

ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ Ứ ĐẾN CẤU TRÚC VÀ HOẠT TÍNH QUANG XÚC TÁC CỦA LỚP PHỦ TiO_2 TRÊN NỀN PHOSPHATE

Nguyễn Thị Trúc Linh⁽¹⁾, Nguyễn Hữu Trí⁽¹⁾, Nguyễn Văn Dũng⁽²⁾

(1) Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQG- HCM

(2) Viện Khoa học Vật liệu Ứng dụng, Viện KH&CN Việt Nam

(Bài nhận ngày 01 tháng 06 năm 2009, hoàn chỉnh sửa chữa ngày 20 tháng 04 năm 2010)

TÓM TẮT: Lớp phủ TiO_2 trên nền phosphate được tạo ra bằng phương pháp quét phủ ở nhiệt độ phòng và áp suất khí quyển. Lớp phủ được xử lý nhiệt ở các vùng nhiệt độ khác nhau (từ 25°C - 550°C), tốc độ nâng nhiệt $2^\circ\text{C}/\text{phút}$, thời gian lưu tại nhiệt độ cao nhất là 30 phút và để nguội theo sự giảm nhiệt tự nhiên của lò. Cấu trúc tinh thể và hình thái của lớp phủ tương ứng được đánh giá bằng các phương pháp nhiễu xạ tia X (XRD) và hiển vi điện tử quét (SEM); độ bám dính của lớp phủ được xác định bằng phương pháp cắt (TCVN 2097-1993). Kết quả nghiên cứu cho thấy lớp phủ được ủ nhiệt ở 350°C có độ bám dính tốt và hoạt tính quang xúc tác cao trong phản ứng phân hủy xanh methylen.

Từ khóa: Lớp phủ quang xúc tác, nền phosphate, ủ nhiệt, phân hủy xanh methylen.

1. GIỚI THIỆU

Trong thời gian gần đây, kết quả của nhiều công trình nghiên cứu trong và ngoài nước cho thấy quá trình oxi hóa quang xúc tác trên TiO_2 có khả năng xử lý nhiều chất ô nhiễm hữu cơ trong môi trường nước và không khí. Trong đó, TiO_2 được sử dụng cho quá trình quang xúc tác ở dạng bột phân tán cao trong nước hoặc dạng màng mỏng được gắn cố định trên các loại đế mang bằng nhiều phương pháp khác nhau [1-5]. Tuy nhiên, việc triển khai ứng dụng hệ xúc tác TiO_2 dạng huyền phù bị hạn chế do việc tách/lọc và tái sử dụng xúc tác dạng bột đòi hỏi phải sử dụng công nghệ màng với chi phí cao. Vì vậy, để nâng cao tính khả thi của việc ứng dụng quá trình quang hoá xúc tác, một trong những hướng nghiên cứu chủ yếu hiện nay là nghiên cứu gắn kết TiO_2 lên đế mang bằng chất kết dính vô cơ phù hợp, nhằm tạo lớp phủ quang hóa vừa có độ bám dính tốt, vừa có hoạt tính quang xúc tác cao [2-5].

Trong số các chất kết dính vô cơ đã được nghiên cứu, hệ phosphate kim loại có nhiều đặc tính thỏa mãn được yêu cầu chế tạo lớp phủ quang hóa [6-9]. Hơn nữa, để tăng độ bền kết dính, lớp phủ phosphate cần được xử lý nhiệt phù hợp [10]. Với lớp phủ quang hóa, chế độ xử lý nhiệt cần nằm trong giới hạn nhiệt độ đủ để làm tăng độ bám dính và đồng thời không làm biến đổi thành phần pha ban đầu của TiO_2 . Bài báo này trình bày kết quả nghiên cứu ảnh

hưởng của nhiệt độ ủ đến một số tính chất cấu trúc và hoạt tính quang hóa của lớp phủ $\text{TiO}_2/\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ trên nền thép đã phosphate hóa.

