

KHẢO SÁT MỘT SỐ TÍNH CHẤT CỦA MÀNG PHỦ SILICA LAI HỮU CƠ ĐƯỢC CHUẨN BỊ BẰNG PHƯƠNG PHÁP ĐIỆN DI LẮNG ĐỘNG

Hà Hữu Sơn^{1*}, Doãn Anh Tú¹, Nguyễn Đức Hùng²

¹Trung tâm Nhiệt đới Việt Nga

²Viện Hóa học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ Quân sự

Đền Tòa soạn 22-01-2015; Chấp nhận đăng 26-8-2015

Abstract

Hybrid silica coatings were developed on aluminum alloy by electrophoretic deposition method in the different conditions. The component of the coatings include polysiloxane network is tightly linked with the organic groups and additives. These components are tightly linked by chemical bonds. Corrosion resistance properties of the coatings were tested by potentiodynamic polarization curves. The results show that the corrosion current of hybrid coatings is the smallest when coating was deposited in optimal condition (C2 solution, $i_{EPD} = 1 \text{ mA/cm}^2$ with a time of 20 minutes). Corrosion currents of hybrid coating were 715 times smaller than that of bare sample. A heat treatment of less than 400 °C can be applied to the hybrid silica coatings without altering their organic groups. When the sintered temperature rises above 410 °C, the organic groups in the network will be decomposed violently and almost completely decomposed at 650 °C.

Keywords. Electrodeposition, nano silica, organosilica film.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Trong những năm gần đây, lớp phủ polysiloxan được đặc biệt quan tâm [1]. Các lớp phủ này thể hiện nhiều tính chất ưu việt như: tính trang trí tốt, khả năng chống dính, chống ăn mòn, mài mòn cao, chống lão hóa tốt, thân thiện với môi trường [1-4]. Tuy nhiên, nhược điểm cơ bản nhất của lớp phủ vô cơ dạng gốm thủy tinh là giòn, dễ rạn nứt và nhiệt độ nóng chảy cao, thậm chí cao hơn nhiệt độ ổn định nhiệt của các kim loại nền. Do vậy, việc ứng dụng các lớp phủ dạng gốm cho hợp kim nhẹ có nhiệt độ nóng chảy thấp như nhôm và magie là một thách thức. Một số nghiên cứu chỉ ra rằng sử dụng các hạt sol silica biến tính lai hữu cơ để tạo lớp phủ có mạng lưới polysiloxan lai hữu cơ có thể khắc phục các nhược điểm trên [2-4]. Trong công bố [5], chúng tôi đã trình bày kết quả khảo sát quá trình tạo lớp phủ bằng phương pháp điện di lắng đọng (EPD) trên cơ sở nanosilica lai hữu cơ cho nền hợp kim nhôm. Trong nghiên cứu này chúng tôi tiếp tục khảo sát thành phần, cấu trúc và đặc tính bảo vệ của lớp phủ dạng gốm lai đã tạo ra. Ngoài ra, nghiên cứu cũng sẽ làm rõ các yếu tố công nghệ chế tạo ảnh hưởng đến thành phần, cấu trúc và khả năng bảo vệ của lớp phủ. Bài báo tập trung vào nghiên cứu các đặc trưng

cơ bản nhất của lớp phủ dạng gốm trên nền hợp kim nhôm, đánh giá sự ảnh hưởng của các điều kiện tạo màng đến chất lượng của lớp phủ.

2. THỰC NGHIỆM

2.1. Chuẩn bị dung dịch sol silica lai

Sol silica lai hữu cơ được chuẩn bị với các nồng độ khác nhau được trình bày trong [5]. Tỷ lệ pha loãng nồng độ dung dịch sol được thể hiện trong bảng 1.

Bảng 1: Ký hiệu mẫu

TT	Ký hiệu	Tỷ lệ
1	C ₁	V _{sol} :V _{C₂H₅OH} = 1:1
2	C ₂	V _{C₁} :V _{C₂H₅OH} = 1:1
3	C ₃	V _{C₂} :V _{C₂H₅OH} = 1:1

Dung dịch sol silica lai hữu cơ có các đặc tính cơ bản như sau: kích thước hạt nhỏ hơn 40 nm, thế zeta đạt -43,40 mV. Dung dịch sol silica với các đặc tính trên cho thấy hệ sol tạo ra khá bền và phù hợp cho ứng dụng tạo màng bằng phương pháp EPD.

2.2. Tạo lớp phủ bằng phương pháp điện di lắng đọng

Mẫu nền hợp kim nhôm được nối với cực dương của nguồn một chiều (điện cực làm việc) nhằm lắng đọng các hạt sol tích điện âm và được đặt cách điện cực đối là graphit ở khoảng cách 2 cm.

