

# Charakterizace materiálů pomocí termické analýzy, fyzisorpce a chemisorpce

pragolab

Mgr. Anna Kolouchová, Ph.D.

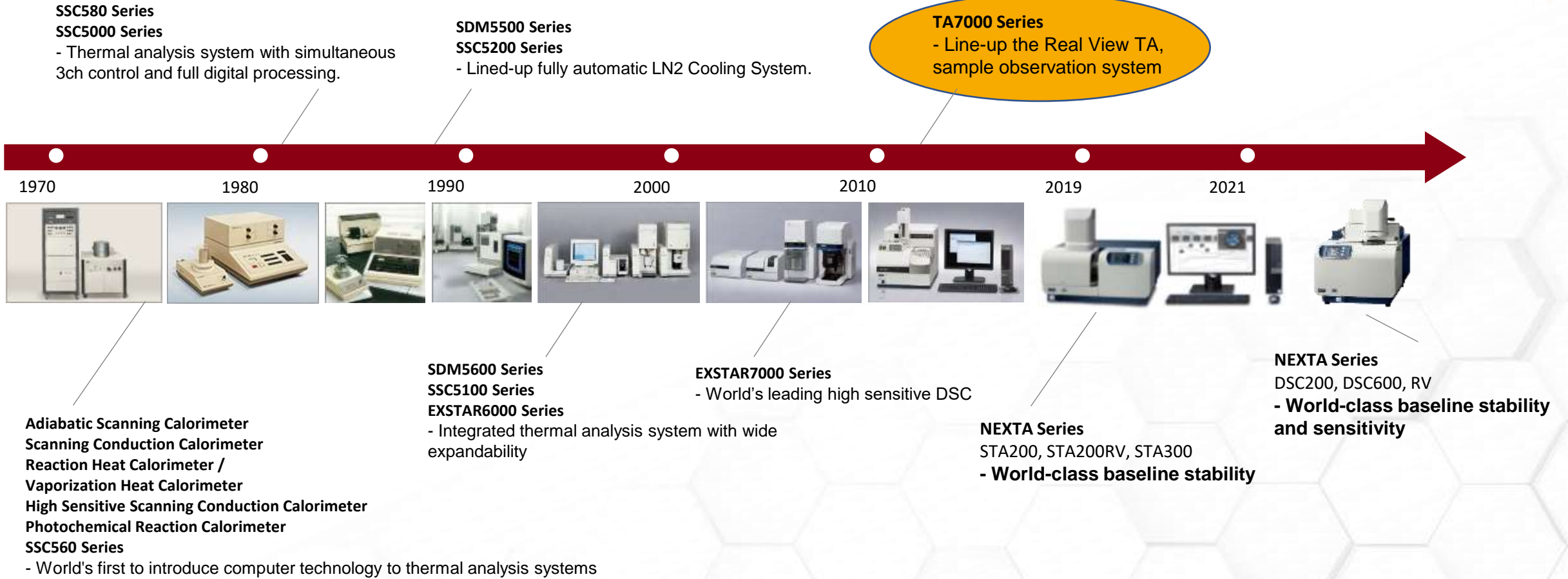
**HITACHI**  
Inspire the Next

**mi micromeritics®**

 **Surface Measurement Systems**  
World Leader in Sorption Science

## Highly Trusted Brand with remarkable achievements

Since the first model in 1974, Hitachi High-Tech Science has been a pioneer in developing and manufacturing thermal analysis instruments. With over 40 years of experience and having operational bases worldwide, we are confident in providing state of the art instruments and solution, always as ever.



# Hitachi Thermal Analysis Range



**VISIBLY BETTER  
THERMAL ANALYSIS**

# NEXTA DSC Series



Aplikačně specifická řešení a návrh konfigurace...

**Tání, skelný přechod, krystalizace,** vizualizace vzorku, polymerace vytvrzováním, sublimace, odpar dehydratace, termální dekompozice, teplotní roztažnost a smršťování, studium tepelné historie, **měrná tepelná kapacita ( $C_p$ ),** kinetické studie