2. THỰC NGHIỆM

2.1 Chế tạo lớp phủ TiO_2

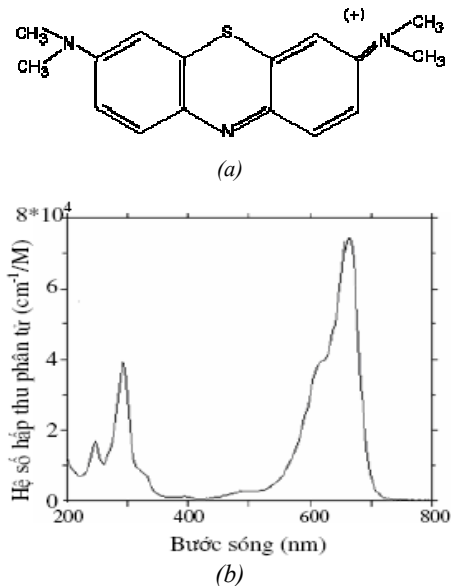
Dung dịch huyền phù để tạo lớp phủ là $\text{TiO}_2/\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ (100g $\text{TiO}_2/\text{lít}$), được chuẩn bị bằng việc cho từ từ bột TiO_2 thương mại (KA 100, Korea, 98% anatase) vào dung dịch $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0,1M và khuấy trộn đều trong thời gian 1h. Trong đó, dung dịch $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ được điều chế bằng việc hòa tan bột ZnO (mác kỹ thuật) trong dung dịch H_3PO_4 65% (mác kỹ thuật) [11, 12]. Đế mang là tấm thép CT3 (dày 2mm, diện tích $15 \times 10 \text{cm}^2$) đã được phosphate hóa bằng dung dịch $\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 0,075M.

Lớp phủ TiO_2 được chế tạo bằng việc quét phủ một lớp huyền phù $\text{TiO}_2/\text{Zn}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ trên đế mang và để khô tự nhiên ở nhiệt độ phòng. Kế tiếp, các mẫu được xử lý nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau trong khoảng 25 - 550°C , với tốc độ nâng nhiệt $2^\circ\text{C}/\text{phút}$ với thời gian lưu tại nhiệt độ ủ là 30 phút và sau đó để nguội theo sự giảm nhiệt tự nhiên của lò.

2.2 Đánh giá khả năng hấp phụ và hoạt tính quang hoá xúc tác

Đối tượng để đánh giá khả năng hấp phụ và hoạt tính xúc tác quang hoá của các lớp phủ là thuốc nhuộm xanh methylen ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; khối lượng phân tử 373,9

g/mol, kí hiệu MB), đây là một loại thuốc nhuộm được sử dụng phổ biến trong công nghiệp dệt nhuộm. Dung dịch MB được chuẩn bị bằng nước cất với nồng độ ban đầu của MB là $2 \cdot 10^{-5}$ M, bước sóng hấp thụ cực đại $\lambda_{\max} = 660\text{nm}$. Cấu trúc phân tử MB và phổ hấp thụ của dung dịch MB được trình bày ở hình 1.



Hình 1. Cấu trúc phân tử (a) và phổ hấp thụ (b) của xanh methylen.

Quá trình khảo sát được thực hiện trong hệ phản ứng tĩnh sử dụng các cốc thủy tinh chứa 1000ml dung dịch MB. Mỗi cốc dung dịch phản ứng được những mỗi mẫu lớp phủ khác nhau. Các mẫu lớp phủ được treo thẳng đứng và cho ngập hoàn toàn trong dung dịch. Nguồn UV được phát ra từ đèn thủy ngân 8W (có đỉnh bức xạ ở 360nm, FL15BL-360, Mitsubishi/Osram), được đặt ở vị trí cách bề mặt lớp phủ 10cm. Dung dịch được khuấy trộn bằng dòng không khí cấp trực tiếp từ máy thổi khí. Toàn bộ hệ phản ứng được đặt trong buồng tối.