2.3. Khảo sát các đặc tính của lớp phủ

Đặc tính của lớp phủ được khảo sát bằng các phương pháp sau:

- *Phân tích FTIR*: Tiến hành phân tích FTIR nhằm xác định các liên kết chính trong màng phủ. Quang phổ FTIR của mẫu bột được khảo sát trong khoảng số sóng 400-2000 cm^{-1} .

- *Phân tích nhiệt*: Mẫu được phân tích TG và DSC từ nhiệt độ phòng đến 900 °C.

- *Đo đường cong phân cực E-I*: Khảo sát đường cong phân cực được thực hiện trên thiết bị Autolab PGSTAT30 và trong dung dịch NaCl 3,5 %. Điện cực so sánh là điện cực bạc và điện cực đối là thép không gỉ. Khoảng quét thế từ -0,5 V đến -1 V. Tốc độ quét 5 mV/s.

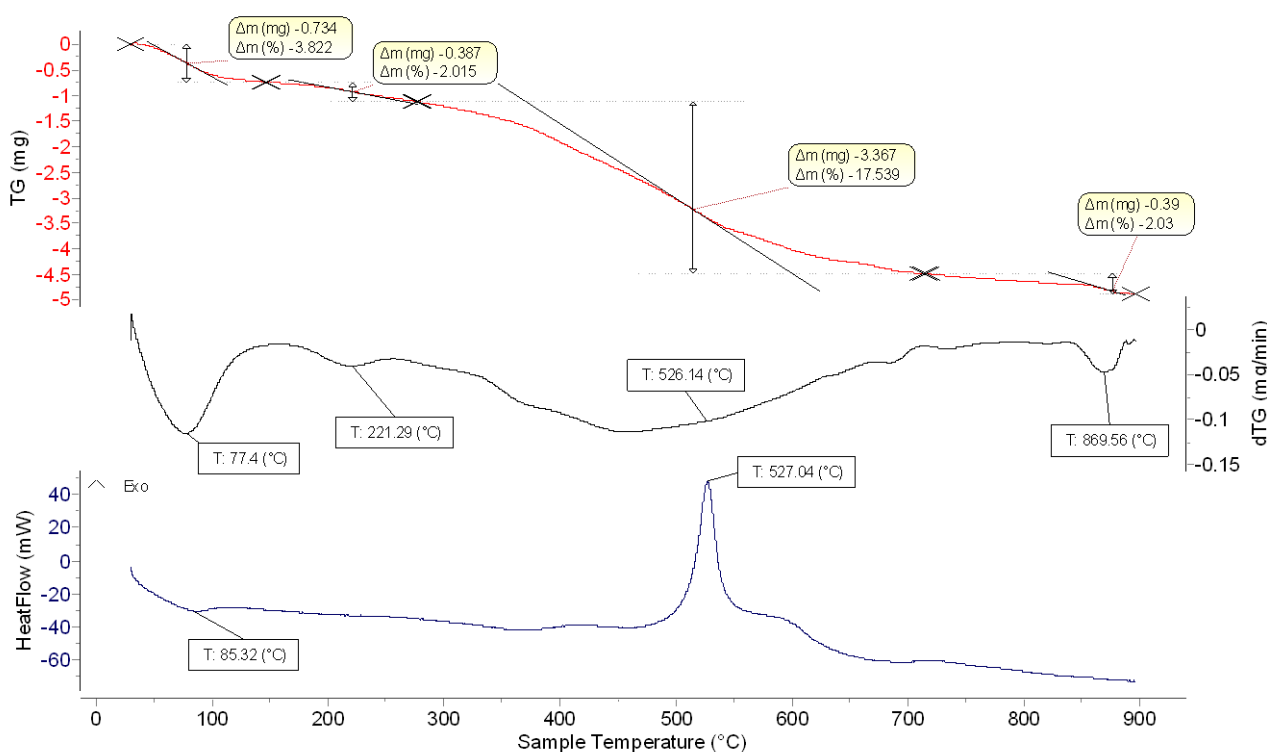
- *Phân tích bề mặt thành phần lớp phủ* được thực hiện trên thiết bị Kính Hiển vi điện tử quét Jeol-JMS 6490.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc tính của màng phủ

3.1.1. Kết quả phân tích nhiệt

Phổ đồ TG, DTG và DSC của mẫu lớp phủ silica lai được quét từ 30 °C đến 900 °C được trình bày trên hình 1.