# DSC600



- NEXTA DSC600 je vhodná pro nejpokročilejší aplikace vědy a výzkumu

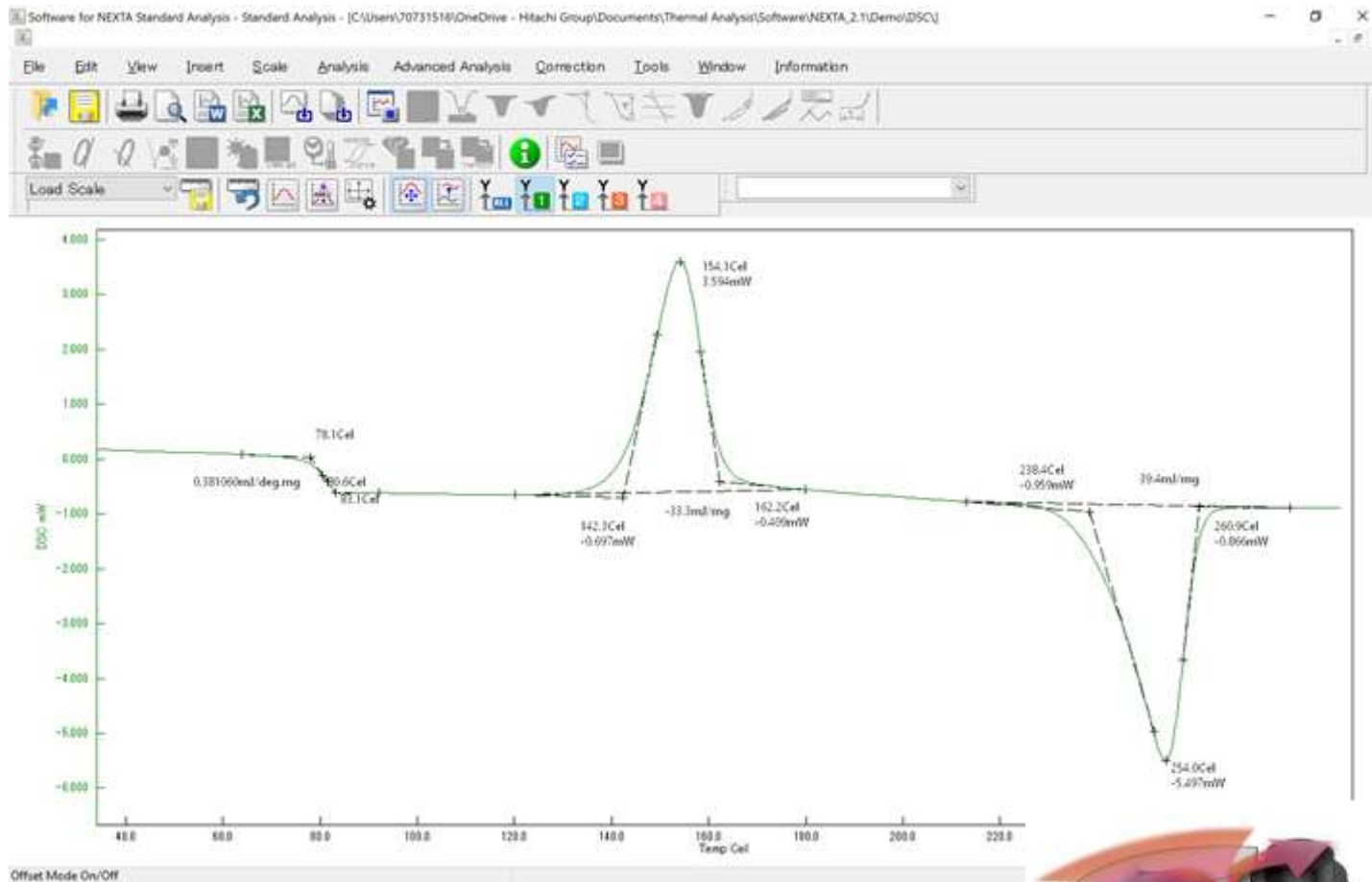
# DSC200



- NEXTA DSC200 pokrývá celou řadu aplikací především v rutinní kontrole kvality.

Model	DSC600	DSC200
Temperature range	-150°C ~ 725°C	
DSC dynamic range	±100 mW	±200 mW
RMS noise / sensitivity	0.05 µW / 0.1 µW	0.1 µW / 0.2 µW
Time constant (resolution)	<3.0 seconds or <1.1 second with the enhanced peak function activated	<6.5 seconds or <5.0 second with the enhanced peak function activated
Baseline repeatability	±5 µW	
Programmable rate	0.01°C ~ 100°C / min	
Purge gas control	Mass flow controller, 2 lines for air and inert gas	
Cooling options	<u>Dual cooling capability</u> included as standard (options for air cooling, electrical cooling and liquid Nitrogen)	
RealView	<u>RealView ready</u> (-50°C ~ 300°C)	

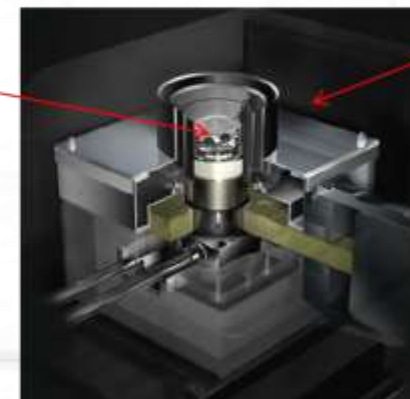




**Unikátní pec s centrálním tepelným tokem a konstrukce senzorů zajišťují vysokou citlivost (S/N), nepřekonatelné rozlišení a vysokou stabilitu základní linie ( $\pm 5 \mu\text{W}$ )!**

**Sledována je teplota vzorku nikoliv pece!**

**-170 °C → 725 °C**



# Simultánní duální chlazení

- ✓ Současně lze mít připojená dvě zařízení pro chlazení/ohřev
- ✓ SW přepíná automaticky dle zvoleného teplotního rozsahu

Automatické kompletní vypnutí systému po skončení analýzy ON/OFF systém.



**LN<sub>2</sub>  
Cooling Unit**  
-170 to 725 °C



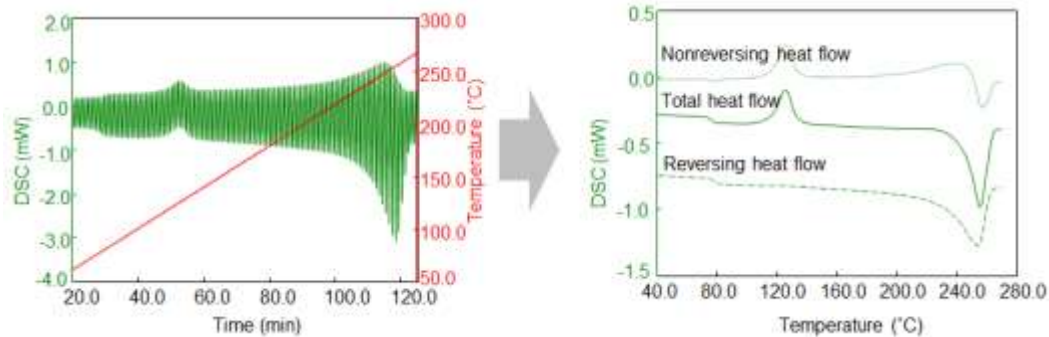
**Electrical  
Cooling Unit**  
-80 to 550 °C



**Air  
Cooling**  
Ambient to 725 °C

# NEXTA SOFTWARE

- ✓ Snadný průvodce měřením a kalibrací
- ✓ Možnost pokročilého nastavení metod
- ✓ **Standardní testovací metody (JIS, ISO, ASTM)**
- ✓ Neomezený počet licencí vyhodnocovacího SW
- ✓ **Teplotně modulované DSC**, kdy je signál tepelného toku rozložen na reverzibilní a ireverzibilní část



