## Termikus analízis II

Összeállította Dr. Madarász János Frissítve 2019 tavaszán

#### Termogravimetriás görbék lefutása és

#### interpretálása



Main types of thermogravimetric (TG) curves. (Based on Duval, C. (1963) Thermogravimetric Analysis, Elsevier, Amsterdam, 2nd edn. and Daniels, T. ermal Analysis, Kogan Page, London, with permission.)

## Szimultán TG/DTA: A Derivatográf



Fig. 3.1.1 Derivatograph for simultaneous TG, DTG and DTA. 1) Sample; 2) reference material; 3) furnace; 4) thermocouples; 5) corundum tubes; 6) flexible junction; 7) coil; 8) magnet; 9) optical system; 10) galvanometers; 11) photographic paper

Paulik Ferenc, Paulik Jenő, Erdey László, Z. Anal. Chem., 160 (1958) 241

#### Kálcium-oxalát monohidrát, Ca(COO)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O, sztöchiometrikus bomlása inert atmoszférában



### Szimultán TG/DTA-módszer

- TG: △m (%) tömegváltozás T (°C) lineáris hőprogram szerint követve (△m (%) folyamata, tartománya, mértéke)
  - deszorpció (-); abszorpció, kemiszorpció (+);
  - szublimáció, párolgás (-); kondenzáció (+)
  - nedvességtartalom: száradás (-), nedvesedés (+)
  - kristályvíz, kötöttség szerint (rácsközi < 100°C < koordinált), kristályoldószer elvesztése,
  - illékony, ill. éghető (esetleg kiégő) bomlástermékek eltávozása -kátrány-, majd kokszképződés
  - hamu-, pernye- vagy salaktartalom (koksz kiégése után),
  - fémkomplexek fém(oxid) tartalma
  - fémoxidkerámiák szinterelődése (zsugorodása), △V, felhajtóerő vált.
- Két vagy több átlapoló folyamat/reakció esetén a hőmérséklet szerinti felbontás növelése érdekében:
  - DTG: dm/dt (%/min!) T (°C), tömegváltozás sebességi görbéje átlapoló, de több csúcsú
  - lassabb fűtési sebességű, ill. izoterm (T=áll.) vizsgálatok
  - fűtési sebesség visszafogása alacsony, állandósítandó bomlási sebesség tartására ('quasi isoterm', 'szabályozott sebességű, CRTA', 'nagyfelbontású, HR' módszerek)

## Szimultán TG/DTA-módszer

- DTA:  $\Delta T = T_m T_r (^{\circ}C) (\rightarrow \Delta H \text{ hőszínezet}) T (^{\circ}C)$
- Hőelvonó (endoterm) folyamatok  $\Delta H > 0$ 
  - deszorpció, szublimáció, olvadás (∠m=0!), párolgás,
  - száradás, kristályvíz, ill. kristályoldószer elvesztése,
  - enantiotróp kristályosmódosulat-változás
  - bomlás, degradáció: illékony bomlástermékek (kátrány-, majd kokszképződés)
  - bomlékony szervetlen összetett anionok bomlása
- Hőtermelő (exoterm) folyamatok  $\Delta H < 0$ 
  - abszorpció, kemiszorpció, nedvesedés
  - amorfból kristályosodás,
  - hűtéskor kristályosodás olvadékból, módosulat visszaalakulás
  - éghető bomlástermékek égése, koksz kiégése
  - oxidálható kationok, ill. anionok égése

#### Vízmentes kálcium-oxalát $Ca(COO)_2$ bomlása $CO_{(g)} + \frac{1}{2}O_{2(g)} = CO_{2(g)}$



#### Szimultán TG/DTA-EGA-kapcsolt módszerek

EGA-MS inert atmoszférában CO, (oxidáló atmoszférában CO<sub>2</sub>)



Alternatíva: EGA-FTIR inert atmoszférában CO, (oxidáló atmoszférában CO<sub>2</sub> szintén)

# Szimultán termogravimetria és differenciális termoanalízis (TG/DTA)

referenciatégelyétő

σ

Hőmérsékletkülönbség



• Ammónium paravolframát  $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}]$ .4H<sub>2</sub>O termikus bomlása levegőben