Hình 1: Phổ TG, DTG, DSC phân tích nhiệt của màng phủ

Phổ đồ TG, DTG của lớp phủ cho thấy 3 giai đoạn mất khối lượng. Giai đoạn đầu tiên quan sát được là trong khoảng nhiệt độ từ 30 °C đến 110 °C với pic DTG tại 73,55 °C. Giai đoạn này là quá trình giải hấp thụ của nước và dung môi ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) ra khỏi thành phần màng phủ. Độ hao hụt khối lượng trong giai đoạn này được tính toán là 3,29 %. Trong giai đoạn thứ hai từ khoảng 110 °C đến 410 °C có thể thấy rằng độ hao hụt khối lượng xảy ra lớn, 22,98 %. Đây là giai đoạn phản ứng loại nước và

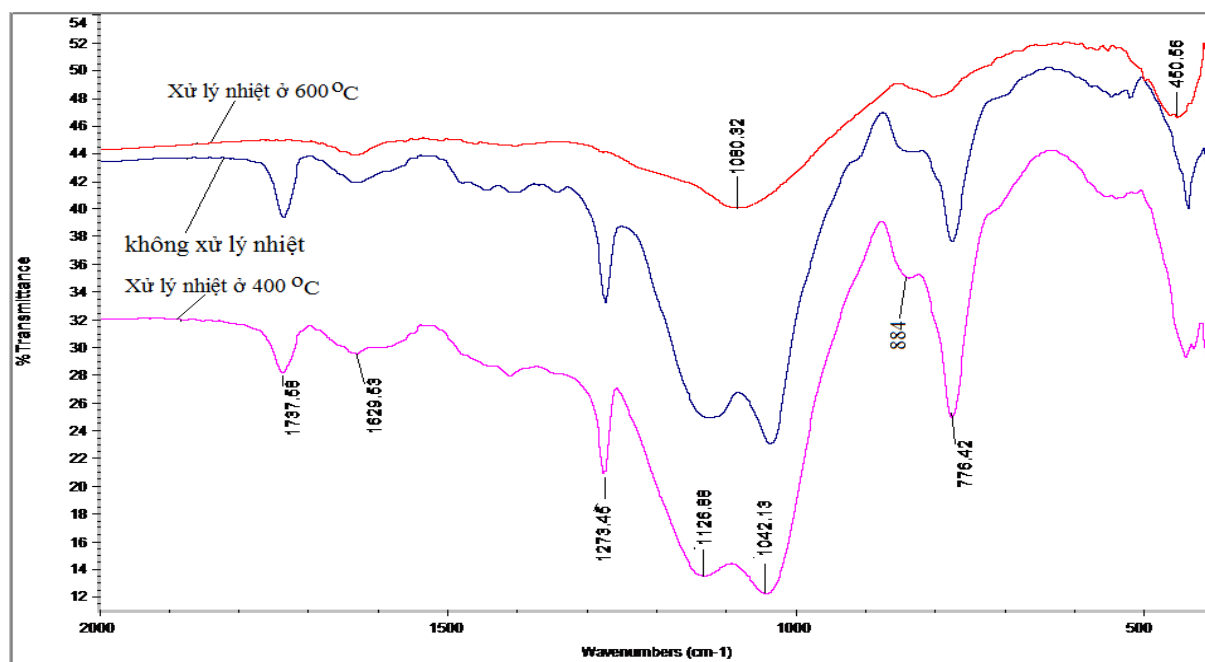
ruợu từ các hạt sol và tạo mạng liên kết giữa các hạt silica. Trên mặt biên ngoài của các hạt sol lai vẫn có những nhóm $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ - và nhóm hydroxyl liên kết với nguyên tử Si. Khi tiến hành xử lý nhiệt các nhóm $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ - và nhóm hydroxyl của các hạt sol gần sát nhau sẽ phản ứng tạo ra $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ và H_2O và tạo mối liên kết hóa học giữa các hạt silica tạo nên mạng lưới polysiloxan bền chặt. Phản ứng này tỏa nhiệt. Lượng vật chất $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ và H_2O sau khi được tạo thành sẽ hóa hơi và bốc bay khỏi lớp màng phủ. Giai

đoạn thứ ba xảy ra trong khoảng nhiệt độ lớn hơn 410 °C, độ mất khối lượng là 8,99 %. Trên phổ đồ DSC có thể thấy một pic tỏa nhiệt lớn ở 480,26 °C. Đây là giai đoạn các gốc hữu cơ (CH₃-) trong lớp phủ bị phân hủy nhiệt. Phản ứng phân hủy các gốc hữu cơ xảy ra tỏa nhiệt lớn thể hiện qua pic tỏa nhiệt ở 480 °C. Qua phổ đồ DSC, các nhóm hữu cơ có thể bắt đầu phân hủy ở nhiệt độ 410 °C đến gần 700 °C thì gần như phân hủy hoàn toàn. Độ dốc của đường TG ở khoảng nhiệt độ lớn hơn 700 °C khá thấp, nên độ hao hụt khối lượng ở đây cũng tương đối nhỏ. Như vậy, nhiệt độ xử lý nhiệt quá cao sẽ làm mất các nhóm hữu cơ trong thành phần lớp phủ. Do vậy, chúng ta chỉ nên chọn nhiệt độ xử lý nhiệt ở 400 °C là hợp lý đối với thành phần lớp phủ này.