The screenshot shows the NEXTA software interface. At the top, it displays 'Ready (Electrical cooling)' and 'Manual Measurement'. The 'Selected Guidance' area is empty. On the right, there are control buttons: 'To Menu', 'End', and 'Next'. Below these are measurement parameters: Control Temp. (Cel) 25.05, Program Temp. (Cel) 25.00, Sample Temp. (Cel) 24.32, DSC (uW) -99.25, and DDSC (uW/min) -65.59. A section titled 'Select the measurement method and click [Next].' contains a table of standard test methods. The table has three columns: 'Standard Test Method', 'Customize', 'Calibration', and 'Calibration customization'. The methods listed include Specific heat capacity ISO 11357-4, Kinetics ISO 11358-3, Tm ISO 11357-3, ΔHm ISO 11357-3, Tc ISO 11357-3, ΔHc ISO 11357-3, Tg ISO 11357-2, Tg ISO 22768, Specific heat capacity JIS K 7123, Tm JIS K7121, ΔHm JIS K7122, Tc JIS K7121, ΔHc JIS K7122, Tg JIS K6240, Tg TM2.4.25C, Specific heat capacity ASTM E1269, Kinetics ASTM E1641-16, Tm ASTM E794-06, ΔHm ASTM E793-06, Tc ASTM E794-06, ΔHc ASTM E793-06, Thermal decomposition TM2.4.24.6, OIT JIS K6762, Thermal Stability by TG E2550-11, OIT ASTM E1858-08, TM-DSC Tg ASTM E2602-09, and Tg ASTM E1356-08. At the bottom, there are fields for 'Sequence No. 1', 'Step No. 1', 'Ramp Mode: Normal Temp. Control', 'Remain: 5min', and 'TMA7100\_3\_10100942000002'.



# Příprava vzorků



3 různé hlavy k dispozici

**Manuální lis**



**Automatický lis**

- ✓ Vysoká opakovatelnost přípravy vzorků (střídání operátorů)
- ✓ Ovládání stiskem tlačítka bez použití síly
- ✗ Pořizovací cena

## Autosampler - volitelně



- 50pozicový autosampler
- 2,8 krát rychlejší než předchozí verze
- Čtyřprstý držák (robustní a bezchybný)
- **Střídání referenčních vzorků během analýzy!**
- **Možnost SAFETY LID**













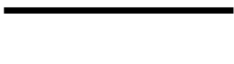



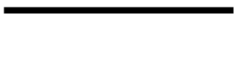

# NEXTA STA Series



Aplikačně specifická řešení a návrh konfigurace...

**Sublimace, odpar, dehydratace, termální adsorbce/absorbce, dekompozice, měrná tepelná kapacita ( $C_p$ ), analýza vyvíjených plynů, kinetické studie, vizualizace vzorku, tání, teplotní roztažnost a smršťování, studium tepelné historie, polymerace vytvrzováním, krystalizace, skelný přechod**

→ Kombinací TGA s možnostmi DSC lze rozlišit mezi jednotlivými ději

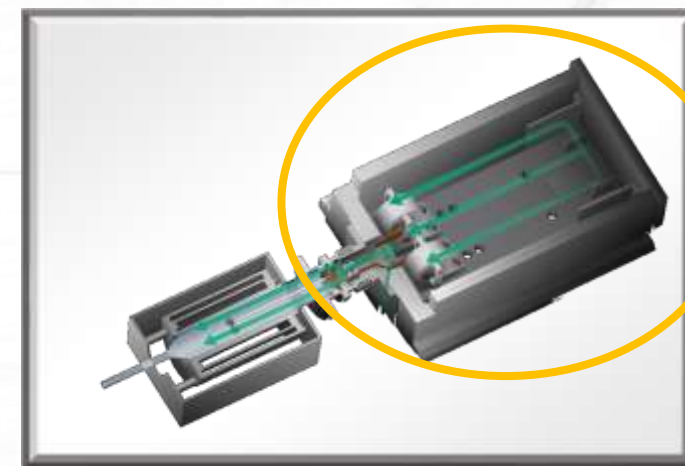
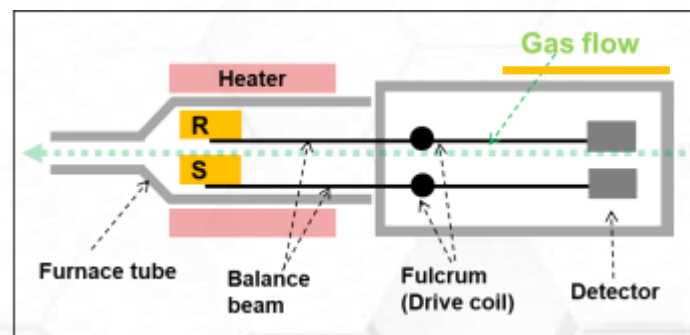
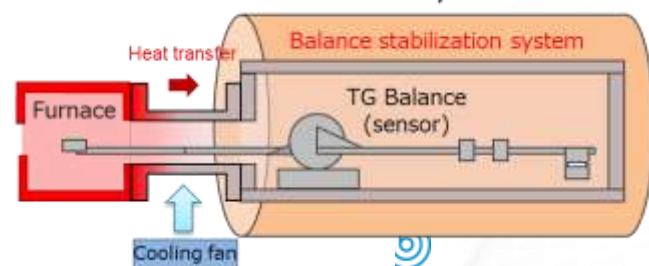
<b>Phenomenon</b>	<b>TGA</b>	<b>+</b>	<b>DSC</b>
<b>Thermal decomposition</b>			
<b>Oxidative decomposition</b>			
<b>Oxidation</b>			
<b>Dehydration</b>			
<b>Sublimation / Evaporation</b>			
<b>Melting</b>			
<b>Crystallization</b>			
<b>Glass transition</b>			

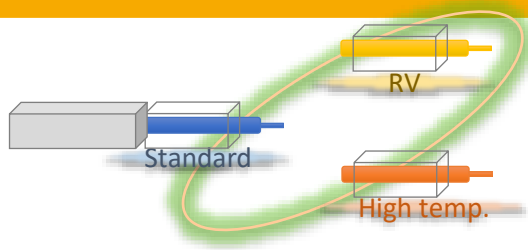
# Simultánní termická analýza

→ Využívá termogravimetrické analýzy (TGA) s možnostmi diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