Khả năng hấp phụ tối (không chiếu UV) của các lớp phủ được đánh giá thông qua tỉ lệ hấp phụ (T) của MB trên bề mặt lớp phủ ở thời điểm đạt được cân bằng hấp phụ, được xác định thông qua nồng độ MB trong dung dịch theo công thức:

$$T = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100\%$$

Trong đó, C_0 là nồng độ MB ở thời điểm ban đầu, C_t là nồng độ MB tại thời điểm lấy mẫu.

Quá trình hấp phụ được tiến hành cho đến khi nồng độ MB trong dung dịch không thay đổi, tương ứng với thời gian để đạt được cân bằng hấp phụ MB trên bề mặt lớp phủ.

Hoạt tính quang hoá của các lớp phủ được đánh giá thông qua sự suy giảm nồng độ MB trong dung dịch theo thời gian chiếu UV. Trước thời điểm chiếu UV, các dung dịch phản ứng được khuấy trong tối trong thời gian 4 giờ để bảo hoà sự hấp phụ MB trên bề mặt lớp phủ. Trong quá trình chiếu UV, sau mỗi khoảng thời gian 30 phút, lấy mẫu dung dịch phản ứng để xác định nồng độ MB. Quá trình quang hóa được tiến hành 3 chu trình liên tiếp; mỗi chu trình kéo dài 6 giờ chiếu UV. Sau mỗi chu trình quang hóa, dung dịch MB được thay thế bằng dung dịch mới có cùng nồng độ ban đầu ($2 \cdot 10^{-5}$ M).

2.3 Phân tích

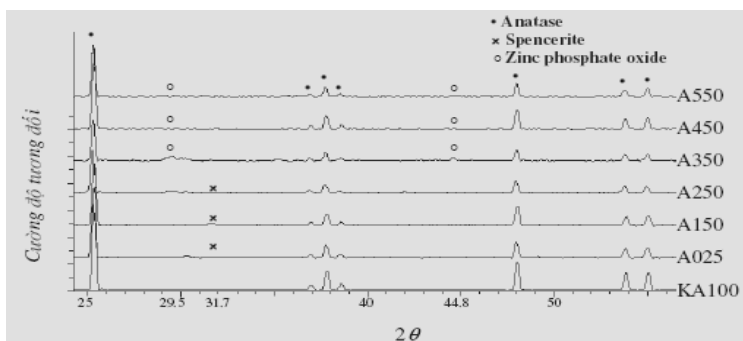
Đặc trưng cấu trúc và hình thái của lớp phủ tương ứng được đánh giá bằng các phương pháp phân tích nhiễu xạ tia X (XRD, ADVANCE A8-Bruker-Model 2006) và hiển vi điện tử quét (SEM, HITACHI S-4800). Độ bám dính của lớp phủ được xác định bằng phương pháp cắt theo TCVN 2097-1993 [13].

Nồng độ MB trong dung dịch được xác định bằng phương pháp trắc quang (OPTIMA SP-300) với phương trình đường chuẩn tương quan giữa nồng độ MB và độ hấp thụ ở bước sóng hấp thụ cực đại: $y = 6,345x + 0,0153$.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Tính chất cấu trúc của lớp phủ

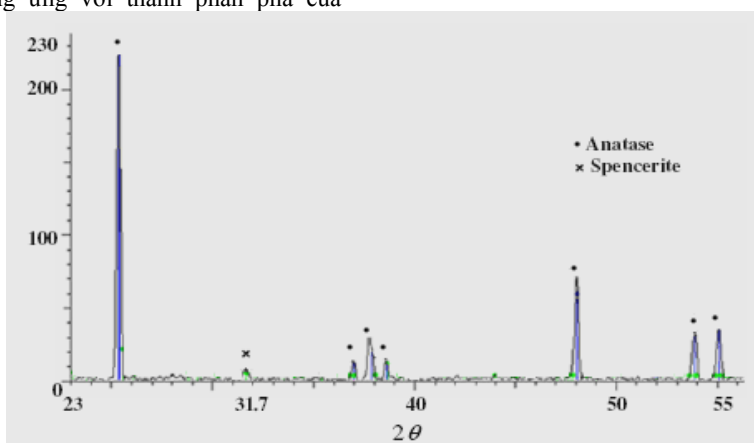
Giản đồ XRD của các mẫu lớp phủ ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày trên hình 2. Trong đó, KA100 là giản đồ pha XRD của mẫu bột TiO_2 với các peak đặc trưng của pha anatase; A025-A550 là giản đồ pha XRD của các mẫu lớp phủ được ủ ở các nhiệt độ tương ứng từ 25-550°C. Hình 2 cho thấy rằng, có sự thay đổi cấu trúc pha của các thành phần tạo nên lớp phủ khi ủ ở các nhiệt độ khác nhau. Cấu trúc pha của thành phần TiO_2 trên lớp phủ không thay đổi khi được ủ ở các nhiệt độ trong khoảng 25-550°C. Đối với thành phần của chất nền phosphate, có sự thay đổi thành phần pha khá rõ rệt.