3.1.2. Kết quả phân tích FTIR

Hình 2 là phổ FTIR mẫu lớp phủ không xử lý nhiệt và lớp phủ xử lý nhiệt ở nhiệt độ 400 °C và 600 °C trong 30 phút. Nhận thấy rằng, phổ của mẫu không xử lý nhiệt và mẫu xử lý nhiệt ở 400 °C không có sự khác biệt về vị trí xuất hiện của các pic.

Vạch phổ tại 1042 cm⁻¹ đặc trưng cho dao động của mạng liên kết chính Si-O-Si của mạng lưới polysiloxan [6-8]. Vạch phổ tại 1126 cm⁻¹ biểu diễn dao động của nhóm liên kết Si-O-C₂H₅ có sự chồng lấn với dao động Si-O bất đối xứng. Theo [7], dao động của liên kết Si-O bất đối xứng có vạch phổ đặc trưng là 1195 cm⁻¹. Dao động biến dạng của liên kết O-Si-O cũng xuất hiện tại khoảng số sóng 460 cm⁻¹ [6-8]. Dao động cộng hóa trị Si-CH₃ được đặc trưng bởi số sóng 1276 cm⁻¹ và số sóng 770 cm⁻¹. Theo [4, 9] vạch phổ có cường độ mạnh tại 1629 tương ứng với rung động biến dạng H-O-H cho biết hiện diện của H₂O vẫn còn lại trong mẫu KBr. Quan sát phổ FTIR của mẫu qua xử lý nhiệt ở 600 °C thấy rằng các vạch phổ đặc trưng cho các nhóm hữu cơ (Si-CH₃, Si-O-CH₂-CH₃) đã gần như biến mất trên phổ đồ. Phổ đồ chỉ xuất hiện hai vạch phổ chính tại 1080 cm⁻¹ và tại 460 cm⁻¹ đặc trưng cho liên kết Si-O-Si và O-Si-O. Điều đó có nghĩa là khi thiêu kết ở nhiệt độ 600 °C các phần hữu cơ trong màng phủ đã bị phân hủy gần như hoàn toàn. Thành phần lớp phủ gần như vô cơ. Kết quả này cũng tương ứng với phần phân tích TGA.



Hình 2: Phổ FTIR của màng phủ

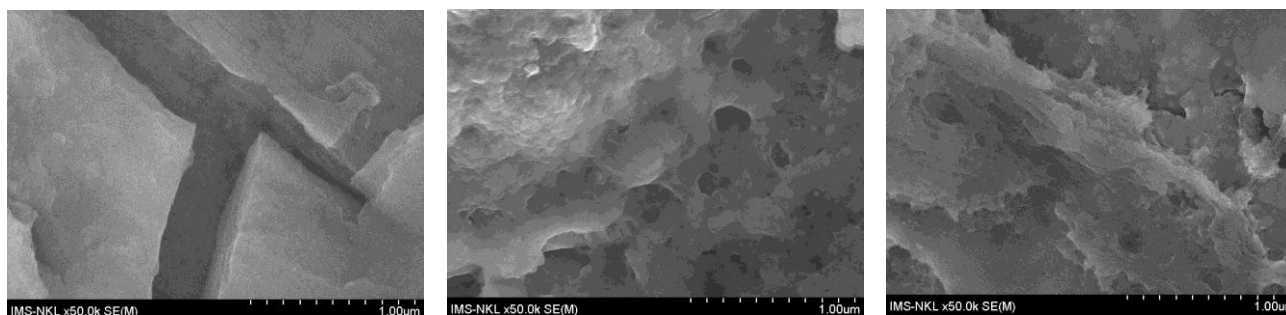
3.1.3. Đặc tính bề mặt của lớp phủ

Hình ảnh SEM của các mẫu không được xử lý nhiệt và xử lý nhiệt ở 400 °C và 600 °C được trình bày trên hình 3. Trên bề mặt mẫu không xử lý nhiệt có những khe nứt khá lớn rộng khoảng 200 đến 300 nm. Khi màng phủ không được xử lý nhiệt, các hạt không xếp chặt vào nhau, các khối hạt silica có thể

