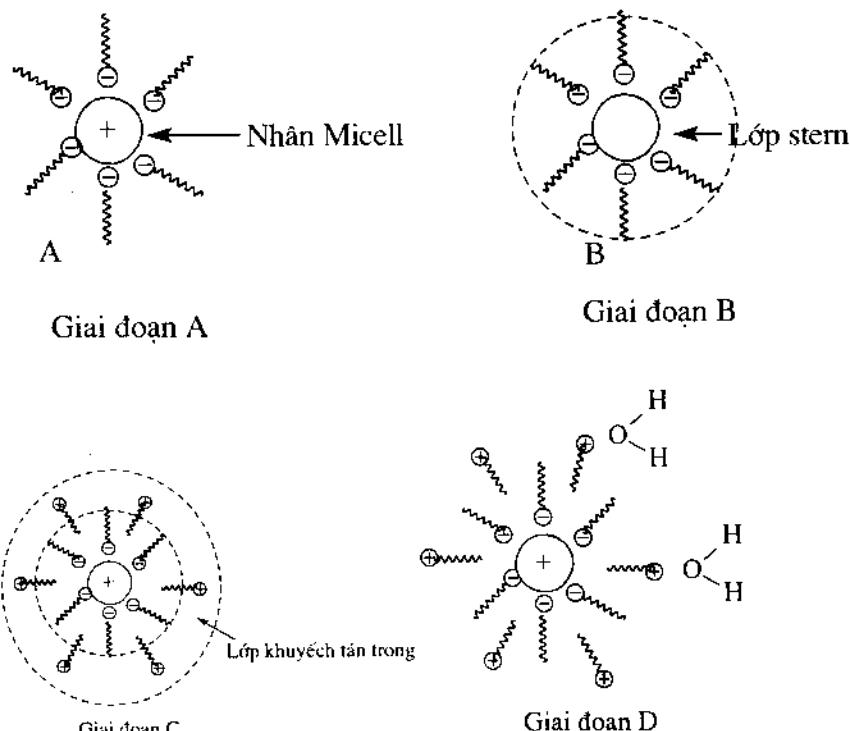
- Những phân tử chất hoạt động bề mặt hấp thụ trên bề mặt của nhân theo lực hút tĩnh điện tạo lớp stern, lớp hấp thụ. Nhân Micell được bọc bởi lớp chất hoạt động bề mặt, trong môi trường nước lực hút Vander Waal tạo thành màng nhí phân tử trên bề mặt chất vô cơ.
- Màng nhí phân tử phủ lớp ngoài Micell tạo thành lớp khuyếch tán.
- Đến một giá trị tới hạn, hạt Micell hình thành giá trị này gọi là nồng độ micell tới hạn CMC (critical micell concentration). Hình 2.4, hình 2.5

Bề mặt hấp phụ



Nồng độ chất hoạt động bề mặt

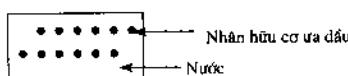
Hình 2.4. Sơ đồ biểu diễn nồng độ tới hạn micell



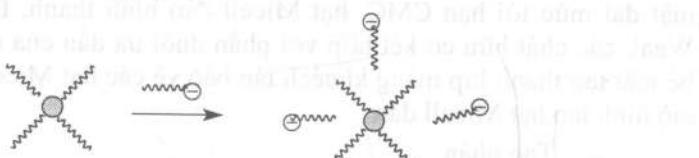
Hình 2.5. Sơ đồ hình thành hạt micell nano nhân kim loại trong môi trường nước

Ngược lại nếu nhân là một chất hữu cơ kỵ nước quá trình tạo micell trong môi trường nước được hình thành qua giai đoạn sau:

- Quá trình tạo nhân: Nhân được tạo bởi tổ hợp phân tử hữu cơ, độ lớn của nó phụ thuộc vào độ phân tán và kích thước phân tử. Độ lớn của phân tử từ 1nm đến 100 nm. Quá trình hấp phụ trên bề mặt nhân của phân tử dầu (phân tử) chất hoạt động bề mặt theo lực Vander Waal.
  - Hình thành xung quanh nhân lớp màng đơn lớp. Lớp màng này bám vào nhân và chuyển động theo nhân. Lớp này chính là lớp Stern.
  - Khi nồng độ chất hoạt động bề mặt đạt tới hạn CMC, hạt Micell hình thành, đây là hạt Micell đơn lớp. Phân tử được phủ lớp ion thế và lớp ion đối tạo lớp khuếch tán có điện thế z (zeta). Hình 2.6.
- a. Tạo nhân

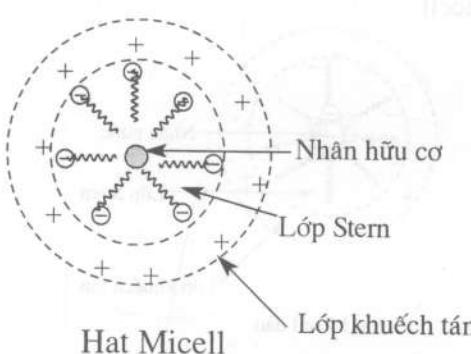
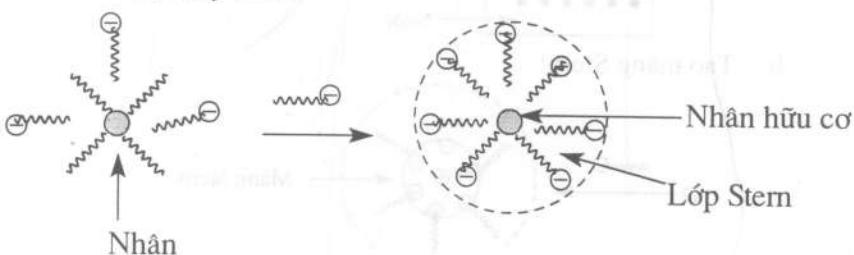


b. Quá trình hấp phụ



## Nhân hữu cơ

c. Tạo lớp Stern



Hình 2.6. Quá trình tạo hạt Micell nhân hữu cơ ưa dầu trong nước

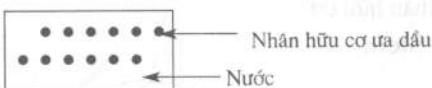
### III.2. Micell đảo

Micell đảo là quá trình tạo hạt micell trong môi trường dầu bởi chất hoạt động bề mặt có nhân là pha nước chứa các hạt vô cơ, hạt lai. Lúc này các giọt pha phân tán (pha nước) khuếch tan trong dung môi hữu cơ ra dầu là pha liên tục. Các hạt Micell đảo có cấu tạo hình cầu đường kính từ 10 đến 100 nm. Trong đó tâm là hạt nano bao gồm hạt kim loại, hạt lai (hạt lai vô cơ/vô cơ, oxyt kim loại, muối kim loại, hạt hữu cơ/lai vô cơ...).

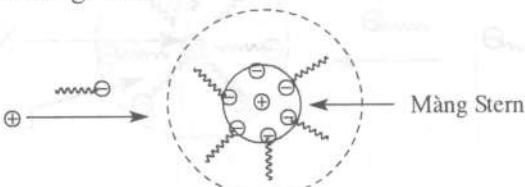
Phía ngoài lớp phủ là chất hoạt động bề mặt có phần đầu hấp thụ trên bề mặt kim loại theo lực hút tĩnh điện, phần đuôi khuếch tán ra ngoài tạo

thành hình cầu. Lớp phủ này là lớp Stern. Khi nồng độ chất hoạt động bè mặt đạt mức tới hạn CMC, hạt Micell đảo hình thành. Do lực Vander Waal, các chất hữu cơ kết hợp với phần đuôi ưa dầu của chất hoạt động bè mặt tạo thành lớp màng khuếch tán bảo vệ các hạt Micell. Hình 2.7 là mô hình tạo hạt Micell đảo.

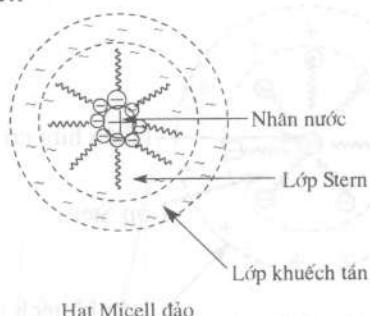
a. Tạo nhân:



b. Tạo màng Stern:



c. Tạo Micell



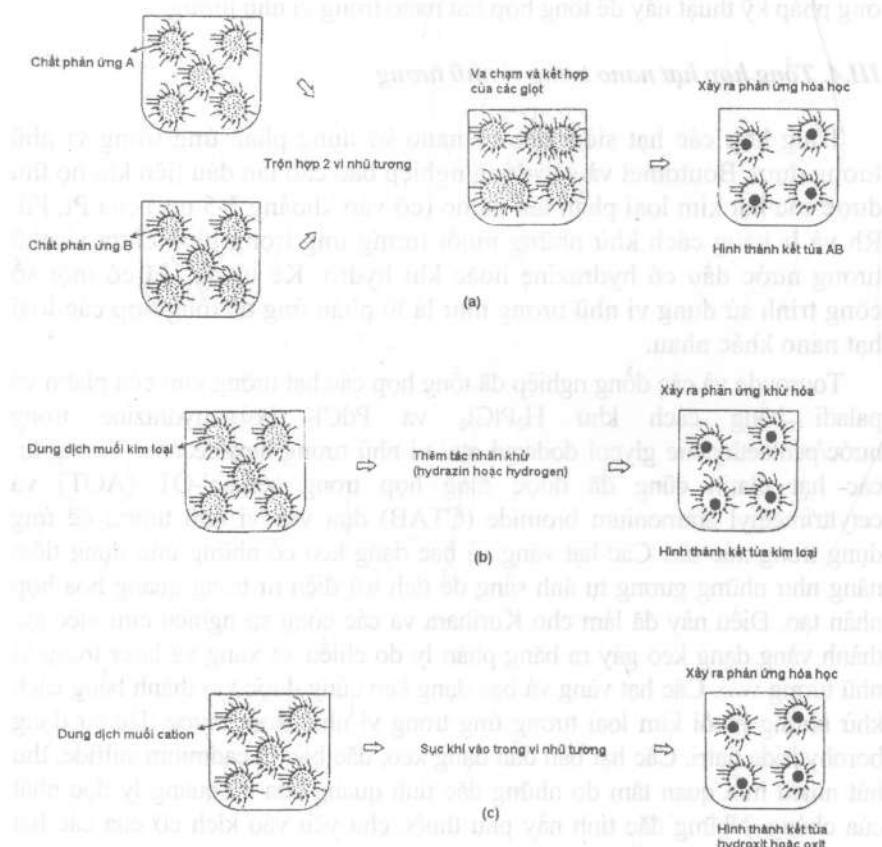
Hình 2.7. Sơ đồ hình thành hạt micell đảo nano trong dầu

### III.3. Các phản ứng hạt micell nano trong vi nhũ tương

Trong vi nhũ tương nước dầu, các giọt nước liên tiếp va chạm nhau, kết hợp thành một khối và vỡ tan ra thành từng phần dẫn đến sự thay đổi liên tục của dung lượng chất tan. Quá trình va chạm phụ thuộc vào sự khuếch tán các giọt nước trong môi trường liên tục, nghĩa là dầu, trong khi quá trình trao đổi phụ thuộc vào tương tác hấp dẫn giữa các đuôi hoạt tính bè mặt và độ cứng bè mặt chung do các giọt nước tiến lại gần nhau hơn, như đã đề cập trong phần tương tác bè mặt giữa các hạt.

Đối với các phản ứng vi nhũ tương nước dầu liên quan đến các loại chất phản ứng hoàn toàn bó hẹp trong các giọt nước phân tán, bước cần thiết trước phản ứng hóa học của chúng là trao đổi chất phản ứng bằng

cách kết hợp hai giọt lại. Khi phản ứng hóa học xảy ra nhanh, tốc độ phản ứng toàn bộ có xu hướng bị điều chỉnh bởi tốc độ hợp nhất của các giọt. Vì vậy các đặc tính của bề mặt chung ví dụ như độ cứng bề mặt chung, là phần quan trọng chính. Bề mặt chung cứng tương đối làm giảm tốc độ kết hợp và vì vậy dẫn đến tốc độ kết tủa thấp. Mặt khác, về thực chất bề mặt chung lỏng trong vi nhũ tương sẽ nâng cao tốc độ kết tủa. Vì vậy, bằng điều chỉnh cấu trúc của bề mặt chung có thể làm thay đổi động học phản ứng trong vi nhũ tương bằng sắp xếp độ lớn. Hơn nữa nó còn cho thấy rằng cấu trúc của dầu, rượu và chiều dài ion của pha nước có thể ảnh hưởng đáng kể đến độ cứng của bề mặt chung và động học phản ứng.



Hình 2.8. Mô hình cơ chế các dạng phản ứng trong vi nhũ tương.

Một cách khái quát, nếu như lấy hai vi nhũ tương nước trong dầu giống hệt nhau và lần lượt phun tán hai chất phản ứng A và B vào trong pha nước của hai vi nhũ tương này, sau đó trộn lẫn lại với nhau, do sự va chạm và kết hợp thành một khói của các giọt, chất phản ứng A và B bắt đầu tiếp xúc với

nhau và tạo nên chất kết tủa AB. Chất kết tủa này nằm ở bên trong của giọt vi nhũ tương và kích cỡ và hình dạng của hạt hình thành phản ứng phía bên Hạt nano sử dụng vi nhũ tương (xem hình 2.8.a). Tuy nhiên, hạt nano này cũng có thể được sản xuất trong vi nhũ tương bằng cách thêm chất khử hay chất kết tủa, dưới hình thù lông hoặc khí vào vi nhũ tương chứa chất phản ứng cơ bản hòa tan trong nhân nước của nó. Hình 2.8 b cho thấy sự hình thành các hạt nano kim loại bằng cách thêm chất khử như hydrazine hay khí hydrogen vào trong vi nhũ tương chứa muối kim loại. Hình 2.8.c cho thấy sự tạo thành các chất kết tủa carbonate, hydroxyde, oxyde bằng cách xục các khí như O<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> hay CO<sub>2</sub> qua vi nhũ tương chứa muối dễ tan của các cation. Trong thập kỷ qua hoặc hơn thế nữa, một số nhà nghiên cứu đã dùng phương pháp kỹ thuật này để tổng hợp hạt nano trong vi nhũ tương.

### *III.4. Tổng hợp hạt nano trong vi nhũ tương*

Tổng hợp các hạt siêu nhỏ cỡ nano sử dụng phản ứng trong vi nhũ tương được Boutomet và các đồng nghiệp báo cáo lần đầu tiên khi họ thu được các hạt kim loại phân tán mono (cỡ vào khoảng 3-5 nm) của Pt, Pd, Rh và Ir bằng cách khử những muối tương ứng trong bình chứa vi nhũ tương nước dầu có hydrazine hoặc khí hydro. Kể từ đó, đã có một số công trình sử dụng vi nhũ tương như là lò phản ứng để tổng hợp các loại hạt nano khác nhau.

Touroude và các đồng nghiệp đã tổng hợp các hạt lưỡng kim của platin và paladi bằng cách khử H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> và PdCl<sub>2</sub> bởi hydrazine trong nước/pentaethylene glycol dodecyl ete/ vi nhũ tương hexadecane. Tương tự, các hạt platin cũng đã được tổng hợp trong aerosol-OT (AOT) và cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) dựa vào vi nhũ tương để ứng dụng trong xúc tác. Các hạt vàng và bạc dạng keo có những ứng dụng tiềm năng như những gương tụ ánh sáng để tích trữ điện tử trong quang hóa hợp nhân tạo. Điều này đã làm cho Kurihara và các cộng sự nghiên cứu việc tạo thành vàng dạng keo gây ra bằng phân ly do chiếu xạ xung và laser trong vi nhũ tương w/o. Các hạt vàng và bạc dạng keo cũng được tạo thành bằng cách khử những muối kim loại tương ứng trong vi nhũ tương nước dầu sử dụng borohydride natri. Các hạt bán dẫn dạng keo, đặc biệt là cadmium sulfide, thu hút nhiều mối quan tâm do những đặc tính quang hóa và quang lý độc nhất của chúng. Những đặc tính này phụ thuộc chủ yếu vào kích cỡ của các hạt nano bán dẫn. Một số nhà nghiên cứu vì vậy đã sử dụng vi nhũ tương nước dầu để tổng hợp những hạt nano như vậy. Meyer và các cộng sự đã phát minh ra cadmium sulfide dạng keo mạ platin *in situ* trong AOT dựa trên vi nhũ tương. Một số nghiên cứu gần đây đã công bố về việc tổng hợp, phát triển và mô tả tính chất của các hạt cadmium sulfide và cadmium selenide trong vi nhũ tương.

Các hạt dạng keo của calcium carbonate, được làm bền vững bằng các chất hoạt tính bề mặt, tạo thành lớp quan trọng của các chất phụ gia của dầu sử dụng trong bôi trơn động cơ đốt trong. Vì vậy vi nhũ tương nước dầu cung cấp phương tiện lý tưởng để tổng hợp các hạt như vậy. Nó cũng được khai thác để tổng hợp các hạt calcium carbonate, barium carbonate và strontium carbonate bằng cách cacbonat hóa các muối tương ứng hoặc các hydroxide trong nhân nước của vi nhũ tương nước dầu. Vi nhũ tương còn được sử dụng để tổng hợp các hạt nikel phân tán mono, các hạt cobalt boride và sắt, mà các hạt này có ứng dụng trong xúc tác dị thê, bằng cách khử muối kim loại sử dụng sodium borohydride. Các hạt nano khác được tổng hợp trong vi nhũ tương nước dầu bao gồm các hạt silica phân tán mono, các hạt molybdenum sulfide cỡ nano và các hạt nam châm ví dụ như quặng sắt từ và maghemite.

Trong những năm gần đây, phòng thí nghiệm hóa học NANO, Viện Hóa học- viện Khoa học và Công nghệ Việt Nam đã thành công trong việc tổng hợp nhiều loại hạt nano sử dụng các hệ thống vi nhũ tương khác nhau. Gồm có tổng hợp *in situ* hạt nano Ag và CaCO<sub>3</sub>; và tổng hợp các hạt  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> siêu thuận từ và oxide kẽm. Cách tổng hợp các vật liệu này cũng như cấu trúc và đặc tính của chúng được trình bày trong phần dưới đây.

#### **IV. Mô tả tính chất của cấu trúc nano tại bề mặt chung lỏng/rắn và tương tác giữa các hạt**

##### ***IV.1. Tính chất của cấu trúc phân tử trên bề mặt các hạt nano***

Phương pháp mô tả tính chất cấu trúc bề mặt để phân tích đặc tính hạt cỡ nano và bột tinh chế được xem xét trong phần này. Chất liệu của các hạt tập trung vào các oxide kim loại và các chất liệu vô cơ khác. Gần đây, những công nghệ mô tả tính chất bề mặt hạt cỡ phân tử khác nhau đối với chất rắn được phát triển và ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Những phương pháp phân tích tiêu biểu cấu trúc phân tử bề mặt được trình bày trong bảng 1. Rất nhiều nhà nghiên cứu đã kiểm tra cấu trúc cấp độ phân tử của các hạt tinh chế có ứng dụng những phương pháp này. Ví dụ như, nhóm hydroxyl bề mặt trên các hạt oxide được miêu tả bằng các hệ thống phổ hồng ngoại biến đổi Fourier và hồng ngoại gần (FTIR và FT NIR), lớp hấp phụ của chất hoạt tính bề mặt nước/ chất rắn được mô tả tính chất bằng phương pháp dò huỳnh quang pyrene, phổ cộng hưởng quang điện tử. Các phương pháp khác nhau để cải biến bề mặt trên các hạt vô cơ tinh chế được ứng dụng để kiểm soát tương tác bề mặt giữa các hạt, dung môi và polymer. Nếu việc kiểm soát tương tác bề mặt thành công, các hạt tinh chế có thể được phân tán đồng dạng

(uniformly) trong dung môi hoặc polymer mà không tạo thành khối các kết tập và khối kết tụ không theo quy luật của các hạt. Cải biến bề mặt của các hạt silic bằng tác nhân kết nối (coupling) silane là phương pháp truyền thống nhất được ứng dụng trong nhiều lĩnh...

Bảng 2.1. Những phương pháp phân tích cấu trúc cấp độ phân tử trên bề mặt của các hạt tinh chế.

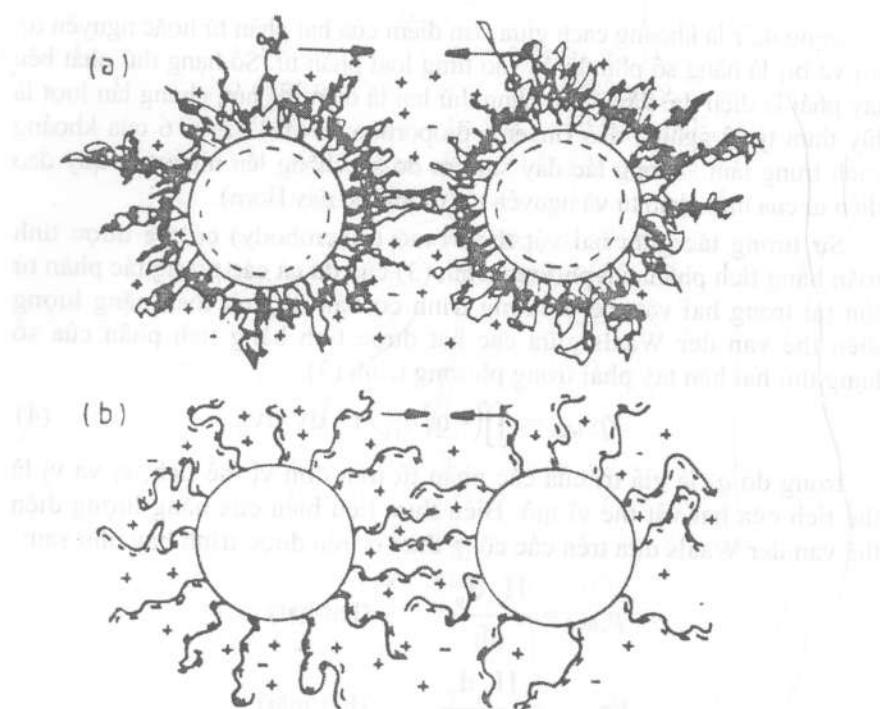
| Phương pháp mô tả                     | Nguyên tắc                                                                                                                     | Đối tượng mô tả                                                                         |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| Quang phổ hồng ngoại biến đổi Fourier | Phép đo cường độ do hấp thụ của phổ hồng ngoại nguồn vào bằng dao động phân tử làm thay đổi moment luồng cực điện trên bề mặt. | Liên kết hóa học và các chuyển động phân tử, sự hấp thụ chất tan trên hạt               |
| Quang phổ Raman                       | Phép đo dao động tần số và sự thay đổi cường độ của vạch phổ Raman của phân tử dò, mức năng lượng dao động của các phân tử.    | Cấu trúc liên kết phân tử, hấp thụ chất tan trong môi trường nước.                      |
| Kinh hiển vi cộng hưởng spin điện tử  | Phép đo độ nhạy phổ quay điện tử của phân tử dò trên bề mặt hạt trong từ trường ngoài.                                         | Cấu trúc hấp thụ của tác nhân phân tán polymer và các chất phụ gia khác trên bề mặt hạt |

#### IV.2. Tương tác các bề mặt rắn trong pha lỏng

Nhiều loại tương tác bề mặt giữa các hạt diễn ra và kiểm soát hiện tượng kết tụ và phân tán của các hạt tinh chế trong chất lỏng. Hình 2.8; Một vài mẫu về cơ cấu tương tác giữa các hạt tinh chế trong pha lỏng được tổng kết và trình bày trong bảng 2. Mỗi cơ cấu được xem xét một cách đơn giản như sau.