**On-line** kapcsolt TG/DTA-EGA-MS,

Fejlődő gázkeverék MS-fragmenseinek nyomon követése



Ammónium paravolframát  $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}].4H_2O$  termikus bomlása levegőben

#### **On-line** kapcsolt TG-EGA-FTIR,

Fejlődő gázkeverék FTIR-spektrumai (500-4000 cm<sup>-1</sup>)



Ammónium paravolframát (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>].4H<sub>2</sub>O termikus bomlása levegőben

# On-line kapcsolt TG-EGA-FTIR – gázfejlődés menetek



Ammónium paravolframát (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>[H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>42</sub>].4H<sub>2</sub>O termikus bomlása levegőben

## EGA: TG/DTA-MS és TG-FTIR



a referenciatégelyétől

Hőmérsékletkülönbség

• Ammónium paravolframát  $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}]$ .4H<sub>2</sub>O termikus bomlása levegőben

Egyforrású, szilárd fém-tiokarbamid prekurzorok termikus bomlásának TG-EGA-FTIR és TG/DTA-EGA-MS vizsgálata alternatív napelemrétegek porlasztásos pirolízises leválasztásának modellezésére





#### Entalpiaváltozás pontosabb mérése Differenciális Pásztázó Kalorimetria, DSC



#### Differenciális Pásztázó Kalorimetria (DSC entalpiakalibráció) 2 1 -R . $\frac{dQ}{dt}$ DTA endo 5 ้ง 157° 6 0.5 mW Μ Teljesítmény-T. 158,5° $\sim\sim\sim$ $\sim \sim$ kompenzációs DSC U₽ UM 161° Programozó és szabálvozó 150 160 170 <u>T,°C</u> Kemence Fűtési sebesség T<sub>P</sub> 1 °C/min, -5 °C/min, 2 referencia minta Hőáram-DSC 3 - 20 °C/min R<sub>D</sub> $R_{\Delta}$ $R_{D}$ Tiszta indium (4,38 mg) $T_{R}$

olvadási DSC görbéi

# Műanyagok DSC mérései



Figure 4.20 DSC of a sample of plastic waste (LDPE=low density polyethylene; HDPE=high density polyethylene; PP=polypropylene; PTFE=poly(tetrafluoro-ethylene), 'Teflon').



Figure 4.21 Curing of an epoxy resin.

Üvegesedési átmenet (lágyulás) DSC-vel követve

 Polimerek üvegesedési hőmérsékleti tartománya (másodrendű átalakulás, nincs látenshő, csak a hőkapacitás [=alapvonal] változik a hőmérséklettel)



Részleges rendeződés, "részleges utókristályosodás", "nagyrugalmas átmenet", "entalpiarelaxáció" felfűtés közben



#### Tisztaságvizsgálat DSC-vel:

Olvadáspont-csökkenés a szennyezések hatására

Termodinamikai egyensúly és ideális viselkedés feltételezésével (és néhány további egyszerűsítő feltétellel) a vant' Hoff egyenlethez jutunk:



Az összefüggés szerint, ha  $T_i$ t 1/ $F_i$ függvényében ábrázoljuk, egyenest kapunk, melynek paramétereiből kiszámíthatjuk a szennyező móltörtjét  $x_2$ -t és a tiszta anyag olvadás-pontját  $T_0$ -t. Szerves, ill. gyógyszeripari anyagok polimorf módosulatainak megkülönböztetése DSC-vel. Gyakorlati példa: Szorbitkristályosítás



1 - A módosulat,
 2 - B módosulat,
 3 - megdermedt olvadék

50% A + 50% B módosulatú szorbit keverékének

#### Szorbit olvadék ipari kristályosítása



- Az olvadékot levegővel porlasztjuk be a torony felső harmadánál
- A beoltó kristályokat pneumatikusan adagoljuk be, az olvadékcseppekkel egyenáramban találkoznak
- A kristályosodás hőjét nagyrészt az áramló levegő viszi el

# Folyadékkristályok típusai



(Megjegyzés:Létezik hélixes jellegű koleszterikus folyadékkristály szerkezetű típus is.)

