

ĐẠI HỌC BÁCH KHOA THÀNH PHỐ HỒ CHÍ MINH

ĐỀ THI MÔN: PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÍCH ĐÁNH GIÁ VẬT LIỆU

Thời gian làm bài 105 phút

Sinh viên không sử dụng tài liệu

I. LÝ THUYẾT:

1. Mẫu vật liệu bột nanotinh thể với kích thước hạt bột trung bình cỡ 70 nm được chụp ảnh TEM, HRTEM và EDTEM. Các ảnh này có dạng thế nào (vẽ hình)? Giải thích sự khác biệt về hình ảnh trên các ảnh chụp được? 3đ
2. Cho biết ứng dụng của các đường DTA, DDTA và TG? Cho mẫu là hỗn hợp của caolinite ($\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$: mất nước ở 560° và chuyển pha cấu trúc sang dạng bẽ hơn ở 980°) và thạch anh (SiO_2 : chuyển pha cấu trúc sang dạng kém bẽ hơn ở 573°). Đường TG cho $\Delta m = 9\%$. Tính hàm lượng các chất trong hỗn hợp và cho biết dạng các đường DTA, DDTA, TG có dạng thế nào (mẫunung phân tích nhiệt đến 1000°)? 3đ

II. BÀI TẬP: 4đ

Mẫu vật liệu đa tinh thể 2 pha: pha 1 có kiểu mạng B_1 pha 2 có kiểu mạng A_4 , thông số mạng $a_{B1} = 1,1 \cdot a_{A4}$. Vạch thứ 3 theo trục 2θ trên phổ XRD của mẫu trên có $d = 1,9 \text{ \AA}$.

1. Liệt kê chỉ số 5 vạch nhiễu xạ đầu tiên theo trục 2θ ? 1,5đ
2. Tính bán kính các đơn vị cấu trúc tạo nên mạng tinh thể của pha 1 biết rằng $R_A/R_B = 0,55$.
Tính kích thước lỗ hổng 4 mặt và 8 mặt? 1,5đ
3. Tính bán kính đơn vị cấu trúc tạo nên mạng tinh thể của pha 2? 1đ

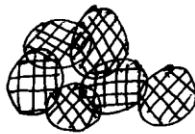
ĐÁP ÁN

I LÝ THUYẾT:

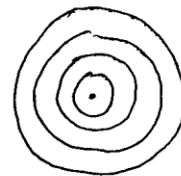
CÂU 1: Các dạng ảnh TEM, HRTEM và EDTEM của mẫu bột nano có dạng như sau:



TEM

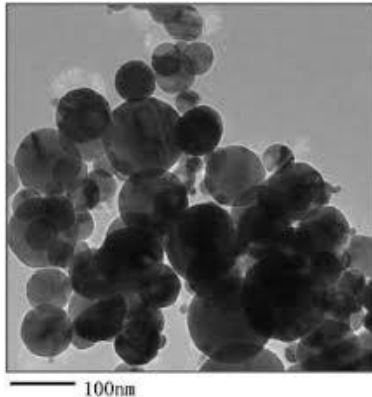


HRTEM

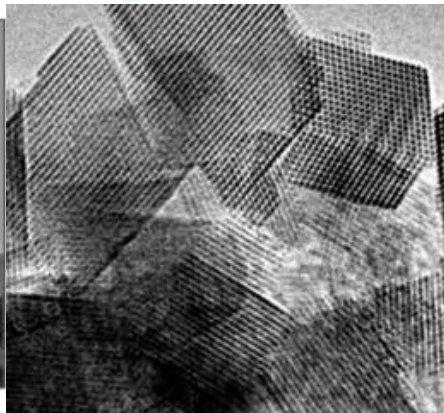


EDTEM

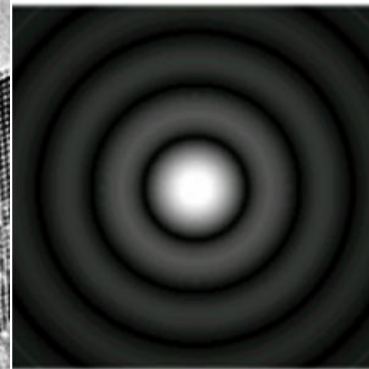
ảnh minh họa



TEM



HRTEM



EDTEM

Dạng ảnh TEM và HRTEM khác nhau là do hiệu ứng tương phản khác nhau.

Ảnh TEM sử dụng hiệu ứng tương phản biên độ do đó sẽ thấy ảnh thật của mẫu bột nano, ảnh thể hiện cách bột chồng chất hoặc xen phủ lên nhau

Ảnh HRTEM sử dụng hiệu ứng tương phản giao thoa gây ra do nhiễu xạ chùm điện tử qua cách tử, cách mạng song song với chùm điện tử sẽ đóng vai trò là các cách tử nhiễu xạ,

ảnh của một hạt bột còn là hình chiếu của cách mặt song song với chùm điện tử. Ảnh mẫu bột nanotinh thể là sự chồng chất và xen phủ nhau của các hạt bột riêng lẻ như trên hình vẽ

Ảnh EDTEM là ảnh nhiễu xạ điện tử, trong trường hợp này là nhiễu xạ điện tử do mẫu ở dạng bột, hình ảnh là những vòng tròn đồng tâm.