Bảng 2.2. Các ví dụ về tương tác bề mặt giữa các hạt trong pha lỏng.

| Tương tác bề mặt                      | Cơ chế phát sinh                                                                                      |
|---------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tương tác Van der Waals               | Lực điện từ tầm ngắn giữa phân tử /hoặc các nguyên tử, có điện tích trung hòa không âm và không dương |
| Sự chồng lên nhau của lớp luồng điện  | Tương tác điện do sự chồng lên nhau của lớp luồng điện xung quanh hạt trong dung dịch.                |
| Tương tác lập thể của polymer hấp thụ | Tương tác tầm ngắn do sự chồng lên nhau của lớp polymer hấp thụ trên các hạt                          |
| Lực liên kết cầu                      | Sự hình thành của liên kết cầu của chất liên kết polymer /hoặc chất hoạt tính bề mặt giữa các hạt     |
| Lực hydrat hóa                        | Sự chồng lên nhau của phân tử nước liên kết hydrogen trên bề mặt ưa nước của hạt                      |
| Sự cõi cạn                            | Sự hấp thụ âm chất tan và polymer do bề mặt có ít ái lực hơn dung môi                                 |



Hình 2.9. Mô tả cấu trúc hạt Micell và tương tác bề mặt giữa các hạt

#### IV.2.1. Tương tác kiểu van der Waals

Lực van der Waals là một lực tương tác phỏ biến và là một lực điện từ tầm ngắn giữa phân tử / hoặc các nguyên tử, nó có điện tích trung hòa không âm mà cũng không dương. Tương tác này bao gồm ba loại tương tác. Thứ nhất là tương tác giữa các phân tử phân cực. Hydrogen liên kết là một ví dụ điển hình của cơ cấu này. Thứ hai là, trong trường hợp các phân tử không phân cực, khi phân tử phân cực tiếp cận với phân tử không phân cực, phân tử không phân cực gây ra một moment lưỡng cực. Cơ chế cuối là lực London và lực van der Waals được sinh ra giữa các phân tử không phân cực và các nguyên tử bằng định vị phân bố mật độ điện tử.

Điện thế giữa hai phân tử hoặc hai nguyên tử được mô tả bằng phép tính của điện thế hút và điện thế đẩy.

$$V_{total} = a_{11}/r^{12} - b_{11}/r^6 \quad (3)$$

trong đó  $r$  là khoảng cách giữa tâm điểm của hai phân tử hoặc nguyên tử,  $a_{11}$  và  $b_{11}$  là hằng số phụ thuộc vào từng loại phân tử. Số hạng thứ nhất bên tay phải là điện thế đẩy và số hạng thứ hai là điện thế hút, chúng lần lượt là lũy thừa tỷ lệ nghịch đảo (inverse proportion power) 12 và 6 của khoảng cách trung tâm. Tương tác đẩy sinh ra do sự chồng lên nhau của quỹ đạo điện tử của mỗi phân tử và nguyên tử (tương tác đẩy Born).

Sự tương tác giữa hai vật thể vĩ mô (macrobody) có thể được tính toán bằng tích phân của phương trình (3) của tất cả các tương tác phân tử tồn tại trong hai vật thể. Phương trình cơ bản để tính toán năng lượng điện thế van der Waals giữa các hạt được tính bằng tích phân của số hạng thứ hai bên tay phải trong phương trình (3).

$$Vp_{\text{total}} = \iint (-q_1^2 b_{11} / r^6) dv_1 dv_2 \quad (4)$$

trong đó  $q_1$  là giá trị của các phân tử trên đơn vị thể tích,  $v_1$  và  $v_2$  là thể tích của hai vật thể vĩ mô. Biểu thức tiêu biểu của năng lượng điện thế van der Waals dựa trên các công thức ở trên được trình bày như sau:

$$p_{\text{total}} = \frac{H_A d_p}{6h} \quad (\text{hạt-hạt})$$

$$Vp_{\text{total}} = \frac{H_A d_p}{12h} \quad (\text{hạt-mặt})$$

trong đó  $dp$  là đường kính hạt, hằng số  $HA$  trong các phương trình này gọi là hằng số Hamaker tính bởi công thức sau:

$$HA = \pi q_1^2 / b_{11} \quad (5)$$

Bảng 2.3. Các ví dụ của hằng số Hamaker đối với hai môi trường đồng nhất tương tác qua chân không và nước

| Môi trường             | Hằng số Hamaker ( $10^{-20}$ J) |            |
|------------------------|---------------------------------|------------|
|                        | trong chân không                | trong nước |
| Ag                     | 40                              | 28,2       |
| Fe                     | 21,2                            | 29,0       |
| MgO                    | 10,6                            | 1,76       |
| SiO <sub>2</sub>       | 16,4                            | 1,7        |
| TiO <sub>2</sub>       | 20,5                            | 3,5        |
| TiO <sub>2</sub>       | 22,6                            | 8,0        |
| Mica                   | 10                              | 13,5       |
| Thạch anh nóng chảy    | 6,3                             | 6,5        |
| Hydrocarbon (tinh thể) | 7,1                             | 10         |

Các giá trị của hằng số Hamaker đối với nhiều loại chất liệu trong không khí được xác định bằng nhiều cách được tóm tắt trong bảng 2.3. Khoảng cách ngắn cách h được xác định bằng lực đẩy Born cực nhỏ (microscopic) và độ nhám bề mặt vi mô trên hai vật thể vi mô và nó thường có giá trị 0,4 nm trong không khí.

#### IV. 2.2. Tương tác điện do sự chồng lên nhau của lớp lưỡng điện xung quanh các hạt.

Trong trường hợp kết tụ và phân tán của các bột tinh chế trong dung dịch nước, lý thuyết DLVO (lý thuyết DLVO gọi theo tên của những người tạo ra nó : (Derjaguin, Landau, Verwey và Overbeek ) được coi là nguyên nhân của lực đẩy sinh ra do sự chồng lên nhau của lớp lưỡng điện và lực hút gây ra bởi tương tác van der Waals tầm ngắn.

a. *Điện tích bề mặt của các hạt trong dung dịch.* Các hạt trong dung dịch thường tích điện là do độ chênh lệch ái lực của các điện tử đối với bề mặt. Cơ chế tích điện phụ thuộc vào tính chất của cả các hạt rắn và mài trường lỏng. Sự phân ly của các nhóm ưa nước như -OH, -COOH và NH<sub>2</sub> trên các hạt sinh ra điện tích bề mặt trong chất lỏng. Trong trường hợp dung dịch nước, mức độ phân ly phụ thuộc vào độ pH của dung dịch. Ví dụ như, hầu hết các hạt kim loại và hạt oxide kim loại đều dễ dàng phân tán trong dung dịch nước và dễ dàng tạo nên các nhóm -OH trên bề mặt chất rắn là do tính hấp thụ và phản ứng hydrat hóa của các phân tử nước. Bề mặt rắn sẽ được tích điện do sự hấp phụ hoặc giải hấp H<sup>+</sup>, và bị độ pH trong dung dịch biến đổi. Điện tích bề mặt âm hay dương  $\Psi_0$  của các hạt phụ thuộc vào độ pH trong dung dịch và điểm đặng điện của mỗi hạt và có thể được tính bằng phương trình Nernst:

$$\Psi_0 = -2,3(kT/e)(pH - pH_0) \quad (6)$$

trong đó pH<sub>0</sub> là điểm đặng điện, k là hằng số Boltzmann, T là nhiệt độ và e là điện tích điện tử. Khi độ pH trong dung dịch thấp hơn điểm đặng điện của hạt, bề mặt hạt sẽ tích điện dương. Ngược lại, nếu độ pH cao hơn điểm đặng điện, điện tích âm sẽ sinh ra trên bề mặt hạt. Giá trị của điểm đặng điện đối với các hạt vô cơ khác nhau được trình bày trong bảng 2.4.

Bảng 2.4. Các điểm đặng điện của các vật liệu vô cơ khác nhau.

| Vật liệu                                 | Điểm đặng điện | Vật liệu                                 | Điểm đặng điện |
|------------------------------------------|----------------|------------------------------------------|----------------|
| SiO <sub>2</sub>                         | 2-3            | ZnO                                      | 8,5-9,5        |
| $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 9-10           | MgO                                      | 12             |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 6              | $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 8,5-9,5        |
| TiO <sub>2</sub> (rutile, antase)        | 5,7-6,2        | Kaolinite                                | 4,6            |

Những cơ cấu tích điện khác nhau trên bề mặt các hạt là thay thế đồng hình như  $Al^{3+}$  trong mạng tinh thể Si, sự hấp thụ ion, chất hoạt tính bề mặt ion và polymer. Điện tích như vậy không phải lúc nào cũng phụ thuộc vào giá trị pH trong dung dịch.

b. *Sự tạo thành lớp lưỡng điện xung quanh hạt.* Khi bề mặt của chất rắn lúc trước đã tích điện, các counter- ion mà có điện tích ngược lại trên bề mặt chất rắn là chuyển động nhiệt, giữ thăng bằng lực hút điện để tạo nên lớp kép khuyếch tán trong dung dịch được biểu diễn bằng phương trình Poisson- Boltzmann như sau:

$$d\psi^2 / d^2h = 8\pi\epsilon n_0 \sinh\{(ze\psi / (kT)) / \epsilon\} \quad (7)$$

trong đó  $\epsilon$  là hằng số điện môi, và  $n_0$  là nồng độ của counter- ion trong dung dịch. Để thu được dung dịch phân tích từ phương trình (7), hai phương pháp sử dụng được trình bày trong hình 2-10. Phương pháp thứ nhất, đường cong điện thế trên một bề mặt chất rắn trước tiên thu được bằng tích phân phương trình (7) dựa trên giả định là khoảng cách bề mặt giữa các hạt là đủ dài nên không cần tính đến sự tương tác hạt. Sau khi tính toán đổi với điện thế bề mặt, hai bề mặt tiến lại gần nhau và lớp kép trên mỗi bề mặt chồng lên nhau giữa hai bề mặt. Điện thế bề mặt tăng lên tối đa do lớp kép chồng lên nhau xuất hiện ở chính giữa hai bề mặt. Sự tăng điện thế bề mặt nghĩa là mật độ counter- ion tăng lên từ giá trị cân bằng. Lượng counter-ion tăng lên đáng kể sẽ khuyếch tán từ bề mặt chất rắn; tuy nhiên do hai bề mặt chất rắn cản trở sự khuyếch tán này của counter- ion, mỗi bề mặt chất rắn nhận lực đẩy như là áp lực thẩm thấu của counter- ion dư.

Một phương pháp khác để thu được dung dịch của phương trình Poisson- Boltzmann được tính bởi điện thế bề mặt giữa hai bề mặt tích điện trong dung dịch nhận được trực tiếp; tuy nhiên phương pháp này không thể thu được dung dịch phân tích mà không có phép tính gần đúng Debye- Hückel, tại đó giá trị điện thế bề mặt vừa vặn thấp hơn 25 mV.

Dựa vào phương pháp trên, phương trình lý thuyết dưới đây về điện thế tương tác DLVO trong đó VT là phép tính của điện thế đẩy điện VR và điện thế hút van der Waals giữa các hạt hình cầu có cùng đường kính  $dp$  và điện tích bề mặt  $\psi_0$  thu được bằng phương trình (3).

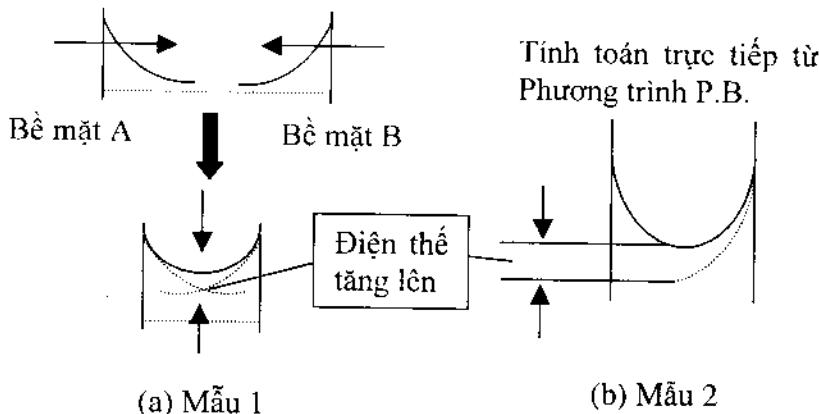
$$VR = 32\pi dp kT n_0 \gamma^2 [2 \exp(-2\gamma h) / \{1 - \gamma^2 \exp(-2\gamma h)\}^2 - \ln\{1 - \gamma^2 \exp(-2\gamma h)\}] / (3\gamma) \quad (8)$$

trong đó  $\gamma = [\exp\{e\psi_0 / (2kT)\} - 1] / [\exp\{e\psi_0 / (2kT)\} + 1]$

và  $\gamma^2 = \{8\pi n_0 / (\epsilon kT)\}^{1/2}$ .

Phương trình trên có thể được ứng dụng cho phạm vi điện thế bề mặt cao ≥ 25 mV mà ở đó phép tính gần đúng Debye-Hückel không thể ứng dụng được bởi vì phép tính gần đúng này không sử dụng được trong quá

trình điều chế dẫn xuất đối với phương trình (7) từ phương trình Poisson-Boltzmann.



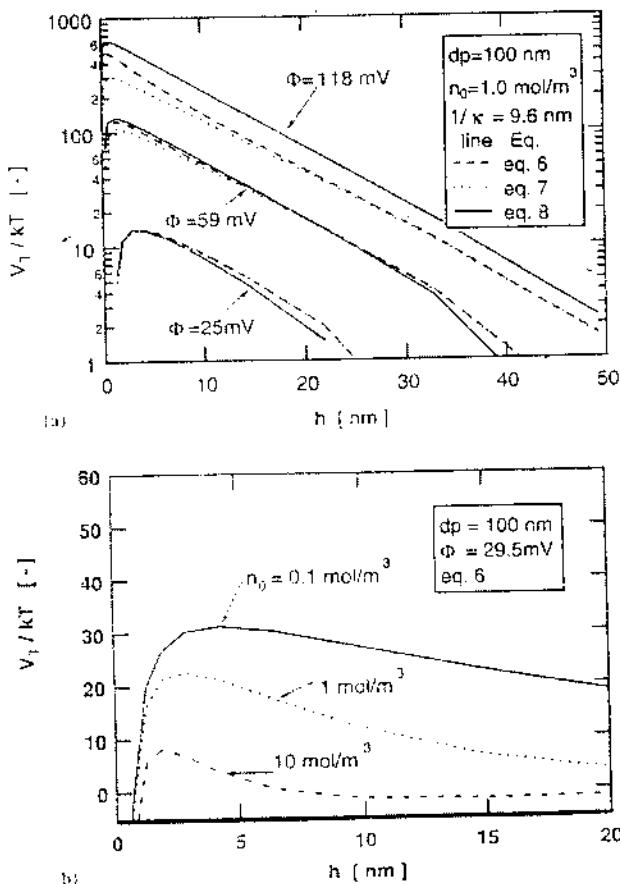
Hình. 2.10: Nét chính của quá trình phân tích khác nhau nhằm thu được dung dịch của phương trình Poisson-Boltzmann. (a) Phương pháp 1 và (b) Phương pháp 2.

Nếu như phép tính gần đúng Debye-Hückel được ứng dụng trong quá trình điều chế dẫn xuất đối với phương trình Poisson Boltzmann, dung dịch phân tích sau đó có thể thu được bằng sử dụng cả phương pháp (1) và (2) trong hình 2.10a và 2/10b:

$$\text{phương pháp 1: } VR = 32kTn_0dP\gamma^2 \exp(-\gamma h)/K^2 \quad (9)$$

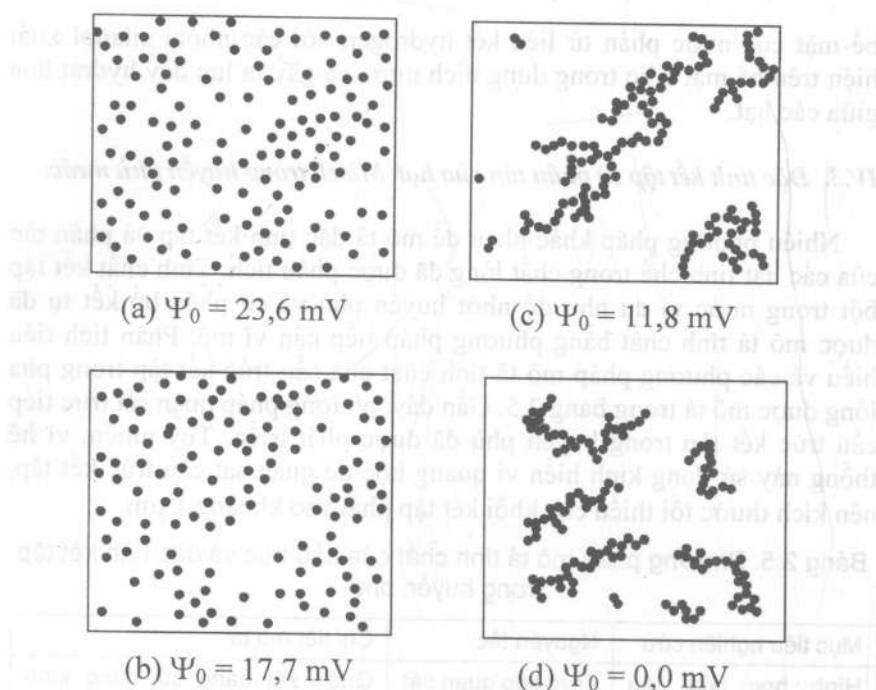
$$\text{phương pháp 2: } VR = \alpha dP \Psi_0^2 \ln\{1 + \exp(-\gamma h)\} / 4 \quad (10)$$

Những ví dụ về tác động của điện tích bề mặt và mật độ counter- ion lên mối quan hệ giữa điện thế bề mặt và khoảng cách bề mặt được trình bày trong hình 2.11 a và b. Giá trị cực đại của điện thế tuyệt đối bề mặt VT<sub>max</sub> tăng lên khi điện tích bề mặt tăng lên và mật độ counter- ion giảm xuống, mà điện thế này rất quan trọng để phân tích đặc tính kết tụ và phân tán của các hạt trong dung dịch. Nếu điện tích bề mặt nhỏ hơn 50 mV, tác động của quá trình điều chế dẫn xuất từ phương trình (5) có chút ít chênh lệch. Phép tính gần đúng Debye-Hückel thích hợp cho xác định điện thế bề mặt có điện tích bề mặt cao vừa phải nhỏ hơn 50 mV. Một quy định dựa trên kinh nghiệm là các hạt phân tán không tạo thành khói kết tập và khói kết tụ trong dung dịch, nếu như giá trị cực đại của điện thế tuyệt đối lớn hơn 10-20 kT.



Hình 2.11. Mối quan hệ điện thế bề mặt và khoảng cách bề mặt

Để xác minh cơ sở dựa vào kinh nghiệm này, những kết quả mô phỏng phương pháp động lực học Brownian đối với đặc tính kết tập và phân tán được trình bày trong hình 2.12. Hình 2.12 là các tính toán tác động của điện tích bề mặt lên đặc tính kết tập và kết tụ đối với các hạt tinh chế có đường kính 100 nm. Do mật độ counter-ion  $n_0$  được điều chỉnh là 1 momen, chiều dài Debey  $1/k$  khoảng 9,6 nm. Nếu điện thế bề mặt trong hình 2.12 thấp hơn 10 kết tụ, khối kết tập hạt hình thành trong dung dịch nước. Điều này là cần thiết để phân tán hoàn toàn các hạt sơ cấp trong dung dịch mà điện tích bề mặt 25 mV đối với hạt có đường kính 100 nm. Điện thế bề mặt ít nhất phải cao hơn 100 mV để phân tán các hạt đường kính nanomet đơn chỉ bằng lực đẩy tĩnh điện. Do rất khó tạo được điện tích bề mặt cao như vậy trên hạt nên cần thiết phải phân tán các hạt cỡ nano để tạo ra các tương tác đẩy kiểu non-DLVO bổ sung.



Hình 2.12. Tác động của điện thế bề mặt lên các kết quả mô phỏng của đặc tính kết tập bằng phương pháp động lực Brown (Brownian dynamic method)

#### IV.2.3. Tương tác kiểu non-DLVO.

Các cơ cấu khác nhau của tương tác bổ sung, ví dụ như, lực chồng lên nhau hoặc lực không gian, lực hydrat hóa và lực giữa hai phân đoạn (intersegmental), tái liên kết cầu, sự cõi cạn được thảo luận bằng cách ứng dụng các phương pháp mô tả đặc tính kết tập và phân tán của các hạt tinh chế. Các tương tác phụ như vậy được sinh ra do hấp thụ tác nhân phân tán polymer và các phân tử khác trong dung dịch trên bề mặt hạt. Trong trường hợp tác nhân phân tán polymer, trọng lượng phân tử của nó ở khoảng từ vài nghìn đến vài chục nghìn và chiều dài chuỗi của nó cỡ khoảng 10-20 nm, tương tác đầy lặp thể được sinh ra do sự hình thành cấu trúc bụng và dãy (loop and train structure) trên bề mặt hạt. Chiều dài của tương tác lặp thể này của tác nhân phân tán polymer hấp thụ phụ thuộc vào cấu trúc phân tử của polymer, số điểm hấp thụ trên hạt, cấu trúc bụng và dãy tạo nên trên bề mặt chất rắn...