#### Folyadékkristályok módosulatváltozásainak DSC mérése



Figure 4.23 DSC curve of a liquid crystal (chloresteryl myristate) (Brennan, W. P. and Gray, A. P. (1974) *Perkin-Elmer Thermal Analysis Application Study*, No. 13, April, with permission.)

<u>Kétkomponensű</u> <u>rendszerek szilárd-</u> <u>folyadék</u> <u>fázisdiagramjainak</u> <u>leggyakoribb típusai</u>

a) eutektikus kristálykeverék
(konglomerátum)
b) szilárd
sztöchiometrikus
vegyület
c) szilárd oldat v. más
néven elegykristály



## <u>Kétkomponensű eutektikus rendszerek</u> szilárd-folyadék fázisdiagramja DSC (DTA)



- Az ábra alsó részén egy eutektikus típusú fázisdiagram, felső részén az **x**<sub>1</sub> összetételnek megfelelő DTA/DSC görbe található, a két csúcs az eutektikum megolvadásához, illetve a visszamaradt szilárd **B** anyag feloldódásához tartozik.
- Az eutektikus fázisdiagram ismert összetételű mintákra mérve szerkeszthető, ill. számítható a  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $\varDelta H_A$  és  $\varDelta H_B$  adatokból, (egyszerűsített Schröder van Laar egyenlet szerint)
- A fázisdiagram ismeretében a DSC görbéből meghatározható a keverék összetétele is akár.
- Háromkomponensű eutektikus keverékek háromszög diagramja is szerkeszthető. Pl. lágyforraszok, kerámiák, rezolválási fázisrelációk

### Likvidusz-görbéket leíró egyenletek

Kristálykeverékre:



Racém 1:1 molekulavegyületekre:

Egyszerűsített Schröder – van Laar - egyenlet

$$Ha \ x_{2} < x_{eu}, \ akkor$$

$$\ln x_{1} = \ln (1 - x_{2}) = \frac{\Delta H_{1}}{R} \left( \frac{1}{T_{1}^{f}} - \frac{1}{T^{f}} \right), \ ill. \ (L_{1})$$

$$\ln x_{2} = \frac{\Delta H_{2}}{R} \left( \frac{1}{T_{2}^{f}} - \frac{1}{T^{f}} \right), \ ha \ x_{2} > x_{eu} \qquad (L_{2})$$



+ Prigogine – Defay - egyenlet (L<sub>3</sub>)  $\ln[4x_{2}(1-x_{2})] = \frac{\Delta H_{1:1}}{R} \left(\frac{1}{T_{1:1}^{f}} - \frac{1}{T^{f}}\right),$   $ha x_{eu} < x_{2} < 1 - x_{eu},$   $[ahol \Delta H_{1:1} = 2\Delta H_{1/2:1/2} =$   $= 2M_{1/2:1/2}(g / mol) * \Delta H^{f}(J / g)]$ 

#### Enantiomerek 1:1 (racém) összetételű lehetséges vegyületei, keveréke, vagy szilárdoldatai



Ę.

۲ţ,

compound  $T_{R}^{f} \approx T_{C}^{f}$ 



(b) Racemic compound with  $T_{\rm R}^{\rm f} < T_{\rm A}^{\rm f}$ 

#### szilárdoldatok



- (d) Pseudoracemates, i.e. racemic solid (c) Racemic conglomerate or a racemic solutions: 1 - ideal, 2 - nonideal with
  - a maximum melting point, 3 nonideal
  - with a minimum melting point.



70



Figure 4-Differences between homochiral and racemic species in (a) the melting points,  $\Delta T^i$ , and (b) the enthables of fusion.  $\Delta \Delta H^i$ 

#### Racémvegyületek (*d* + *l* → *R*) képződési reakciójának termodinamikai jellemzése



rigure 5—i he tree energy of formation, △G°, of the racemic compound.