CÂU II:

Ứng dụng của DTA, DDTA, TG: học thuộc lòng và trả bài

Bài tập: $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$, từ công thức ta thấy có 8H, có thể thấy ở 560° sẽ mất $4\text{H}_2\text{O}$ và hiệu ứng ở đây là thuận nhiệt (tách nước cho hoá học)

~~** $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$~~ $\rightarrow 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (ghi hay không phương trình này vẫn không ảnh hưởng đến điểm và kết quả tính toán)

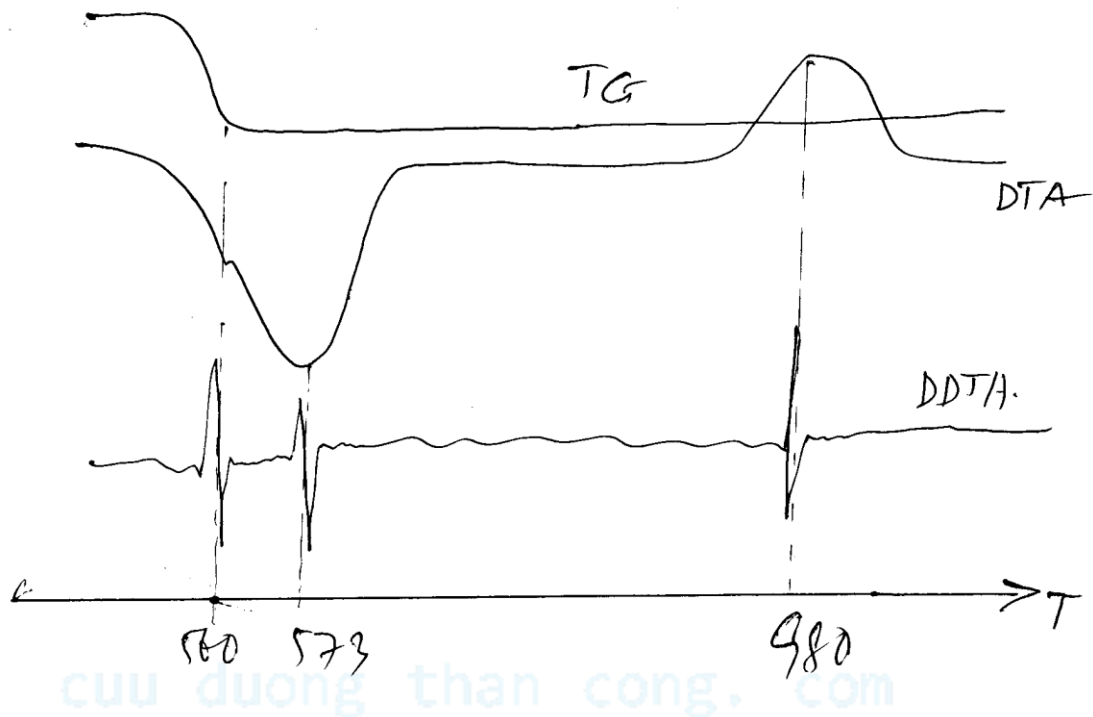
$$K_{\text{cao}} = \text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8 / 4\text{H}_2\text{O} = 7,17$$

$$M_{\text{cao}} = 7,17 \times 9 = 64,53\%$$

$$M_{\text{SiO}_2} = 100 - 64,53 = 35,47\%$$

** SiO_2 chuyển pha sang dạng kém bền hơn ở 573° : hiệu ứng thuận nhiệt

** tại 980° Caolinites sau khi mất nước chuyển pha sang dạng bền hơn: hiệu ứng tỏa nhiệt



II BÀI TẬP:

1. B_1 có kiểu mạng giống NaCl, A_4 kiểu kim cương

**cos của B_1 : B: $\square \square \square \square \square \square \frac{1}{2} \frac{1}{2} \square \square \square \square \frac{1}{2} \frac{1}{2} \square \square \frac{1}{2} \square \frac{1}{2}$ thay vào tính F_{hkl} và làm một số biến đổi

A: $\square \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \square \square \square \square \frac{1}{2} \frac{1}{2} \square \square \frac{1}{2} \frac{1}{2} \square \square \frac{1}{2} \frac{1}{2} \square \square$

Có $F_{hkl} = (f_B \pm f_A)(1 + \cos \pi(h+k) + \cos \pi(k+l) + \cos \pi(l+h))$
 $F_{hkl} = (f_B \pm f_A) \cdot A$