nằm rời rạc. Do đó màng phủ sẽ xốp hơn và dễ hình thành các vết nứt khi khô. Bề mặt mẫu xử lý nhiệt có sự đồng đều, đặc biệt đối với màng phủ xử lý nhiệt ở 400 °C. Ở nhiệt độ xử lý nhiệt 600 °C trên bề mặt xuất hiện những khe trống kéo dài giống như các vết nứt. Kết quả này là do khi xử lý nhiệt ở 600 °C thành phần lớp phủ thu được chỉ thuần túy vô cơ, rất dễ gây ra ứng suất dư và tạo ra các vết rạn nứt trên bề

mặt màng phủ. Như vậy, để giữ được thành phần lai hữu cơ trong lớp phủ polysiloxan thì chỉ nên xử lý

nhật ở khoảng 400 °C.



Mẫu không xử lý nhiệt

Mẫu xử lý nhiệt ở 400 °C

Mẫu xử lý nhiệt ở 600 °C

Hình 3: Trạng thái bề mặt lớp phủ khi xử lý nhiệt tại các nhiệt độ khác nhau

3.1.4. Thành phần màng phủ EPD

Kết quả phân tích thành phần các nguyên tố cấu tạo nên lớp phủ polysiloxan với các điều kiện tạo màng khác nhau được thể hiện trên bảng 2 và 3.

Bảng 2: Phần trăm khối lượng các nguyên tố trong lớp phủ EPD ở điều kiện $i = 1 \text{ mA/cm}^2$, trong 10 phút, thiêu kết 400 °C

Nguyên tố	Lần đo 1	Lần đo 2	Lần đo 3
C	12,12	12,55	11,49
O	14,63	12,93	13,72
Na	0,06	0,13	0,07
Al	65,27	67,33	67,06
Si	7,57	6,88	6,54
p	0,26	0,17	0,11
Tổng (% KL)	100,00	100,00	100,00

Bảng 3: Phần trăm khối lượng các nguyên tố trong lớp phủ EPD ở điều kiện $i = 1 \text{ mA/Cm}^2$, trong 20 phút, thiêu kết 600 °C

Nguyên tố	Lần đo 1	Lần đo 2	Lần đo 3
C	4,40	6,24	5,50
O	18,82	17,99	17,68
Na	0,24	0,30	0,12
Al	64,91	64,89	69,12
Si	11,59	10,50	7,11
p	0,04	0,08	0,17
Tổng (% KL)	100,00	100,00	100,00

Tỉ lệ hàm lượng Si/Al cho biết hiệu quả tạo màng ở các điều kiện khác nhau. Giá trị của tỉ lệ đó càng cao thì mức độ phủ của màng silica càng lớn và càng dày. Với màng phủ EPD trong 10 phút cho thấy tỉ lệ

hàm lượng Si/Al đạt 0,105; với màng phủ EPD trong 20 phút tỉ lệ Si/Al tăng lên 0,147. Nhận thấy rằng khi tăng thời gian EPD hiệu quả thì hàm lượng lớp phủ silica được cải thiện rõ rệt (thể hiện ở bảng 2 và 3). Một nhận xét nữa có thể rút ra là khi thiêu kết ở nhiệt độ 600 °C thì các thành phần hữu cơ trong màng phủ silica lai bị phân hủy khá nhiều. Bằng chứng là hàm lượng nguyên tố cacbon trong mẫu màng phủ được xử lý nhiệt ở nhiệt độ 600 °C giảm rõ rệt so với mẫu xử lý nhiệt ở 400 °C, trong khi đó đáng ra hàm lượng cacbon phải tăng hơn tương tự như các nguyên tố khác vì thời gian EPD dài hơn.

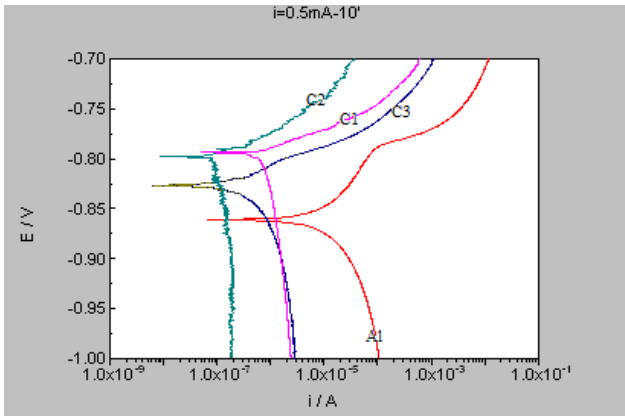
3.2. Đặc tính chống ăn mòn của lớp phủ EPD

Sự phụ thuộc vào nồng độ sol: Trong tất cả các nồng độ dung dịch được khảo sát, màng phủ EPD đều cho thấy khả năng bảo vệ tốt so với nền nhôm không được phủ. Kết quả khảo sát cho thấy dung dịch loãng hơn (dung dịch C2 và C3) cho các màng phủ EPD có khả năng bảo vệ tốt hơn dung dịch sol đặc C1 (hình 4).