- ✓ Vynikající výsledky TGA analýzy ( $\Delta m/\Delta T/\Delta t$ ); minimální hmotnost vzorku → citlivé sledování změn
- ✓ Horizontální uspořádání váhového systému (double-beam) → **Vynikající stabilita základní linie!**
- ✓ Nejlepší regulace teploty
- ✓ Efektivní výměna plynů
- ✓ Nízký obsah reziduálního kyslíku díky rychlému proplachu systému (<5ppm O<sub>2</sub>) bez využití vakua!
- ✓ Údaje o kvalitě DSC signálu
- ✓ Kvantitativní stanovení **enthalpie**
- ✓ Modulovaná DSC analýza (stanovení **měrné tepelné kapacity Cp**)

TG with Balance Stabilization System





# STA200

- Standardní verze (max. 1100 °C)

# STA300

- Vysokoteplotní verze (max. 1500 °C)

Model	STA200	STA200RV	STA300
Balance type	Horizontal Differential Balance		
Temperature range	Ambient to 1,100°C	Ambient to 1,000°C	Ambient to 1,500°C
RealView camera	RealView optional	RealView ready	RealView optional
TG baseline drift		<10 µg	
TG baseline stability		<10 µg	
DSC function		Included as standard	
Specific heat capacity		Included as standard	
Temperature precision		+/- 0.07°C	
Temperature accuracy		+/- 0.2°C	
Gas control	Standard: 2 Integrated mass flow controller. Option: 4 mass flow controller		
Helium mass flow controller	Optional		

**Heating Rate: 0.01 to 150°C/min!**

...Pecí lze mít více a střídat je!

**Lze rozšířit o RealView!**



# Plyny pro proplach vzorku, průtokoměry

	Standard	3MFC-3GGAS	3MFC-3GAS(He)
Connected gas	2	3	3
Switching during measurement	Available	Available	Available
Dual gas flow	N/A	Available	Available
Helium gas flow	N/A	N/A	Available

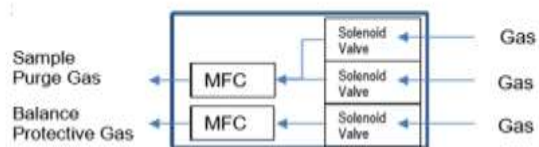
- Pro přesnou regulaci je vždy využíván hmotnostní průtokoměr (**mass flow controler**)
- Helium vyžaduje speciální typ průtokoměru ( $\downarrow Mr$ )

## Gas Management Systems

**Vždy je třeba 1 průtokoměr pro váhy (balance protection gas, N<sub>2</sub>)**

$\Sigma 2$

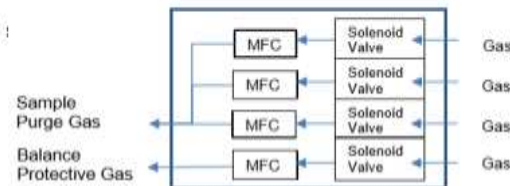
Standard



**2 plyny, 1 průtokoměr → nemohou téci simultánně**

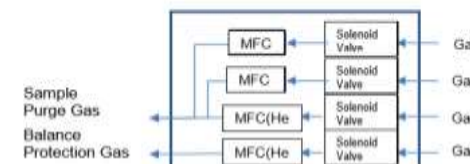
$\Sigma 4$

Mass flow 3-lines



**3 plyny, 3 průtokoměry → plyny lze mísit  
Např. 95 % N<sub>2</sub>, 5 % vzduch**

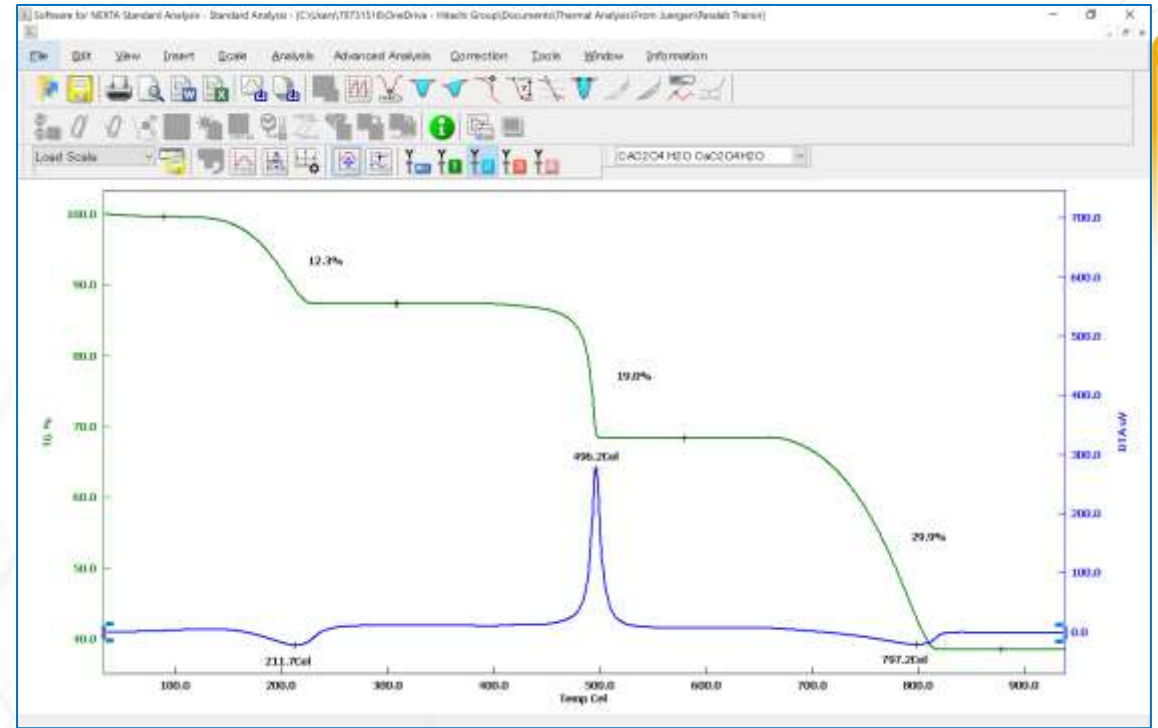
Mass Flow 3-lines-He Type



**3 plyny, 2+1 průtokoměry → plyny lze mísit  
Lze použít helium (nutné pro MS analýzu vyvíjených plynů)**

# NEXTA SOFTWARE

- ✓ **Přesné stanovení teploty a enthalpie**
- ✓ **Modulované DSC** pro oddělení kinetických a termodynamických jevů (**stanovení Cp**)
- ✓ **Controlled-Rate Thermal analysis (CRTA)** pro analýzu vícečetných termálních dekompozic; automatické řízení profilu ohřevu