Ta thấy $F_{hkl}=0$ chỉ khi $A=0$ điều này xảy ra khi h, k, l có chẵn lẻ, những hệ mặt có h, k, l có chẵn lẻ thì không nhiễu xạ được. Những vạch nhiễu xạ đầu tiên của pha B_1 (pha 1) lần lượt là

(111) (200) (220) (311) (222) với các giá trị d:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$$

$$d_{111_{B_1}} = \frac{a_{B_1}}{\sqrt{3}}; d_{200_{B_1}} = \frac{a_{B_1}}{\sqrt{4}}; d_{220_{B_1}} = \frac{a_{B_1}}{\sqrt{8}}; d_{311_{B_1}} = \frac{a_{B_1}}{\sqrt{11}}; d_{222_{B_1}} = \frac{a_{B_1}}{\sqrt{12}}$$

Thay $a_{B_1} = 1,1a_{A_4}$ ta có

$$d_{111_{B_1}} = 0,635a_{A_4}; d_{200_{B_1}} = 0,55a_{A_4}; d_{220_{B_1}} = 0,388a_{A_4}; d_{311_{B_1}} = 0,331a_{A_4}; d_{222_{B_1}} = 0,317a_{A_4} \quad (1)$$

**** cos của A_4 :** $\square \square \square \square \square \square \frac{1}{2} \frac{1}{2} \square \square \square \square \frac{1}{2} \frac{1}{2} \square \square \frac{1}{2} \square \frac{1}{2} \square$ thay vào tính F_{hkl} và làm một số biến đổi

$$\square \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \square \square \frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \square \square \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4} \square \square \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4} \square$$

$$F_{hkl} = f_c \left(1 + \cos \pi \left(\frac{h+k+l}{2} \right) + i \sin \pi \left(\frac{h+k+l}{2} \right) \right) \cdot \left(1 + \cos \pi (h+k) + \cos \pi (k+l) + \cos \pi (l+h) \right)$$

Ta có $F_{hkl} = f_c \cdot B \cdot A$

$F_{hkl} = 0$ khi A hoặc B bằng 0

$A = 0$ khi h, k, l có chẵn lẻ

$B = 0$ khi tổng (h+k+l) chia hết cho hai nhưng không chia hết cho bốn

Cách dễ nhất để vào các điều kiện trên thì không nhiều ạ được, các vạch nhiễu xạ đầu tiên của A_4 (pha 2) là: (111) (220) (311) (400) (331) tương ứng với giá trị d là:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (\text{hệ lập phương})$$

$$d_{111_{A_4}} = 0,577a_{A_4}; d_{220_{A_4}} = 0,353a_{A_4}; d_{311_{A_4}} = 0,301a_{A_4}; d_{400_{A_4}} = 0,25a_{A_4}; d_{331_{A_4}} = 0,229a_{A_4}$$

(2) kết hợp với (1) ta có:

$$d_{111_{B_1}} = 0,635a_{A_4}; d_{200_{B_1}} = 0,55a_{A_4}; d_{220_{B_1}} = 0,388a_{A_4}; d_{311_{B_1}} = 0,331a_{A_4}; d_{222_{B_1}} = 0,317a_{A_4} \quad (1)$$

**trong nhiễu xạ tia X các vạch sẽ có d giảm dần từ trái qua phải. Kết hợp (1) và (2) ta có 5 vạch nhiễu xạ đầu tiên theo trục cho ảnh trên phổ XRD của mẫu là: $(111)_{B1}$, $(111)_{A4}$, $(200)_{B1}$, $(220)_{B1}$, $(220)_{A4}$

2. Vạch thứ 3 trên phổ là vạch $(200)_{B1}$: $d_{(200)B1} = 1,9 = a_{B1}/2$ do đó $a_{B1} = 3,8 \text{ \AA}$, phương xếp chặt là $[100]$ ta có phương trình:

$$2R_A + 2R_B = 3,8$$

$$R_A/R_B = 0,55$$

$$R_A = 0,674 \text{ \AA}; R_B = 1,225 \text{ \AA}$$

Mạng của B còn chiếm lỗ hổng

Kích thước lỗ khi chưa bị chiếm là

$$R_{\text{lo 8mat}} = 1,225 \times 0,414 = 0,507 \text{ \AA}$$

$$R_{\text{lo 4mat}} = 1,225 \times 0,225 = 0,275 \text{ \AA}$$

3. $a_{B1} = 1,1$, $a_{A4} = 3,8 \text{ \AA}$ do đó $a_{A4} = 3,454 \text{ \AA}$

$$\text{ta có } 2r = \frac{a\sqrt{3}}{4} \Rightarrow r = \frac{a\sqrt{3}}{8} = 0,747 \text{ \AA}$$

cuu duong than cong. com

cuu duong than cong. com