Hình 2. Giải đồ XRD của mẫu bột TiO₂-KA100 và các mẫu lớp phủ được ủ ở các nhiệt độ khác nhau.

Các mẫu lớp phủ được ủ ở nhiệt độ dưới 250⁰C, sự xuất hiện của peak đặc trưng ở vị trí 2θ=31,7 tương ứng với thành phần pha của

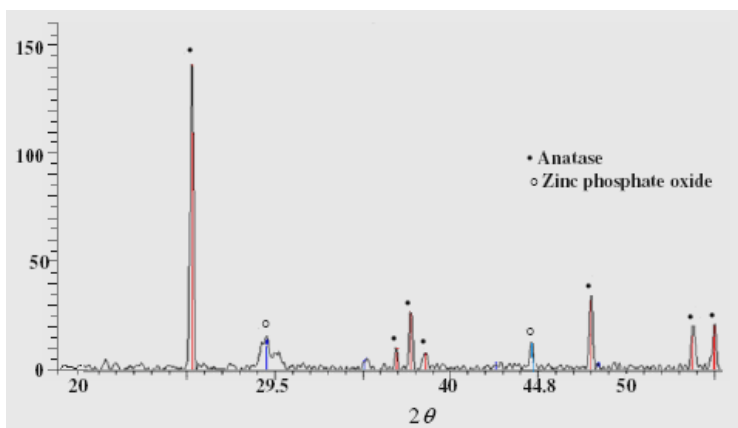
chất kết dính phosphate là Spencerite (Zn₄(PO₄)₂(OH)₂.3(H₂O), (hình 3)



Hình 3.Giải đồ XRD của mẫu lớp phủ A150

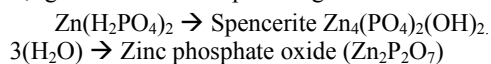
Các mẫu lớp phủ được ủ ở nhiệt độ trong khoảng từ 350-550⁰C, các peak ở 2θ=31,7 biến mất cùng với sự xuất hiện của các peak mới ở

vị trí 2θ = 29,5 và 2θ = 44,8; tương ứng với thành phần pha Zinc phosphate oxide (Zn₂P₂O₇) (hình 4).



Hình 4.Giải đồ XRD của mẫu lớp phủ A350

Như vậy, khi nhiệt độ ù thay đổi từ 250°C lên 350°C, đã có sự chuyển từ pha Spencerite sang pha Zinc phosphate oxide, tương ứng với sự thay đổi cấu trúc hóa học từ dạng muối ngậm nước của $(Zn_4(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 3(H_2O))$ thành $Zn_2P_2O_7$ với cấu trúc phức tạp của dị mạch P-O-P [14]. Một cách tổng quát, trong quá trình ù nhiệt đã có sự chuyển hóa thành phần phosphate của lớp phủ từ dạng dung dịch $Zn(H_2PO_4)_2$ thành dạng oxide theo chuỗi phản ứng sau:



