

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

**Nguyễn Thị Hồng Phượng**

**NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO NANO  $\text{TiO}_2$  VÀ  
ỨNG DỤNG TẠO MÀNG PHỦ TRÊN VẬT LIỆU GỐM SỨ**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC**

**Hà Nội - 2014**

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

**Nguyễn Thị Hồng Phượng**

**NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO NANO  $\text{TiO}_2$  VÀ  
ỨNG DỤNG TẠO MÀNG PHỦ TRÊN VẬT LIỆU GỐM SỨ**

Chuyên ngành: **Kỹ thuật Hóa học**

Mã số: **62520301**

**LUẬN ÁN TIẾN SĨ KỸ THUẬT HÓA HỌC**

NGƯỜI HƯỚNG DẪN KHOA HỌC:

- 1. TS. NGUYỄN VĂN XÁ**
- 2. TS. PHÙNG LAN HƯƠNG**

**Hà Nội - 2014**

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA HÀ NỘI**

**Nguyễn Thị Hồng Phượng**

**NGHIÊN CỨU CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO NANO  $\text{TiO}_2$  VÀ  
ỨNG DỤNG TẠO MÀNG PHỦ TRÊN VẬT LIỆU GỐM SỨ**

**DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ**

**Hà Nội - 2014**

## **Lời cảm ơn**

*Đầu tiên, tôi chân thành cảm ơn Bộ Giáo dục và Đào tạo, trường Đại học Bách khoa Hà Nội và viện Kỹ thuật Hóa học đã tạo điều kiện cho tôi được học tập và làm nghiên cứu sinh, đã quan tâm động viên tôi trong quá trình học tập và nghiên cứu.*

*Tôi xin bày tỏ lời cảm ơn chân thành và sự kính trọng đối với TS. Nguyễn Văn Xá và TS. Phùng Lan Hương, các thầy cô đã nhận tôi là nghiên cứu sinh và hướng dẫn trong suốt quá trình tôi thực hiện bản luận án này. Các thầy cô đã tận tình chỉ bảo cả về lĩnh vực khoa học cũng như trong cuộc sống. Tôi đã học được rất nhiều từ những điều chỉ dẫn, những buổi thảo luận chuyên môn và phong cách khoa học trong công việc của các thầy cô. Tôi cảm phục những hiểu biết sâu sắc về chuyên môn, những khả năng cũng như sự tận tình của các thầy cô. Tôi cũng rất biết ơn sự kiên trì của các thầy cô đã đọc cẩn thận và góp ý kiến cho bản thảo của luận án. Những kiến thức mà tôi nhận được từ các thầy cô không chỉ là bản luận án mà trên hết là cách nhìn nhận, đánh giá cũng như phương thức giải quyết vấn đề một cách toàn diện trong khoa học và sự trải nghiệm của cuộc sống. Tôi luôn kính trọng và biết ơn các thầy cô.*

*Tôi xin trân trọng cảm ơn GS. TS Phạm Văn Thiêm, GS. TS Nguyễn Hữu Tùng, GS. TSKH Nguyễn Bin, PGS.TS. Trần Trung Kiên, TS. Nguyễn Quang Bắc, Bộ môn Quá trình - Thiết bị, Bộ môn Hóa vô cơ - đại cương và các đồng nghiệp, đã giúp đỡ tôi rất nhiều trong suốt quá trình thực hiện các thực nghiệm của luận án, đồng thời có những đóng góp gợi mở quý báu trong quá trình tôi hoàn thiện luận án.*

*Cuối cùng, tôi muốn giành lời cảm ơn cho những người thân yêu nhất của tôi. Bản luận án này là món quà quý giá tôi xin được tặng cho cha mẹ và gia đình thân yêu của tôi.*

*Hà Nội, tháng 3 năm 2014*

*Tác giả luận án*

**Nguyễn Thị Hồng Phượng**

## LỜI CAM ĐOAN

Tôi xin cam đoan đây là công trình của riêng tôi dưới sự hướng dẫn của TS. Nguyễn Văn Xá và TS. Phùng Lan Hương. Các kết quả nêu trong luận án là trung thực và chưa từng công bố trong bất kỳ một công trình nào.