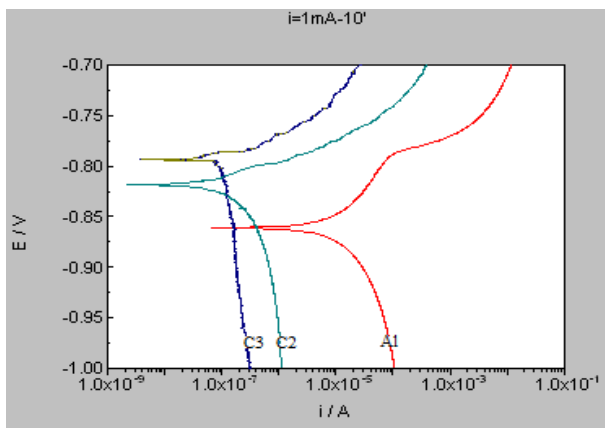
Với dung dịch quá đặc có thể tạo ra màng phủ có độ dày lớn hơn như công bố [5] đã chứng minh. Nhưng ở đây ta thấy khả năng chống ăn mòn của màng lại giảm. Có thể lý giải kết quả này như sau: khi áp điện trường ngoài vào hệ điện di, các hạt sol bị phá vỡ thế cân bằng và đều bị tác động chạy về phía điện cực trái dấu, các hạt bị áp sát vào nhau. Với dung dịch có nồng độ sol quá cao thì việc này càng xảy ra mạnh hơn và các hạt có xu thế tạo thành các hạt sol lớn hơn trước khi bám vào điện cực để tạo màng. Do vậy, việc xếp chặt các hạt sol trong quá trình hình thành màng khó thực hiện hơn. Kết quả là tạo ra các màng phủ xốp hơn, giảm khả năng chống ăn mòn của màng.

Sự phụ thuộc vào mật độ dòng EPD: Các mẫu hợp kim nhôm được phủ màng trong dung dịch C2, C3 bằng phương pháp EPD ở mật độ dòng áp đặt

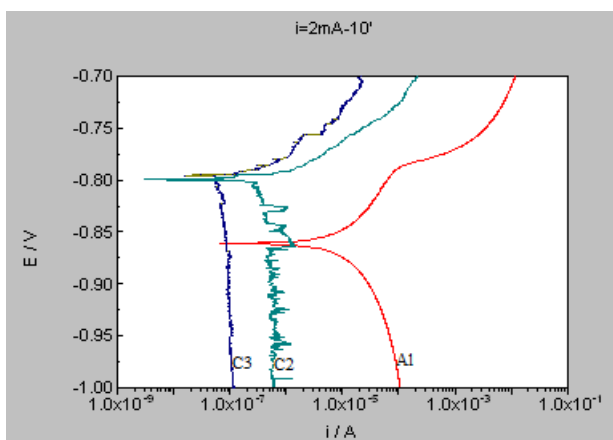
thay đổi từ 0,5 mA/cm², 1 mA/cm² và 2 mA/cm² trong thời gian 10 phút được trình bày từ hình 4 đến 6.



Hình 4: Đường cong phân cực của mẫu nền và các màng phủ EPD tại điều kiện $i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$ trong thời gian 10 phút



Hình 5: Đường cong phân cực của mẫu nền và các màng phủ EPD tại điều kiện $i = 1 \text{ mA/cm}^2$ trong thời gian 10 phút.



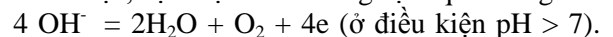
Hình 6: Đường cong phân cực của mẫu nền và các màng phủ EPD tại điều kiện $i = 2 \text{ mA/cm}^2$ trong thời gian 10 phút

Kết quả đo phân cực cho phép tính toán dòng ăn mòn và điện trở phân cực của các mẫu hợp kim nhôm phủ màng bằng EPD được thể hiện trong bảng 4.