Sự thay đổi thành phần pha cấu trúc ở các nhiệt độ ù khác nhau phù hợp với sự thay đổi về hình thái của lớp phủ như được quan sát trên các ảnh SEM ở hình 5. Ảnh SEM của mẫu bột TiO_2 (hình 5a) gồm các hạt có kích thước nằm trong khoảng 100-200nm. Lớp phủ $TiO_2/Zn(H_2PO_4)_2$ sau khi ù ở nhiệt độ 150°C, gồm các hạt TiO_2 nằm xen lẫn với các phiến Spencerite (hình 5b). Khi được ù ở nhiệt độ 350°C, cùng với sự chuyển pha từ Spencerite \rightarrow Zinc phosphate oxide, các phiến Spencerite chuyển thành dạng dung dịch rắn gắn kết các hạt TiO_2 với nhau và tạo thành lớp phủ bám dính vào đế mạng. Tương tự với mẫu A350, ảnh SEM của mẫu A450 ứng với nhiệt độ ù 450°C cũng cho thấy sự hình thành lớp phủ tương đối đồng nhất với liên kết chặt chẽ giữa các hạt TiO_2 . Hình 5 cũng cho thấy hình dạng và kích thước của các hạt TiO_2 hầu như không thay đổi so với ban đầu.

Kết quả xác định độ bám dính của các lớp phủ được ù ở các nhiệt độ khác nhau được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1. Độ bám dính của các lớp phủ với các nhiệt độ ù khác nhau

Kí hiệu mẫu	Nhiệt độ ù, °C	Độ bám dính (TCVN 2097-1993)
A025	25	Điểm 3
A150	150	Điểm 3
A250	250	Điểm 3
A350	350	Điểm 2
A450	450	Điểm 3
A550	550	Điểm 5

Bảng 1 cho thấy độ bám dính lớp phủ của các mẫu A025, A150, A250 và A450 đạt điểm 3 (có các mảng lớp phủ bị bong dọc theo vết cắt, diện tích phần bị bong nằm trong khoảng 5-15% diện tích mạng lưới [13]); mẫu A350 có độ bám dính đạt điểm 2 (có các mảng nhỏ bị bong ra ở

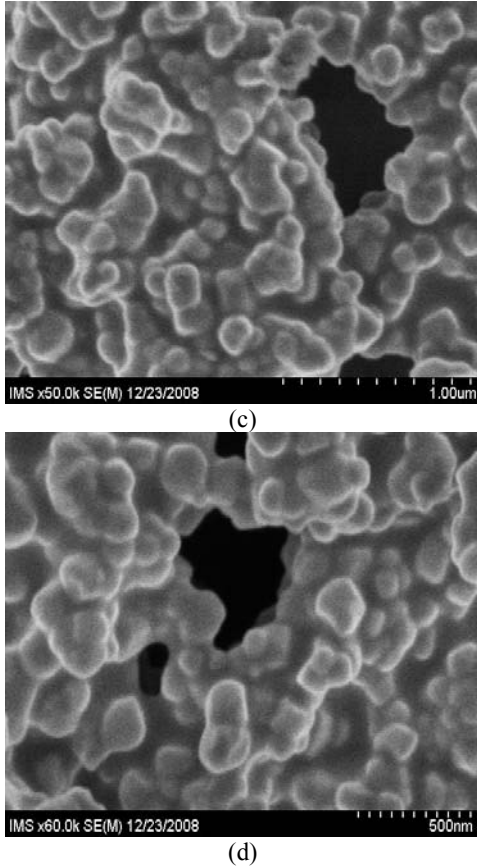
các điểm cắt nhau, diện tích phần bị bong không quá 5% diện tích mạng lưới [13]). Mẫu A550 có độ bám dính kém nhất, đạt điểm 5 (lớp phủ bị bong dọc theo vết cắt theo các mảng rộng hay cả mảng hình vuông ô lưới, diện tích bị bong lớn hơn 35% diện tích mạng lưới [13]). Các kết quả này khá tương đồng với quan sát thực nghiệm: Các mẫu A025, A150, A250, A350, A450 đều có màu trắng, đều và mịn; không có hiện tượng bong tróc khi tiến hành rửa mẫu dưới vòi nước trong 5 phút. Riêng mẫu A550, có hiện tượng bong tróc lớp phủ ở các rìa mép.