Sự tồn tại của lực hydrat hóa, lực đầy tầm ngăn phụ trên bề mặt silic được dùng để giải thích tại sao bột silic tinh chế phân tán bền vững. Lớp

bề mặt của nước phân tử liên kết hydrogen với các nhóm silanol xuất hiện trên bề mặt silic trong dung dịch nước và gây ra lực đẩy hydrat hóa giữa các hạt.

#### IV.3. Đặc tính kết tập và phân tán của hạt Micell trong huyền phù nước.

Nhiều phương pháp khác nhau để mô tả đặc tính kết tập và phân tán của các hạt tinh chế trong chất lỏng đã được phân tích. Tính chất kết tập bột trong nước ví dụ như độ nhớt huyền phù và cỡ phân bố kết tụ đã được mô tả tính chất bằng phương pháp tiếp cận vĩ mô. Phân tích tiêu biểu và các phương pháp mô tả tính chất của cấu trúc kết tập trong pha lỏng được mô tả trong bảng 2.5. Gần đây, phương pháp quan sát trực tiếp cấu trúc kết tập trong huyền phù đã được phát triển. Tuy nhiên, vì hệ thống này sử dụng kính hiển vi quang học để quan sát cấu trúc kết tập, nên kích thước tối thiểu của khối kết tập phải vào khoảng 1  $\mu\text{m}$ .

Bảng 2.5. Phương pháp mô tả tính chất của cấu trúc và đặc tính kết tập trong huyền phù.

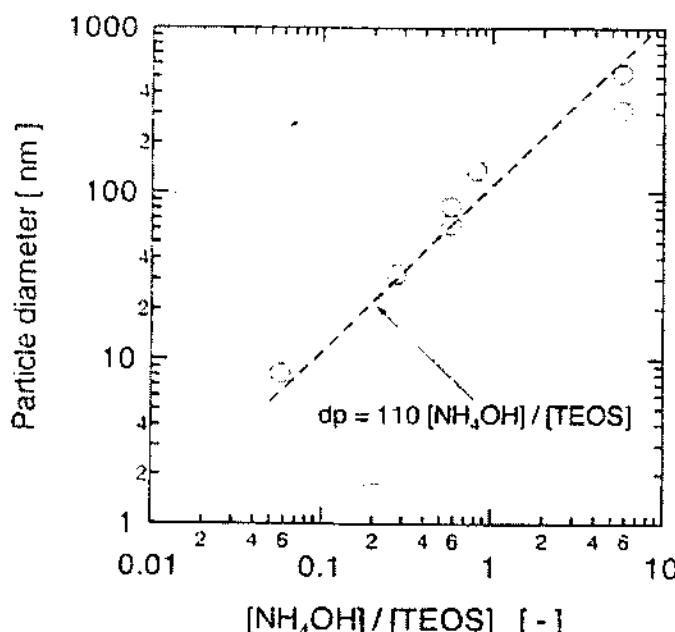
| Mục tiêu nghiên cứu           | Nguyên tắc                                                                 | Chi tiết mô tả                                                                                                                               |
|-------------------------------|----------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Hình học của cấu trúc kết tập | Trực tiếp quan sát <i>in situ</i> trong huyền phù                          | Quan sát bằng sử dụng kính hiển vi quang học hoặc máy quay CCD                                                                               |
|                               |                                                                            | Phép đo cỡ phân bố kết tập bằng máy phân tích cỡ hạt, ví dụ như, phương pháp tán xạ laser... và so sánh với phân tích ảnh của các hạt sơ cấp |
|                               | Quan sát huyền phù bền vững hoặc được hóa cứng hoặc cấu trúc huyền phù đặc | Điện tử quét hoặc quan sát kính hiển vi quang học sau khi huyền phù được sấy lạnh                                                            |
| Tương tác bề mặt giữa các hạt | Phép đo trực tiếp tương tác bề mặt                                         | Phép đo cỡ phân bố lỗ bằng porosimetry thuỷ ngân hoặc các phương pháp khác                                                                   |
|                               |                                                                            | Quan sát rõ ràng từng phần các vật thể sẫy hoặc tươi (green) bằng cách ngâm chất lỏng                                                        |
| Lưu biến học huyền phù        | Đặc tính non-Newton của huyền phù                                          | Kính hiển vi lực nguyên tử thăm dò chất keo, hoặc hệ thống đo lực bề mặt.                                                                    |

Cỡ phân bố khối kết tập hạt trong huyền phù được đo bằng sử dụng máy phân tích cỡ hạt, ví dụ như lắng đọng ly tâm và/ hoặc nhiễu xạ laser và phương pháp tán xạ. Hơn nữa, xử lý nhiệt hay xử lý cơ học hoặc hấp thụ phân tử và các phương pháp xử lý bề mặt khác đã được phát triển để giám sát đặc tính kết tập của hạt tinh chế. Tuy nhiên, một số nghiên cứu vẫn đang tranh luận về mối quan hệ giữa các lực tương tác giữa các hạt, cấu trúc phân tử bề mặt và các tính chất phân tán kết tập.

## V. Cấu trúc phân tử bề mặt cỡ nano và tương tác bề mặt của hạt silic dẫn xuất alkoxide

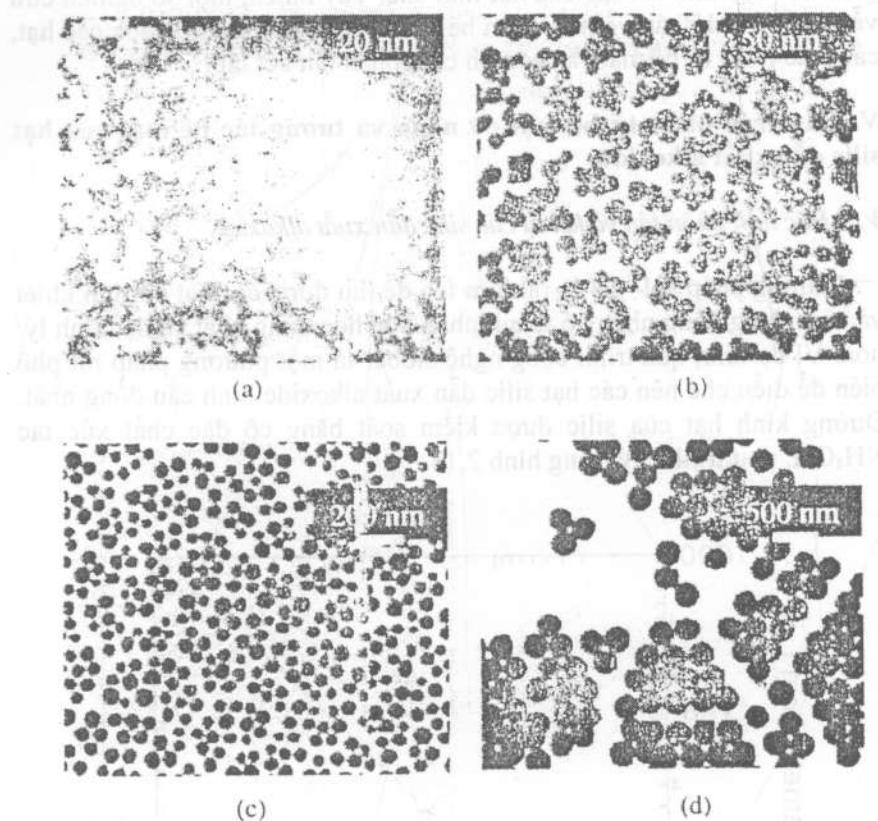
### V.I. Đặc tính phân tán và kết tụ của silic dẫn xuất alkoxide.

Phương pháp sol-gel là rất hữu ích để thu được các hạt cỡ tinh khiết và hình dạng đồng nhất, có thành phần hóa học đồng nhất và đặc tính lý/ hóa. Ví dụ như, quá trình công nghệ stober là một phương pháp rất phổ biến để điều chế nên các hạt silic dẫn xuất alkoxide hình cầu đồng nhất. Đường kính hạt của silic được kiểm soát bằng công thức đặc chất xúc tác  $\text{NH}_4\text{OH}$ , như trình bày trong hình 2.13.



Hình 2.13. Quan hệ giữa nồng độ của amonia và đường kính hạt silicat dẫn xuất alkoxit

Tác động của đường kính hạt silic lên đặc tính kết tập phân tán trong nước và mối tương quan đường kính hạt và cấu trúc phân tử hạt được xác định bằng cách dùng bột silic dẫn xuất alkoxide có đường kính hạt thay đổi từ vài nanomet tới vài trăm nanomet.



Hình 2.14. Anh TEM của hạt Silicat siêu mịn: a) hạt siêu mịn 10 nm, b) Hạt kết tập 30 nm, c) Kết tập 60 nm, d) kết tập 400 nm

Hình 2.14 trình bày sự quan sát kính hiển vi điện tử truyền qua của các hạt silic dẫn xuất alkoxide có đường kính khác nhau. Do các hạt silic có đường kính tương đối to  $>70$  nm được phân tán trong nước, khối kết tập của các hạt có đường kính 74 nm không được quan sát thấy trong hình 2.14d. Khi kích cỡ hạt giảm xuống dưới 30 nm, các hạt bắt đầu tạo thành khối kết tập trong huyền phù (hình 2.14b). Các hạt silic siêu mịn đường kính  $<10$  nm tạo nên các lỗ rỗng và khối kết tập bền vững hoặc cấu trúc mạng keo (hình 2.14a).

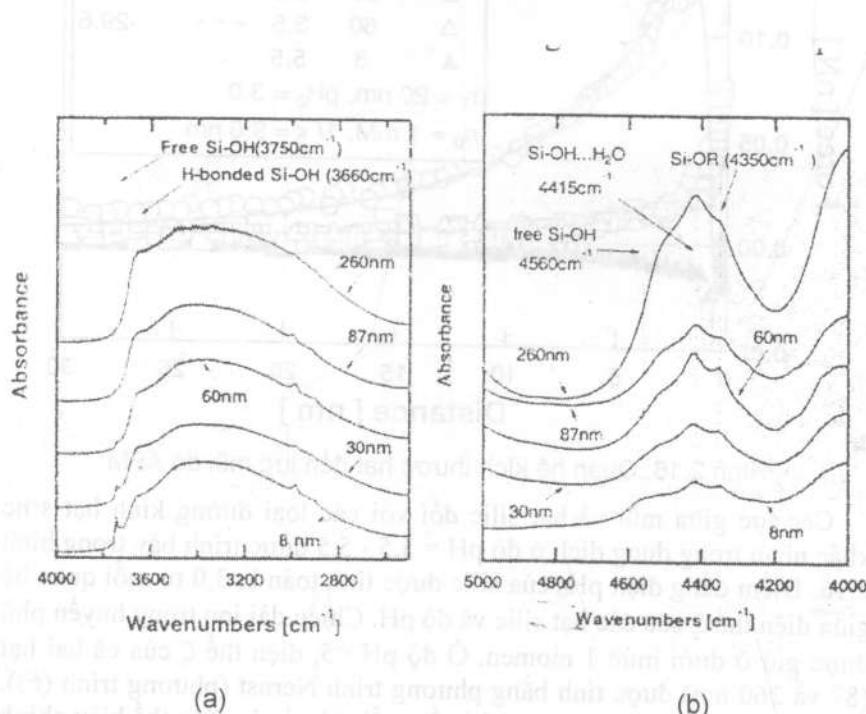
Để thảo luận tính chất kết tập và phân tán của mỗi hạt silic có những đường kính hạt khác nhau, cỡ phân bố của khối kết tụ hạt trong huyền

phù được đo bằng phương pháp lăng đọng ly tâm. Vách phô chất rắn được xác định bằng quan sát TEM, và giá trị trung bình của đường kính hạt sơ cấp dTEM được xác định là 74 nm. Do các hạt silic phân tán hoàn toàn trong huyền phù nên phân bố đường kính hạt đo bằng lăng đọng ly tâm trong huyền phù ở độ pH = 9 là thống nhất với vách phô chất rắn xác định bằng quan sát TEM.

Sự chênh lệch giữa các phương pháp đo ở trong khoảng độ pH = 9 và 11 là không lớn. Thậm chí khi độ pH giảm xuống mức pH = 3, hầu hết các điểm đẳng điện của silic, cỡ phân bố tăng lên không đáng kể và duy trì cùng cỡ phân bố như phân bố của chất rắn. Sự phân bố bền vững như vậy của hạt silic dẫn xuất alkoxide được giả thiết là do lực hydrat hóa giữa các bề mặt bột.

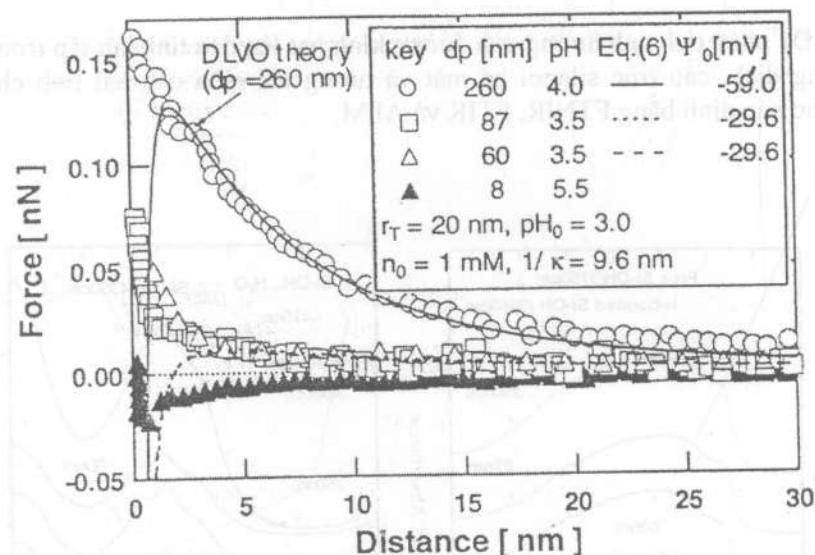
### V.2. Phép đo tương tác bề mặt và cấu trúc phân tử của các hạt silic có đường kính khác nhau.

Để phân tích ảnh hưởng của đường kính hạt lên đặc tính kết tập trong dung dịch, cấu trúc silanol bề mặt và tương tác giữa các hạt tinh chế được xác định bằng FTNIR, FTIR và AFM.



Hình 2.15. Ảnh hưởng của kích thước đến phô hấp thụ hang ngoại FTIR và FTNIR của hạt silicat dẫn xuất alcoxide

Hình 2.15 cho thấy tác động của đường kính hạt silic lên phổ FTIR trong phạm vi hấp thụ cơ bản từ bước sóng 2000 tới  $4000\text{ cm}^{-1}$ . Dài phô hấp phụ của các nhóm silanol liên kết hydrogen và nhóm riêng rẽ được trình bày. Dài phô silanol riêng rẽ ở bước sóng  $3750\text{ cm}^{-1}$  giảm xuống khi đường kính hạt tăng lên, gần như là biến mất khi đường kính hạt là  $260\text{ nm}$ . Ngược lại, tỷ lệ hấp thụ dài phô silanol liên kết hydrogen ở bước sóng  $3660\text{ cm}^{-1}$  lại tăng lên khi đường kính hạt tăng lên. Phô vung hồng ngoại gần (near-infrared region spectra) có bước sóng  $> 4000\text{ cm}^{-1}$  được trình bày trong hình 15b. Khi đường kính hạt tăng lên, giải phô silanol liên kết hydrogen có nước liên kết ở bước sóng  $4415\text{ cm}^{-1}$  tăng lên. Các dài phô nhóm silanol tự do bên cạnh ở bước sóng  $4560\text{ cm}^{-1}$  yếu đi và gần như biến mất phía trên  $60\text{ nm}$ . Dài phô  $\text{Si-OC}_2\text{H}_5$  còn lại ở bước sóng  $4350\text{ cm}^{-1}$  là không phụ thuộc vào đường kính hạt.



Hình 2.16. Quan hệ kích thước hạt đến lực mõi dò AFM

Các lực giữa mõi và hạt silic đối với các loại đường kính hạt silic khác nhau trong dung dịch ở độ pH = 3,5 - 5,5 được trình bày trong hình 2.16. Điểm đẳng điện  $\text{pH}_0$  của silic được tính toán là 3,0 từ mối quan hệ giữa điện thế  $\zeta$  của các hạt silic và độ pH. Chiều dài ion trong huyền phù được giữ ở dưới mức 1 momen. Ở độ pH  $< 5$ , điện thế  $\zeta$  của cả hai hạt (87 và 260 nm) được tính bằng phương trình Nernst (phương trình (6)). Tuy nhiên khi độ pH  $> 5$ , thậm chí nếu mỗi giá trị của điện thế hiệu chỉnh tác động hồi phục, giá trị tuyệt đối của điện thế  $\zeta$  là nhỏ hơn so với giá

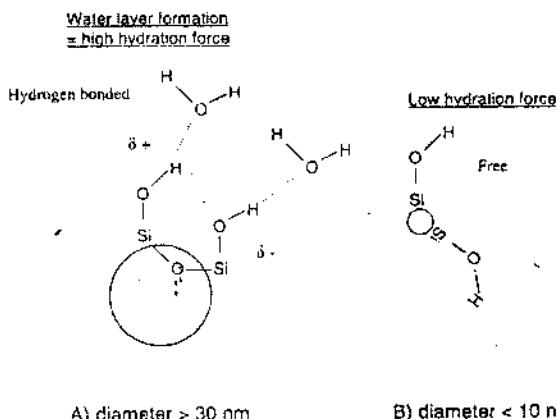
trí tính toán từ phương trình (6). Do phương trình Nernst có thể áp dụng được để tính toán điện thế bề mặt gần điểm đẳng điện, nên điện thế bề mặt tính toán xấp xỉ - 0,59 mV ở độ pH = 4,0.

Khi khoảng cách lớn hơn 10 nm, tương tác của mỗi đường kính hạt được giải thích rõ ràng bằng lý thuyết DLVO và phù hợp với số liệu thí nghiệm trong tất cả các khoảng cách.

### V.3. Ảnh hưởng của đường kính lên cấu trúc bề mặt và tương tác hạt

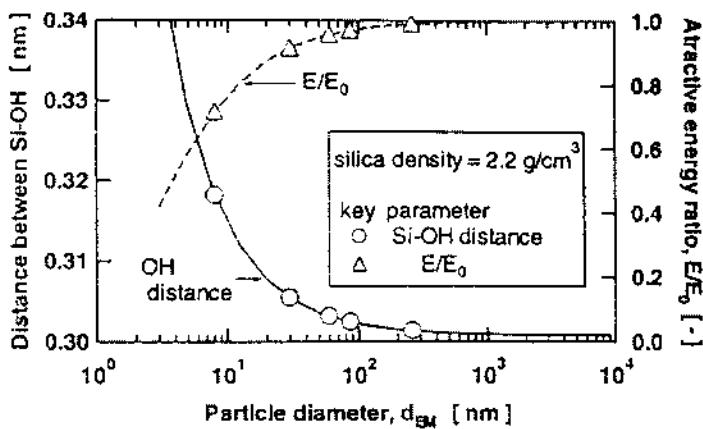
Dựa vào các kết quả ở trên, sự thay đổi trong cấu trúc silanol bề mặt do đường kính hạt có thể được minh họa trong hình 2.17. Đổi với các hạt tương đối lớn, có đường kính > 60 nm, hầu hết các nhóm silanol thuộc về các nhóm silanol liên kết hydrogen. Do liên kết hydrogen giữa O-H trong nhóm silanol thúc đẩy phân cực trong các nhóm O-H khác, số lượng phân tử nước liên kết hydrogen trên bề mặt silic tăng lên. Lớp bề mặt của nước liên kết hydrogen trên các hạt silic gây ra lực đẩy hydrat hóa bổ sung giữa các hạt. Hiển nhiên là, sự phân tán bền vững của các hạt silic có đường kính lớn hơn 30 nm có thể quy cho lực hydrat hóa bổ sung kết hợp với lớp nước phân tử liên kết hydrogen.

Đối với đường kính hạt nhỏ hơn 30 nm, mật độ bề mặt của nhóm silanol riêng biệt (isolated) tăng lên. Trong trường hợp bột siêu tinh chế có đường kính hạt ~ 10 nm, sự biến mất của lớp nước liên kết hydrogen trên bề mặt silic làm suy yếu bắt cứ lực hydrat hóa bồ sung nào giữa các hạt. Do sự phân cực của nhóm silanol riêng biệt là ít hơn so với sự phân cực của nhóm silanol liên kết hydrogen, nên số lượng nước phân tử liên kết hydrogen giảm xuống. Độ bền vững bồ sung của độ phân tán silic là độc lập trên cấu trúc của nhóm silanol.



Hình 2.17. Quan hệ độ lớn hạt lèn cấu trúc bề mặt và lực hydrat hóa của nước và liên kết cầu hydro

Sự thay đổi của cấu trúc cùng sự tăng lên về đường kính hạt đường như liên quan đến khoảng cách giữa các nhóm silanol cạnh nhau. Sự tăng lên về khoảng cách giữa các nhóm silanol cạnh nhau thúc đẩy sự tạo thành các silanol riêng biệt. Tác động tính được của độ cong hạt lên khoảng cách giữa các nhóm silanol cạnh nhau được trình bày trong hình 2.16. Góc liên kết (bonding angle) của các nhóm silanol ổn định ở 104 độ, và khoảng cách giữa các nguyên tử Si cạnh nhau được tính toán từ độ cong hạt và mật độ trung bình của silic vô định hình ( $2,2 \text{ g/cm}^3$ ). Khoảng cách tính toán được giữa các nguyên tử O và H tăng lên từ 3,0 tới  $3,17 \text{ \AA}$  khi kích cỡ hạt giảm xuống từ vài trăm nm tới 8 nm. Nếu khoảng cách giữa các nguyên tử O và H giảm xuống tới  $0,2 \text{ \AA}$ , năng lượng điện thế sẽ giảm ~20%, như tính toán từ nghiên cứu về tương tác của hydrogen phân tử với silic riêng biệt. Hơn thế trong điện thế Lennard- Jones có điện giữa các phân tử, điện thế Van der Waals hút biến thiên do lực nghịch đảo  $1/6$  (inversesixth) của khoảng cách. Tác động của khoảng cách O và H lên điện thế hút được tính từ sự thay đổi khoảng cách trung bình do đường kính hạt bằng sử dụng điện thế Lennard- Jones (L-J) và được trình bày trong hình 2.18. Điện thế hút của mỗi hạt E bị biến thành không chiêu trong năng lượng trong mặt tinh chế  $E_0$ . Ví dụ như, điện thế hút giữa các nguyên tử O và H giảm xuống 28% so với điện thế L- J và tinh được bằng  $(3,17/3,0)^6 = 0,714$  khi kích cỡ hạt giảm xuống từ vài trăm nm tới 8 nm.



