



## Chương 1. Phản ứng giữa các pha rắn

*Phan Văn Trường*

*Các phương pháp tổng hợp vật liệu gốm.*

NXB Đại học quốc gia Hà Nội 2007.

Tr 8 – 20.

*Từ khoá:* Tạo mầm, tinh thể sản phẩm, phản ứng giữa các pha rắn, phân hủy nhiệt nội phân tử, nhiệt động học.

---

*Tài liệu trong Thư viện điện tử ĐH Khoa học Tự nhiên có thể được sử dụng cho mục đích học tập và nghiên cứu cá nhân. Nghiêm cấm mọi hình thức sao chép, in ấn phục vụ các mục đích khác nếu không được sự chấp thuận của nhà xuất bản và tác giả.*

---

### Mục lục

<b>Chương 1 PHẢN ỨNG GIỮA CÁC PHA RẮN .....</b>	<b>2</b>
1.1 Cơ chế phản ứng giữa các pha rắn.....	2
1.1.1 Quá trình tạo mầm.....	3
1.1.2 Quá trình phát triển của tinh thể sản phẩm.....	4
1.2 Trạng thái hoạt động của chất phản ứng .....	10
1.3 Phản ứng phân hủy nhiệt nội phân tử (PHNNPT).....	12
1.4 Nhiệt động học về phản ứng giữa các chất rắn.....	15

# Chương 1

## PHẢN ỨNG GIỮA CÁC PHA RẮN

### 1.1 Cơ chế phản ứng giữa các pha rắn

Phản ứng giữa các chất khí, giữa các chất tan trong dung dịch do các chất phản ứng rất linh động và khuếch tán ở mức độ phân tử, ion ở trong toàn thể tích của hệ phản ứng nên xảy ra với tốc độ rất nhanh để hệ đạt tới trạng thái cân bằng.

Phản ứng giữa các pha rắn hoàn toàn khác, đó là chất tham gia phản ứng đều nằm định vị tại các nút mạng tinh thể của chất ban đầu. Phản ứng chỉ xảy ra tại bề mặt tiếp xúc giữa hai pha rắn của chất tham gia. Ví dụ xét phản ứng tổng hợp spinen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  giữa hai oxit:



Tinh thể spinen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  cũng như tinh thể  $\text{MgO}$  đều thuộc hệ lập phương gồm phân mạng anion  $\text{O}^{2-}$  gói ghém chắc đặc theo kiểu lập phương tâm mặt. Trong khi đó tinh thể  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  gồm phân mạng anion  $\text{O}^{2-}$  gói ghém chắc đặc lục phương. Cation  $\text{Al}^{3+}$  trong mạng tinh thể  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  cũng như trong mạng tinh thể  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  đều có số phối trí 6, nghĩa là nằm trong hốc bát diện của 6 anion  $\text{O}^{2-}$ , còn cation  $\text{Mg}^{2+}$  có số phối trí 6 trong mạng tinh thể  $\text{MgO}$  nhưng có số phối trí 4 trong mạng tinh thể sản phẩm spinen  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

Như vậy, tại biên giới giữa mặt tiếp xúc khi xảy ra phản ứng thì cation  $\text{Mg}^{2+}$  sẽ chuyển từ số phối trí 6 sang số phối trí 4 và phân mạng anion  $\text{O}^{2-}$  của tinh thể  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  có sự chuyển dịch từ kiểu gói ghém chắc đặc lục phương sang phân mạng lập phương tâm mặt.

Bảng 2 cho biết giá trị các hàm nhiệt động của các chất trong phản ứng (1).

<b>Bảng 2.</b> Giá trị entanpi, thế đẳng áp, entropi ở điều kiện tiêu chuẩn của các chất trong phản ứng (1) [32]			
Chất	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol.K)
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$-1675,7 \pm 1,3$	$-1582,26$	$50,92 \pm 0,008$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$-1653,5 \pm 12$	$-1562,7$	$59,8 \pm 6,3$
MgO	$-601,7 \pm 0,4$	$-569,4 \pm 0,4$	26,94

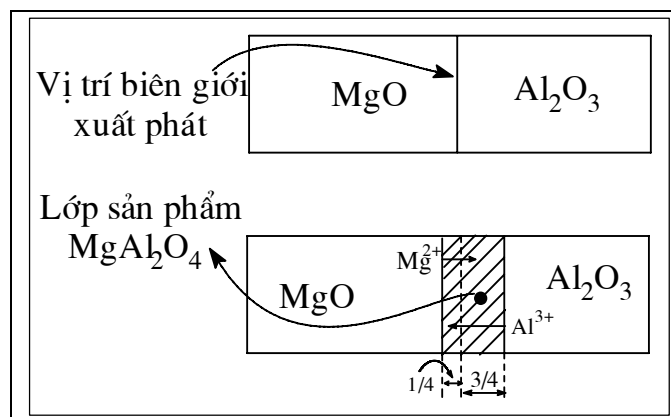
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$-2313 \pm 2,1$	$-2188,2 \pm 2,1$	$80,63 \pm 0,42$
---------------------------	-----------------	-------------------	------------------

Từ đó tính được  $\Delta G_{298}$  của phản ứng (1) ở nhiệt độ 298K bằng  $-36,5$  kJ/mol, nghĩa là về điều kiện nhiệt động học phản ứng đó có thể tự diễn biến ngay ở nhiệt độ phòng. Nhưng về yếu tố động học thì phản ứng đó xảy ra với tốc độ cực kỳ chậm, thậm chí ngay khi nghiền chất phản ứng thật mịn, nén dưới áp suất cao, rồi nung đến  $1000^\circ\text{C}$  tốc độ phản ứng vẫn rất bé. Chỉ khi nung lên trên  $1200^\circ\text{C}$  mới có thể bắt đầu tạo thành một lớp sản phẩm rất mỏng ở biên giới tiếp xúc giữa hai pha. Sự hình thành lớp sản phẩm như vậy gọi là quá trình tạo mầm.