Tác giả luận án

*Nguyễn Thị Hồng Phượng*

# MỤC LỤC

<b>MỞ ĐẦU</b> .....	<b>1</b>
<b>CHƯƠNG 1. TỔNG QUAN</b> .....	<b>4</b>
1.1 Vật liệu TiO <sub>2</sub> và ứng dụng .....	4
1.1.1 Tóm tắt lịch sử phát triển của TiO <sub>2</sub> .....	4
1.1.2 Cấu trúc của vật liệu TiO <sub>2</sub> .....	5
1.1.3 Cơ chế của phản ứng quang xúc tác với TiO <sub>2</sub> kích thước nano mét .....	8
1.1.4 Vật liệu nano TiO <sub>2</sub> .....	12
1.1.4.1 Hiện tượng thấm ướt.....	14
1.1.4.2 Hiện tượng siêu thấm ướt của TiO <sub>2</sub> .....	15
1.1.4.3 Cơ chế siêu thấm ướt của màng TiO <sub>2</sub> ở dạng anatase .....	16
1.2 Ứng dụng của TiO <sub>2</sub> .....	18
1.2.1 Ứng dụng của TiO <sub>2</sub> trên thế giới.....	19
1.2.2 Ứng dụng của TiO <sub>2</sub> tại Việt Nam .....	21
1.2.3 Ứng dụng của màng nano TiO <sub>2</sub> .....	22
1.3 Các phương pháp chế tạo vật liệu quang xúc tác TiO <sub>2</sub> .....	26
1.3.1 Phương pháp sol-gel .....	26
1.3.1.1 Quá trình sol-gel .....	26
1.3.1.2 Nghiên cứu chế tạo nano TiO <sub>2</sub> bằng phương pháp sol-gel.....	30
1.3.2 Phương pháp micell thuận và micelle đảo [Hóa học nano] .....	31
1.3.2.1 Micell thuận.....	31
1.3.2.2 Micell đảo .....	32
1.3.4 Phương pháp thủy nhiệt .....	33
<b>CHƯƠNG 2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU</b> .....	<b>34</b>
2.1 Hóa chất, dụng cụ và thiết bị sử dụng .....	34
2.1.1 Hóa chất .....	34
2.1.2 Dụng cụ thí nghiệm.....	34
2.1.3 Thiết bị phục vụ chế tạo và nghiên cứu .....	34
2.2 Phương pháp nghiên cứu chế tạo vật liệu nano TiO <sub>2</sub> từ TTIP .....	35

2.2.1 Phương pháp nghiên cứu chế tạo sol nano TiO <sub>2</sub> theo phương pháp sol-gel .....	35
2.2.3 Phương pháp nghiên cứu chế tạo màng nano TiO <sub>2</sub> để thực hiện quy hoạch thực nghiệm .....	38
2.3. Phương pháp nghiên cứu chế tạo màng nano TiO <sub>2</sub> .P25 trên ceramic .....	38
2.3.1 Phương pháp chế tạo sol TiO <sub>2</sub> -P25 từ P25 (Degussa) .....	38
2.3.2 Phương pháp chế tạo màng nano TiO <sub>2</sub> .P25 trên ceramic .....	39
2.4 Phương pháp thực nghiệm đánh giá hiệu suất diệt khuẩn và nấm .....	39
2.5 Quy hoạch thực nghiệm .....	41
2.5.1 Xác định hệ .....	41
2.5.2 Xác định cấu trúc của hệ .....	42
2.5.3 Xác định hàm toán mô tả hệ .....	43
2.5.4 Xác định các tham số của mô hình thống kê .....	43
2.5.5 Cơ sở chọn tâm thí nghiệm .....	45
2.5.6 Kiểm tra tính có nghĩa của hệ số hồi quy .....	46
2.5.7 Kiểm tra tính tương hợp của mô hình thống kê .....	47
2.6 Phương pháp quy hoạch hóa bậc 1 và bậc 2 [15,16] .....	48
2.6.1 Quy hoạch tuyến tính bậc 1 .....	48
2.6.2 Quy hoạch thực nghiệm bậc 2 .....	50
2.6.3 Xác định các giá trị tối ưu của hàm mục tiêu .....	53
2.7 Các phương pháp nghiên cứu đặc trưng vật liệu .....	54
2.7.1 Phương pháp nhiễu xạ Rơn-ghen (XRD) .....	54
2.7.2 Phương pháp quét hiển vi điện tử (SEM) .....	55
2.7.3 Phương pháp hiển vi điện tử truyền qua (TEM) .....	56
2.7.4 Phương pháp đường hấp phụ và khử hấp phụ ( BET)[14, 58] .....	57
2.7.5 Phương pháp đo phổ hấp thụ UV-Vis.....	59
2.7.6 Phương pháp AFM [130].....	60
2.7.7 Phương pháp phổ tán xạ micro-Raman .....	61
2.8 Kết luận chương 2 .....	62