Hình 2.18. Sự thay đổi cấu trúc silanol theo độ lớn của hạt

Tuy nhiên, việc năng lượng điện thế giảm như vậy là chưa thể giải thích được sự tăng lên trong cấu trúc silanol riêng biệt. Cơ cấu bổ sung là sự tạo thành của cấu trúc yếu bổ sung trên bề mặt của bột silic tinh chế. Mật độ của silic vô định hình là khoảng  $2,2 \text{ g/cm}^3$ . Tuy nhiên mật độ của

các hạt silic siêu tinh chế đã có giá trị thấp hơn ở một nghiên cứu trước đây. Nếu các hạt silic siêu tinh chế có phân bố mật độ theo hướng toà tròn, thì mật độ giảm xuống cùng khoảng cách từ trung tâm của hạt và cấu trúc yếu sẽ xuất hiện trên bề mặt. Cấu trúc yếu đặc biệt này trên bề mặt của bột tinh chế có đường kính dưới 10 nm đã tạo điều kiện cho cấu trúc silanol riêng biệt hình thành.

## VI. Tương tác bề mặt và đặc tính huyền phù Alumina

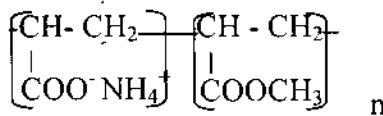
Các khói kết tụ rắn trong chất lỏng hạn chế sự hợp nhất đồng nhất của các hạt để điều chế các bánh ép tươi đồng nhất cho gốm và để lại những lỗ rộng trên các thể thiêu kết thu được. Cấu trúc kết tụ của cụm hạt tinh chế được phân tán bằng cách điều chỉnh độ pH /hoặc rất nhiều tác nhân phân tán polymer trong huyền phù nước. Ví dụ như, vì cấu trúc và độ dài của các hạt nhỏ được sấy phun của các bột nitride silicon là chức của trạng thái bột kết tụ trong huyền phù. Khi các hạt nhỏ xếp kín được tìm thấy trong huyền phù phân tán tốt, độ dài hạt nhỏ là dài hơn và các lỗ giữa các hạt còn lại trong bánh ép tươi và các thể thiêu kết cuối cùng và hạn chế cường độ đứt gãy của các thể thiêu kết. Nhiều cơ cấu khác nhau của tác nhân phân tán polymer trong huyền phù (lực lặp thể hoặc lực chống lên nhau, lực giữa hai phân đoạn, tái liên kết cầu, sự cõi cạn...) được thảo luận bằng cách giải thích các đặc tính huyền phù trong các điều kiện chất phụ gia bổ sung vào khác nhau. Tuy nhiên, trọng lượng phân tử tối ưu và các điều kiện bổ sung của tác nhân phân tán được xác định dựa trên số liệu kinh nghiệm rút ra từ đặc tính huyền phù vĩ mô, ví dụ như độ nhót huyền phù và cõi phân bố khối kết tụ.

Chúng ta sẽ tập trung vào phân tích vĩ mô cơ chế hoạt động của tác nhân phân tán polymer bằng sử dụng thiết bị phân tích mới, ví dụ như soi kính hiển vi lực nguyễn tử trong các điều kiện khác nhau. Tác động của cấu trúc phân tử của tác nhân phân tán polymer, hàm lượng bổ sung, mật độ counter-ion, độ pH và những điều kiện phụ khác của tác nhân phân tán polymer trên đặc tính huyền phù alumina đậm đặc .

### VI.1. Ảnh hưởng của cấu trúc phân tử của tác nhân phân tán polymer lên tương tác bề mặt và đặc tính huyền phù alumina đậm đặc.

Trước tiên chúng ta tìm hiểu về ảnh hưởng của cấu trúc phân tử của các tác nhân phân tán polymer lên mối quan hệ giữa hiện tượng kết tập trong huyền phù alumina đậm đặc và lực tương tác bề mặt. Các chất đồng trùng hợp của methyl polyacrylate và ammonium polyacrylate là các tác nhân phân tán polymer phô biến đổi với huyền phù bột vô cơ, ví dụ như oxide sắt, nitride silic... Cấu trúc phân tử của các tác nhân phân

tán được trình bày trong hình 2.18. Tác nhân phân tán có tỷ lệ nhóm ưa nước trên kỵ nước khác nhau m:n được sắp đặt sao cho ở khoảng giữa 100:0 tới 10:90. Trọng lượng phân tử trung bình của mỗi tác nhân phân tán hầu như có giá trị như nhau, khoảng 1000. Mỗi chất đồng trùng hợp được điều chế bằng cách trùng hợp methyl-acrylate và acide acrylic với chất xúc tác trong hệ thống isopropanol-nước và được làm trung hòa bằng cách bổ sung ammonia nước. Hàm lượng chất rắn trong tất cả các dung dịch polymer được điều chỉnh cho tới khoảng 28% trọng lượng bằng cách chưng cất isopropanol. Trọng lượng phân tử trung bình của mỗi polymer được xác định bằng sắc ký thẩm thấu keo có dung dịch polystyrene như là chất liệu quy chiếu.



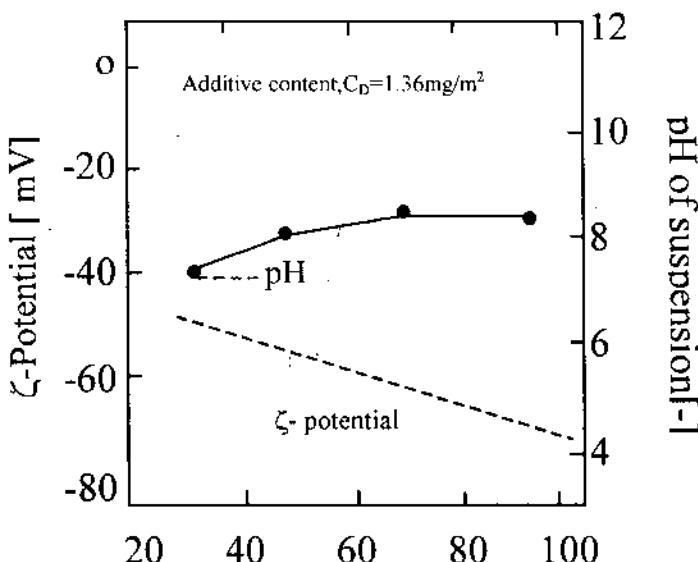
Cấu trúc của hợp chất mẫu polymer. Chất đồng trùng hợp của methylacrylate và ammonium acrylate.

#### VI.1.1. Đặc tính huyền phù alumina đậm đặc và điện thế zeta.

Bột alumina tinh chế (AKP-30, đường kính trung bình 350 nm, diện tích bề mặt riêng:  $6,4 \text{ m}^2/\text{g}$ ) được trộn trong nước có trọng lượng phân tử khác nhau m:n, và nồng độ của các tác nhân phân tán có thể hòa tan trong nước (Cd) sau đó được nghiền bi trong 24h. Hàm lượng chất rắn trong huyền phù được giữ ổn định chiếm 40% thể tích. Độ nhớt của mỗi huyền phù có tác nhân phân tán khác nhau được xác định bằng nhớt kế hình trụ đồng tâm ở tốc độ cắt từ 1 tới  $50 \text{ s}^{-1}$ . Hiệu quả tác động của chênh lệch cấu trúc phân tử lên tác nhân phân tán polymer, mối quan hệ giữa lực biến dạng trượt và tỷ lệ biến dạng trượt của mỗi huyền phù có các tác nhân phân tán có tỷ lệ nhóm ưa nước: kỵ nước (m:n) được trình bày trong hình 2.19.

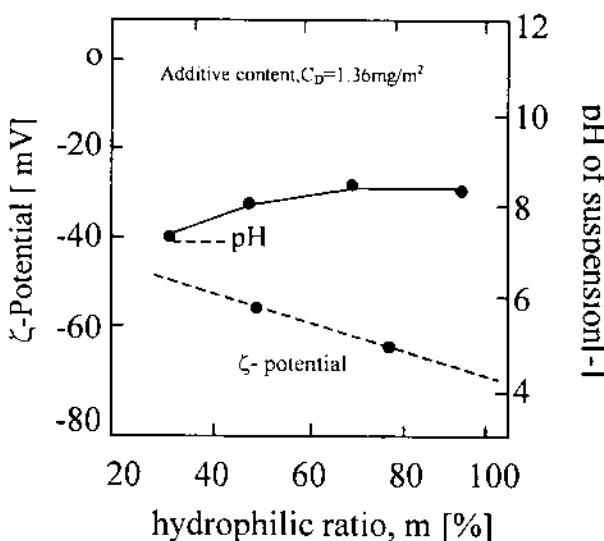
Hàm lượng tác nhân phân tán (Cd) là  $1.36 \text{ mg/m}^2$  trong giới hạn của pha rắn. Khi tỷ lệ kỵ nước cao nhất (m:n = 10:90) được sử dụng, huyền phù đặc trở thành bột nhão và không đủ độ lỏng cho độ nhớt của nó mà đã được xác định bằng nhớt kế kiểu cone- and- plate. Do số lượng các nhóm ưa nước trong tác nhân phân tán m:n = 10:90 là không đủ để tạo nên cấu trúc huyền phù vòng hoặc dây trên bề mặt bột alumina, nên các polymer hoạt động nhầm tạo ra các cầu nối giữa các hạt và độ nhớt huyền phù tăng lên. Trừ tỷ lệ m:n = 10:90, lực biến dạng trượt ở cùng tỷ lệ biến dạng trượt tăng lên khi tỷ lệ nhóm ưa nước trong tác nhân phân tán tăng lên. Do độ nghiêng của quan hệ giữa lực biến dạng trượt và tỷ lệ

biến dạng trượt có các tác nhân phân tán polymer khác nhau giảm xuống dưới 1,0 cùng tỷ lệ ưa nước tăng lên, tính chất dòng huyền phù là khác với định luật Niuton. Sự thật là, độ nghiêng của m:n tiến gần tới 1,0. Điều kiện tối ưu của m:n của tác nhân phân tán để thu được độ nhớt nhỏ nhất và tính chất dòng Niuton đối với huyền phù alumina đậm đặc được xác định là m:n = 30:70.



Hình 2.19. Mối quan hệ giữ lực biến dạng và tỷ lệ biến dạng trượt của huyền phù với hàm lượng hydrophylic

Lực đẩy của các polymer ion hấp phụ và chất hoạt tính bề mặt trên bề mặt chung nước- hạt có thể được phân loại chủ yếu dựa vào tương tác tĩnh điện của lớp kép điện xung quanh các hạt và tác động lập thể của các polymer hấp thụ. Do tương tác của lớp kép điện tăng lên tỷ lệ với điện thế bề mặt của các polymer anion hấp thụ có cùng hàm lượng counter-ion, sự thay đổi của điện thế zeta là quan trọng đối với sự phụ thuộc của lớp kép điện vào tính chất huyền phù. Hình 2.20 cho thấy điện thế zeta của các hạt alumina và độ pH trong huyền phù đậm đặc có các tác nhân phân tán polymer khác nhau. Hàm lượng counter- ion của mỗi huyền phù ở trong khoảng từ 0,5 tới 1,7 momen. Nếu tỷ lệ phân ly của các nhóm ưa nước trong mỗi tác nhân phân tán là như nhau, thì sự tăng lên của các nhóm ưa nước sẽ làm tăng điện tích bề mặt và điện thế zeta của các hạt alumina trong huyền phù. Giá trị tuyệt đối của điện thế zeta tăng lên cùng với sự tăng lên của tỷ lệ ưa nước trong polymer.



Hình 2.20. Quan hệ điện thế zeta và độ pH của huyền phù

Kết quả này biểu thị rằng tác nhân phân tán polymer có tỷ lệ nhóm ưa nước cao nhất (m: n = 100: 0) có lực đẩy điện cao nhất của lớp kép so sánh với các tác nhân phân tán khác, bao gồm cả nhóm kị nước. Tuy nhiên, độ nhớt tối thiểu của huyền phù chỉ xuất hiện ở điều kiện tối ưu m: n = 30: 70. Do sự chênh lệch của hàm lượng counter-ion trong huyền phù là tương đối nhỏ, tương tác điện của lớp kép xung quanh các hạt không thể giải thích được sự thay đổi của độ nhớt huyền phù có tỷ lệ nhóm ưa nước- kị nước khác nhau. Tương tác đẩy lập thể của các polymer hấp thụ chủ yếu góp phần phân tán khói kết tập trong huyền phù và làm giảm độ nhớt.

#### VI.1.2. Phân tích tương tác lực đẩy bề mặt giữa các hạt rắn.

Để phân tích tác động của sự chênh lệch cấu trúc phân tử trong các tác nhân phân tán polymer trên các đường cong lực tương tác điện tử lập thể trong dung dịch có các tác nhân phân tán khác nhau được phân tích bằng sử dụng nguyên lý DLVO như trình bày trong phần IV.2.2. Các đường cong lực trong mỗi dung dịch được tính bằng phương trình sau dựa trên mẫu điện thế bề mặt không thay đổi giữa khói cầu và phiến phẳng

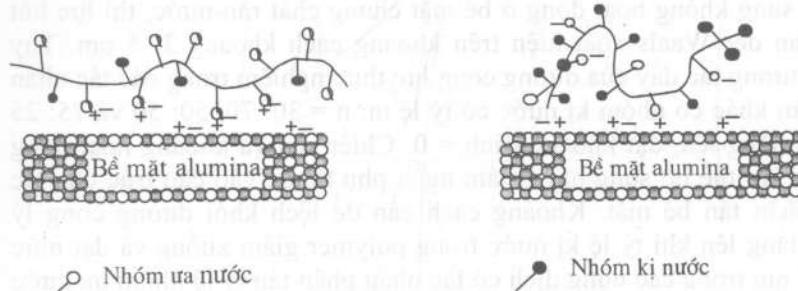
$$F = \epsilon \Phi_1 \Phi_2 dk \exp(-kh) / [\{1 + \exp(-kh)\}] - HAd/(6h^2) \quad (9)$$

$1/k$  là chiều dài Debye,  $h$  là khoảng cách bề mặt giữa hình cầu và phiến phẳng.  $HA$  là hằng số Hamaker, và  $d/2$  là độ cong mũi của AFM (20 nm). Giá trị của điện tích bề mặt trên phiến alumina ( $\Phi_1$ ) sử dụng điện thế zeta trong huyền phù và giá trị điện thế bề mặt trên mũi ( $\Phi_2$ ) được xác định bằng cách sử dụng phương trình Nernst. Điểm đắng điện pH<sub>0</sub> của mũi được tính toán là 3,5 từ điều chỉnh đường cong lực giữa mui và bát thấu kính silic nhẵn bóng dưới các điều kiện độ pH khác nhau.

Đường cong lý thuyết [phương trình (9)] hầu như đồng nhất với các kết quả thực nghiệm trong dung dịch có m: n = 100: 0. Nếu các lực lập thể bồi sung không hoạt động ở bề mặt chung chất rắn-nước, thì lực hút kiều van der Waals xuất hiện trên khoảng cách khoảng 3- 5 nm. Tuy nhiên, tương tác đầy của đường cong lực thực nghiệm trong các tác nhân phân tán khác có nhóm kị nước có tỷ lệ m: n = 30: 70, 50: 50 và 75: 25 tiếp tục tăng lên, đạt khoảng cách = 0. Chiều dài và khoảng hoạt động của lực lập thể bồi sung này ở tầm ngắn phụ thuộc vào cấu trúc của tác nhân phân tán bề mặt. Khoảng cách cần để lệch khỏi đường cong lý thuyết tăng lên khi tỷ lệ kị nước trong polymer giảm xuống và đạt mức hơn 10 nm trong các dung dịch có tác nhân phân tán tỷ lệ nhóm ưa nước thấp (m: n = 30: 70). Để chứng minh mối quan hệ giữa cấu trúc của tác nhân phân tán và lực lập thể, lực lập thể bồi sung được tính toán từ chênh lệch giữa đường cong lực thực nghiệm và đường cong lực lý thuyết. Tỷ lệ ưa nước/ kị nước tối ưu (m: n) cần thiết để đạt được giá trị cực đại và tầm hoạt động xa nhất của lực lập thể là 30: 70. Giá trị tuyệt đối và tầm hoạt động của lực lập thể giảm bớt khi tỷ lệ ưa nước trong các tác nhân phân tán polymer tăng lên. Lực lập thể của tỷ lệ nhóm ưa nước cao (m: n = 100: 0 và 75: 25) là yếu và chỉ xuất hiện ở khoảng cách gần bề mặt. Giá trị tuyệt đối và tầm hoạt động của lực lập thể của tỷ lệ ưa nước tối ưu (m: n = 30: 70) là **hơn** khoảng 3 lần so với giá trị tuyệt đối và tầm hoạt động của m: n = 75: 25. Nhóm ưa nước dư thừa trong các tác nhân phân tán polymer làm thay đổi cấu trúc hấp thụ của các tác nhân phân tán trên các bề mặt rắn và ngăn cản sự phát triển của lực lập thể. Lực lập thể giảm của các tác nhân phân tán hấp thụ thúc đẩy sự hình thành khói kết tập rộng trong huyền phù và làm tăng độ nhớt của huyền phù.

Dựa trên những kết quả này, các tác động của cấu trúc phân tử lên cấu trúc hấp thụ trên bề mặt rắn được trình bày trong hình 2.21. Do các tác nhân phân tán của các tỷ lệ nhóm ưa nước cao hấp thụ ở rất nhiều vị trí tích điện dương trên bề mặt rắn, nên các tác nhân phân tán hấp thụ tạo thành cấu trúc bằng phẳng không có cấu trúc bụng và dãy, điều này làm nhanh thêm tác động lập thể lên các bề mặt alumina. Ngược lại, ở tỷ lệ nhóm ưa nước/ kị nước tối ưu trong các tác nhân phân tán, do số lượng các điểm hấp thụ trên alumina giảm xuống cùng với sự giảm xuống của hàm lượng ưa nước trong các tác nhân phân tán, nên cấu trúc bụng và

dãy sóng mạnh và tương đối rộng hình thành trên bề mặt rắn. Các cấu trúc hấp thụ này thúc đẩy lực lặp thể của các tác nhân phân tán. Khi nhóm kỵ nước vượt quá tỷ lệ tối ưu (ví dụ như, m: n = 10: 90), số lượng các điểm hấp thụ của tác nhân phân tán trên các bề mặt rắn là không đủ để tạo nên cấu trúc bụng hoặc cấu trúc dãy. Do hầu hết các tác nhân phân tán được hấp thụ như là cấu trúc đuôi trên bề mặt alumina, các tác nhân phân tán polymer có tỷ lệ nhóm ura nước thấp (m: n = 10: 90) tạo nên cầu liên kết giữ các hạt sơ cấp và hoạt động như là chất liên kết.



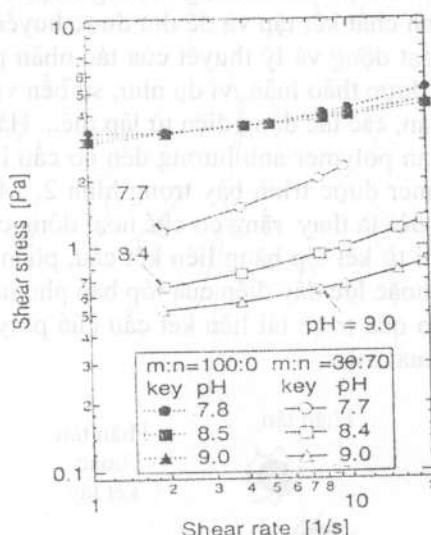
Hình 2.21. Giản đồ tác động của tỷ lệ ura nước trên kỵ nước lên cấu trúc hấp phụ của tác nhân phân tán polymer trên bề mặt alumina. (a) Tỷ lệ ura nước cao ( $m/n > 30/70$ ), (b) tỷ lệ ura nước tối ưu ( $m:n = 30/70$ )

## VI. 2. Ảnh hưởng của độ pH đến đặc tính huyền phù có tác nhân phân tán polymer anion.

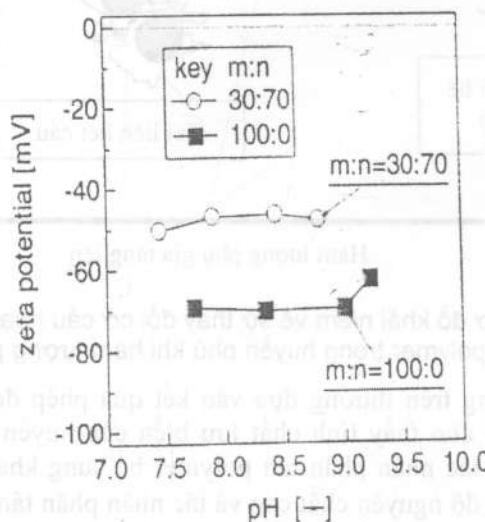
Trong trường hợp huyền phù nước có tác nhân phân tán polymer ion, cấu trúc hấp thụ của tác nhân phân tán polymer trên các bề mặt rắn và đặc tính huyền phù phụ thuộc vào độ pH. Mỗi quan hệ giữa lực biến dạng trượt và tỷ lệ biến dạng trượt của huyền phù có độ pH khác nhau trong huyền phù có tác nhân phân tán polymer được trình bày trong hình 2. 22. Các tỷ lệ ura nước/ kỵ nước của các tác nhân phân tán polymer sử dụng là 30: 70 và 100: 0, và hàm lượng tác nhân phân tán (Cd) là 1,36 mg/m<sup>2</sup> trong giới hạn của diện tích bề mặt pha rắn. Độ pH ảnh hưởng không đáng kể đến độ nhớt huyền phù có tác nhân phân tán ura nước 100% trong khoảng từ 7,0 → 9,0. Ngược lại độ nhớt có tác nhân phân tán tối ưu (m: n = 30: 70) thu được giá trị nhỏ nhất phụ thuộc vào độ pH. Lực biến dạng trượt trên cùng tỷ lệ biến dạng trượt tăng lên khi độ pH trong dung dịch giảm xuống. Độ nhớt huyền phù trong dung dịch là đặc hơn khoảng 10 lần so với độ nhớt huyền phù ở độ pH = 9,0.