(a)



(b)



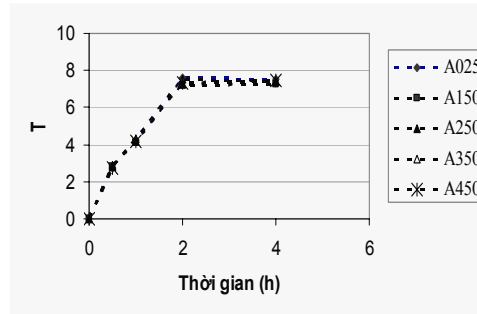
Hình 5. Ảnh SEM của các mẫu (a) bột TiO₂-KA100, (b) lớp phủ A150, (c) lớp phủ A350, (d) lớp phủ A450

Như vậy, trong các khoảng nhiệt độ ù đã khảo sát, mẫu lớp phủ A350, được ù ở nhiệt độ 350⁰C, có độ bám dính cao nhất. Liên hệ với các kết quả phân tích XRD và SEM trên đây có thể nói rằng, yếu tố nhiệt độ ù ảnh hưởng trực tiếp đến sự chuyển hóa thành phần phosphate của lớp phủ, và điều đó đã dẫn đến sự thay đổi hình thái và độ bám dính của lớp phủ. Đối với các lớp phủ được ù ở nhiệt lớn hơn 350⁰C, mặc dù thành phần pha cấu trúc của lớp phủ không thay đổi nhưng độ bám dính bị suy giảm, điều này có thể qui cho sự chênh lệch về tính co giãn nhiệt giữa lớp phủ và vật liệu đế mang.

3.2. Độ hấp phụ và hoạt tính quang xúc tác

Sự thay đổi tỉ lệ hấp phụ tối theo thời gian của MB trên bề mặt lớp phủ được biểu diễn trên hình 6. Sự thay đổi khả năng hấp phụ tối

của các lớp phủ ù ở các nhiệt độ khác nhau là không đáng kể. Các lớp phủ đạt được cân bằng hấp phụ tối đối với MB sau thời gian hấp phụ 2 giờ với tỉ lệ hấp phụ cân bằng xấp xỉ 8%. Điều đó cho thấy, nhiệt độ ù không làm thay đổi đáng kể khả năng hấp phụ tối của các lớp phủ, hay nói cách khác, khả năng hấp phụ tối chỉ liên quan đến thành phần TiO₂ của lớp phủ.

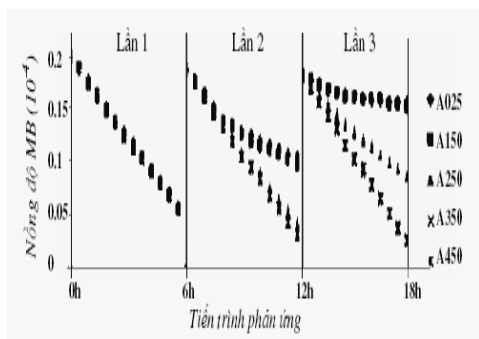


Hình 6. Sự thay đổi tỉ lệ hấp phụ MB trên bề mặt các lớp phủ theo thời gian.

Để khẳng định bản chất quang hóa của các lớp phủ, trước khi tiến hành quá trình quang hóa, thí nghiệm trắng được tiến hành với việc chiếu UV trực tiếp cốc chứa 1000ml dung dịch MB nồng độ 2.10⁻⁵M (không nhúng lớp phủ) trong 4 giờ liên tục. Kết quả cho thấy hiệu suất quang phân trực tiếp của MB dưới UV nhỏ hơn 2%. Như vậy có thể bỏ qua phần quang phân trực tiếp của MB trong quá trình khảo sát hoạt tính quang xúc tác.

Sự thay đổi nồng độ MB trong dung dịch phản ứng theo thời gian chiếu UV của các chu trình quang hóa được trình bày trên hình 7. Ở chu trình quang hóa đầu tiên, sự suy giảm nồng độ MB trong các dung dịch chứa các mẫu lớp phủ khác nhau gần như tương đương nhau, nồng độ MB trong dung dịch giảm từ 0,2.10⁻⁴ M xuống còn 0,05.10⁻⁴ M sau 6 giờ chiếu UV.