## Píčka pro korozivní plyny - volitelně

- ✓ Umožňuje práci s korozivními plyny
- ✓ F, Br, HCl, HBr, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> atd.
- ✓ **Lze pracovat v prostředí s kontrolovanou vlhkostí (%RH)**



**For measurement  
under corrosive  
gases environment  
and %RH**

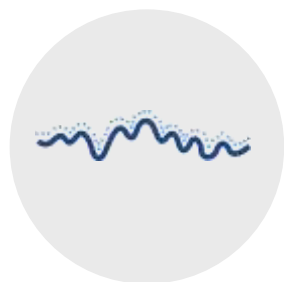
- *Výměna pecí, vah i instalace autosampleru je snadná a může být provedena přímo zákazníkem bez účasti servisního technika!*

# REALVIEW FROM HITACHI

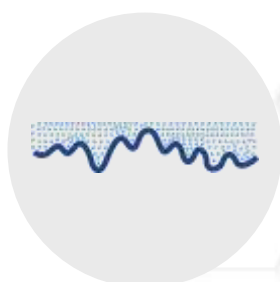
- Video ke zhlédnutí [zde](#)



# Micromeritics přístroje a jejich využití při analýze materiálů



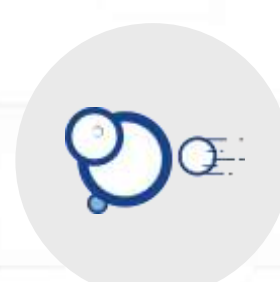
MĚRNÝ POVRCH



POROZITA



HUSTOTA  
PEVNÝCH LÁTEK



INTERAKCE ČÁSTIC



PRÁŠKOVÁ  
REOLOGIE



VELIKOST ČÁSTIC



*In situ* charakterizace katalyzátorů za podmínek v reaktoru  
➤ ICCS (PID/Micromeritics) – TCD attachable to microreactor