Figure 7—The entropy of mixing in the liquid state,  $\Delta S_i^n$ .

$$\Delta S_{l}^{m} = \frac{\Delta H_{R}^{f}}{T_{R}^{f}} - \frac{\Delta H_{A}^{f}}{T_{A}^{f}} - \frac{\Delta H_{R}^{f} - \Delta H_{A}^{f}}{T_{R}^{f} - T_{A}^{f}} \ln \frac{T_{R}^{f}}{T_{A}^{f}}$$

$$\Delta G_{T_{A}}^{o} \cong -\Delta S_{R}^{f} \Delta T - T_{A}^{f} R \ln 2, \text{ when } T_{A}^{f} < T_{R}^{f},$$
i.e.,  $\Delta T > 0$  (6a)  

$$\Delta G_{T_{A}}^{o} \cong -\Delta S_{A}^{f} \Delta T - T_{R}^{f} R \ln 2, \text{ when } T_{A}^{f} > T_{R}^{f},$$

i.e.,  $\Delta T \leq 0$  (6b)

(RR)- és (SS)-transz-1,2-ciklohexándiolok terner fázisdiagramja (RR)-borkősavval rezolválva



## <u>Vaj – margarin</u>



Figure 4.25 Butter and margarine - you can tell the difference!

## Izoterm Titrálásos Kalorimetria

(Isothermal Titration Calorimetry ITC)

Protein-ligandum-kötési folyamat energetikájának és termodinamikájának felderítésére

 $\begin{array}{l} \mathsf{P} + \mathsf{nL} <=> \mathsf{PL}_{\mathsf{n}}, \quad (\text{legyen n=1}) \\ \mathsf{K}_{a(\text{ffin})} = [\mathsf{PL}] / [(\mathsf{P}] / [\mathsf{L}]), \quad \Delta \mathsf{H}_{a}, \, \Delta \mathsf{G}_{a}, \, \Delta \mathsf{S}_{a} \\ \mathsf{Q} = \Delta \mathsf{H}_{a} * \Delta \mathsf{V} * [\mathsf{P}]_{0} * \mathsf{K}_{a} \, [\mathsf{L}] / \, (1 + \mathsf{K}_{a} [\mathsf{L}]); \\ \mathsf{L}: \text{ aktuális szabad ligandum koncentráció} \end{array}$ 

 $\Delta H_a$  számítható; K<sub>a</sub> számítható;

 $\Delta G_a = - RT \ln K_a$ ,  $\Delta G_a számítható;$ 

 $\Delta G_a = \Delta H_a - T\Delta S_a = \Delta S_a számítható;$ 



160

140

120

100 1 Time (min) 180

200

Current Opinion in Structural Biology

220

0.5

0.0

-0.5

-1.5

-2.0

-2.5

0

20

966 –1.0 Incer[

#### Dilatometria (TD), Termomechanikai analízis (TMA),



Neoprén hőtágulási görbéje (1) és penetrációs görbéje (2). A terhelés: 1 - 0 N, 2 - 0,05 N

Penetráció Nyújtás

S – minta

## Préselt szénrudak TD mérése kokszolhatósági paraméterek érdekében



- temperature at which the piston has moved down
   0,5 mm<sup>1</sup>) : softening temperature.
- T<sub>11</sub> temperature at which the piston reaches its lowest point : temperature of maximum contraction.
- T<sub>111</sub> temperature at which the piston reaches its highest point : temperature of maximum dilatation.
  - maximum contraction of length of pencil, per cent.
- b maximum dilatation of length of pencil, per cent.

#### Dinamikus Termomechanikai Analízis (DMA)

- Nylon-66 dinamikus termomechanikai görbéi DuPont DMA készülékkel felvéve. A folytonos görbe a rendszer rezonanciafrekvenciáját, a szaggatott a csillapítást írja le.
- A minta mérete: 0,13x1,55x0,663 cm, rezgési amplitúdó: 0,10 mm, hevítési sebesség: 5 °C/min.



## Termomagnetometria (Sztatisz J)

- TG mágneses térben (mágnes a kemencén)
- Curie-hőmérsékleten a ferromágneses anyagok paramágnesessé válnak, azaz elvesztik a mágnesességüket
- Látszólagos súlyváltozás a TG görbén /DTG-n is csúcs(változás)
- $Y_2O_3 + Fe_2O_3 = 2 YFeO_3$
- $3 \text{ YFeO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 = Y_3\text{Fe}_5\text{O}_{12} (\text{YIG})$
- J. Magnetism and Magnetic Materials 41 (1984) 73-74



Fig. 1. DTG(M) curves of  $3Y_2O_3$ :  $5Fe_2O_3$  powders sintered at different temperatures for 6 h.