### 1.1.1 Quá trình tạo mầm

Quá trình này đòi hỏi phải làm đứt một số liên kết cũ trong các chất phản ứng, hình thành một số liên kết mới trong sản phẩm. Điều này chỉ có thể xảy ra khi có sự phân bố lại các ion ở chỗ tiếp xúc. Vì rằng phân mạng anion của sản phẩm  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  giống phân mạng anion của  $\text{MgO}$ , do đó sự hình thành tinh thể mầm sản phẩm thuận lợi hơn về phía mặt tinh thể  $\text{MgO}$ . Các ion  $\text{O}^{2-}$  của mặt tiếp xúc trong  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  phải sắp xếp lại một ít, mặt khác có sự dịch chuyển cation  $\text{Mg}^{2+}$  từ vị trí bát diện sang vị trí tứ diện còn cation  $\text{Al}^{3+}$  vào vị trí mới trong mầm tinh thể sản phẩm.

Sự phá đứt liên kết cũ, hình thành liên kết mới, cũng như sự dịch chuyển các cation chỉ có thể xảy ra ở nhiệt độ cao, vì lúc đó các cation mới đủ năng lượng để dịch chuyển.



**Hình 1.**

Sơ đồ phản ứng giữa  $\text{MgO}$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  theo cơ chế khuếch tán ngược dòng cation

Ở đây cần phân biệt hai kiểu phản ứng gọi là phản ứng epitaxit và phản ứng tôpôtaxit.

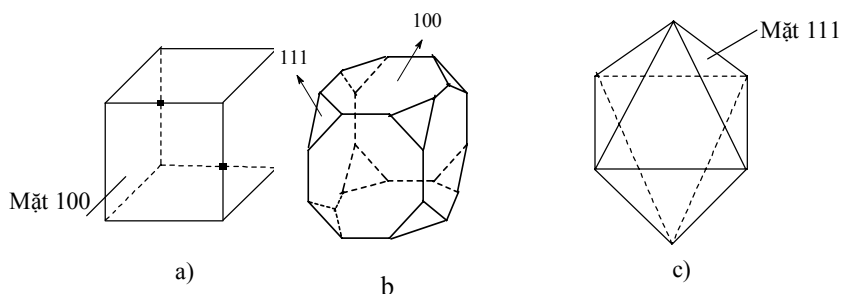
Cả hai kiểu phản ứng này đều đòi hỏi phải có sự giống nhau về cấu trúc tinh thể của pha sản phẩm và cấu trúc tinh thể của chất tham gia phản ứng. Trường hợp kiểu phản ứng epitaxit thì chỉ có sự giống nhau về cấu trúc ở lớp bề mặt tiếp xúc của chất phản ứng và của sản phẩm, đi xa bề mặt đó sâu vào bên trong tinh thể thì tính đồng nhất về cấu trúc không còn nữa. Còn phản ứng tôpôtaxit thì sự giống nhau về cấu trúc không phải chỉ trên lớp bề mặt mà đi sâu vào bên trong

vẫn đảm bảo tính đồng nhất đó. Ví dụ, khi phát triển tinh thể lớp sản phẩm  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  thì phân mạng  $\text{O}^{2-}$  không phải chỉ giống nhau ở bề mặt tiếp xúc giữa hai pha  $\text{MgO}/\text{MgAl}_2\text{O}_4$  mà hầu như bảo đảm đồng nhất trong toàn khối.

Phản ứng epitaxit và phản ứng tôpôtaxit dễ tạo mầm sản phẩm hơn so với trường hợp phản ứng giữa hai pha rắn mà cấu trúc tinh thể của sản phẩm và cấu trúc tinh thể của các chất tham gia hoàn toàn khác nhau.

Để xảy ra sự định hướng tạo mầm sản phẩm không phải chỉ cần thiết có sự giống nhau về môtip cấu trúc ở lớp biên giới, mà kích thước tế bào mạng cũng như khoảng cách giữa các nguyên tử phải gần giống nhau. Nếu hai pha có khoảng cách giữa các nguyên tử rất khác nhau (ví dụ như  $\text{MgO}$  và  $\text{BaO}$ ) thì mặc dầu chúng có cùng kiểu cấu trúc, hai pha cũng không có thể gắn liền với nhau trên một diện tích tiếp xúc lớn. Kết quả nghiên cứu cho thấy để xảy ra sự tạo mầm định hướng thì sự khác nhau về thông số mạng lưới trên bề mặt tiếp xúc giữa hai pha nền và pha mầm phải bé hơn 15%.