Điện thế zeta của các hạt alumina trong dung dịch có các tác nhân phân tán polymer và độ pH khác nhau được trình bày trong hình 2.23. Điện thế zeta phụ thuộc rất ít vào độ pH trong những huyền phù đậm đặc

có các tác nhân phân tán polymer. Lý do mà độ nhớt tăng lên khi độ pH giảm xuống dường như là do sự thay đổi của cấu trúc hấp phụ của tác nhân phân tán m: n = 30: 70 trên bề mặt alumina.



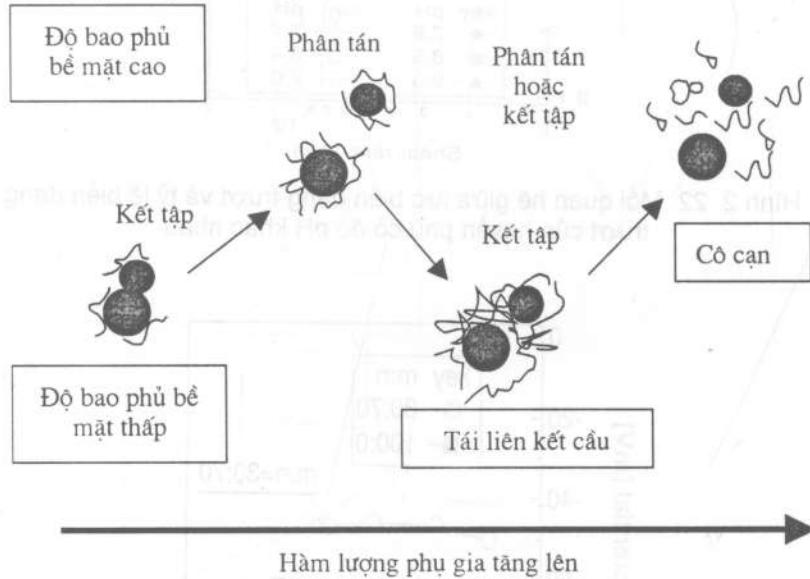
Hình 2.22. Mối quan hệ giữa lực biến dạng trượt và tỷ lệ biến dạng trượt của huyền phù có độ pH khác nhau



Hình 2.23. Quan hệ giữa điện thế zeta của các hạt alumina trong dung dịch độ pH khác nhau

### VII. 3. Ảnh hưởng của hàm lượng tác nhân phân tán polymer lên đặc tính huyền phù alumina và tương tác bề mặt.

Các tác nhân phân tán polymer thông thường được bổ sung vào huyền phù để kiểm soát tính chất kết tập và để thu được huyền phù có đặc cao. Rất nhiều cơ cấu hoạt động và lý thuyết của tác nhân phân tán polymer trong huyền phù đã được thảo luận, ví dụ như, sự bền vững lập thể và tái liên kết cầu, sự cõi cạn, các tác động điện tử lập thể... Hàm lượng bổ sung của tác nhân phân tán polymer ảnh hưởng đến cơ cấu hoạt động của tác nhân phân tán polymer được trình bày trong hình 2.24. Khi hàm lượng bổ sung tăng lên, người ta thấy rằng cơ chế hoạt động của tác nhân phân tán polymer thay đổi từ kết tập bằng liên kết cầu, phân tán và bền vững bởi lực đẩy lập thể hoặc lực đẩy điện của lớp bao phủ hầu như hoàn toàn của polymer. Khi do quá trình tái liên kết cầu của polymer bổ sung dư, và tác động cõi cạn xuất hiện.



Hình 2.24. Sơ đồ khái niệm về sự thay đổi cơ cấu hoạt động của tác nhân phân tán polymer trong huyền phù khi hàm lượng phụ gia tăng lên.

Sự ước lượng trên thường dựa vào kết quả phép đo độ nhớt huyền phù. Hình 2.24 cho thấy tính chất lưu biến của huyền phù alumina có hàm lượng các tác nhân phân tán polymer bổ sung khác nhau. Ví dụ ở Bột  $\alpha$ - alumina độ nguyên chất cao và tác nhân phân tán chất đồng trùng hợp (copolymer) của methyl polyacrylate và ammonium polyacrylate có trọng lượng phân tử trung bình là 10.000 được sử dụng để nghiên cứu. Phần chiết chất rắn trong toàn bộ huyền phù chiếm 40% thể tích. Lực

biến dạng trượt của toàn bộ huyền phù tăng lên khi tỷ lệ biến dạng trượt tăng lên. Ở hàm lượng bô sung rất nhỏ từ 0,407 tới 0,767 mg/m<sup>2</sup>, Lực biến dạng trượt giảm khi hàm lượng bô sung tác nhân phân tán polymer tăng lên. Hàm lượng bô sung tối ưu để thu được độ nhót huyền phù là ở trong khoảng 0,767 tới 1,0 mg/m<sup>2</sup>. Lực biến dạng trượt và mối quan hệ tỷ lệ biến dạng trượt xuất hiện cũng cho thấy tính chất dòng Niuton trong khoảng này. Sự bô sung dư chất tác nhân phân tán polymer (lớn hơn 1,0 mg/m<sup>2</sup>) cho thấy độ nhót huyền phù tăng lên nhanh chóng. Độ nghiêng của mối quan hệ giữa lực biến dạng trượt và tỷ lệ biến dạng trượt là nhỏ hơn 1.

Điện thế zeta của các hạt alumina, độ pH và phần chiết hấp phụ của tác nhân phân tán polymer trong huyền phù đậm đặc có hàm lượng tác nhân phân tán polymer bô sung khác nhau được trình bày trong bảng 6. Giá trị tuyệt đối của điện thế zeta là không phụ thuộc vào hàm lượng tác nhân phân tán polymer bô sumg. Một số công trình đã đánh giá sự thay đổi của cơ cấu hoạt động và cấu trúc hấp phụ khi hàm lượng tác nhân phân tán bô sung tăng lên. Khi hàm lượng bô sung tương đối nhỏ, số lượng tác nhân phân tán polymer là không đủ để bao phủ các bề mặt hạt. Do một số hạt tiếp xúc trực tiếp với các hạt khác, một số bề mặt không được bao phủ bằng tác nhân phân tán polymer và các hạt tạo nên khôi kết tập làm tăng độ nhót huyền phù. Hàm lượng tác nhân phân tán polymer bô sung tối ưu thu được khi độ bao phủ các hạt cao mà không có liên kết cầu. Do sự phân tán bền vững của bột trong huyền phù được giữ vững bằng tương tác đẩy điện tử lập thể cao, nên độ nhót huyền phù là rất nhỏ. Sự bô sung tác nhân phân tán dư tạo nên liên kết cầu polymer giữa các hạt sơ cấp. Sự tạo thành liên kết cầu này thúc đẩy sự kết tụ khói hạt và làm tăng độ nhót huyền phù. Tuy nhiên điều này rất khó chứng minh.

Bảng 6. Điện thế zeta, độ pH, và phần chiết của tác nhân phân tán hấp phụ polymer trên bột alumina trong huyền phù.

|                                        |       |       |       |
|----------------------------------------|-------|-------|-------|
| Hàm lượng bô sung (mg/m <sup>2</sup> ) | 0,407 | 0,767 | 1,49  |
| pH [-]                                 | 9,61  | 9,57  | 9,36  |
| Điện thế zeta [mV]                     |       | -72,0 | -70,4 |
| Phần chiết hấp phụ [%]                 | 95    | 87    | 53    |
| Số lượng hấp phụ [mg/m <sup>2</sup> ]  | 0,387 | 0,667 | 0,790 |

Hơn thế nữa, Oosawa và Askura đã báo cáo về tác động cõi cạn trong huyền phù có hàm lượng tác nhân phân tán polymer bô sung khá cao. Số lượng của tác nhân phân tán polymer hấp phụ có hàm lượng bô sung khác nhau được trình bày trong bảng 6. Do số lượng của tác nhân phân tán polymer hấp thụ tăng lên khi hàm lượng bô sung tăng lên tới 1,49

mg/m<sup>2</sup>, điều này dường như là sự cản không xảy ra khi bổ sung tác nhân phân tán polymer dư rất nhỏ.

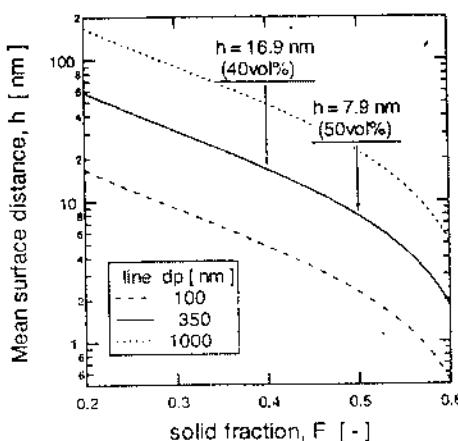
#### VI.4. Ảnh hưởng của mật độ counter-ion đến đặc tính huyền phù alumina

##### VI.4.1. Khoảng cách bề mặt trung bình giữa các hạt trong huyền phù

Tác động của mật độ counter- ion và phần chiết chất rắn lên khối kết tụ và đặc tính phân tán và tương tác giữa các hạt alumina tinh chế trong huyền phù có đặc có tác nhân phân tán polymer anion được thảo luận trong phần này. Các cơ chế hoạt động ước lượng của các tác nhân phân tán polymer anion hấp thụ là tương tác tĩnh điện phạm vi dài do sự chồng lên nhau của lớp lưỡng điện và tương tác lấp thê tầm ngắn bổ sung. Khoảng cách bề mặt trung bình giữa các hạt bột phụ thuộc vào thể tích chất rắn trong huyền phù. Khoảng cách bề mặt trung bình giữa các hạt trong huyền phù alumina đặc được tính bằng công thức sau.

$$h_{susp} = dp \left( \sqrt{\frac{1}{3\pi V} + \frac{5}{6}} - 1 \right) \quad (10)$$

trong đó  $V$  là phần chiết thể tích chất rắn trong huyền phù và  $dp$  là đường kính hạt. Giá trị khoảng cách bề mặt trung bình ( $h_{susp}$ ) tính được vào khoảng 16,9 nm ở 40% thể tích và 7,9 nm ở 50% thể tích, thu được bằng thay thế đường kính hạt sơ cấp trung bình của alumina hiện tại ( $dp = 350$  nm). Quan hệ khoảng cách bề mặt giữa các hạt và phần chiết như hình 2.25.

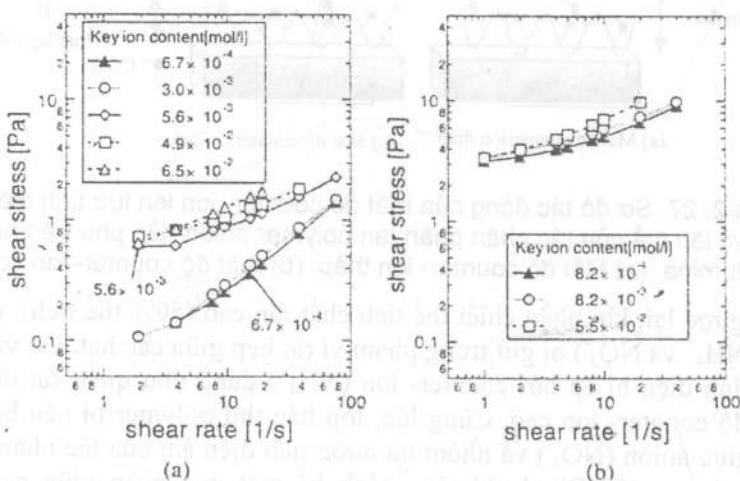


Hình 2.25. Quan hệ tương hỗ giữa khoảng cách bề mặt giữa các hạt và phần chiết chất rắn

Điều này có vẻ như tương tác lập thể tầm ngắn do sự chồng lên nhau của tác nhân phân tán polymer hấp thụ trở nên quan trọng để kiểm soát đặc tính huyền phù khi nồng độ chất rắn tăng lên. Mật độ counter- ion là nhân tố quan trọng để kiểm soát tương tác điện do sự chồng lên nhau của lớp lưỡng điện xung quanh các hạt. Một số công trình đã thảo luận về tác động của mật độ counter-ion lên tương tác điện tử lập thể của tác nhân phân tán polymer hấp thụ ion.

#### VI.4.2. Đặc tính huyền phù và điện thế zeta

Những tác động của phần chiết thể tích chất rắn và mật độ counter-ion lên đặc tính huyền phù có tác nhân phân tán polymer anion được trình bày trong hình 26 a và b. Khi sử dụng nghiên cứu bột  $\alpha$ - alumina độ nguyên chất cao (AKP- 30, đường kính trung bình 350 nm, diện tích bề mặt riêng  $6,4 \text{ m}^2/\text{g}$ , và tác nhân phân tán chất đồng trùng hợp của methyl polyacrylate và ammonium polyacrylate có trọng lượng phân tử trung bình 10.000 (D-134, Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., Japan) ta thấy, trong trường hợp phần chiết thể tích chất rắn chiếm 40% trong phạm vi từ  $6,7 \times 10^{-4}$  tới  $3,0 \times 10^{-3}$ , lực biến dạng trượt có giá trị hầu như không đổi. Tuy nhiên, khi mật độ counter- ion tăng lên tới phạm vi từ  $5,6 \times 10^{-3}$  tới  $6,5 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3$ , độ nhớt huyền phù tăng lên đáng kể, như trình bày trong hình 26b. Ngược lại, mối quan hệ giữa lực biến dạng trượt và tỷ lệ biến dạng trượt thay đổi không đáng kể khi thể tích chất rắn chiếm 50% thể tích, như trình bày trong hình 26b, mặc dù mật độ counter-ion tăng lên từ  $8,2 \times 10^{-4}$  tới  $5,5 \times 10^{-2} \text{ mol}/\text{dm}^3$ .

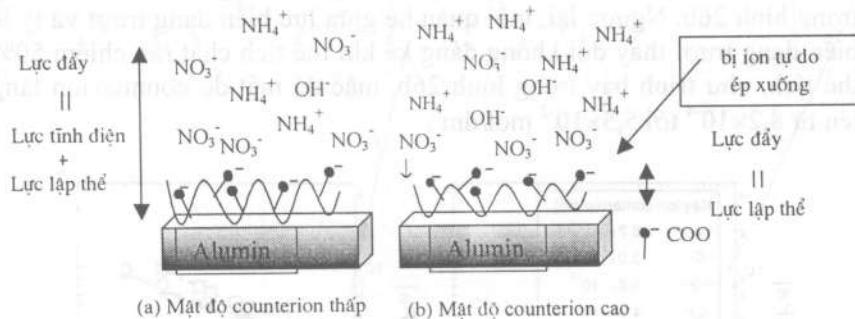


Hình 2.26. Mối tương quan giữa nồng độ counterion trong huyền phù và lực chia tách và tỷ phần chia tách với phần chiết chất rắn a-40%, b-50%

### VI.4.3. Phân tích và khảo luận tác động của mật độ counter-ion dựa trên phép đo tương tác bề mặt

Để làm rõ tác động lập thể của tác nhân phân tán polymer lên lực đẩy giữa các bề mặt chất rắn, lực lập thể được tính từ sự chênh lệch các đường cong thực nghiệm và các đường cong tính được từ lý thuyết DLVO. Lực lập thể xuất hiện từ khoảng 5 nm và tăng lên đáng kể khi khoảng cách bề mặt giảm xuống. Khi mật độ counter-ion tăng lên, không chỉ lực tĩnh điện mà cả lực lập thể cũng giảm xuống trong giới hạn khoảng cách tạo ra của chúng. Do các nhóm ura nước tích điện âm ( $\text{COO}^-$ ) trong tác nhân phân tán polymer hấp thụ trên bề mặt alumina bị nén bởi anion ( $\text{NO}_3^-$ ) trong dung dịch, lực lập thể giảm xuống do mật độ counterion tăng lên.

Cơ cấu hoạt động ước lượng của mật độ counter-ion trên lực đẩy lập thể của tác nhân phân tán polymer anion hấp phụ trên bề mặt chất rắn được trình bày trong hình 2.27. Khi lớp lưỡng điện phân bố rộng từ bề mặt chất rắn ở mật độ counter-ion tương đối thấp ( $\text{NH}_4^+, 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$ ), sự chồng lên nhau của lớp lưỡng điện làm phân tán khối kết tập trong huyền phù ở phần chiết chất rắn chiếm 40% thể tích. Khi mật độ counter-ion tăng lên, lớp lưỡng điện bị ép bởi counter-ion trong dung dịch, và độ nhớt huyền phù tăng lên.



Hình 2.27. Sơ đồ tác động của mật độ counter-ion lên lực tĩnh điện và lực lập thể của tác nhân phân tán polymer anion hấp phụ trên hạt alumina. (a) Mật độ counter-ion thấp, (b) mật độ counter-ion cao

Ngược lại, khi phần chiết thể tích chất rắn cao (50% thể tích), cả hai ion ( $\text{NH}_4^+$  và  $\text{NO}_3^-$ ) bị giữ trong phạm vi rất hẹp giữa các hạt. Do vậy lực đẩy tĩnh điện bị ép bởi counter-ion ( $\text{NH}_4^+$ ) đúng như quan sát được ở mật độ counter-ion cao. Cùng lúc, lớp hấp thụ polymer bị nén bởi lực đẩy giữa anion ( $\text{NO}_3^-$ ) và nhóm ura nước tích điện âm của tác nhân phân tán polymer ( $\text{COO}^-$ ) do khoảng cách bề mặt quá ngắn giữa các hạt. Trong các đường kính phần chiết chất rắn cao khác nhau này, lực lập thể là cơ chế chính đối với tương tác đẩy.

## Chương 3

# CÔNG NGHỆ LĂNG ĐỘNG PHA HƠI HÓA HỌC NANO

### I. Giới thiệu về lăng động pha hơi hóa học

#### 1.1. Mở đầu

Lăng động pha hơi hóa học là công nghệ xử lý vật liệu được sử dụng rộng rãi. Đa số được ứng dụng chính là chế tạo lớp phủ màng mỏng trên bề mặt. Ngoài ra nó còn được sử dụng để sản xuất bột và vật liệu có độ tinh khiết cao, cũng như chế tạo vật liệu composite thông qua phương pháp thám. Phương pháp này được sử dụng để lăng động nhiều loại vật liệu. Như ta thấy ở các ô thám màu trong hình 3.1, phần lớn các nguyên tố trong bảng hệ thống tuần hoàn đều được lăng động bằng phương pháp CVD, một số là các nguyên tố nguyên chất, nhưng thông thường kết hợp thành hợp chất.

Có rất nhiều tài liệu nghiên cứu rộng rãi về CVD, bao gồm nhiều loại sách về chúng. Cuốn sách kinh điển của Powell, Oxley và Blocher đã bao quát phần lớn các công trình đầu vào trước giữa những năm 1960, trong khi thư mục của Hawkins lại liệt kê các công trình về CVD trong thời gian từ 1960-1980. Quyển Handbook của Pierson lại có thảo luận rất hữu ích về các vật liệu đặc biệt là các quá trình CVD, và quyển sách của Morosanu cũng như vậy. Các cuốn sách của Hitchman và Jensen và của Sherman, lại tập trung nhiều hơn vào các ứng dụng vi điện tử silicon, trong khi đó các cuốn sách của Stringfellow và của Jones và O'Brien tập trung vào các ứng dụng hợp chất bán dẫn. Sách của Kodas và Hampden-Smith và một loạt tuyển tập do Sandhu và cộng sự giới thiệu lại tập trung vào CVD kim loại. Nhiều sách riêng rẽ về CVD được giới thiệu tại các hội nghị quốc tế về CVD được tổ chức 2 đến 3 năm một lần kể từ khoảng năm 1967, chủ yếu được Hiệp hội Điện - Hóa học tài trợ. Các cuốn sách đó đã mang lại nhiều hiệu quả trong lĩnh vực này tại mọi thời điểm. Các cuốn sách của Vossen và Kern và Smith nghiên cứu về CVD như là các phần của cách xử lý lớn hơn của lăng động bề mặt.

Công nghệ CVD có thể hiểu đơn giản bao gồm các công đoạn, phun khí hoặc các khí tiền chất vào trong buồng chứa một hoặc nhiều hơn các

vật thể đã được nung nóng để được phủ ngoài. Các phản ứng hóa học xảy ra song song và gần với bề mặt nóng, dẫn đến lắng đọng của màng mỏng trên bề mặt. Tiếp theo sẽ sinh ra các sản phẩm phụ hóa học mà các sản phẩm này sẽ thoát ra khỏi buồng lắng đọng cùng với các khí tiền chất không phản ứng. Có thể trông đợi nhiều loại vật liệu lắng đọng và phạm vi ứng dụng rộng rãi của nhiều biến thể của CVD. CVD được thực hiện trong bình phản ứng thành bình nóng và bình phản ứng thành bình lạnh ở áp suất sub-Torr tới áp suất khí quyển, có hoặc không có khí chuyển tải, và tại nhiệt độ tiêu biểu từ 200 - 1600°C. Cũng có nhiều quá trình CVD nâng cao bao gồm sử dụng plasma, ion, photon, laser, dây tóc nóng, hoặc các phản ứng đốt cháy để tăng tốc độ lắng đọng hoặc giảm nhiệt độ lắng đọng. Cũng có nhiều tên gọi phát sinh khi ứng dụng CVD, ví dụ như lắng đọng pha hơi hóa học kim loại hữu cơ (MOCVD) hoặc ít thông dụng hơn là lắng đọng pha hơi hóa học hữu cơ kim loại, thuật ngữ này đôi khi còn được sử dụng để chỉ giải cho loại phản ứng dùng trong quá trình lắng đọng. Một số nhà thực nghiệm đã phân biệt lắng đọng lớp màng epitaxy từ đa tinh thể hoặc lắng đọng lớp màng vô định hình, vì vậy họ dùng nhiều loại thuật ngữ có chữ "epitaxy" trong tên gọi. Hai biến thể thông dụng hơn là epitaxy pha hơi hữu cơ kim loại (OMVPE) và epitaxy pha hơi kim loại hữu cơ (MOVPE) thường được dùng trong các sách về epitaxy hợp chất bán dẫn.