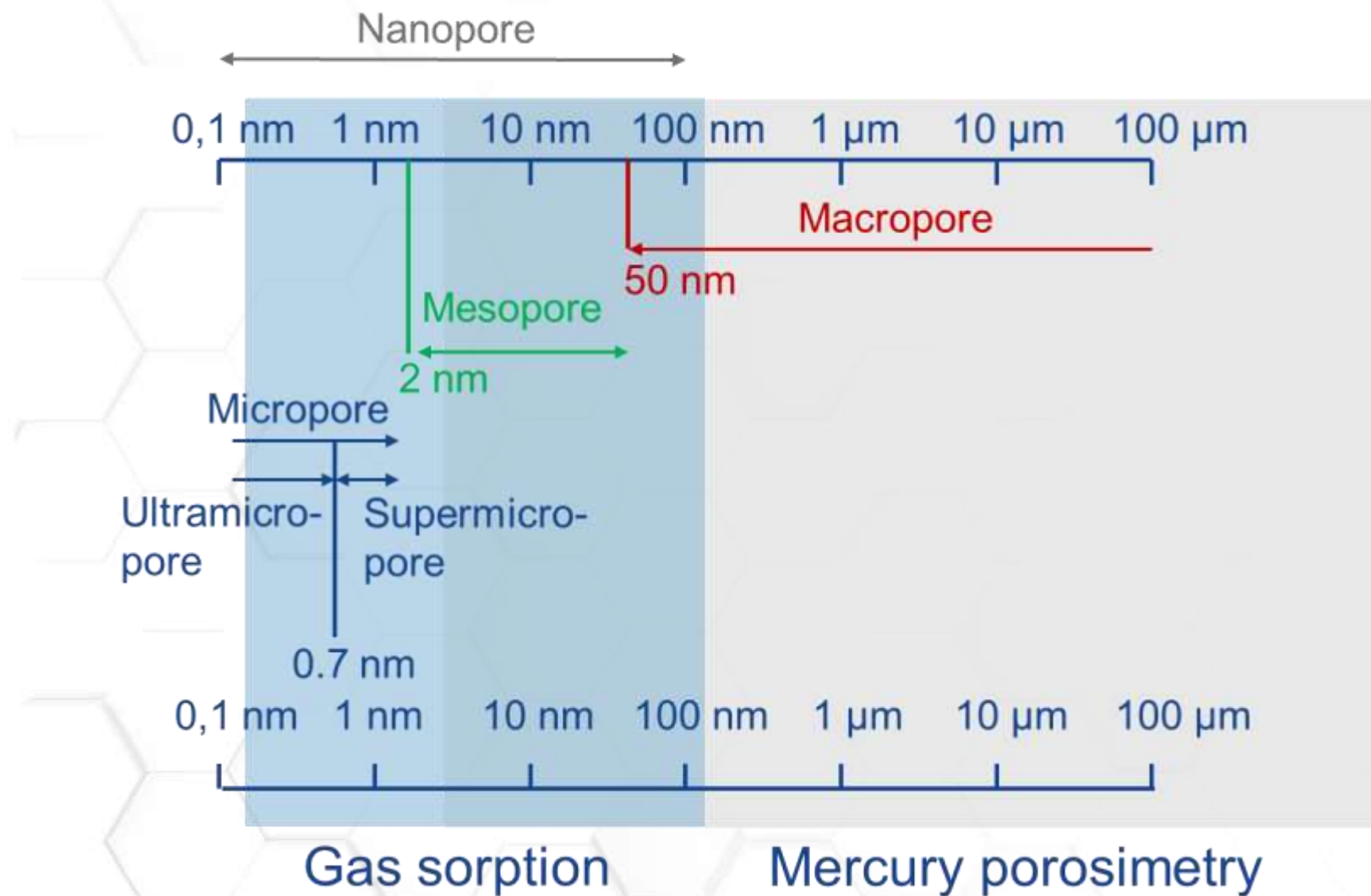
# Rtuťová porozimetrie & Adsorpce plynu

## Vtlačování rtuti

- Mezopóry
- Makropóry
- 3 nm – 400 μm

## Adsorpce plynu

- BET měrný povrch
- Mikropóry
- Mezopóry
- 0.35 nm – 300 nm

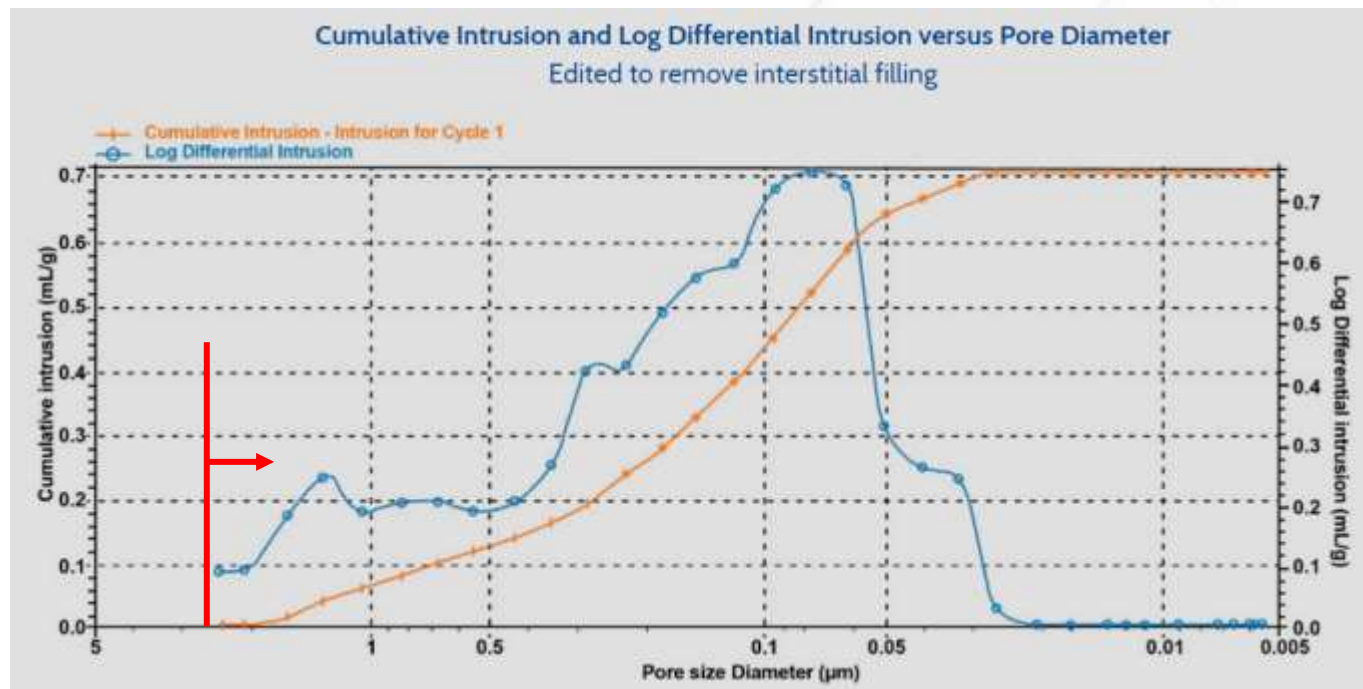




# Rtuťová porozimetrie

Thin film < 100  $\mu\text{m}$  thick, 40-60 % porosity  
Due to the small thickness of the separators, it is necessary to analyze several pieces to obtain statistically relevant pore size distributions...

AutoPore V 9600 Series



Total intrusion volume:	0.695 mL/g
Total pore area:	25.9 $\text{m}^2/\text{g}$
Median pore diameter (volume):	0.1323 $\mu\text{m}$
Median pore diameter (area):	0.0700 $\mu\text{m}$
Average pore diameter:	0.1074 $\mu\text{m}$
Apparent (skeletal) density:	0.973 g/mL
Porosity:	40.3%
Permeability:	0.0039 mDarcy
Tortuosity factor:	2.133

## Verify Results

	AccuPyc	Known	AutoPore	Verify
Skeletal Density	0.975 g/cm <sup>3</sup>			✓
Specific Volume (1/Skeletal Density)	1.02 cm <sup>3</sup> /g			✓
Pore Volume			0.7 cm <sup>3</sup> /g	✓
Typical Separator Porosity		Nominal 50% (40-60%)		✓
Actual Separator Porosity			40%	✓