### **CHƯƠNG 3. QUY HOẠCH THỰC NGHIỆM VÀ TỐI ƯU HÓA CÔNG NGHỆ CHẾ TẠO MÀNG NANO TiO<sub>2</sub> TRÊN CERAMIC..... 63**

3.1 Nghiên cứu ảnh hưởng của một số yếu tố công nghệ đến cấu trúc, kích thước tinh thể nano TiO <sub>2</sub> và hiệu suất diệt khuẩn và diệt nấm của màng nano TiO <sub>2</sub> trên ceramic .....	63
3.1.1 Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ TTIP ban đầu đến cấu trúc, kích thước tinh thể nano TiO <sub>2</sub> và hiệu suất diệt khuẩn, nấm của màng nano TiO <sub>2</sub> trên ceramic .....	63
3.1.2 Khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ nung đến cấu trúc, kích thước tinh thể nano TiO <sub>2</sub> và hiệu suất diệt khuẩn, nấm của màng nano TiO <sub>2</sub> trên ceramic ...	66
3.1.3 Khảo sát ảnh hưởng của thể tích axit HNO <sub>3</sub> đến cấu trúc, kích thước tinh thể nano TiO <sub>2</sub> và hiệu suất diệt khuẩn, nấm của màng nano TiO <sub>2</sub> trên ceramic .....	68
3.1.4 Khảo sát ảnh hưởng của thời gian nung đến cấu trúc, kích thước tinh thể nano TiO <sub>2</sub> và hiệu suất diệt khuẩn, nấm của màng nano TiO <sub>2</sub> trên ceramic ...	70
3.2 Tối ưu hóa công nghệ chế tạo màng nano TiO <sub>2</sub> .....	73
3.2.1 Chọn các yếu tố ảnh hưởng.....	73
3.2.2 Thực hiện quy hoạch thực nghiệm bậc một hai mức tối ưu .....	74
3.2.2.1 Xây dựng mô tả thống kê công nghệ chế tạo màng nano TiO <sub>2</sub> để thu được hiệu suất diệt khuẩn lớn nhất theo quy hoạch thực nghiệm bậc một .	75
3.2.2.2 Xây dựng mô tả thống kê công nghệ chế tạo màng nano TiO <sub>2</sub> để thu được hiệu suất diệt nấm lớn nhất theo quy hoạch thực nghiệm bậc 1.....	77
3.2.3 Thực hiện quy hoạch thực nghiệm bậc hai trực giao.....	78
3.2.3.1 Xây dựng mô tả thống kê công nghệ chế tạo màng nano TiO <sub>2</sub> để thu được hiệu suất diệt khuẩn lớn nhất theo quy hoạch thực nghiệm bậc hai...	82
3.2.3.2 Xây dựng mô tả thống kê công nghệ chế tạo màng nano TiO <sub>2</sub> để thu được hiệu suất diệt nấm lớn nhất theo quy hoạch thực nghiệm bậc hai.....	86
3.2.4 Tối ưu hóa công nghệ tạo màng trên ceramic.....	89
3.3 Cơ chế diệt khuẩn và diệt nấm của màng nano TiO <sub>2</sub> .....	91
3.4 Kết luận chương 3 .....	92