Bảng 4: Kết quả đo dòng ăn mòn của các màng phủ EPD của dung dịch C2, C3 tại các mật độ dòng EPD khác nhau với thời gian 10 phút

Mật độ dòng tạo màng EPD	Dung dịch C2		Dung dịch C3	
	$i_{\text{âm}}$ (A/cm ²)	R_p (Ω)	$i_{\text{âm}}$ (A/cm ²)	R_p (Ω)
Mẫu nền	6,8E-6	5,2E+1	6,8E-6	5,2E+1
0,5 mA/cm ²	3,9E-8	2,2E+4	8,1E-8	2,7E+3
1 mA/cm ²	2,8E-8	4,8E+3	4,3E-8	1,8E+4
2 mA/cm ²	3,2E-8	7,5E+3	2,7E-8	1,7E+4

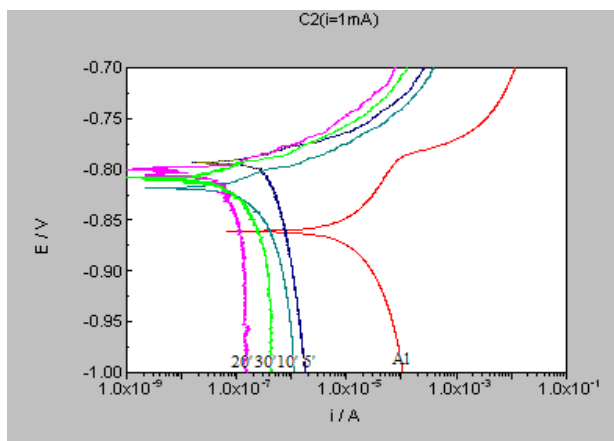
Cả hai trường hợp đều cho kết quả tương đồng: khi tăng giá trị mật độ dòng EPD sẽ tạo ra màng phủ có khả năng bảo vệ tốt hơn, thể hiện ở giá trị dòng ăn mòn giảm dần. Nhưng khi tăng mật độ dòng đến giá trị mật độ dòng cao thì khả năng chống ăn mòn của màng phủ không còn giữ xu hướng tăng theo sự tăng của giá trị mật độ dòng EPD. Có thể khi tăng đến mật độ dòng cao (ở trường hợp mật độ dòng bằng 2 mA/cm² đối với dung dịch C2) tốc độ khuếch tán cao hơn tốc độ trao đổi điện, dẫn đến mật độ hạt sol tại các điểm gần điện cực cao. Theo lý thuyết keo tụ của dung dịch sol thì khi mật độ hạt sol quá cao sẽ dẫn đến sự keo tụ hạt tạo thành các hạt có kích thước lớn và lắng đọng trọng lượng trước khi bám được lên nền nhôm cần được phủ. Công bố [8, 9] cũng đã khẳng định nhận định trên. So sánh giữa hai kết quả thí nghiệm ta thấy rằng đối với mỗi nồng độ dung dịch thì có một giá trị dòng EPD nhất định. Dung dịch sol càng loãng thì giá trị mật độ dòng EPD tối ưu càng phải cao. Tuy nhiên, một vấn đề gặp phải trong quá trình điện hóa nói chung và quá trình EPD nói riêng là khi mật độ dòng quá cao thì sẽ làm tăng phản ứng phụ là phân hủy nước sinh ra oxi ở điện cực làm việc, đặc biệt là với dung dịch quá loãng:



Điều này làm tốc độ keo tụ của sol bị cản trở, tạo ra lớp phủ có nhiều lỗ xốp vi mô.

Sự phụ thuộc vào thời gian EPD: Hình 7 là kết quả đo đường cong phân cực của các mẫu hợp kim nhôm phủ màng bằng EPD ở $i = 1 \text{ mA/cm}^2$ trong dung dịch C2 với các thời gian tạo màng khác nhau. Mẫu phủ với thời gian 5 phút có giá trị dòng ăn mòn ít hơn 77 lần so với mẫu trắng; với thời gian EPD là 10, 20 và 30 phút thì dòng ăn mòn đo được giảm xuống tương ứng là 241 lần, 713 lần và 367 lần. Như

vậy, ta thấy rằng thời gian EPD hiệu quả nhất là khoảng 20 phút. Việc kéo dài thời gian EPD cũng không cải thiện được khả năng chống ăn mòn của lớp phủ, thậm chí còn có xu hướng làm giảm chất lượng màng phủ.



Hình 7: Đường phân cực của màng phủ EPD tại $i = 1 \text{ mA/cm}^2$ của dung dịch C2 với các thời gian tạo màng khác nhau

4. KẾT LUẬN

1. Màng phủ polysiloxan lai hữu cơ được phủ thành công trên nền hợp kim nhôm bằng phương pháp EPD ở các điều kiện khác nhau.