Ở chu trình quang hóa thứ hai, có sự chênh lệch về tốc độ quang phân hủy MB ở các dung dịch chứa các lớp phủ khác nhau. Ở các dung dịch chứa các mẫu A025 và A150, hiệu suất quang phân hủy MB sau 6 giờ chiếu UV đạt khoảng 45%. Trong khi đó, ở các dung dịch chứa mẫu A250, A350 và A450, hiệu suất quang phân hủy MB của chu trình quang hóa vẫn duy trì ở mức xấp xỉ 77% như trong chu trình quang hóa thứ nhất.



Hình 7. Đồ thị biểu diễn sự suy giảm nồng độ MB trong các dung dịch chứa mẫu lớp phủ quang xúc tác theo thời gian.

Ở chu trình quang hóa thứ ba, sự khác biệt về hiệu suất quang phân hủy MB ở các dung dịch chứa các lớp phủ khác nhau được thể hiện khá rõ rệt. Ở các dung dịch chứa các mẫu A025 và A150, hiệu suất quang phân hủy MB chỉ đạt khoảng 13% so với nồng độ ban đầu. Trong chu trình này, hiệu suất quang phân hủy MB của dung dịch chứa mẫu A250 giảm còn 47%.

Sự duy trì hiệu suất quang phân hủy của các dung dịch chứa các lớp phủ A350 và A450 qua ba chu trình quang hóa liên tiếp thể hiện độ bền hoạt tính quang xúc tác của lớp phủ tương ứng.

Thật ra, sự suy giảm rõ rệt hoạt tính quang hóa của các lớp phủ A025, A150 và A250 chủ yếu là do sự độ bền kém của cấu trúc Spencerite (hình 2) trong môi trường nước trong điều kiện

khuyến trộn bằng dòng khí trong quá trình quang hóa, sự hòa tan của thành phần $(Zn_4(PO_4)_2(OH)_2 \cdot 3(H_2O))$ làm rửa trôi dần các hạt TiO_2 qua các chu trình quang hóa dẫn đến việc làm giảm hiệu suất quang phân hủy MB ở các chu trình kế tiếp. Việc rửa trôi các hạt TiO_2 có thể thấy được qua sự xuất hiện các hạt màu trắng lơ lửng trong dung dịch phản ứng vào cuối các quá trình quang hóa: các dung dịch chứa các lớp phủ A025, A150 và A250 bị đục dần trong khi các dung dịch chứa các lớp phủ A350 và A450 vẫn trong suốt cuối các chu trình quang hóa.

4. KẾT LUẬN

Lớp phủ TiO_2 đã được chế tạo bằng phương pháp quét phủ dung dịch huyền phù $TiO_2/Zn(H_2PO_4)_2$ trên đế thép đã phosphate hóa và được ủ nhiệt ở các nhiệt độ trong khoảng 25-550°C. Kết quả khảo sát ảnh hưởng của nhiệt độ ủ đến tính chất cấu trúc và hoạt tính quang hóa của lớp phủ cho thấy rằng, quá trình ủ nhiệt đã làm chuyển hóa thành phần phosphate của lớp phủ dẫn đến sự thay đổi về cấu trúc pha, hình thái và độ bám dính của lớp phủ. Nhiệt độ ủ khoảng 350°C trong thời gian 30 phút, tương ứng với sự chuyển pha hoàn toàn của thành phần phosphate trong lớp phủ từ cấu trúc Spencerite thành cấu trúc Zinc phosphate oxide, đã làm tăng độ bám dính và tăng độ bền hoạt tính quang hóa của lớp phủ.