CVD có rất nhiều ưu điểm do phương pháp lắng đọng màng mỏng. Một trong các ưu điểm chính là các lớp màng CVD thông thường khá tương thích, nghĩa là độ dày lớp màng bên thành của vật thể tương ứng với độ dày lớp màng trên đỉnh. Điều này có nghĩa là lớp màng này có thể ứng dụng cho các vật có hình dạng tinh vi, gồm cả mặt trong và mặt ngoài của vật thể, và vì vậy các lỗ tỷ lệ bề ngoài rộng (high-aspect ratio) và các vật thể khác có thể được phủ đầy hoàn toàn. Ngược lại, phương pháp lắng đọng bay hơi vật lý (PVD), ví dụ như sputtering hoặc bay hơi thông thường đòi hỏi đường ngầm giữa bề mặt được phủ và nguồn. Ưu điểm khác của CVD là, bên cạnh nhiều loại vật liệu mà có thể được lắng đọng, chúng có thể được lắng đọng với độ nguyên chất cao. Đó là do việc giảm tương đối các tạp chất bị loại bỏ khỏi tiền chất khí nhờ ứng dụng phương pháp chưng cất. Các ưu điểm khác như tốc độ lắng đọng tương đối cao, và sự thật là quá trình CVD thường không yêu cầu độ chân không cao như quá trình PVD.

CVD cũng có nhiều nhược điểm. Một trong các nhược điểm chính nằm ở tính chất của tiền chất. Theo đúng yêu cầu, các tiền chất cần phải dễ bay hơi ở gần nhiệt độ phòng. Điều này rất quan trọng đối với nhiều nguyên tố trong bảng tuần hoàn, mặc dù ứng dụng của tiền chất kim loại hữu cơ đã làm tinh thể này dễ dàng hơn. Các tiền chất CVD cũng có thể là chất có tính độc cao ( $\text{Ni}(\text{CO}_4)$ ), chất dễ nổ ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ) hoặc chất ăn mòn

| IA                  | IIA                | IIIA                | IVA                | VA                  | VIA                | VIIA               | VIII               | IB                  | IIB                | IIIB                | IV                 | VIA                | VIB                | VIIIB              | O                             |                    |                   |
|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------------------|--------------------|-------------------|
| 1<br>H<br>1.008     |                    |                     |                    |                     |                    |                    |                    |                     |                    |                     |                    |                    |                    |                    | <sup>2</sup><br>He<br>4.003   |                    |                   |
| 3<br>Li<br>6.941    | 4<br>Be<br>9.012   |                     |                    |                     |                    |                    |                    |                     |                    |                     |                    |                    |                    |                    | <sup>10</sup><br>Ne<br>20.179 |                    |                   |
| 11<br>Na<br>22.990  | 12<br>Mg<br>24.305 |                     |                    |                     |                    |                    |                    |                     |                    |                     |                    |                    |                    |                    | <sup>18</sup><br>Ar<br>39.948 |                    |                   |
| 19<br>K<br>39.098   | 20<br>Ca<br>40.08  | 21<br>Se<br>44.956  | 22<br>Ti<br>47.90  | 23<br>V<br>50.942   | 24<br>Cr<br>51.996 | 25<br>Mn<br>54.938 | 26<br>Fe<br>55.847 | 27<br>Co<br>58.933  | 28<br>Ni<br>59.70  | 29<br>Cu<br>63.546  | 30<br>Zn<br>65.39  | 31<br>Ga<br>69.72  | 32<br>Ge<br>72.61  | 33<br>As<br>74.92  | 34<br>Se<br>78.96             | 35<br>Br<br>79.90  | 36<br>Kr<br>83.80 |
| 37<br>Rb<br>85.468  | 38<br>Sr<br>87.62  | 39<br>Y<br>88.906   | 40<br>Nb<br>91.22  | 41<br>Mo<br>92.906  | 42<br>Tc<br>95.94  | 43<br>Rh<br>(99)   | 44<br>Pd<br>101.07 | 45<br>Ag<br>102.905 | 46<br>Cd<br>106.4  | 47<br>Cd<br>107.868 | 48<br>In<br>112.4  | 49<br>In<br>114.8  | 50<br>Sn<br>118.7  | 51<br>Sb<br>121.8  | 52<br>Te<br>127.6             | 53<br>Xe<br>131.30 |                   |
| 55<br>Cs<br>132.905 | 56<br>Ba<br>137.33 | 57<br>La<br>138.9   | 72<br>Hf<br>178.49 | 73<br>Ta<br>180.948 | 74<br>W<br>183.85  | 75<br>Re<br>186.2  | 76<br>Os<br>190.2  | 77<br>Ir<br>192.22  | 78<br>Pt<br>195.09 | 79<br>Au<br>196.966 | 80<br>Hg<br>200.59 | 81<br>Ti<br>204.37 | 82<br>Pb<br>207.2  | 83<br>Bi<br>209.0  | 84<br>Po<br>(210)             | 85<br>At<br>(210)  | 86<br>Rn<br>(222) |
| 87<br>Fr<br>(223)   | 88<br>Ra<br>(226)  | 89<br>Ac<br>(226)   | 90<br>Th<br>227.0  | 91<br>Pa<br>231.0   | 92<br>U<br>238.0   | 93<br>Np<br>237.0  | 94<br>Pu<br>(244)  | 95<br>Am<br>(243)   | 96<br>Cm<br>(247)  | 97<br>Bk<br>(247)   | 98<br>Cf<br>(247)  | 99<br>Es<br>(251)  | 100<br>Fm<br>(252) | 101<br>Md<br>(257) | 102<br>No<br>(256)            | 103<br>Lr<br>(259) | 104<br>(259)      |
| Lanthanides         | 57<br>La<br>138.9  | 58<br>Ce<br>140.115 | 59<br>Pr<br>140.1  | 60<br>Nd<br>144.2   | 61<br>Pm<br>(145)  | 62<br>Sm<br>150.4  | 63<br>Eu<br>152.0  | 64<br>Gd<br>157.2   | 65<br>Tb<br>158.9  | 66<br>Dy<br>162.5   | 67<br>Ho<br>164.9  | 68<br>Er<br>167.3  | 69<br>Tm<br>168.9  | 70<br>Yb<br>173.0  | 71<br>Lu<br>174.96            |                    |                   |
| Actinides           | 89<br>Ac<br>227.0  | 90<br>Th<br>232.0   | 91<br>Pa<br>231.0  | 92<br>U<br>238.0    | 93<br>Np<br>237.0  | 94<br>Pu<br>(244)  | 95<br>Am<br>(243)  | 96<br>Cm<br>(247)   | 97<br>Bk<br>(247)  | 98<br>Cf<br>(247)   | 99<br>Es<br>(251)  | 100<br>Fm<br>(252) | 101<br>Md<br>(257) | 102<br>No<br>(256) | 103<br>Lr<br>(259)            | 104<br>(259)       |                   |

Hình 3.1. Bảng hệ thống tuần hoàn, các nguyên tố ở ô màu đậm có thể  
được lắng đọng bằng CVD

( $\text{SiCl}_4$ ). Các sản phẩm phụ của phản ứng CVD có thể nguy hiểm (CO, H<sub>2</sub> hoặc HF). Một số tiền chất này, đặc biệt là tiền chất kim loại hữu cơ, giá thành cũng có thể rất đắt. Các nhược điểm chính khác là lớp màng thường được lăng đọng ở nhiệt độ cao. Điều này gây ra một số hạn chế cho các chất nền được phủ. Điều quan trọng hơn là, nó gây ra ứng suất trong lớp màng lăng đọng trên vật liệu có hệ số giãn nở nhiệt khác nhau, làm cho lớp màng lăng đọng không có độ bền cơ học.

Lăng đọng pha hơi hóa học là phương pháp được sử dụng rộng rãi cho xử lý vật liệu. Lĩnh vực này bao gồm nhiều loại ứng dụng, mô hình bình phản ứng, vật liệu và phản ứng hóa học. CVD R&D phát triển nhanh chóng trong những thập kỷ gần đây và là một lĩnh vực rất năng động ngày nay... CVD đóng vai trò thúc đẩy then chốt về mặt công nghệ đối với nhiều ngành công nghiệp, bao gồm cả các cuộc cách mạng công nghệ thông tin. Nó có thể là lĩnh vực năng động của R&D trong thế kỷ 21, như là các vật liệu mới và các ứng dụng phát triển.

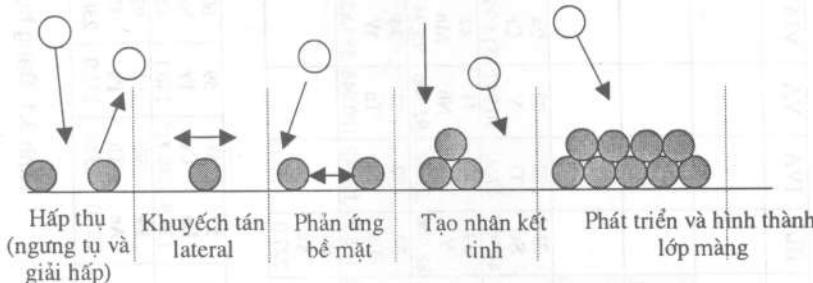
## I.2 Những nguyên lý cơ bản của CVD

### I.2.1 Những nguyên lý cơ bản

Trong phần này, những nguyên lý cơ bản của quá trình xử lý lăng đọng bay hơi hóa học được xem xét ngắn gọn. Hơn nữa trong phần này sự khác nhau giữa quá trình xử lý CVD polyme và quá trình xử lý CVD vô cơ khác (ví dụ như vật liệu kim loại hoặc gốm) cũng được đề cập đến.

Các bước sau đây là phổ biến đối với hầu hết các quá trình xử lý CVD. Tất cả các bước được trình bày bằng sơ đồ trong hình 3.2.

a) **Sự chuyển các chất phản ứng hóa học thể khí tới bề mặt:**



Hình 3.2. Sơ đồ các quá trình cơ bản trong lăng đọng màng mỏng tiêu biểu bằng CVD.

Quá trình này thường được gây ra do tiền chất bay hơi (hoặc thăng hoa) trong buồng cách ly, và sự hình thành sau đó của nhiều loại chất phản ứng và tiếp theo là chuyển các loại chất này vào trong buồng lăng

đọng mà ở đó chất nền đã đặt sẵn. Đây là phương pháp thông thường ứng dụng chênh lệch áp suất trong hệ thống chân không.

**b) Sự hấp thụ nhiều loại chất phản ứng trên bề mặt (thường được coi là sự ngưng tụ)**

Các chất phản ứng va chạm từ trong pha bay hơi bị hút lên bề mặt của chất nền chủ yếu là do moment lưỡng cực tức thời của các nguyên tử bề mặt chất nền. Sự hấp thụ của các chất phản ứng ngưng tụ xảy ra cùng lúc với khuếch tán bên (lateral), nghĩa là các chất này di chuyển dọc theo bề mặt của chất nền trong khoảng cách riêng biệt trước khi nó tập trung trên bề mặt. Khối kết tập của các chất phản ứng mà tập trung trên bề mặt của chất nền được gọi là hạt nhân. Nó có thể biến đổi từ nguyên tử đơn hoặc phân tử tới cụm chất phản tán và quá trình này được coi là sự cấu tạo hạt nhân. Các hạt nhân thường có kiểu cấu trúc tách biệt ba chiều được tạo nên trên bề mặt của chất nền và sự cấu tạo hạt nhân thường là giai đoạn đầu của sự cấu tạo màng. Cần phải lưu ý rằng trong khi sự ngưng tụ thông thường thường tỏa nhiệt thì sự hấp thụ CVD và sự tạo thành màng sau đó lại là phản ứng thu nhiệt với một số ngoại lệ.

**c) Phản ứng của các chất phản ứng trên bề mặt:**

Có ba quá trình phụ mà bất cứ phân tử nào được ngưng tụ theo cách mới nào cũng phải trải qua trong buồng lắng đọng, nghĩa là nó đã có thể tạo thành hạt nhân mới, nó đã có thể bị hợp nhất vào hạt nhân đang có, trong trường hợp này hạt nhân được coi là đang lớn lên, hoặc nó có thể đã lại trở vào pha khí. Nếu như nguyên tử được ngưng tụ không trở vào pha khí lần nữa, phản ứng hóa học xảy ra giữa các hạt nhân và các chất phản ứng đi vào, làm cho các hạt nhân riêng biệt tập hợp lại thành một khối. Cuối cùng làm hình thành lớp màng liên tục.

**d) Sự giải hấp của các sản phẩm phụ thể khí của phản ứng hóa học:**

Phản ứng hóa học đề cập tới ở trên tạo thành lớp màng cùng một số sản phẩm phụ. Sự có mặt không mong muốn của các sản phẩm phụ xung quanh lớp màng giúp phân biệt CVD với các quá trình ngưng tụ khác. Các sản phẩm phụ này thường là thể khí và vì vậy thường bay mất. Tuy nhiên, trong một số ít trường hợp, một số sản phẩm phụ có thể bị dính trên lớp màng, và điều này dẫn đến sự nhiễm bẩn.

**Chuyển các sản phẩm phụ ra khỏi bề mặt:**

Quá trình xử lý CVD thương mại thường được tiến hành trong hệ thống chân không, và vì vậy việc chuyển các sản phẩm phụ ra khỏi bề mặt của chất nền là dễ dàng thực hiện được. Tuy nhiên cần phải chú ý rằng áp suất từng phần của các sản phẩm phụ thể khí có thể đóng vai trò quan trọng trong động học lắng đọng.

Sự hợp nhất của các sản phẩm phản ứng vào trong phần lớn lớp màng:

Lớp liên tục của lớp màng đã được tạo nên (thường được coi là đơn lớp), sự phát triển màng thêm nữa là reenactment của các quá trình phát triển cấu tạo hạt nhân xảy ra dưới các điều kiện trạng thái ổn định. Trong suốt giai đoạn này, lớp màng liên quan đến các hình dạng nào, đơn tinh thể hoặc đa tinh thể hoặc vô định hình, là phụ thuộc vào các số thông số như nhiệt độ chất nền, bản chất của lớp màng lỏng động...

Một điều đáng chú ý là các bước 2, 3 và 6 là những bước cần thiết để xác định sự phát triển của lớp màng, đều phụ thuộc vào nhiệt độ chất nền. Tất cả các quá trình này được điều khiển bằng năng lượng hoạt hóa riêng biệt. Vì vậy, tốc độ lỏng động của bất cứ quá trình CVD nào đều lệ thuộc vào nhiệt độ chất nền cùng với các thông số khác như áp suất từng phần của các chất phản ứng trong pha khí...

### *1.2.2. Các bước điều chỉnh tốc độ*

Thông thường trong hầu hết các quá trình CVD, cả bước 1 hoặc cả bước 3 kết hợp với bước 6 là các nhân tố tiềm năng điều chỉnh tốc độ phát triển. Nếu bước 1 là nhân tố điều chỉnh tốc độ, thì quá trình lỏng động thường được qui cho là "sự chuyển khói lượng điều chỉnh", trong khi đó nếu như bước 3 và bước 6 là nhân tố điều chỉnh tốc độ thì được qui là phản ứng bề mặt hoặc khuếch tán điều chỉnh. Quá trình điều chỉnh chuyển khói lượng có nghĩa là động học của phản ứng bề mặt và sự tạo thành lớp màng cần phải nhanh hơn hiện tượng chuyển. Trong những trường hợp như vậy thì việc thiết kế chính xác một lò phản ứng cần nhắc đến hiện tượng chuyển khói lượng, ví dụ như các tính chất chuyển chất lưu động lực học, là cần thiết. Mặt khác, trong quá trình điều chỉnh phản ứng bề mặt, động học từ hình thành lớp màng là tương đối thấp, và vì vậy các thông số ví dụ như tính ổn định của nhiệt độ chất nền đóng vai trò chính. Tất cả những vấn đề này cần phải được cân nhắc khi tối ưu hóa quá trình đối với bất cứ sự lỏng động màng nào ứng dụng CVD.

### *1.2.3. CVD vô cơ so với CVD polyme*

Quá trình CVD polyme có một số đặc điểm phân biệt với quá trình CVD vô cơ, đó là các chất phản ứng thường là nguyên tử hoặc phân tử. Hơn nữa, trong CVD vô cơ, phản ứng của các chất phản ứng đi vào bị hạn chế trên bề mặt của lớp màng, trong khi đó trong polyme CVD, các chất phản ứng đi vào có thể khuếch tán vào trong phần lớn của lớp màng, do tính linh động cao của nó và phản ứng dưới bề mặt. Nhìn chung CVD

polyme theo con đường phản ứng tương tự như bắt cứ quá trình trùng hợp gốc tự do nào, đều thông qua trình tự giai đoạn đầu, lan truyền và giai đoạn kết thúc. Các monome là các loại chất phản ứng hấp thụ trên bề mặt bề mặt của chất nền. Khi nồng độ monome hấp thụ riêng biệt đạt giá trị tới hạn, giai đoạn bắt đầu chuỗi xảy ra. Nồng độ polyme tới hạn, sẽ xảy ra sự khử sự trùng hợp hóa trong pha khí. Trong khi đó, trong CVD vô cơ, vấn đề cấu tạo hạt nhân có thể xảy ra trong pha khí dẫn tới sự hình thành của hạt (còn gọi là hiệu ứng "tuyết") là bình thường và hoàn toàn có thể xảy ra, nếu như các điều kiện lăng đọng không được tối ưu hóa một cách đúng đắn.

Sau giai đoạn đầu, chuỗi lan truyền diễn ra một cách nhanh chóng. Sự phát triển của giai đoạn cuối có thể xảy ra khi đuôi gốc tự do của chuỗi polyme phát triển phản ứng với đuôi khác cùng loại, hoặc khi nó bị vùi quá sâu trong phần lớn của lớp màng tại đó không thể thu được các loại monome đi vào.

Nhìn chung, trong suốt quá trình phát triển của CVD, tốc độ lan truyền chuỗi polyme vượt quá tốc độ giai đoạn đầu. Tốc độ này biến thiên nghịch đảo do nhiệt độ chất nền, có nghĩa là nó giảm đi khi nhiệt độ chất nền tăng lên và ngược lại. Như đã nói từ trước, các phản ứng hóa học trên bề mặt, sự khuếch tán bên của các chất phản ứng đi vào, sự bay hơi, tất cả được nghiên cứu tính chất bằng quá trình xử lý hoạt hóa và tuân thủ theo sự phụ thuộc nhiệt độ Arrhenius có dạng:

$$\frac{\partial \ln K}{\partial (1/T)} = -E_k / R \quad (1)$$

trong đó K là hằng số tốc độ, E<sub>k</sub> là năng lượng hoạt hóa, R là hằng số khí phô biến và T là nhiệt độ tuyệt đối. Giá trị của năng lượng hoạt hóa E<sub>k</sub> là âm đối với polyme trong khi đối với quá trình xử lý CVD vô cơ giá trị tương ứng là dương. Gorham đã trình bày năng lượng hoạt hóa đối với sự phát triển của lớp mỏng trong polyme paraxylylene là -9 kcal/mol. Giá trị âm tương tự của năng lượng hoạt hóa đã được các nhà nghiên cứu khác báo cáo. Để so sánh, CVD nhiệt của silicon epitaxi trong cholorosilane đối với năng lượng hoạt hóa là 40 kcal/mol. Vì vậy, trong hầu hết các hệ thống polyme, khi nhiệt độ chất nền tăng lên, tốc độ lăng đọng giảm xuống không giống như trong các hệ thống CVD vô cơ. Do đó, tiếp theo tại nhiệt độ chất nền thấp, quá trình xử lý CVD polyme được điều khiển trong chế độ điều chỉnh chuyển khối lượng (mass-transport) trong khi đó quá trình xử lý CVD vô cơ được điều khiển trong chế độ điều chỉnh phản ứng bề mặt. Khi nhiệt độ chất nền tăng lên, quá trình xử lý CVD polyme phải chuyển từ chế độ điều chỉnh chuyển khối lượng tới chế độ điều chỉnh phản ứng bề mặt. Điều này trái ngược với

quá trình xử lý CVD vô cơ, ở đó sự chuyển xay ra từ chế độ điều chỉnh bề mặt tại nhiệt độ chất nền thấp tới chế độ điều chỉnh chuyển khôi lượng tại nhiệt độ chất nền cao hơn.

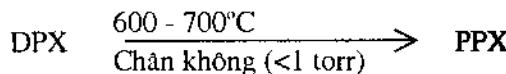
### I.3. Các phương pháp CVD

Nhìn chung, một số phản ứng hóa học có thể xảy ra trong quá trình xử lý CVD, một ít trong số đó là lăng đọng nhiệt (hoặc nhiệt phân), khử, thủy phân, oxi hóa, thâm carbon, nitride hóa và trùng hợp. Tất cả các phản ứng này có thể được hoạt hóa bằng một loạt các phương pháp như nhiệt, plasma-assisted, laser, photo-assisted, quá trình số lượng nhiệt nhanh, tập trung ion hoặc chùm điện tử. Do đó, các quá trình xử lý CVD được gọi là CVD nhiệt, CVD trợ giúp plasma (plasma assisted CVD), CVD laser... Trong số đó, phương pháp kỹ thuật CVD nhiệt và CVD trợ giúp plasma được sử dụng rộng rãi, mặc dù quá trình xử lý CVD polyme bằng các phương pháp kỹ thuật khác đã có báo cáo.