2. Các màng phủ poly siloxan lai hữu cơ có khả năng bảo vệ chống ăn mòn rất tốt. Màng phủ được tạo ra trong điều kiện tối ưu (dung dịch C2, mật độ dòng $i = 1 \text{ mA/cm}^2$ với thời gian khoảng 20 phút) có khả năng chống ăn mòn tốt nhất, giá trị $i_{\text{âm}}$ của lớp phủ đo được bằng phân cực Tafel trong dung dịch muối 3,5 % giảm 713 lần so với nền nhôm không có màng phủ.

3. Lớp phủ polysiloxan lai hữu cơ chỉ nên xử lý nhiệt ở dưới $400 \text{ }^\circ\text{C}$ để bảo toàn các nhóm hữu cơ trong mạng liên kết. Các kết quả phân tích cho thấy khi tăng nhiệt độ thiêu kết lên trên $410 \text{ }^\circ\text{C}$ thì các nhóm hữu cơ trong mạng lưới bị phân hủy mạnh và sẽ phân hủy gần như hoàn toàn ở $650 \text{ }^\circ\text{C}$. Lớp phủ tạo thành sẽ hoàn toàn là hợp chất vô cơ.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Duhua Wang, Gordon. P. Bierwagen. *Sol-gel*

Liên hệ: Hà Hữu Sơn

Trung tâm Nhiệt đới Việt – Nga

Đường Nguyễn Văn Huyền, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội

E-mail: hahuuson@gmail.com; Điện thoại: 0988155589.

coatings on metals for corrosion protection, Progress in Organic Coatings, **64**, 327-338 (2009).

2. Y. Joshua Du, Matt Damron, Grace Tang, Haixing Zheng, C. -J. Chu, Joseph H. Osborne. *Inorganic/organic hybrid coatings for aircraft aluminum alloy substrates*, Progress in Organic Coatings, **41**, 226-232 (2001).
3. Y. Castro, B. Ferrari, R. Moreno, A. Duran. *Silica sol-gel coatings on metals produced by EPD*, J. Sol-Gel Sci. Technol., **26**, 735 (2003).
4. Wolfram Fürbeth, Hong-Quang Nguyen, and Michael Schütze. *Novel corrosion protective coatings for aluminium alloys and steels based on oxidic nanoparticles*, International Journal of Materials Research, **98(7)**, 589-596 (2007).
5. Hà Hữu Sơn, Doãn Anh Tú, Nguyễn Đức Hùng. *Quá trình hình thành và phát triển màng phủ silica lai hữu cơ-vô cơ trên nền hợp kim nhôm bằng phương pháp điện di lắng đọng (EPD)*, Tạp chí Hóa học, **52(6B)**, 170 (2014).
6. A. Gungor, H. Demirtas, I. Atilgan and M. Yasar. *Synthesis and characterization of SiO_2 films coated on stainless steel by sol-gel method*, International Iron & Steel Symposium, 02-04, April 2012.
7. R. Pena Alonso, J. Rubio, F. Rubio, J. L. Oteo. *FT-IR and Porosity Study of Si-B-C-O Materials Obtained from TEOS-TEB-PDMS Derived Gel Precursor*, Journal of Sol-Gel Science and Technology, **26**, 195-199 (2003).
8. Trần Hồng Nhung, Lê Kim Long, Lâm Ngọc Thiềm. *Các phương pháp quang phổ ứng dụng trong theo dõi điều chế và đánh giá chất lượng vật liệu quang học lai vô cơ- hữu cơ (Ormocil)*, Tạp chí Khoa học Tự nhiên và Công nghệ, ĐHQGHN, **23**, 188-193 (2007).
9. Nguyễn Trí Tuấn, Nguyễn Hữu Minh Phú, Hồ Ngọc Tri Tân, Phạm Thị Bích Thảo, Nguyễn Thị Kim Chi, Lê Văn Nhạn, Nguyễn Trọng Tuấn, Trịnh Xuân Anh. *Tổng hợp hạt nano SiO_2 từ tro vỏ trấu bằng phương pháp kết tủa*, Tạp chí Khoa học Trường Đại học Cần Thơ, Phần A: Khoa học Tự nhiên, Công nghệ và Môi trường, **32**, 120-124 (2014).
10. Hà Hữu Sơn, Nguyễn Đức Hùng, Doãn Anh Tú. *Nghiên cứu khả năng tạo lớp phủ bằng phương pháp điện di dung dịch sol-gel cho hợp kim nhôm*, Tạp chí Nghiên cứu KH&CN quân sự, số **24**, 126-132 (2013).
11. Y. Castro, et al. *Corrosion behaviour of silica hybrid coatings produced from basic catalysed particulate sols by dipping and EPD*, Surface & Coatings Technology, **191**, 228-235 (2005).