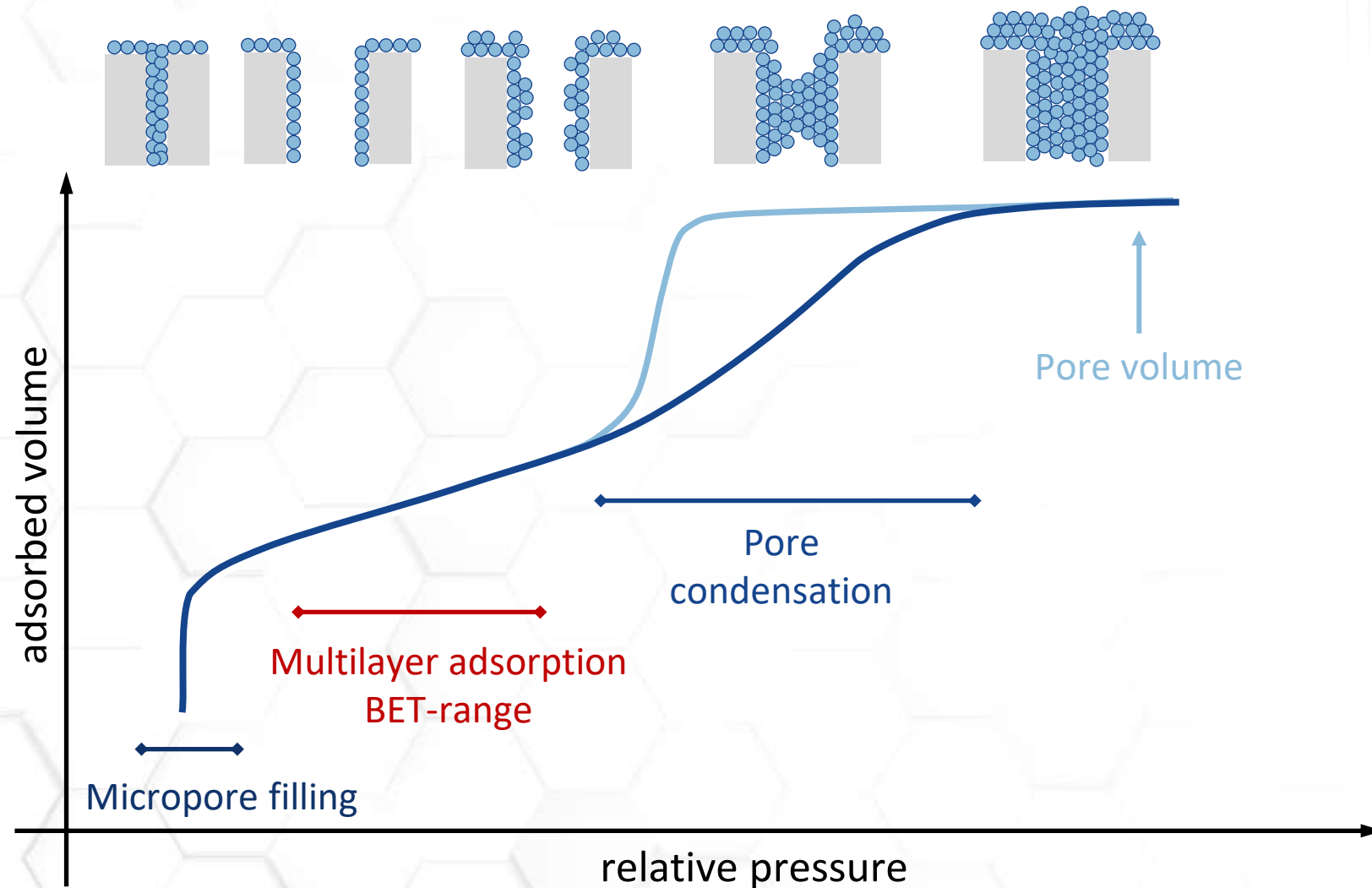
## AccuPyc – helium pycnometer



- Capacities
  - 1 cm<sup>3</sup> with 0.1 cm<sup>3</sup> insert
  - 10 cm<sup>3</sup> with 1 and 3.5 cm<sup>3</sup> inserts – also available in Temperature Control models
  - 100 cm<sup>3</sup> with 10 and 35 cm<sup>3</sup> inserts – also available in Temperature Control models
  - 350 cm<sup>3</sup>
  - 2000 cm<sup>3</sup>
  - Other custom volumes
- Control Modules and add-on Analytical Modules

# Fyzisorpce plynu

TriStar 3030



# Pore Size Distribution



Gas adsorption – anode and cathode material characterisation

TriStar 3030



3Flex



Gemini VII



AutoChem III





	Sample Ports	Pore Size Range	Low Surface Area Measurement
3Flex		micro meso 	✓
ASAP 2020		micro meso 	✓
TriStar II		micro* meso 	✓
Gemini VII		micro* meso 	✓
ASAP 2420		micro meso 	✓

\* Micropore analysis can be performed on the TriStar II and Gemini VII with the use of CO<sub>2</sub>

	Analysis Ports	Analyses	Mass Spec Intergration
AutoChem II		TP ASA AC	✓
ChemiSorb Series		TP ASA AC	✓
ASAP 2020 Chemi		ASA	✓
ChemiSorb HTP		ASA	

\*\* TP = Temperature-Programmed Analyses, ASA = Active Metal Surface Area, AC = Acidity



# AUTOCHEM III

A Catalyst Characterization Laboratory in a Single Analytical Instrument

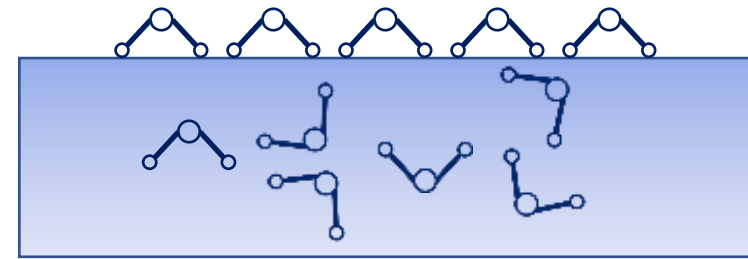


Pulse Chemisorption	Metal Dispersion	Metal-Supported Catalysts
TPR	Metal Surface Area	Acid or Base Catalyzed Reactions
TPO	Active Surface Area	Oxide or Zeolite Catalysts
TPD	Crystallite Size	Advanced Battery Anode Materials
TPSR	Heat of Desorption	Fuel Cell Catalysts
Dynamic B.E.T.	Activation Energy	
Breakthrough Curve	B.E.T. Surface Area	

- **Internal gas temperature control** (prevents condensation during studies)
- **Lowest internal gas volume**
- **High sensitivity thermal conductivity detector (TCD)**
- **Temperature-controlled corrosion-resistant detector**
- **Integrated AutoCool** (saving an average of 30 minutes per experiment)
- **Dynamic clamshell furnace** (temperature control up to 1200°C and heating rates from 0.1°C/min to 100°C/min)
- **18 total gas inlets** (six each for preparation, carrier, and loop gases permit sequential experiments)
- **Exclusive AutoTrap** (moisture removal)
- **KwikConnect**