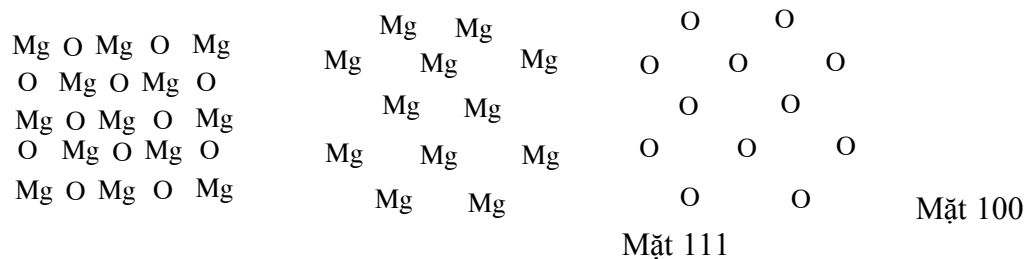
Cấu trúc bề mặt của tinh thể chất phản ứng cũng ảnh hưởng lớn đến tốc độ tạo mầm sản phẩm. Tùy theo quá trình phát triển tinh thể mà có những cấu trúc bề mặt khác nhau. Ví dụ tinh thể  $\text{MgO}$  có mạng lưới kiểu  $\text{NaCl}$ , tùy điều kiện kết tinh mà có thể thu được tinh thể hoàn chỉnh chỉ gồm có mặt 100 (hình 2a) hoặc gồm cả mặt 100 và mặt 111 (hình 2b), hoặc chỉ gồm mặt 111 (hình 2c).



**Hình 2.**

Tinh thể đối xứng lập phương, có hình lập phương (a), bát diện cắt (b) và bát diện (c)

Sự phân bố nguyên tử trên các mặt đó khác nhau, nghĩa là cấu trúc bề mặt của cùng một tinh thể khác nhau trên các mặt phẳng khác nhau. Các mặt 100 gồm lớp ion luân phiên  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ . Các mặt 111 thì cứ một mặt toàn ion  $\text{Mg}^{2+}$  lại đến một mặt toàn ion  $\text{O}^{2-}$  (hình 3). Những điều này nói lên rằng khả năng hình thành mầm tinh thể trên các mặt khác nhau rất khác nhau.



**Hình 3.**

Cấu trúc bề mặt của tinh thể  $\text{MgO}$

### 1.1.2 Quá trình phát triển của tinh thể sản phẩm

Sau khi đã có một lớp mầm tinh thể sản phẩm thì đến giai đoạn phát triển lớp tinh thể đó. Để thực hiện quá trình này sẽ có sự khuếch tán ngược chiều các cation. Cation  $Mg^{2+}$  khuếch tán từ bề mặt tiếp xúc  $MgO/MgAl_2O_4$  qua lớp sản phẩm để đi sang mặt tiếp xúc  $MgAl_2O_4/Al_2O_3$ . Còn cation  $Al^{3+}$  thì khuếch tán theo chiều ngược lại.

Để bảo đảm tính trung hoà về điện, cứ 2 cation  $Al^{3+}$  khuếch tán sang trái thì phải có 3 cation  $Mg^{2+}$  khuếch tán sang phải. Và phương trình phản ứng xảy ra như sau:

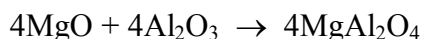
Trên mặt biên giới  $MgO/MgAl_2O_4$ :



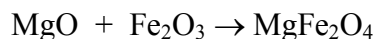
Trên mặt biên giới  $Al_2O_3/MgAl_2O_4$ :



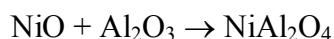
Phản ứng tổng cộng:



Chúng ta dễ dàng thấy rằng sản phẩm phát triển về phía phải nhanh gấp 3 lần về phía trái. Điều này có thể quan sát được nếu theo sự thay đổi màu sắc ở lớp biên giới khi nghiên cứu các phản ứng sau:



hoặc



Đối với phản ứng hình thành ferrit magie, kết quả thực nghiệm quan sát được lớp sản phẩm ferrit phát triển về phía tiếp xúc với  $Fe_2O_3$  dày gấp 2,7 lần so với phía tiếp xúc với  $MgO$ , nghĩa là gần với giá trị lý thuyết.

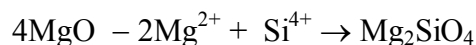
Cơ chế phản ứng giữa các pha rắn theo kiểu khuếch tán ngược dòng các cation như vậy gọi là cơ chế C. Wagner.

Cơ chế C. Wagner có thể áp dụng để giải thích cho rất nhiều phản ứng xảy ra giữa các pha rắn trong hệ bậc hai. Ví dụ xét phản ứng giữa  $MgO$  và metasilicat magie (clinoenstatit) tạo thành octosilicat magie (photsterit).

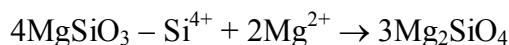


clinoenstatit photsterit

Tại biên giới  $MgO/Mg_2SiO_4$ :



Tại biên giới  $MgSiO_3/Mg_2SiO_4$ :



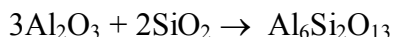
Phản ứng tổng cộng:



Ở trường hợp này có sự khuếch tán ngược dòng của cation  $\text{Si}^{4+}$  và cation  $\text{Mg}^{2+}$  qua lớp sản phẩm phosterit. Số phối trí của  $\text{Si}^{4+}$  trước và sau phản ứng đều là 4 (nằm trong tứ diện  $\text{SiO}_4^{4-}$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  trước và sau phản ứng đều có số phối trí 6. Trong phản ứng này có sự thay đổi cấu trúc của phân mạng anion  $\text{O}^{2-}$ . Trong  $\text{MgO}$  phân mạng  $\text{O}^{2-}$  là lập phương tâm mặt, trong  $\text{MgSiO}_3$  thuộc kiểu silicat mạch (nhóm pyroceen), còn trong  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  thì phân mạng  $\text{O}^{2-}$  theo cấu trúc gói ghém lục phương tạo thành từ các tứ diện độc lập  $\text{SiO}_4^{4-}$ .