#### Curie-pontokon alapuló (termomagnetometriás) hőmérséklet- kalibráció



Figure 3.6 Curie-point method of temperature calibration [27]. (With the permission of -

Vékony filmek gázfázisú kémiai (CVD, ALD) módszerekkel történő leválasztásában alkalmazható termoanalitikai módszerek

Prekurzorok szintézise és jellemzése

- olvadáspontok, forráspontok mérése (DTA, DSC)
- tisztaságvizsgálat (DSC, DTA)
- illékonyság (szublimáció, párolgás) vizsgálata (TG)
- gázfázisú specieszek felderítése (TG-MS, TG-FTIR)
- a vékonyfilm-növekedési reakciók szimulációja (TG/DTA-ban)

Vékonyfilm-növesztés CVD-vel, ALD-vel in situ monitorálása

- a reaktor atmoszférájának MS-sel, FTIR-gázelemzővel
- a hordozó felületének spektroszkópiai módszerekkel
- a leváló anyagmennyiségnek kvarckristály-mérleggel (QCB)

A vékonyfilmek jellemzése, vizsgálata

- termikus degradációjuk, TG-vel, EGA-MS-sel, ETA-val
- fázisátalakulásaik, magas hőmérsékletű XRD-vel
- reakciójuk a hordozójukkal, DTA/DSC, XRD

Filmek (hő)stabilitás-vizsgálata magas hőmérsékletű in situ röntgendiffrakcióval (HT-XRD)



*In situ* magas hőmérsékletű röntgendiffrakcióval (HT-XRD) (a) 28, (b) 600, (c) 800 és (d) 1000°C-on mért SrS thin film minta (630 nm). A csúcsok azonosítása 1000°C-on azt mutatja, hogy a vékony SrS film reagált a levegővel és a szilicium hordozó lapkával. Az azonosított fázisok:  $a=SrSO_4$ ,  $b=SrSiO_4$ ,  $c=SrSiO_3$ .

Madarász, J.; Leskelä, T.; Rautanen, J.; Niinistö, L.; J. Mater. Chem., 1996, 6, 781-787

## Curiosity (Marsi önjáró laboratórium) (lég- és szilárdminta elemzői: (py)-GC-MS, -TL(IR)S)



http://www.nasa.gov/images/content/681385main\_PIA16100\_Mahaffy\_1.jpg



#### Hangolható IR-lézerfrekvenciás spektrofotométer széndioxid, vízgőz és metán detektálásra és izotópeloszlásának mérésére



## ChemCam (Chemistry&Camera) Kémiai Kamera



- gyors kőzet-meghatározás
- a marsi talaj, kavics, hamu feltérképezése
- hidratált ásványok, víz, jég meghatározása, életjelek kutatása
- felületek megtisztítása

- nyomelem szintű kvantitatív analízis
- nagyfelbontású RMI:

**geomorfológia és képalkotás –** kapcsolatot teremt a többi eredmény és a mintavétel helye között

# Termoanalitikai mérési adatokat befolyásoló paraméterek

Table 13.2.2.Major factors affectingthe recorded mass (m) andtemperature (T) in thermogravimetry

Buoyancy (m)Condensation and reaction (m)Electrostatic effects (m)heating rate (T)Gas flow (T)Sample holder (T)Reaction enthalpy (T)Sample size and packing (T) Table 13.2.3. The influence of sample and operational parameters onresolution and sensitivityDSC, DTA

Parameter	Maximum resolution	Maximum sensitivity
Sample size	small	large
Particle size	small	large
Sample packing	dense	loose
Heating rate	slow	fast
Atmosphere	high conductivity	low conductivity

Table 13.2.5. Major points in the data presentation recommendations by ICTAC and IUPAC for TG, DTA. DSC or EGA records

- identification of the sample (name, formula, composition)
- source and history of the sample (pretreatments, etc.)
- atmosphere (composition, pressure; static, dynamic or self-generated)
- geometry and material of the sample holder
- sample weight and its packing
- instrument type, heating rate, and temperature program used