#### I.3.1 CVD nhiệt (Thermal CVD)

Như cái tên đã nói lên, quá trình xử lý CVD nhiệt liên quan đến phản ứng hóa học bằng hoạt hóa nhiệt. Nguyên lý của CVD nhiệt có thể dễ dàng hiểu được từ các ví dụ sau đây về para-xylyenes:

Poly- paraxylylene thông thường được lăng đọng bằng quá trình xử lý CVD nhiệt trong ngành vi điện tử như là “quá trình xử lý Gorham”. Vật liệu ban đầu đối với quá trình xử lý lăng đọng này (tiền chất) thường là chất dimer paracyclophane (DPX). Chất dimer này phân ly ra để tạo nên các loại monome phản ứng, chất nhí trùng này sau đó trải qua cầu tạo hạt nhân và phát triển tạo nên màng mỏng polyme. Phản ứng sau đây xảy ra:



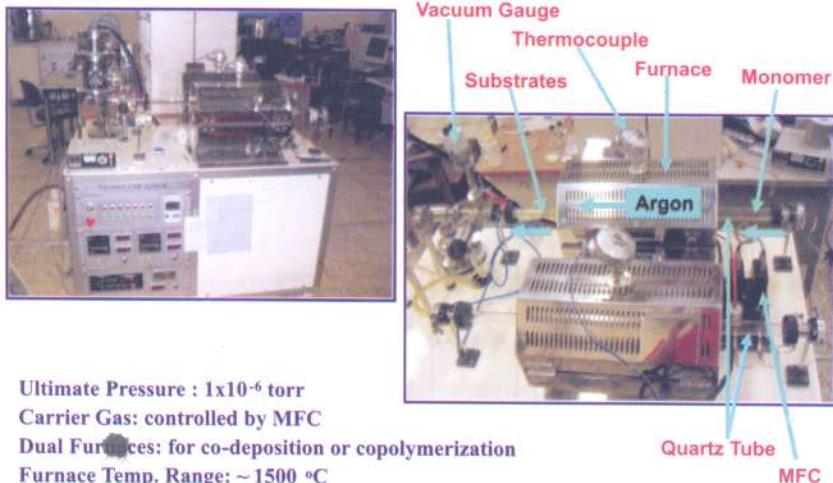
Chi tiết của quá trình trùng hợp và sự phát triển của lớp màng mỏng được trình bày trong các phần sau. Các lớp màng mỏng poly paraxylylene lăng đọng theo phương pháp này được cho là vật liệu chất điện môi thấp không đối đối với các mạch tích hợp ultralarge scale (ULSI) nối liền với nhau.

#### I.3.2. CVD plasma- -Plasma Assisted CVD (còn được biết đến như là CVD nâng plasma hoặc PECVD)

Trong rất nhiều các ứng dụng công nghiệp, nhiệt độ cao liên quan đến quá trình xử lý nhiệt là không thể chấp nhận được. Từ lâu người ta đã

biết rằng sự có mặt của các hạt tích điện có thể mờ ra các hướng nhỏ về phản ứng mới có năng lượng hoạt hóa thấp hơn so với năng lượng hoạt hóa của bản đối chiếu nhiệt của chúng. Điều này đạt được là do sự hình thành của các loại chất phản ứng kích thích khi có plasma, nó cho phép phản ứng diễn ra ở các mức nhiệt độ chất nền về căn bản là thấp hơn. Mô tả chi tiết về phản ứng hóa học plasma và phản ứng plasma khí là nằm ngoài phạm vi của phần này, và nó đã được xuất bản nhiều. Sự tồn tại của plasma tạo ra nhiều hơn số lượng cân bằng của các gốc tự do, nó phản ứng tại các mức nhiệt độ chất nền và dẫn đến các tốc độ lắng đọng có thể chấp nhận được. Góp phần vào việc làm giảm nhiệt độ chất nền, việc sử dụng plasma còn cho thấy một số ưu điểm riêng biệt. Ví dụ như, sự va chạm của các hạt tích điện mạnh có thể tạo ra các phản ứng phụ nhất định, mà những loại này không thể tạo ra chỉ riêng bằng CVD nhiệt. Do vậy, một số hydrocarbon không chứa các nhóm thông thường dễ trùng hợp như metan, etan và cyclohexan có thể được trùng hợp bằng PECVD. Trong lĩnh vực về màng mỏng polyme, PECVD được sử dụng rộng rãi để lắng đọng một số polyme ví dụ như ngày trước là poly-fluorohydrocarbon, và poly-perfluorocarbon, và gần đây là một loại vật liệu hoàn toàn mới có tên gọi là fluorinat monome trùng hợp plasma (PPFM) hay fluoropolyme. Chi tiết lắng đọng và tính chất của các màng này sẽ được thảo luận tới trong một số phần sau.

### CVDP Apparatus



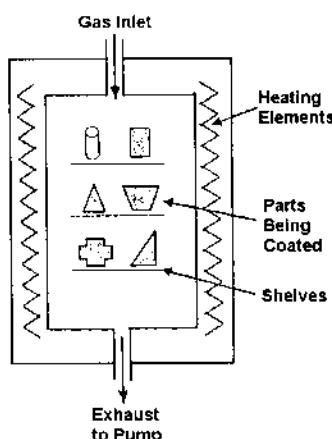
Hình 3.3. Ảnh thiết bị CVD

## I.4. Kiểu bình phản ứng CVD

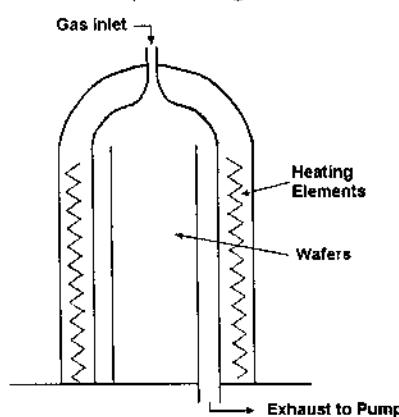
Như đã nói trong lời giới thiệu, CVD bao gồm nhiều kiểu bình phản ứng và kiểu xử lý. Việc lựa chọn kiểu xử lý/ bình phản ứng được quyết định bằng ứng dụng thông qua các yêu cầu đối với vật liệu chất nền, vật liệu và hình thái học lớp phủ, độ dày và độ đồng dạng của lớp màng, tính có thể sử dụng của tiền chất và giá thành. ở đây chúng ta đề cập đến một số kiểu thông thường của bình phản ứng sử dụng cho CVD.

### I.4.1. Bình phản ứng thành bình nóng

Các bình phản ứng thành bình nóng tiêu biểu cho một trong các loại bình phản ứng CVD chính. Trong các hệ thống như vậy được trình bày sơ đồ trong hình 3.4.



Hình 3.4. Bình phản ứng thành bình nóng

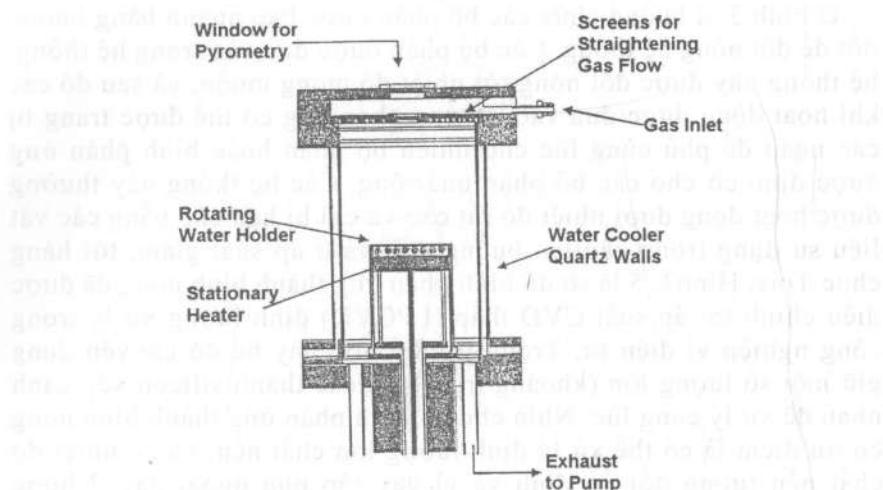


Hình 3.5. Sơ đồ bình phản ứng thành bình nóng với áp suất CVD thấp (LPCVD)

Ở hình 3.4, buồng chứa các bộ phận được bao quanh bằng buồng đốt để đốt nóng hệ thống. Các bộ phận được đưa vào trong hệ thống, hệ thống này được đốt nóng tới nhiệt độ mong muốn, và sau đó các khí hoạt động được đưa vào. Buồng phản ứng có thể được trang bị các ngăn để phù cùng lúc cho nhiều bộ phận hoặc bình phản ứng được định cỡ cho các bộ phận quá rộng. Các hệ thống này thường được hoạt động dưới nhiệt độ rất cao và chỉ bị hạn chế bằng các vật liệu sử dụng trong cấu tạo buồng đốt, và ở áp suất giảm, tới hàng chục Torr. Hình 3.5 là sơ đồ bình phản ứng thành bình nóng đã được điều chỉnh tới áp suất CVD thấp (LPCVD) định lượng xử lý trong công nghiệp vi điện tử. Trong trường hợp này bệ đỡ chuyên dụng giữ một số lượng lớn (khoảng trên 100) các thanh silicon xếp cạnh nhau để xử lý cùng lúc. Nhìn chung, bình phản ứng thành bình nóng có ưu điểm là có thể xử lý định lượng lớn chất nền, và có nhiệt độ chất nền tương đối ổn định và vì vậy lớp phủ ngoài dày. Nhược điểm chính là thành bình cũng bị phủ dày, đòi hỏi tiếp theo phải làm sạch thường xuyên và gây ra các vấn đề về hạt, và kéo theo lượng nhiệt và năng lượng sử dụng cao hơn.

#### 1.4.2. Bình phản ứng thành bình lạnh

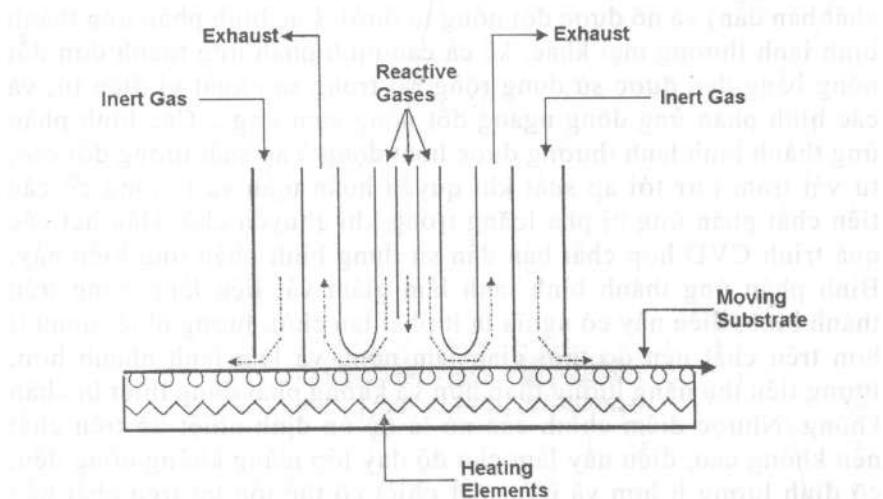
Bình phản ứng thành bình lạnh là một loại khác của bình phản ứng CVD. Trong hệ thống này, chất nền được đốt nóng nhưng thành bình được giữ lạnh. Hình 3.6 là mô hình bình phản ứng CVD đĩa quay thành bình lạnh. Hệ thống này có các thành bình thạch anh giữ lạnh bằng nước, có giá đỡ xoay để giữ các thanh (silicon hoặc hợp chất bán dẫn) và nó được đốt nóng từ dưới. Các bình phản ứng thành bình lạnh thường mại khác, kè cả các bình phản ứng thành đơn đốt nóng bằng đèn được sử dụng rộng rãi trong sản xuất vi điện tử, và các bình phản ứng dòng ngang đốt nóng cảm ứng... Các bình phản ứng thành bình lạnh thường được hoạt động ở áp suất tương đối cao, từ vài trăm torr tới áp suất khí quyển hoàn toàn và thường có các tiền chất phản ứng bị pha loãng trong khí chuyên chở. Hầu hết các quá trình CVD hợp chất bán dẫn sử dụng bình phản ứng kiểu này. Bình phản ứng thành bình lạnh làm giảm vật liệu lắng đọng trên thành bình, điều này có nghĩa là ít phải lau chùi, lượng nhiệt dùng ít hơn trên chất nền do thời gian làm nóng và làm lạnh nhanh hơn, lượng tiêu thụ năng lượng thấp hơn và không phải dùng thiết bị chân không. Nhược điểm chính của nó là độ ổn định nhiệt độ trên chất nền không cao, điều này làm cho độ dày lớp màng không đồng đều, cỡ định lượng ít hơn và ứng suất nhiệt có thể tồn tại trên chất nền nếu như đốt nóng/ làm lạnh quá nhanh.



Hình 3.6. Sơ đồ bình phản ứng CVD đĩa quay thành bình bình lạnh (cold-wall )

#### I.4.3. Bình phản ứng liên tục

Sự thay đổi chuyên dụng của bình phản ứng thành bình lạnh là bình phản ứng liên tục mà sơ đồ của nó trình bày trong hình 3.7. Trong hệ thống này, các bề mặt để phủ được chuyển xuống dưới vòi phun khí và được đốt nóng từ dưới. Trong một số trường hợp, chất nền (các thanh) được đặt ở dây chuyền chuyển động bên trên bộ trục lăn.



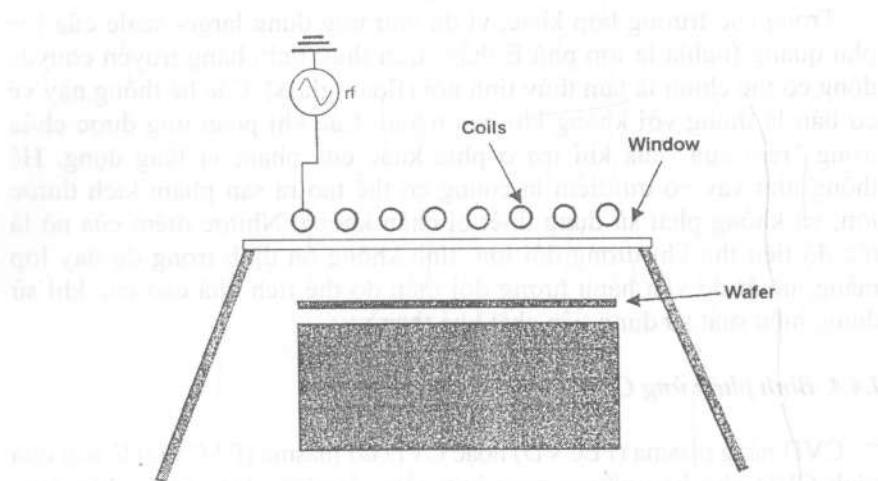
Hình 3.7. Sơ đồ bình phản ứng CVD liên tục

Trong các trường hợp khác, ví dụ như ứng dụng large- scale của lớp phủ quang (nghĩa là lớp phủ E thấp) trên thủy tinh, băng truyền chuyển động có thể chính là tấm thủy tinh nổi (float- glass). Các hệ thống này về cơ bản là thông với không khí bên ngoài. Các khí phản ứng được chứa trong "rèm cửa" của khí tro ở phía khác của phạm vi lăng động. Hệ thống như vậy có ưu điểm là chúng có thể tạo ra sản phẩm kích thước lớn, và không phải sử dụng thiết bị chân không. Nhược điểm của nó là tốc độ tiêu thụ khí tương đối lớn, tính không ổn định trong độ dày lớp màng, nhiệt độ vận hành tương đối thấp do thể tích khá cao của khí sử dụng, hiệu suất sử dụng tiền chất khá thấp.

#### ***1.4.4. Bình phản ứng CVD ghép điện plasma***

CVD nâng plasma (PECVD) hoặc CVD đỡ plasma (PACVD) là loại quá trình CVD nhỏ hơn nhưng cũng bao gồm rất nhiều kiểu bình phản ứng. Trong các hệ thống này plasma được sử dụng để phân ly khí tiền chất CVD thành các phân tử phản ứng hơn và nhỏ hơn. Điều này cho phép lăng động màng mỏng xảy ra với tốc độ cao hơn đáng kể và/ hoặc tại nhiệt độ thấp hơn. Chất nền có thể vẫn được đốt nóng nhưng thông thường chỉ tới vài trăm độ. Bình phản ứng plasma thông thường được hoạt động tại áp suất Torr tới phạm vi một số Torr. Hầu hết các hệ thống PECVD yêu cầu nhiệt độ thấp, hoặc plasma không cân bằng (phóng điện phát sáng) mà trong đó nhiệt độ electron cao hơn nhiều so với nhiệt độ trung hòa và nhiệt độ ion. Các bình phản ứng như vậy có rất nhiều hình dạng. Trong các bình phản ứng plasma ghép bằng điện dung, các thanh thông thường được đặt trên điện cực mạnh. Trong hệ thống ghép bằng điện dung, sơ đồ trong hình 3.8, plasma được nối điện qua một cuộn đặt dựa vào thành phần của buồng, chất nền được đặt trên bề mặt dưới plasma. Trong các hệ thống khác (nghĩa là trong máy gia tốc cộng hưởng điện tử, hệ thống ECR) từ trường được sử dụng để giữ và làm mạnh plasma.

So sánh với các quá trình CVD nhiệt, PECVD có ưu điểm là nhiệt độ chất nền thấp hơn, nghĩa là lớp màng có thể được lăng động trên chất nền không ổn định ở nhiệt độ cao. Tuy nhiên nhược điểm là chất lượng lớp màng thường kém hơn, hình thái học lớp màng nhám hơn, bám dính nhiều tạp chất hơn, lớp màng và chất nền bị mất nhiều ion. Bên cạnh quá trình phóng điện phát sáng, còn có quá trình lăng động màng mỏng sử dụng nhiệt độ cao hay plasma nhiệt. Các quá trình này thường được gọi là quá trình "phun plasma" thông dụng hơn quá trình PECVD. Trong các hệ thống này, plasma nhiệt độ cao được dùng để phân ly tiền chất, sau đó các tiền chất được cô đặc lại để tạo thành chất nền mong muốn. Các plasma này mạnh hơn nhiều so với plasma nhiệt độ thấp và có thể tan nhão tiền chất rắn vì vậy chúng phổ biến hơn các quá trình CVD khác.



Hình 3.8. Sơ đồ bình phản ứng CVD ghép điện plasma

CVD đốt laser hoặc photon sử dụng loại bình chuyên dụng, không phô biến lầm, là một loại của quá trình CVD. Trong các trường hợp này, ánh sáng hoặc từ tia laser hoặc từ đèn có cường độ mạnh được dùng để thúc đẩy lăng động màng mỏng. Các photon có thể hoặc có sẵn trên bề mặt hoặc tương tác chỉ với các phân tử pha khí. Trong cả hai trường hợp, ánh sáng có thể ảnh hưởng tới phản ứng hóa học bằng đốt nóng đơn giản của khí/ bề mặt, hoặc bằng kích thích điện tử hoặc các phân tử hoặc chất rắn. Một trong các ưu điểm của CVD đốt laser là đối với lăng động phân giải trong không gian, tại đó laser được tập trung mạnh và có thể được dùng để "vẽ vạch" (draw lines) của vật liệu lăng động. Điều này chỉ thiết thực đối với một số trường hợp hạn chế là các vật liệu đất tiên, ví dụ như hiệu chỉnh mô hình hoặc tạo ra sai số trong các mẫu đầu tiên, đặc biệt là mạch tinh hợp.

CVD dây tóc nóng là một loại nhỏ của quá trình CVD mà nó đã được chứng minh là hữu ích trong những năm gần đây để lăng động kim cương và các vật liệu liên quan. Trong trường hợp này, một dây tóc rất nóng ( $1500 - 2000^{\circ}\text{C}$ ) được dùng để phân ly một số khí tiền chất CVD, thông thường ở áp suất từ 10 - 100 Torr, tạo nên các loại gốc phản ứng. Chất nền được đặt cạnh dây tóc trong buồng xử lý và được đốt nóng tới nhiệt độ quá mức một chút ( $500 - 1000^{\circ}\text{C}$ ).

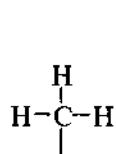
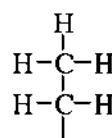
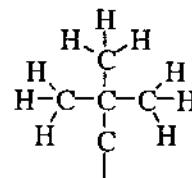
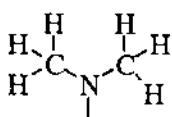
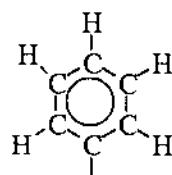
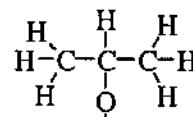
## I.5. Các kiểu phản ứng và tiền chất CVD

### I.5.1. Các chất có gốc và phối tử tiêu biểu

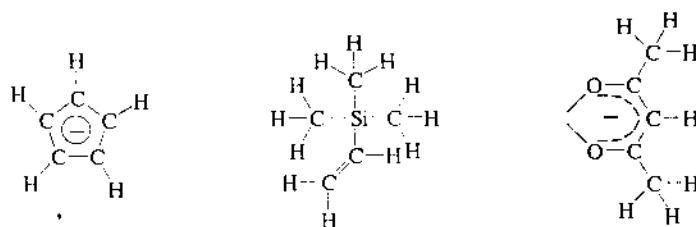
Nhiều loại vật liệu khác nhau có thể được lăng động bằng các phương pháp CVD, do đó kéo theo nhiều loại phản ứng và tiền chất hóa học. Đối

với bất kì vật liệu nào được sử dụng, thông thường cũng có rất nhiều tiền chất và quá trình xử lý có thể được dùng để lắng đọng nó. Cách chọn quá trình xử lý phù hợp dựa trên các yêu cầu về độ nguyên chất, hình thái học và giá thành đối với lớp màng thành phẩm, cộng với tính tương hợp với vật liệu chất nền. Phần này sẽ thảo luận chung về các kiểu tiền chất và phản ứng ứng dụng trong CVD, để ta có thể biết thêm chi tiết về nhiều loại vật liệu và ứng dụng CVD. Danh sách toàn diện các tiền chất và phản ứng cho các vật liệu đặc biệt có thể tìm thấy trong các sách khác.

Các phân tử tiền chất thông thường bao gồm các nguyên tố đáng chú ý (kim loại, chất bán dẫn, oxit...) liên kết hóa học với các nguyên tử khác hoặc gốc các phân tử (gốc chức hoặc phối tử). Các nguyên tử/gốc khác này phản ứng hoàn toàn trong khi xử lý CVD để lại các loại chất mong muốn trên chất nền. Mặc dù các tiền chất nguyên tố nguyên chất đôi khi mới được sử dụng, nhưng các tiền chất đơn giản hơn thông thường là các phân tử nhỏ trong đó nguyên tử trung tâm được liên kết với các loại khác như hydride, halide (F, chất lỏng, ít phổ biến hơn là Br hoặc I), hoặc gốc hữu cơ nhỏ như gốc methyl hoặc etyl. Các tiền chất khác là các phân tử kim loại hữu cơ phức tạp hơn bao gồm các nhóm chức lớn hơn như các gốc tertiary-butyl hoặc các phối tử phân bố từ các gốc carbonyl (CO) nhỏ tới các diketonate rộng. Các ví dụ tiêu biểu của các gốc và phối tử này được trình bày lần lượt trong hình 3.9 và hình 3.10.