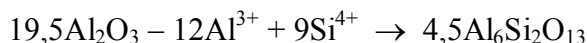
Chúng ta đã biết rằng sự khuếch tán các cation trong mạng tinh thể chất rắn phụ thuộc rất nhiều vào điện tích của nó. Với những cation điện tích lớn thì sự dịch chuyển trong mạng lưới tinh thể rất hạn chế. Bán kính của cation cũng ảnh hưởng mạnh đến tốc độ khuếch tán. Trong các hệ phản ứng chúng ta vừa xét thì có sự bù trừ giữa hai yếu tố đó. Cation có điện tích bé  $\text{Mg}^{2+}$  lại có bán kính lớn (0,74 Å), còn cation có điện tích lớn  $\text{Si}^{4+}$  có bán kính bé nhất (0,39 Å).

Dùng cơ chế C. Wagner có thể giải thích phản ứng giữa  $\text{Al}_2\text{O}_3$  và  $\text{SiO}_2$  tạo thành mulit ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  hay có thể viết  $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ )

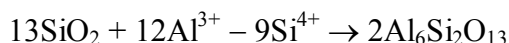


Sau khi tạo thành lớp mầm tinh thể sản phẩm mulit thì có sự khuếch tán ngược dòng cation  $\text{Al}^{3+}$  từ  $\text{Al}_2\text{O}_3$  qua lớp sản phẩm để tạo thành mulit bên biên giới mulit/ $\text{SiO}_2$ , còn cation  $\text{Si}^{4+}$  thì khuếch tán theo chiều ngược lại từ  $\text{SiO}_2$  sang  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bằng cách qua lớp sản phẩm mulit. Để đảm bảo tính trung hoà điện quá trình khuếch tán xảy ra theo các phương trình sau:

Trên biên giới  $\text{Al}_2\text{O}_3$  và lớp sản phẩm mulit:



Trên biên giới  $\text{SiO}_2$  và mulit:



Phản ứng tổng cộng:



Nghĩa là sản phẩm phát triển về phía  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nhanh hơn gấp 2 lần về phía  $\text{SiO}_2$ . Vì rằng lớp sản phẩm ngày càng dày, nên tốc độ phản ứng càng về sau càng chậm lại.

Kết quả nghiên cứu động học của phản ứng tạo thành  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  cho thấy giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là quá trình khuếch tán ngược dòng các cation qua lớp sản phẩm spinel. Phương trình khuếch tán qua lớp sản phẩm như vậy được biểu diễn dưới dạng hàm parabol:

$$\frac{dy}{dt} = \frac{k}{y} \quad (1)$$

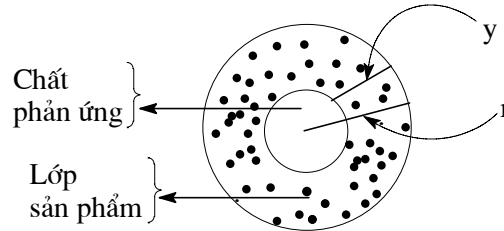
hoặc

$$y = k \cdot t^{1/2} \quad (2)$$

y là bề dày lớp của sản phẩm, t là thời gian, k là hằng số phụ thuộc vào tính chất của chất phản ứng và điều kiện thực nghiệm.

Nghiên cứu động học của phản ứng giữa hai pha rắn dưới dạng bột và giả thiết chất phản ứng có dạng khối cầu.

Khi lớp sản phẩm đã bao quanh chất phản ứng thì tiếp diễn là sự khuếch tán chất phản ứng từ bên trong qua bề dày sản phẩm (hình 4), W. Jander đã đưa ra hệ thức tương tự như phương trình (1).



**Hình 4.**  
Quá trình lớn dần lớp sản phẩm

$$\frac{dy}{dt} = D \frac{C}{y} \quad (3)$$

D là hệ số khuếch tán ở nhiệt độ khảo sát, C là nồng độ chất khuếch tán ở lớp biên giới lớp chất đó và lớp sản phẩm. Lấy tích phân phương trình (3) ta có:

$$y^2 = 2DCt = 2Kt \quad (4) \quad (\text{thay } D.C = K).$$

Vì rằng khó xác định bề dày lớp sản phẩm, nên Jander đã đề nghị thay thế bề dày y bằng % khối lượng chất tham gia phản ứng. Giả thiết tỷ trọng của chất tham gia phản ứng và sản phẩm bằng nhau thì thể tích riêng của chúng cũng bằng nhau, như vậy nồng độ thể tích có thể xem như % về khối lượng. Gọi bán kính trung bình của hạt chất phản ứng là r, thể tích của hạt là  $V_1$ . Thể tích của phần hạt còn lại chưa tham gia phản ứng là  $V_2$  ta có:

$$V_1 = \frac{4}{3} \pi r^3; V_2 = \frac{4}{3} \pi (r - y)^3$$

$(r - y)$  là bán kính của hạt còn lại bên trong chưa tham gia phản ứng.

Nếu kí hiệu lượng % của chất đã tham gia phản ứng là x (về thể tích) thì:

$$x\% = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100 \quad (5)$$

$$x\% = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 - \frac{4}{3} \pi (r - y)^3}{\frac{4}{3} \pi r^3} \times 100$$

sau khi biến đổi ta có:

$$y = r \left( 1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}} \right) \quad (6)$$

$$y^2 = r^2 \left( 1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}} \right)^2 = 2kt \quad (7)$$

hoặc

$$\frac{2k}{r^2} = \frac{\left( 1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}} \right)^2}{t} \quad (8)$$

Với hỗn hợp có mức độ nghiền không đổi ta kí hiệu  $\frac{2k}{r^2} = K'$

ta có:

$$K' = \frac{\left( 1 - \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}} \right)^2}{t} \quad (9)$$

Khi lưu ý đến sự thay đổi nồng độ chất phản ứng, Jurapleb đã làm chính xác thêm cho công thức Jander:

$$\frac{dy}{dt} = K'D \left( \frac{100-x}{y} \right) \quad (10)$$

y là độ dày lớp sản phẩm sau khi nung nóng trong thời gian t,

D là hệ số khuếch tán, x là mức độ biến hóa của phản ứng (%),

K' là hằng số tốc độ phản ứng.

