

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 nano tinh 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 bền hơn ở 980°) và thạch anh (SiO_2 : chuyển pha cấu trúc sang dạng kém bền 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 (mẫu nung 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 $a_{B1}=1,1.a_{A4}$. Vạch thứ 3 theo trục 2^θ 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 2^θ ? 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

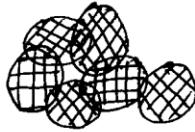
ĐÁP ÁN

LÝ THUYẾT:

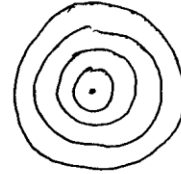
CÂU 1: Các dạng ảnh TEM, HRTEM và EDTEM của mẫu bột nano có dạng như sau:



TEM

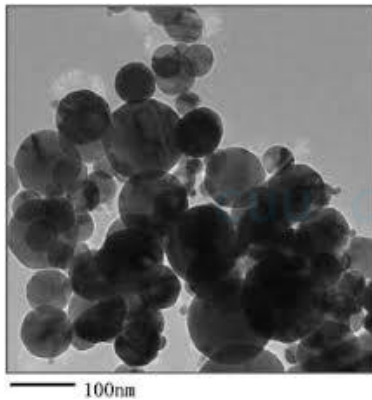


HRTEM

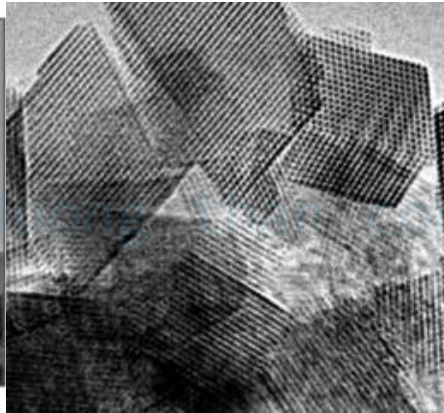


EDTEM

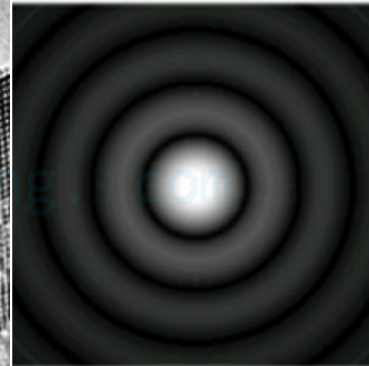
ảnh minh họa



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 các hạt 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, các hệ mặt 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 các hệ mặt song song với chùm điện tử. Ảnh mẫu bột nano tinh 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 đa tinh thể 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 thu nhiệt (tách nước hoá học)

** $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8 \xrightarrow{560^\circ} 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ (ghi hay không phương trình này vẫn không ảnh hưởng đến điểm và kết quả tính toán)

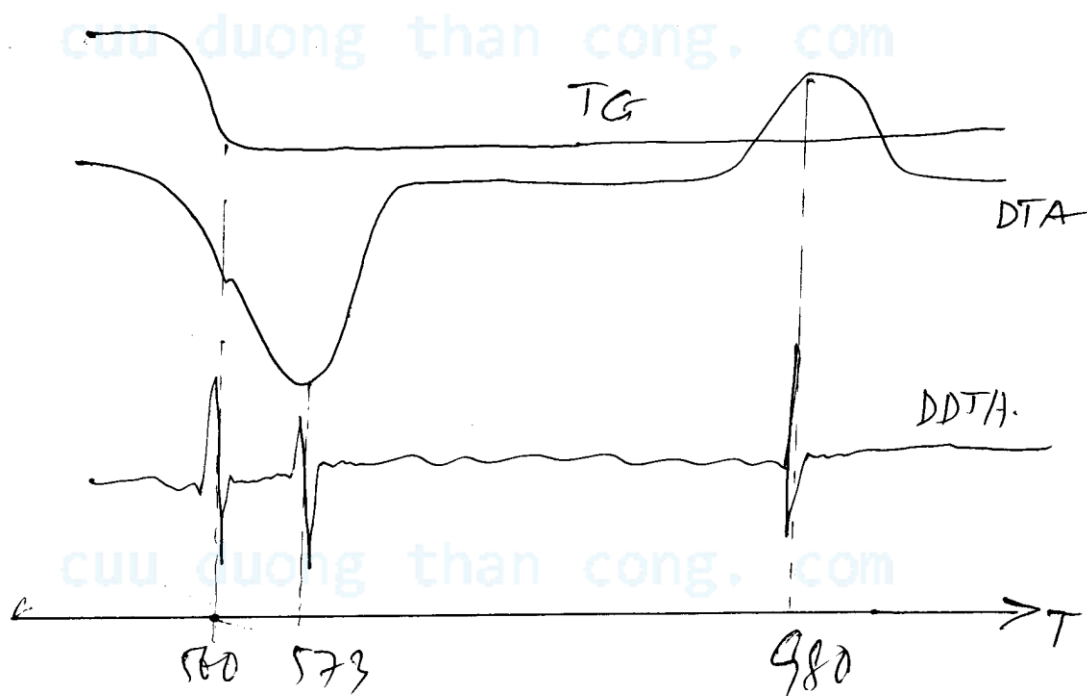
$$K_{\text{cao}} = \text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8 / 4\text{H}_2\text{O} = 7,17$$

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

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

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

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



II BÀI TẬP:

1. B₁ có kiểu mạng giống NaCl, A₄ kiểu kim cương

**cơ sở của B₁: B: $\square \square \square \square \square \square \frac{1}{2} \frac{1}{2} \square \square \square \square \frac{1}{2} \frac{1}{2} \square \square \frac{1}{2} \frac{1}{2} \square \square \frac{1}{2} \frac{1}{2} \square$ thay vào tính F_{hkl} và làm một số biến đổi

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

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 có lẻ, những hệ mặt có h, k, l có chẵn có lẻ thì không nhiễu xạ được. Những vạch nhiễu xạ đầu tiên của pha B₁(pha 1) lần lượt là (111) (200) (220) (311)

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

(222) với các giá trị d:

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

Thay a_{B1}=1,1a_{a4} ta có

$$d_{111B_1} = 0,635a_{A_4}; d_{200B_1} = 0,55a_{A_4}; d_{220B_1} = 0,388a_{A_4}; d_{311B_1} = 0,331a_{A_4}; d_{222B_1} = 0,317a_{A_4}$$

(1)

** cơ sở của A₄: $\square \square \square \square \square \square \frac{1}{2} \frac{1}{2} \square \square \square \square \frac{1}{2} \frac{1}{2} \square \square \frac{1}{2} \frac{1}{2} \square \square \frac{1}{2} \frac{1}{2} \square$ thay vào tính F_{hkl} và làm một số biến đổi

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

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

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 có lẻ

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

Các hệ mặt rơi vào các điều kiện trên thì không nhiễu xạ được, các vạch nhiễu xạ đầu tiên của A₄ (pha 2) là: (111) (220) (311) (400) (331) tương ứng với giá trị d là:

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

$$d_{111_{A_4}} = 0,577 a_{A_4}; d_{220_{A_4}} = 0,353 a_{A_4}; d_{311_{A_4}} = 0,301 a_{A_4}; d_{400_{A_4}} = 0,25 a_{A_4}; d_{331_{A_4}} = 0,229 a_{A_4} \quad (2)$$

kết hợp với (1) ta có:

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

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 hoành 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 là của B còn A 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