Metyl, Me,  $\text{CH}_3$ Etyl, Et,  $\text{CH}_3\text{CH}_2$ Tert-butyl, t-Butyl,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ Dimethylamino  
DMA,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ Phenyl, Ph,  $\text{C}_6\text{H}_5$ Isopropoxide  
i-PrO,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$ 

Hình 3.9. Các mẫu nhóm chức thường dùng trong các phân tử tiền chất CVD



Xyclopentadienyl, Cp, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>      Vinyltrimethylsilyl VTMS, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>      Axetylacetone Acac, C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>

Hình 3.10. Các mẫu phối tử thường dùng trong tiền chất CVD

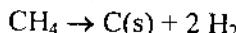
Sự lựa chọn tiền chất CVD được quyết định bởi nhiều yếu tố bên cạnh yêu cầu là nó phải chứa các nguyên tố đáng chú ý. Cần cân nhắc tới nhiệt độ lỏng đọng yêu cầu, áp suất hơi của các loại tiền chất, giá thành và độ an toàn. Một số hóa chất này rất nguy hiểm. Các nguy hiểm này là có độ độc cao (Ni(CO)<sub>4</sub> hoặc AsH<sub>3</sub>) tới dễ cháy (như SiH<sub>4</sub>) hoặc dễ nổ (như B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) tới có tính ăn mòn (như TiCl sinh ra sản phẩm phụ HCl) hoặc là kết hợp của các loại trên. Các tiền chất kim loại hữu cơ thường có áp suất bay hơi thấp hơn, giá thành cao hơn, tính nguy hiểm ít hơn so với hydride và halide. Các nhóm chức hoặc phối tử trong các phân tử này có thể làm cho vật liệu nhiễm bẩn nếu chúng không được tẩy đi hoàn toàn, vì vậy sản phẩm cuối cùng yêu cầu độ tinh khiết cao.

Các phản ứng hóa học ứng dụng trong CVD, mặc dù rất đa dạng nhưng có thể sắp xếp vào các nhóm như nhiệt phân, khử hoặc oxy hóa, chúng ta sẽ bàn sau đây. Có thể viết các phản ứng hóa học một cách đơn giản, chỉ cho thấy sự biến đổi toàn bộ các chất phản ứng thành sản phẩm. Ở đây chúng tôi không quan tâm đến động lực học phản ứng, mặc dù các nghiên cứu thực nghiệm và mô hình chi tiết đã được tiến hành cho cả hai phản ứng pha khí hoặc bề mặt, trong một số hệ thống. Quá trình xử lý CVD bao gồm thoả hiệp giữa hóa học đồng nhất và hóa học không đồng nhất. Để thu được độ nguyên chất cao và hình thái học lớp màng tốt, phản ứng hóa học hạn chế tốc độ xảy ra trên lớp màng được ưa chuộng hơn là phản ứng hóa học hạn chế tốc độ xảy ra trong pha khí. Tuy nhiên, điều này có thể làm giảm tương ứng tốc độ lỏng đọng. Nhiệt độ lỏng đọng tăng lên đối với các phản ứng hóa học đã cho có thể làm cho tốc độ lỏng đọng nhanh hơn. Nhưng điều này cũng làm cho các phản ứng pha khí mạnh hơn, kết quả lại tạo thành lớp màng kém. Một số ứng dụng, ví dụ như sản xuất bột, quá trình xử lý CVD đốt cháy và CVD đốt plasma.

### I.5.2. Các phản ứng nhiệt phân

Các phản ứng nhiệt phân là đơn giản nhất, hầu hết đều là các phản ứng CVD thuần túy. Ví dụ như, lớp màng silicon thường được lỏng đọng

bằng silane phân ly nhiệt:  $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{Si(s)} + 2\text{H}_2$ . Nếu như các điều kiện được lựa chọn chính xác, ví dụ như sự có mặt của số lượng lớn  $\text{H}_2$  như là khí chuyên tải, phản ứng hóa học sẽ chủ yếu xảy ra trên bề mặt hơn là phân ly đáng kể silane trong pha khí. Đối với các phân tử nhỏ và nhẹ này, các phản ứng phân ly đơn phân tử pha khí phụ thuộc chặt chẽ vào áp suất, vì vậy sử dụng áp suất thấp (~ Torr) cũng có thể chấm dứt các phản ứng đồng nhất và cho phép phản ứng không đồng nhất chiếm ưu thế. Các phản ứng nhiệt phân khác sử dụng trong CVD bao gồm phân ly metan để tạo thành kim cương hoặc cacbon giống kim cương:



và phân ly niken cacbonyl để lăng đọng kim loại niken:

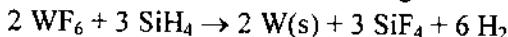


Phản ứng khử của các tiền chất halide được sử dụng rất phổ biến trong công nghệ CVD. Trong rất nhiều trường hợp, việc ứng dụng khí chuyên chở hydrogen làm cho chất khử thừa quá, như trong các trường hợp lăng đọng vonfram từ hexafluoride:



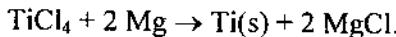
hấp phụ hoặc lăng đọng silicon từ chlorosilane:  $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{Si(s)} + 4\text{HCl}$ .

Trong các trường hợp khác, chất khử riêng rẽ được bổ sung vào, như trong trường hợp khử hexafluoride vonfram bằng silane:

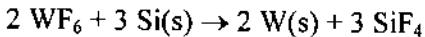


Có một số trường hợp khử nội phân tử, trong đó có cả hai nhóm khử và halide đều chứa cùng loại phân tử. Một ví dụ của nó là lăng đọng silicon carbide từ methyltrichlorosilane:  $\text{CH}_3\text{SiCl}_3 \rightarrow \text{Si(s)} + 3\text{HCl}$ .

Bay hơi kim loại được dùng như là chất khử trong nhiều quá trình xử lý nhất định, ví dụ trong trường hợp khử titanium tetrachloride bằng magie (Mg):



Như một sự lựa chọn, chất nền rắn hoạt động như là chất khử, như trong trường hợp khử hexafluoride vonfram bằng silicon:

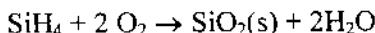


Các quá trình như vậy có thể được gọi là phản ứng thay thế. Tuy nhiên trong trường hợp này, tốc độ lăng đọng và độ dày cuối cùng của lớp màng CVD bị hạn chế bởi sự tỏa rộng và hòa lẫn của các loại phản ứng thông qua chất rắn, tốc độ có thể khá chậm.

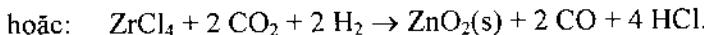
### I.5.3. Các phản ứng oxy hóa và thủy phân

Các phản ứng oxy hóa và thủy phân được sử dụng rộng rãi cho lăng đọng các kim loại oxide. Trong các hệ thống này, oxy hoặc nước được

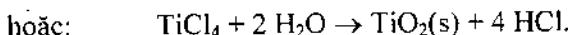
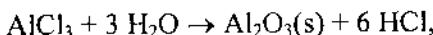
bổ sung vào hệ thống để oxy hóa tiền chất chính, khử các nguyên tử hydro hoặc halide. Một ví dụ kinh điển là oxy hóa của silane:



hỗn hợp này có thể tự bốc cháy hoặc nổ. Ozone ( $\text{O}_3$ ) thường được dùng để thúc đẩy oxy hóa, thường trong các trường hợp các tiền chất ít hoạt động như tetraethoxysilane (TEOS).  $\text{N}_2\text{O}$  và  $\text{CO}_2$  cũng được dùng như chất oxy hóa, như trong



Các phản ứng thủy phân thường được dùng với các tiền chất chloride kim loại:



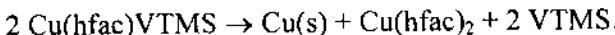
Các chất nền rắn có thể được oxy hóa trực tiếp như trong oxy hóa bốc hơi của silicon:



Điều này tạo ra oxide chất lượng cao, nhưng tốc độ phát triển tương đối chậm.

#### *1.5.4. Các phản ứng không tỷ lệ*

Các phản ứng không tỷ lệ là các phản ứng mà trong đó hai phân tử tương tự hoặc các phân (gốc/ nhóm) của phân tử, trao đổi thành phân tạo nên sản phẩm không đồng nhất. Rất nhiều nhưng không phải là tất cả các phản ứng CVD không tỷ lệ là phản ứng nhiệt phân. Phản ly diketonate đồng là một ví dụ có giá trị cho sự không tỷ lệ CVD.  $\text{Cu}(\text{HFAC})\text{VTMS}$  cho thấy 1 nguyên tử đồng liên kết với một phối tử hexafluoroacetylacetone (HFAC) và một phối tử vinyltrimethylsilane (VTMS). Đồng trong phân tử này có trạng thái formal + 1 oxy hóa do phối tử VTMS trung hòa. Hai trong số các phân tử chứa đồng này có thể phản ứng trên bề mặt, sinh ra một nguyên tử đồng lỏng động trên bề mặt (trạng thái 0 oxy hóa), 1 nguyên tử đồng liên kết với hai phối tử hfac (trạng thái +2 oxy hóa), và hai phân tử VTMS tự do:



Nhiệt phân tetraethoxysilane (TEOS) tạo thành silicium dioxide:

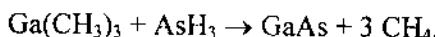


cũng là không tỷ lệ. Mặc dù phản ứng hóa học thực tế là phức tạp hơn nhiều, nó có thể được xem xét khi có hai trong số các ethoxy trong phân tử TEOS không tỷ lệ, sinh ra một phân tử ethylene ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) và một phân tử ethanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) và để lại một trong số các nguyên tử O, nguyên tử

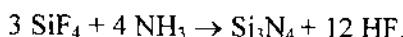
này liên kết với nguyên tử Si. Một loại khác của phản ứng không tỷ lệ là trường hợp của lăng đọng alumina bằng monochloride. Trong trường hợp này,  $AlCl_3$  được sinh ra trong một phạm vi bằng phản ứng của  $HCl$  hay  $Cl_2$  với  $Al(s)$ .  $AlCl_3$  được chuyển tới chất nền, tại đó nó bị mất tỷ lệ sinh ra  $AlCl_3$  trong khí và tạo thành  $Al(s)$  trên bề mặt. Điều này tiêu biểu cho quá trình chuyển bay hơi hóa học, có thể coi như là tập hợp con của CVD.

### I.5.5. Phản ứng đồng lăng đọng

Loại cuối cùng của phản ứng CVD chúng tôi sẽ gọi nó là đồng lăng đọng. Điều này cho thấy lăng đọng từ hỗn hợp của tiền chất, tại đó các nguyên tử từ một số loại tạo nên lớp màng lăng đọng. Phương pháp này thông thường được dùng để lăng đọng các vật liệu hợp chất, mà ở đó lớp màng mong muốn được tạo thành từ một số nguyên tố. Các ví dụ của hệ thống CVD loại này bao gồm lăng đọng gallium arsemide từ trimethylgallium (TMG) và arsine:



cũng như là lăng đọng silicon nitride từ silicon tetrafluoride và ammonia:



Hầu hết các phản ứng CVD oxy hóa và thủy phân đều thuộc về loại đồng lăng đọng.

## I.6. Các quá trình xử lý cơ bản CVD

Có nhiều nguyên lý hóa học và vật lý có thể điều chỉnh tốc độ lăng đọng và chất lượng lớp màng từ quá trình CVD. Ở đây chúng tôi chỉ giới thiệu về chúng ngắn gọn, nhưng người đọc có thể tham khảo các sách khác về CVD để biết thêm chi tiết. Các quá trình cơ bản dưới CVD có thể được chia nhỏ ra thành tác động mass transport và tác động hóa học, mỗi tác động có thể xảy ra trong cả hai pha khí và pha rắn. Tác động hóa học có thể được chia nhỏ ra nữa thành tác động nhiệt động lực học và tác động động lực học. Trong một số trường hợp, tác động riêng biệt có thể bị tách ra do tốc độ hạn chế và quá trình CVD có thể được nói thành "điều chỉnh mass transport" hay "điều chỉnh động lực học bề mặt". Thực ra, các phản ứng hóa học và chuyển dịch thường liên kết rất chặt chẽ, chúng có thể biến đổi do các điều kiện thực nghiệm.

### I.6.1. Quá trình xử lý mass transport

- Các quá trình xử lý mass transport trong pha nước kéo theo các tiền chất CVD, thường trong khí chuyển tải, từ điểm khởi tới bề mặt được

phù. Trong hầu hết các trường hợp, khí trong chế độ luồng liên tục và thông thường là dạng lớp mỏng, nhưng đôi khi có một số xáo trộn. Các tác động mass transport rất có thể bị hạn chế tốc độ trong bình phản ứng CVD rộng hơn, tại nhiệt độ cao hơn hoặc áp suất cao hơn. Đặc biệt tại áp suất thấp hơn, chuyển khuếch tán có thể quan trọng hơn chuyển đổi lưu. Mass transport ít phụ thuộc vào nhiệt độ hơn là động lực học phản ứng hóa học. Vì vậy hệ thống sản phẩm CVD thường được bố trí thực hiện trong chế độ chuyển hạn chế, nhằm làm vững chắc hơn và dễ dàng điều chỉnh. Tốc độ lảng động còn có thể bị hạn chế cung cấp (supply-limited), nghĩa là bị xác định tốc độ mà tại đó các chất phản ứng được cung cấp vào trong hệ thống, hơn là tốc độ mà tại đó chúng được chuyển qua bình phản ứng tới bề mặt. Điều này có thể được chứng minh là tác động tải, tại đó tốc độ lảng động biến đổi mạnh cùng với diện tích bề mặt được phủ.

Bên cạnh thang độ bình phản ứng, được đo bằng đơn vị met, tác động mass transport pha bay hơi cũng có thể quan trọng trong CVD tại thang độ nhỏ hơn rất nhiều, được đo bằng đơn vị micromet. Điều này thường được quy là “thang độ đặc trưng” (feature scale). Trong phạm vi này, khí thông thường trong chế độ dòng phân tử hoặc trong chế độ chuyển, hơn là dòng liên tục. Hiện tượng này cũng rất quan trọng trong CVD có đặc trưng tỷ lệ bề ngoài rộng, nó có thể xảy ra không định trước trong phát triển hình thái học và có định trước trong các ứng dụng vi điện tử.

Mass transport trên bề mặt hoặc trong chất rắn cũng có thể tác động tới quá trình CVD, đặc biệt là về hình thái học của lớp màng phát triển. Khuếch tán nguyên tử trên bề mặt đóng vai trò quan trọng trong các bước khởi đầu hình thành hạt nhân lớp màng, và so sánh với các phản ứng hóa học lảng động nguyên tử trên bề mặt, có thể xác định được hình thái học và thành phần cấu tạo lớp màng. Khuếch tán phân tử trong chất rắn có thể tác động lên thành phần cấu tạo của lớp màng, đặc biệt là trong các trường hợp mà chất nền rắn chỉ là một trong các chất phản ứng.

### *1.6.2. Quá trình phản ứng hóa học*

Các phản ứng hóa học xảy ra trong pha khí có thể ít hoặc rất quan trọng trong CVD, phụ thuộc vào hệ thống và thường được phân tích chi tiết. Các phản ứng pha khí thường có thể là rất quan trọng khi sử dụng nhiệt độ cao và áp suất bình phản ứng toàn phần cao, nhưng thường ít quan trọng tại áp suất bình phản ứng thấp. Rất nhiều hệ thống CVD được vận hành theo cách giảm thiểu các phản ứng pha khí để tránh tạo thành các hạt mà có thể ngăn cản lảng động lớp màng mong muốn. Cần chú ý rằng sự không có mặt của cấu tạo hạt nhân đồng nhất của các hạt không đồng nghĩa với việc các phản ứng hóa học pha khí cũng không xảy ra.

Ngược lại, các hệ thống CVD khác sử dụng các phản ứng pha khí để biến đổi các phân tử phản ứng mà chúng không phản ứng trên bề mặt thành các loại phản ứng. Các ví dụ trong đó cách này được sử dụng bao gồm các quá trình CVD cháy và CVD nâng plasma.

Các phản ứng hóa học xảy ra trên bề mặt rõ ràng đóng vai trò chính đối với lăng động lớp màng mong muốn. Động lực học của các phản ứng như vậy có thể được nghiên cứu chi tiết mặc dù chúng có thể hoặc không thể quyết định tốc độ lăng động toàn phần. Tuy nhiên, các phản ứng bề mặt thông thường đóng vai trò quan trọng trong xác định thành phần cấu tạo lớp màng, bám dính tạp chất và phối hợp với quá trình phản tán bề mặt, hình thái học lớp màng.

Phân tích nhiệt động lực học của hệ thống CVD, có thể giúp để lựa chọn nồng độ chất phản ứng, áp suất và nhiệt độ sử dụng cho hệ thống hóa học đã biết. Sự phân tích như vậy có thể cung cấp thông tin về thành phần cấu tạo của vật liệu lăng động cũng như là hiệu suất tối đa đối với công dụng của các chất phản ứng. Tuy nhiên, phân tích nhiệt động lực học chỉ đưa ra thông tin về kết quả có thể về mặt lý thuyết, mà có thể trên thực tế không đạt được. Các hệ thống CVD thông thường không hoạt động tại trạng thái cân bằng hóa học, mặc dù một số hệ thống ví dụ như lăng động silicon từ chlorosilane có thể đạt được (come close).

Năng lượng tự do của phản ứng CVD đã nói cung cấp thông tin đáng tin cậy cho các điều kiện lý thuyết. Sự biến đổi âm trong năng lượng tự do ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ) chỉ ra rằng quá trình này rất có thể tiếp tục theo hướng mong muốn (lăng động lớp màng), trong khi năng lượng tự do chuyển thành dương chỉ ra rằng nó có thể tiếp tục theo hướng ngược lại (ăn mòn lớp màng). Năng lượng tự do enthalpy của phản ứng, có chứa giá trị entropy. Vì vậy phản ứng thu nhiệt có thể được sử dụng trong quá trình CVD nếu sự biến đổi entropy là dương hoặc nhiệt độ đủ cao. Minh họa cho điều này là phản ứng giữa  $WH_6$  và  $H_2$ , tại đó nhiệt của phản ứng ở  $500^{\circ}K$  là  $+83\text{ kJ/mol}$ , nhưng nhiệt có thể bị chế ngự bằng cách tăng nhanh entropy để tạo ra sự biến đổi năng lượng tự do toàn bộ là  $-84\text{ kJ/mol}$ . Một phản ứng tỏa nhiệt có khả năng được sử dụng nhiều hơn trong quá trình CVD mà không cần chú ý đến dấu hiệu biến đổi entropy.

Các phân tích nhiệt động lực học, dưới hình thức các tính toán về trạng thái cân bằng hóa học đã được thực hiện cho nhiều hệ thống CVD. Tuy nhiên các phân tử này đòi hỏi các thông tin về enthalpy, entropy và nhiệt dung cho tất cả các phân tử được phân tích, mà những dữ liệu này không phải lúc nào cũng có sẵn, đặc biệt là đối với các tiền chất CVD gần đây. Việc bắt buộc có thể được thực hiện trên các tính toán cân bằng như là cách bắt đầu sát nhập giới hạn động lực học.

Động học của các phản ứng hóa học có thể ngăn chặn không cho các phản ứng xảy ra mặc dù nhiệt động lực học cho thấy rằng phản ứng có thể xảy ra. Ví dụ, silane là không bền về mặt nhiệt động lực học với silicon và hydrogen thậm chí ở nhiệt độ phòng, nhưng nó lại bị hạn chế về mặt động học dù để cho phép nó được tạo thành và được chuyển trong bình khí. Trong các trường hợp như vậy, kiến thức về động học phản ứng hóa học, hoặc trong chất khí hoặc trên bề mặt, đóng vai trò quan trọng để hiểu cẩn kẽ về hệ thống CVD. Thu được kiến thức về tất cả động học hóa học của quá trình CVD là công việc tương đối khó. Đó là nhiệm vụ đòi hỏi các dữ liệu động hóa học thu được trong các điều kiện phản ứng, mà các điều kiện này thường không có đối với các phản tử sử dụng như là các tiền chất CVD. Mặc dù vậy rất nhiều các cơ chế phản ứng hóa học chi tiết đã được phát triển cho các hệ thống CVD trong những năm gần đây. Tuy nhiên, đối với quá trình CVD đặc biệt, nó thường dù để nhận dạng một số bước phản ứng mà các phản ứng dù chậm để có thể xác định được tốc độ.

Trong những năm gần đây, việc sử dụng các mô hình để tính toán mà mô tả chi tiết các dòng phản ứng hóa học này đã tăng lên một cách đều đặn. Chúng được sử dụng để giúp phát triển và tối ưu hóa các thiết bị và quá trình xử lý CVD. Khuynh hướng này là kết hợp của nhiều yếu tố. Trước tiên, đó là sự phức tạp của các quá trình CVD tăng lên và nhiều yêu cầu nghiêm ngặt đòi hỏi ở chúng, có nghĩa là phương pháp Edison truyền thống thực hiện không lâu hơn, dù tốt, dù nhanh. Thứ hai là, giá thành của các thiết bị phát triển và chế tạo CVD đã tăng lên đáng kể, đặc biệt là đối với các ngành công nghiệp vi điện tử và quang điện tử mà ở đó việc chế tạo bình phản ứng cấp độ CVD đòi hỏi phải đầu tư nhiều triệu USD. Thứ ba là, giá thành của năng lượng để tính toán giảm xuống nhanh chóng đã kéo theo giá thành của kim loại và mô hình số giảm xuống có lợi cho cái thứ hai. Kiểu mô hình này mà được nói đến ở những cuốn sách khác viết về CVD.

## II. Lắng đọng pha hơi hóa học Polyme (CVP)

### II.1. Giới thiệu

Lắng đọng pha hơi hóa học polyme (CVP) đòi hỏi các yếu tố sau đây:

Giai đoạn đầu chỉ xảy ra trên bề mặt.

Tốc độ giai đoạn truyền phải lớn hơn rất nhiều tốc độ của giai đoạn đầu và giai đoạn cuối.

Tính linh động bề mặt của các monome phải cao

Các monome phải bền vững trong các điều kiện lắng đọng. Mặc dù các yêu cầu CVP đòi hỏi có vẻ như đơn giản và có các ưu điểm đáng kể,