Lấy tích phân phương trình 10 ta được:

$$K = \frac{\left( \sqrt[3]{\frac{100-x}{100}} \right)^2}{200t} \quad (11)$$

ở đây:  $K = \frac{K'D}{r^2}$

Theo Butnhić và Ginstling có thể biểu diễn sự phụ thuộc tốc độ phản ứng vào điều kiện tiến hành phản ứng bằng nhiều phương trình khác nhau [33].

Ví dụ hằng số tốc độ của quá trình bị giới hạn bởi sự khuếch tán chất phản ứng qua lớp sản phẩm được biểu diễn theo hệ thức:



$$K = \frac{1 - (1 - G)^{\frac{2}{3}} - \frac{2}{3}G}{t} \quad (12)$$

G là mức độ biến hoá của chất bao phủ, t là thời gian.

Theo Butnhi-cóp và Ginstling thì phương trình Jander chỉ đúng ở mức độ biến hoá nhỏ của chất bao phủ.

Tốc độ của quá trình bị giới hạn bởi tốc độ phản ứng hoá học giữa các chất phản ứng lấy đúng theo tỷ lệ hợp thức được đặc trưng bằng hằng số

$$K = \frac{(1 - G)^{\frac{2}{3}} - 1}{t} \quad (13)$$

Khi thay đổi nhiệt độ, kích thước hạt của chất phản ứng, tỷ lệ hợp thức giữa các chất phản ứng, sẽ làm thay đổi quy luật động học, do đó thay đổi các biểu thức toán học mô tả tốc độ phản ứng.

Sự phụ thuộc giữa hằng số tốc độ phản ứng vào nhiệt độ tuyệt đối được biểu diễn bằng phương trình:

$$K = C e^{-\frac{a}{T}} = K' t = \left( 1 - \sqrt[3]{\frac{100 - x}{100}} \right)^2 \quad (14)$$

Sau khi lấy tích phân ta được:

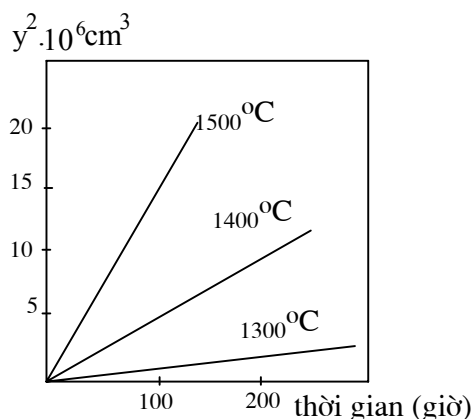
$$\lg K = \lg C - \frac{a}{2,3T} \quad (15)$$

C và a là các hằng số.

Theo phương trình (9), bằng thực nghiệm xác định 2 giá trị của K' rồi đặt vào phương trình (14) ta thu được hệ hai phương trình với 2 ẩn số. Từ đó tính được C và a.

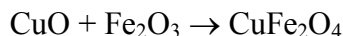
Nghiên cứu phản ứng tạo thành  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  giữa các viên đa tinh thể NiO và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nén lại với nhau cho thấy giai đoạn quyết định tốc độ phản ứng là quá trình khuếch tán ngược dòng của các cation qua lớp sản phẩm spinel.

Hình 5 cho thấy kết quả thực nghiệm về đồ thị sự phụ thuộc giữa  $y^2$  vào t là một đường thẳng khá phù hợp với phương trình (2). Hình 5 cho thấy phản ứng được thúc nhanh khi tăng nhiệt độ.

**Hình 5.**

Sự phụ thuộc bề dày của lớp  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (y) vào thời gian

Kết quả nghiên cứu thực nghiệm cho thấy mặc dù giữ ở nhiệt độ cao trong một thời gian lâu, các phản ứng giữa các pha rắn đều không tiến hành đến cùng, do đó trong sản phẩm thu được không phải chỉ có một pha sản phẩm mà vẫn còn có mặt chất tham gia phản ứng ban đầu (để biết điều này thì đơn giản nhất là ghi phổ XRD của mẫu bột sản phẩm). Ví dụ phản ứng giữa bột  $\text{CuO}$  và bột  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



đòi hỏi phải lưu mẫu ở nhiệt độ phản ứng tới 24 giờ mà vẫn phát hiện trong sản phẩm còn vết  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Thông thường, để thực hiện phản ứng hoàn toàn phải tiến hành kỹ thuật nghiền trộn, nung, để nguội rồi lại nghiền trộn, nung tới vài lần. Đây là nhược điểm chủ yếu của phương pháp gốm truyền thống.