# Technika dynamické sorpce rozpouštědla

- Gravimetrická sorpce H<sub>2</sub>O/org. rozpouštědel
- Difúzní konstanty



## DVS INTRINSIC

Water vapor only  
20-40 °C  
Small footprint



## DVS ADVENTURE

Water only  
5-85 °C  
Temp stability +/- 0.1°C  
Camera and Raman Options  
Sample preheat up to 300 °C



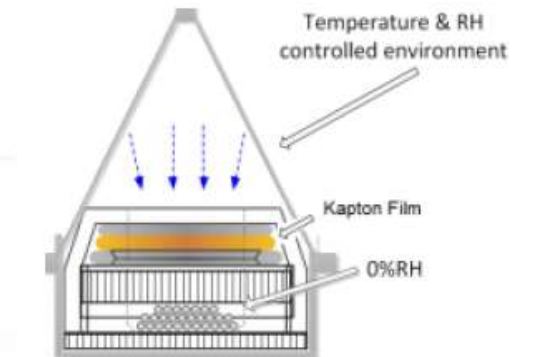
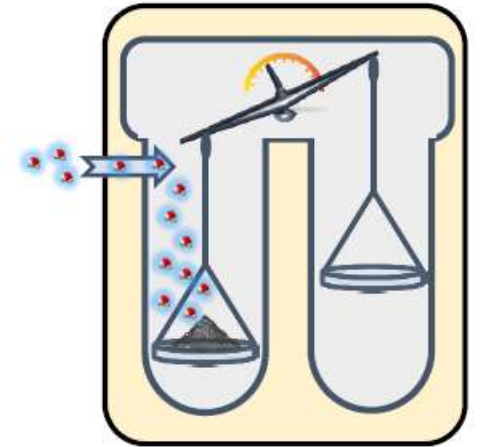
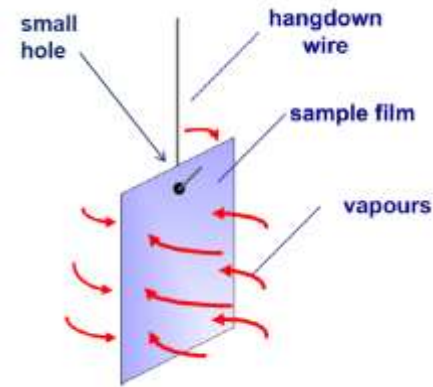
## DVS RESOLUTION

Water + Organic Vapors  
Gases  
5 – 85 °C  
Temp stability +/- 0.1°C  
Speed of Sound Sensor  
Camera and Raman Options  
Sample preheat to 300 °C  
Speed of Sound Sensor



## DVS VACUUM

10<sup>-6</sup> Torr to Atmospheric  
20-70 °C  
Water + Organic Vapors  
Gases  
Competitive sorption  
Sample preheat to 400 °C



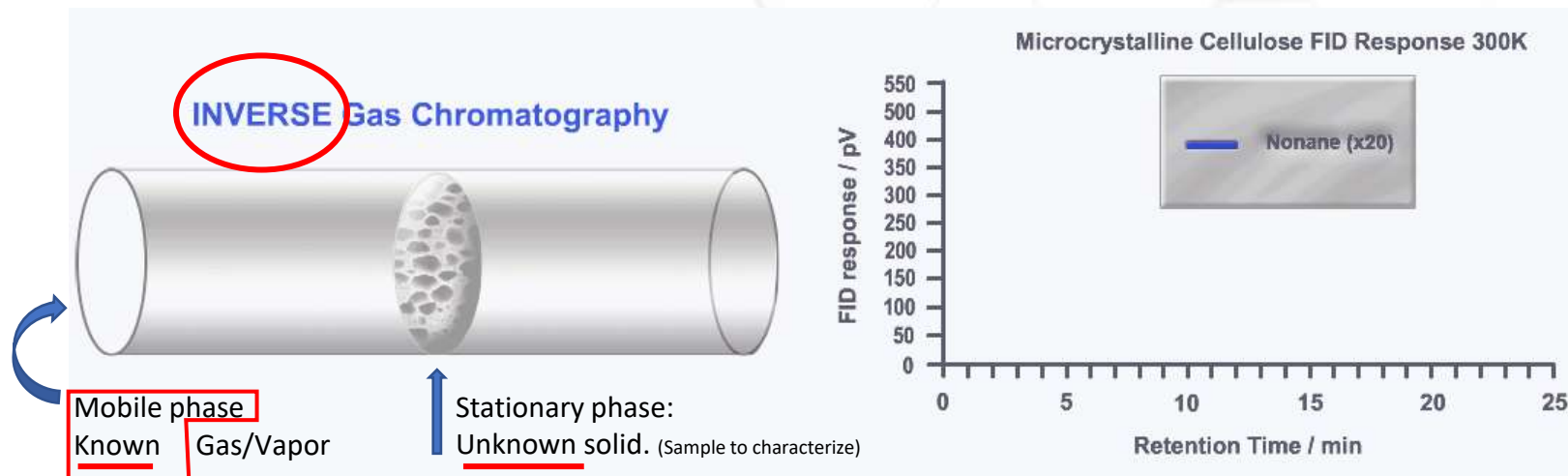
Paynova difúzní cela

- K dispozici také varianty se dvěma a pěti měřícími porty
- Knudsenova efúzní cela

# Inverzní plynová chromatografie (IGC-SEA)

IGC zahrnuje sorpci známé páry (molekuly sondy) na adsorpční stacionární fázi (pevný vzorek) s neznámými fyzikálně-chemickými vlastnostmi.

IGC SEA umožňuje stanovit **celkový, disperzní a specifický příspěvek k povrchové energii pevné látky** v rámci jednoho experimentu!



**Known** sample BET surface area  
**Known** molecular size of probes



Amount/Mole of probes needed to achieve certain coverage can be determined



Retention volumes at this coverage can be used to determine surface energy



praqollab