INFLUENCE OF THE ANNEALING TEMPERATURE ON STRUCTURE PROPERTIES AND PHOTOACTIVITY OF TITANIA COATING ON PHOSPHATE SURFACE

Nguyen Thi Truc Linh ⁽¹⁾, Nguyen Huu Tri ⁽¹⁾, Nguyen Van Dzung ⁽²⁾

(1) University of Sciences, VNU-HCM

(2) Institute of Applied Materials Science - VAST

ABSTRACT: The titania coating on phosphate surface was made by the painting method in air and at room temperature. The coatings were dried at 25°C and sintered at 150°C, 250°C, 350°C, 450°C, 550°C for 30 minutes. X-ray diffraction, scanning electron microscopy and the cutting method (TCVN 2097-1993) were used to characterize the coatings. The results showed that the coating annealed at 350°C had the high photoactivity in the photodegradation of methylene blue.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Trần Thị Đức, Lê Thị Hoài Nam, Bùi Tiên Dũng, Phùng Thị Xuân Bình, Hoàng Xuân Nguyên, *Chế tạo và nghiên cứu ứng dụng các dạng màng chứa chất xúc tác quang hoá TiO₂*, Tạp chí Hoá Học, 40(4), tr.27, (2002).
- [2]. Jimmy C.Yu, Wingkei Ho, Jun Lin, Hoyin Yip, Po Keung Wong, *Photocatalytic Activity, Antibacterial Effect, and Photoinduced Hydrophilicity of TiO₂ Films Coated on the stainless steel substrate*. Environ. Sci. Technol., 37 (10), pp 2296–2301, (2003).
- [3]. Junshui Chen, Meichuan Liu, li Zhang, Jidong Zhang, Litong Jin, *Application of nano TiO₂ towards polluted water treatment combined with electro-photochemical method*, Water Research 37, P 3815-3820, (2003).
- [4]. Li Zhang, Yongfa Zhu, Yu He, Wei Li, Hongbin Sun, *Preparation and performances of mesoporous TiO₂ film photocatalyst supported on stainless steel*, Applied Catalysis B:Environmental 40, P 287-292, (2003).
- [5]. US patent 2006/0111460 A1.
- [6]. A. Nakajima, K.Takakuwa, Y. Kameshima, M Hagiwara, S.Sato, Y Yamamoto, N Yoshida, T Watanabe, K Okada, *Preparation and properties of titania apatite hybrid films*, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry 177, pp. 94-99, (2006).
- [7]. S. Ji, S. Murakami, M. Kamitakahara, K. Ioku, *Fabrication of titania/hydroxyapatite composite granules for photocatalyst*, Materials Research Bulletin 44, pp. 768-774, (2009).
- [8]. Masato Wakamura, *Photocatalysis by calcium hydroxyapatite modified with Ti (IV)*, Fujitsu Sci.Tech.J., 41 (2), p.181-190, (2005).
- [9]. Kato Shinji, Iwata Misao, Nonami Tooru, *Preparation and Characterization of TiO₂ and Apatite Coated Photocatalyst*, Journal of the Society of Materials Science, Vol.51, No.6, pp. 599-603, (2002).
- [10]. T. Sugama, L. E. Kukacka, N. Carciello, J. B. Warren, *Influence of the high temperature treatment of zinc phosphate conversion coatings on the corrosion protection of steel*, Journal of materials science 26, pp. 1045-1050, (1991).
- [11]. Nguyễn Thị Trúc Linh, *Nghiên cứu điều kiện tạo màng phosphat-TiO₂ trên nền thép*, Luận văn Cao học Hóa Vô Cơ K15, Trường ĐH KHTN TP HCM, (2009).
- [12]. Nguyễn Quốc Chính. *Khảo sát thành phần và tính chất của lớp phủ hình thành trên bề mặt thép khi photphat hóa bằng dung dịch Zn(H₂PO₄)₂ được biến tính bằng các ion Ni²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺, Na⁺*, Luận văn thạc sĩ Hóa Vô Cơ, Trường ĐH KHTN, Tp HCM, (2002).
- [13]. TCVN 2097 1993: Sơn - Phương pháp cắt xác định độ bám dính của màng.
- [14]. Nguyễn Thị Tô Nga, *Hóa Vô Cơ*, Tập 3, NXB ĐH QG TP HCM, (2000).