## 1.2 Trạng thái hoạt động của chất phản ứng

Một yếu tố khá quan trọng ảnh hưởng đến việc thực hiện phản ứng giữa các pha rắn theo phương pháp gốm truyền thống là trạng thái hoạt động của chất tham gia phản ứng. Ví dụ, khi tổng hợp chất điện ly rắn có công thức  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $5,3 \leq n \leq 8,3$ ) (thường gọi là  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) phải tiến hành nung hỗn hợp hai pha rắn  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  và  $\text{Al}_2\text{O}_3$  để thực hiện phản ứng:



Nếu oxit nhôm ta dùng là  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  đã được nghiền thật kỹ rồi xử lý hoá học với dung dịch  $\text{HCl}$ , thì phản ứng (2) cũng chỉ bắt đầu xảy ra khi nung tới  $1500^\circ\text{C}$ . Còn nếu chất ban đầu ta dùng là  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  thì phản ứng (2) xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiều. Đó là do khi nung nóng sẽ xảy ra quá trình biến hoá thù hình  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{t^\circ} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Tại thời điểm xảy ra biến hoá đó, oxit nhôm trạng thái hoạt động, dễ tham gia phản ứng (gọi là hiệu ứng J. Hedvall). Đó là thời điểm lúc mạng lưới tinh thể của pha cũ (pha  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) đang bị phá vỡ để xây dựng mạng lưới của pha mới (pha  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Nhiệt độ xảy ra quá trình biến hoá thù hình  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{t^\circ} \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  lại phụ thuộc vào nguồn gốc hoá học của oxit nhôm (có thể gọi là tiền sử hoá học). Nếu oxit nhôm điều chế bằng cách nhiệt phân hiđroxit nhôm thì quá trình biến hoá thù hình  $\gamma \rightarrow \alpha$  xảy ra trong khoảng từ 600 đến 900°C tùy thuộc vào dạng hiđroxit và kỹ thuật nhiệt phân (nhiệt độ phân huỷ, tốc độ nâng nhiệt, thời gian lưu nhiệt, áp suất hơi nước trong buồng nhiệt phân (gọi chung là tiền sử nhiệt)). Nếu oxit nhôm điều chế bằng cách phân huỷ phen nhôm, thì dạng  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tồn tại bền đến gần 1200°C, và quá trình biến hoá  $\gamma = \alpha$  xảy ra ở khoảng nhiệt độ 1200 đến 1300°C. Phản ứng tổng hợp  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  chỉ xảy ra ở nhiệt độ cao trên 1100°C, do đó trạng thái hoạt động của oxit nhôm mà ở khoảng nhiệt độ quá thấp (600 ÷ 900°C) thì chưa kịp thực hiện phản ứng đã chuyển sang trạng thái bền  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

<b>Bảng 3.</b> Tính chất hoá lý của oxit sắt ba với các tiền sử hoá học và tiền sử nhiệt khác nhau [33]							
Chất ban đầu	Nhiệt độ nung (°C)	Tỷ trọng hạt (g/cm <sup>3</sup> )	Bề mặt riêng (Bet) (m <sup>2</sup> /g)	Thành phần (%) cấp hạt			Tỷ trọng đồng (g/cm <sup>3</sup> )
				> 40 $\mu\text{m}$	40 ÷ 10 $\mu\text{m}$	< 10 $\mu\text{m}$	
Cacbonat	400	4,86	18,7	36,1	46,22	17,68	1,11
	600	4,95	6,5	36,55	53,44	10,03	1,25
	850	5,05	1,0	27,15	66,47	6,38	1,66
	1000	5,06	0,5	29,38	63,45	7,17	2,02
Cacbonyl	400	4,69	10,0	-	-	-	0,39
	600	5,02	9,2	-	-	-	0,8
	850	5,12	0,9	38,3	37,1	24,6	2,08
	1000	5,20	0,45	53,1	37,84	9,06	2,13
Oxalat	400	4,94	7,0	0,18	62,95	28,76	1,49
	600	4,99	6,4	8,80	56,20	35,0	1,28
	850	5,15	0,9	6,00	69,51	24,49	1,28
	1000	5,20	0,65	2,10	59,80	39,0	1,52
Nitrat	400	5,04	11,1	7,72	28,35	66,93	1,87
	600	5,07	4,1	7,73	51,72	40,55	1,92
	850	5,11	0,2	6,04	60,51	32,45	2,41
	1000	5,15	0,2	6,26	68,08	25,66	2,5
Sunfat	850	5,22	0,9	62,66	31,86	5,48	1,36
	1000	5,23	0,2	62,36	31,70	5,94	1,46

Điều này cho thấy nếu ta sử dụng  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  thu được từ phản ứng phân huỷ phen nhôm sẽ thực hiện phản ứng (2) tổng hợp  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  dễ dàng hơn.

Để thấy rõ khả năng phản ứng của oxit kim loại phụ thuộc vào tiền sử hoá học và tiền sử nhiệt của oxit đó, chúng ta xét bột hematit  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



(gọi là phản ứng giữa các pha rắn) hoặc tiến hành phân huỷ nhiệt một hợp chất mà trong đó có chứa oxit silic và oxit nhôm như: caolinit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  hoặc pyrophyllit  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (gọi là phản ứng phân huỷ nhiệt nội phân tử).

Để tổng hợp pha phosterit  $2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$  ta có thể thực hiện phản ứng giữa các pha rắn  $\text{MgO}$  và  $\text{SiO}_2$  hoặc có thể thực hiện phản ứng PHNNPT khi phân huỷ talc  $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  hoặc phân huỷ secpentin  $3\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Khác hẳn với phản ứng xảy ra giữa các pha rắn, phản ứng PHNNPT xảy ra ở nhiệt độ thấp hơn nhiều.