### **CHƯƠNG 4. NGHIÊN CỨU TÍNH CHẤT CƠ LÝ HÓA VÀ KHẢ NĂNG DIỆT KHUẨN, DIỆT NẤM CỦA MÀNG NANO TiO<sub>2</sub>..... 93**

4.1 Nghiên cứu chế tạo sol nano TiO <sub>2</sub> từ TTIP theo phương pháp sol-gel.....	93
4.2 Đặc trưng vật liệu TiO <sub>2</sub> tối ưu tổng hợp bằng phương pháp sol-gel.....	95



4.2.1 Kết quả phân tích bằng phương pháp nhiễu xạ tia X.....	96
4.2.2 Kiểm tra phân tích mẫu qua hiển vi điện tử quét (SEM).....	97
4.2.3 Kết quả phân tích bằng phổ tán xạ Raman .....	98
4.2.4 Kết quả phổ hấp thụ UV-Vis .....	99
4.2.6 Kết quả phân tích ảnh hiển vi điện tử (TEM).....	102
4.3 Đặc trưng màng nano TiO <sub>2</sub> trên ceramic chế tạo bằng phương pháp phun phủ .....	103
4.3.1 Độ dày màng.....	103
4.3.2 Ảnh hiển vi lực nguyên tử AFM .....	104
4.4 Khảo sát một số tính chất hóa lý của màng nano TiO <sub>2</sub> .....	106
4.4.1 Độ thấm ướt .....	106
4.4.2. Độ bền hóa học .....	107
4.4.3 Độ bền mài mòn.....	109
4.4.4 Xác định độ cứng theo thang Mohs .....	111
4.5 Nghiên cứu khả năng diệt khuẩn của màng nano TiO <sub>2</sub> trong Phòng thí nghiệm.....	112
4.5.1 Chuẩn bị mẫu ceramic phủ sol nano TiO <sub>2</sub> .....	112
4.5.2 Nghiên cứu khả năng diệt khuẩn của vật liệu đã chế tạo.....	113
4.5.3 Đánh giá khả năng diệt nấm của vật liệu đã chế tạo.....	117
4.6 Đánh giá khả năng diệt khuẩn, diệt nấm của vật liệu đã chế tạo tại điều kiện thực tế.....	119
4.6.1 Đánh giá khả năng diệt khuẩn trong điều kiện thực tế .....	120
4.6.2 Đánh giá khả năng diệt nấm trong điều kiện thực tế .....	122
4.7 Kết luận chương 4 .....	124
KẾT LUẬN .....	126
DANH MỤC CÁC CÔNG TRÌNH ĐÃ CÔNG BỐ .....	129
TÀI LIỆU THAM KHẢO .....	

## DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

<b>Chữ viết tắt</b>	<b>Tên tiếng Việt</b>	<b>Tên tiếng Anh</b>
AFM	Hiển vi lực nguyên tử	Atomic force microscopy
BA	Thạch máu	Blood Agar
BET		Brunauer-Emmett-Teller
DC	Thạch Desoxycholate	Desoxycholate Citrate Agar
NA	Thạch dinh dưỡng	Nutrition Agar
PCO	Quang xúc tác oxi hóa	Photo Catalytic Oxidation
PEG	Polyetylen glycol	
PTN	Phòng thí nghiệm	Laboratory
TCVN	Tiêu chuẩn Việt Nam	Vietnam Standards
SA	Thạch Saburaud	Saburaud agar
SEM	Hiển vi điện tử quét	Scanning electron microscopy
TTCP	Tiêu chuẩn cho phép	Allowed standards
TEM	Hiển vi điện tử truyền qua	Transmission electron microscopy
TTIP		Tetraisopropylorthotatinat
UVA	Bức xạ UV phần bước sóng dài	Ultraviolet radiation of relatively long wavelengths
UV-Vis	Phổ ánh sáng tử ngoại – khả kiến	Ultraviolet – Visible Spetrum
XRD	Nhiễu xạ tia X	X-ray diffraction