Ví dụ để tổng hợp mulit bằng phản ứng giữa các oxit silic và oxit nhôm trong trường hợp đi từ các chất ban đầu tinh khiết hoàn toàn không có chất khoáng hoá, thì nhìn trên giản đồ hệ bậc hai  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ta thấy ít nhất cũng phải nung lên đến  $1585^\circ\text{C}$  (nhiệt độ bắt đầu xuất hiện pha lỏng). Trong khi đó ta nung caolinit lên đến  $1000^\circ\text{C}$  đã bắt đầu xuất hiện pha mulit.

$t^\circ\text{C}$

Mulit

**Hình 6.**

Giản đồ trạng thái hệ  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

$t^\circ\text{C}$

**Hình 7.**

Giản đồ trạng thái hệ  $\text{MgO-SiO}_2$

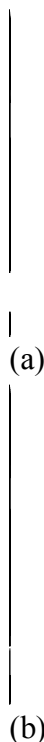
Khi nung secpentin lên khoảng lên khoảng  $800^\circ\text{C}$  là có sự hình thành pha gồm phosterit  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  (viết tắt là  $\text{M}_2\text{S}$ ), trong khi đó dựa vào giản đồ trạng thái thì tùy theo thành phần hỗn

hợp ban đầu giữa  $\text{SiO}_2$  và  $\text{MgO}$  sự hình thành phosterit đòi hỏi ít nhất cũng phải nung hệ lên trên  $1557^\circ\text{C}$ . Có rất nhiều ví dụ như vậy cho ta thấy việc sử dụng phản ứng PHNNPT có thể tiến hành tổng hợp được pha gốm ở nhiệt độ thấp, giảm đáng kể năng lượng.

Phương pháp sử dụng PHNNPT không chỉ giúp ta tổng hợp gốm bậc hai (chứa hai oxit) mà có thể sử dụng để tổng hợp gốm bậc cao hơn. Ví dụ để tổng hợp cordierit  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  ta có thể sử dụng phản ứng phân huỷ nhiệt mạng lưới caolinit và bằng một thủ thuật nhất định là thêm oxit magie vào.

Về lý thuyết chúng ta thấy trong quá trình phân huỷ nhiệt thì các oxit có trong hợp chất ban đầu đã được phân bố hoàn toàn có trật tự ở mức độ nguyên tử, mặt khác sản phẩm vừa mới phân huỷ đang ở trạng thái rất hoạt động do đó phản ứng hình thành mầm tinh thể sản phẩm có thể xảy ra một cách nhanh chóng. Ta có thể giải thích cơ chế phản ứng tạo thành mulit khi nung cao lanh như sau:

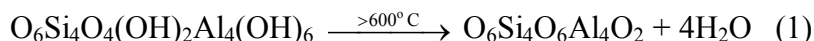
Trong mạng lưới caolinit ban đầu có sự phân bố các cation  $\text{Si}^{4+}$  và  $\text{Al}^{3+}$  hoàn toàn có trật tự (hình 8).



**Hình 8.**

Mạng lưới caolinit (a) và mạng lưới metacaolinit (b)

Khi nung lên đến trên  $600^\circ\text{C}$ , mỗi tế bào mạng caolinit mất đi 4 phân tử nước theo phản ứng:



Số phân tử này lấy ở lớp bát diện  $\text{Al}(\text{OH})_6^{3-}$ , còn lớp tứ diện  $\text{SiO}_4^{4-}$  vẫn giữ nguyên, do đó trật tự trong mạng tinh thể của metacaolinit trở thành  $\text{O}_2\ldots \text{O}_6\text{Si}_4\text{O}_6\text{Al}_4\text{O}_2\ldots \text{O}_6\text{Si}_4\text{O}_6\text{Al}_4\text{O}_2\ldots$ , ở nhiệt độ trên  $800^\circ\text{C}$  có sự chuyển dần các lớp sao cho mỗi ion  $\text{O}^{2-}$  của lớp  $2\text{O}^{2-}$  đi vào vùng lõm

của 3 ion  $O^{2-}$  ở lớp 6  $O^{2-}$  bên cạnh đó, nghĩa là có sự co của mạng tinh thể (kết quả xác định khối lượng riêng của mẫu caolinit khi nung đến  $800^{\circ}C$  chứng tỏ điều đó). Do đó bây giờ trật tự giữa các lớp của metacaolanh sẽ là  $O_8Si_4O_6Al_4O_8...$  pha metacaolanh lúc này trở lên không bền, tự thải ra 1 phân tử  $SiO_2$  để biến thành pha spinen Si-Al.

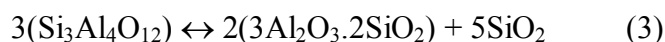


Metacaolinit

pha spinen Si-Al

Để hình dung cấu trúc tinh thể của pha spinen Si-Al ta so sánh với tinh thể spinen  $MgAl_2O_4$ . Mỗi tế bào mạng spinen có 8 phân tử  $MgAl_2O_4$ . Nghĩa là công thức của một tế bào mạng spinen là  $Mg_8Al_{16}O_{32}$ . Để có số ion  $O^{2-}$  bằng 32 trong spinen Si-Al ta phải nhân công thức phân tử spinen Si-Al trên đây với 8/3 sẽ được  $Si_8Al_{32/3}O_{32}$ . Từ đó ta thấy cũng như công thức spinen  $MgAl_2O_4$  mỗi tế bào mạng lưới của spinen Si-Al có 32 ion  $O^{2-}$  gói ghém chắc đặc lập phương tâm mặt, 8 ion  $Si^{4+}$  phân bố trong các hốc tứ diện, còn trong 16 hốc bát diện có 32/3 cation  $Al^{3+}$  và 16/3 hốc trống.

Ở nhiệt độ cao hơn có sự chuyển hoá spinen Si-Al thành mulit và thải ra một lượng  $SiO_2$  theo phản ứng sau



Chúng ta có thể lợi dụng phản ứng phân huỷ nhiệt cao lạnh để tiến hành tổng hợp một số gốm aluminosilicat như mulit, cordierit, celzian.

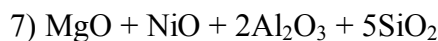
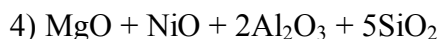
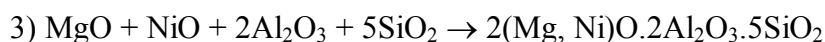
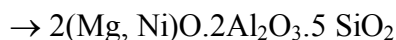
## 1.4 Nhiệt động học về phản ứng giữa các chất rắn

Khi nung hỗn hợp các chất rắn thì có thể xảy ra rất nhiều kiểu tương tác: Tạo thành hợp chất mới, tạo thành dung dịch rắn thay thế, dung dịch rắn xâm nhập... Đối với đa số các nhà vật liệu học thì nguồn thông tin chủ yếu về khả năng phản ứng giữa các pha rắn phần lớn phải dựa vào thực nghiệm. Điều này cũng dễ hiểu vì rất nhiều trường hợp tiến hành thực nghiệm đòi hỏi thời gian ít hơn so với việc tìm kiếm và phân tích các thông tin trong tài liệu tham khảo. Lượng thông tin về phản ứng giữa các pha rắn thì ngày càng nhiều, việc hệ thống hoá chúng khá phức tạp. Trétjakov J. D. từ năm 1978 đã tiến hành thống kê số lượng công trình phản ứng giữa các pha rắn kiểu  $R_1 + R_2 = R_3$  giữa 50 oxit kim loại s, p, d, f quan trọng nhất cho thấy một số rất lớn hợp chất mới [33]. Có lẽ thông tin này cũng có ích nên chúng tôi đưa vào trong phụ lục của tài liệu này. Trong bảng phụ lục cho biết tỷ lệ mol của chất tạo thành giữa các oxit. Ví dụ tương tác giữa oxit hơnmì  $Ho_2O_3$  với oxit nhôm  $Al_2O_3$  cho 3 hợp chất có thành phần 2 : 1, 1 : 1 và 3 : 5 nghĩa là  $Ho_4Al_2O_9$ ;  $HoAlO_3$ ,  $Ho_3Al_5O_{12}$ . Những ô còn để trống là chưa có thông tin về sự tương tác giữa cặp oxit đó, những ô có vạch ngang cho biết cặp oxit đó không tạo thành hợp chất mới. Trong bảng đó chỉ cho phản ứng kiểu  $R_1 + R_2 = R_3$ , để biết được loại phản ứng  $R_1 + R_2 = R_3 + R_4$  hoặc  $R_1 + R_2 = R_3 + \text{khí}$ , thì phải tiến hành tính toán giá trị  $\Delta G_T^0$  của phản ứng.

Khi tiến hành nung một hỗn hợp trên hai oxit thì số phản ứng xảy ra sẽ rất nhiều, việc tính toán khả năng phản ứng giữa chúng phức tạp hơn.

Ví dụ chúng ta khảo sát tổng hợp gốm cordierit  $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$  trong đó có sự thay thế một phần  $MgO$  bằng  $NiO$  [34]. Muốn thế chúng ta chuẩn bị hệ chứa 4 oxit  $MgO$ ,  $NiO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  trong đó tổng số mol của  $MgO$  và  $NiO$  bằng 2, số mol  $Al_2O_3$  bằng 2,  $SiO_2$  bằng 5.

Khi nung một hỗn hợp chứa 4 oxit như vậy có thể xảy ra rất nhiều phản ứng khác nhau:



Thiết lập phương trình tính biến thiên thế đẳng áp đẳng nhiệt của các phản ứng đó vào nhiệt độ  $\Delta G_T^\circ = f(T)$  ta được bảng 4.

<b>Bảng 4.</b> $\Delta G_T^\circ$ của các phản ứng trong khoảng 1000 ÷ 1800 K					
<b>Phản ứng</b>	<b><math>\Delta G_T</math> ở các nhiệt độ K (J)</b>				
	<b>1000</b>	<b>1200</b>	<b>1400</b>	<b>1600</b>	<b>1800</b>
1	-564570,00	-619772,40	-679772,94	-721813,20	-768902,52
2	-291903,60	-331352,40	-368455,11	-403813,92	-43701,90
3	-732979,14	-77289,40	-832740,75	-878659,11	-921587,34
4	-187688,16	-207531,75	-225828,00	-242806,92	-238071,22
5	-1069797,40	-1113708,40	-11154399,20	-1192204,50	-1226915,10
6	20826,36	59238,03	59238,03	79708,90	100284,36
7	-225702,54	-188389,10	-188399,10	-167405,46	-145533,60

Các số liệu trong bảng 4 cho thấy các phản ứng tạo thành cordierit chứa niken  $2(\text{MgNi})\text{O}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$  có giá trị  $\Delta G_T^\circ$  âm nhất (các phản ứng 1, 2, 3 và đặc biệt là phản ứng 5) so với phản ứng tạo thành spinen niken  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (các phản ứng 6 và 4). Phản ứng tạo thành spinen  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  (phản ứng 6) có giá trị  $\Delta G_T^\circ$  dương ở mọi nhiệt độ. Những thông tin này rất có ích cho việc dự đoán sản phẩm của phản ứng giữa các pha rắn hoặc góp phần giải thích kết quả thực nghiệm trong nghiên cứu.