

Studijní program
Chemie a technologie materiálů
Specializace
Nanomateriály a materiály pro elektroniku
Laboratoř oboru
Stanovení teploty a entalpie tání kovových nanočástic



J. Leitner
Ústav inženýrství pevných látek
VŠCHT Praha

Praha 2023 (var. 05)

Obsah

1. Fyzikální vlastnosti nanočástic	3
2. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)	4
3. Kalorimetr DSC 404C Pegasus (Netzsch)	6
4. Stanovení teploty a entalpie tání nanočástic Sn	7

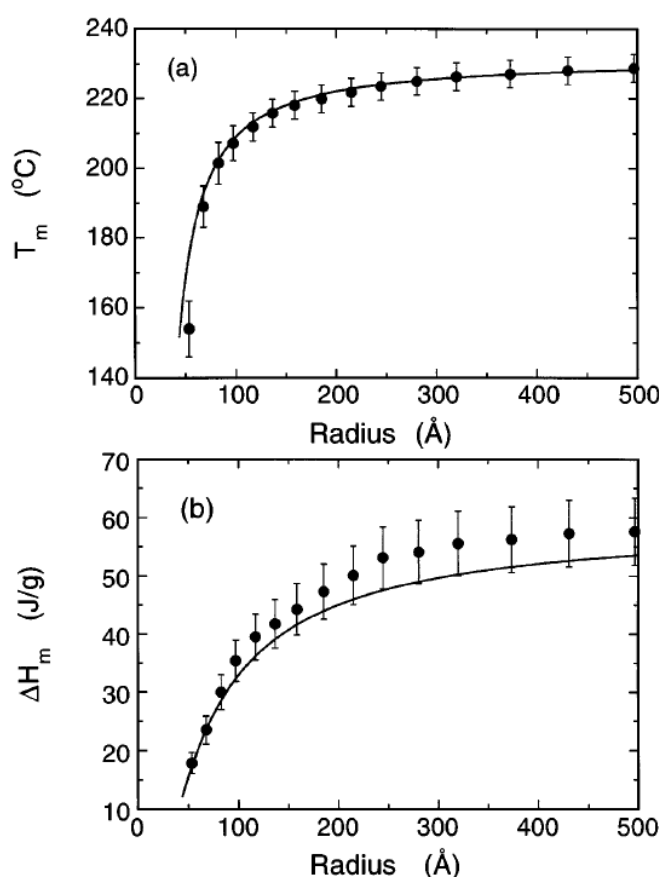
Před započítím práce v laboratoři budou studenti seznámeni se základními pokyny bezpečnosti práce v konkrétní laboratoři, Provozním řádem laboratoře, Laboratorním řádem a instrukcemi pro bezpečné zacházení s používanými přístroji. O proškolení bude proveden záznam s podpisem studenta.

1. Fyzikální vlastnosti nanočástic

Nanočástice (obecně nano-strukturované materiály) vykazují odlišné fyzikální vlastnosti než objemové materiály stejného chemického složení. Velmi zjednodušeně lze příčiny odlišného chování vysvětlit dvěma faktory:

- (i) vzrůstajícím podílem povrchových atomů, které v důsledku deficitu vazeb (proti atomům v objemu) mají jiné meziatomové vzdálenosti, jinou kohezní energii a jiné parametry vibrací kolem rovnovážných poloh v mřížce,
- (ii) vzrůstajícím vlivem kvantových efektů - elektrony se v částici pevné látky malých rozměrů chovají spíše jako ve velké molekule (kvantované energetické stavy) než v makroskopické pevné látce (souvislé energetické pásy).

Mezi vlastnosti, které jsou závislé na velikosti (a tvaru) nanočástic patří teplota a entalpie tání¹. Pro experimentální stanovení teploty tání lze užít různé metody, např. kalorimetrii, elektronovou mikroskopii, elektronovou difrakci nebo RTG difrakci. Entalpii tání lze stanovit pouze kalorimetricky. Na obrázku 1.1 jsou uvedeny kalorimetricky stanovené teploty a entalpie tání sférických nanočástic Sn v závislosti na jejich rozměru².



Obrázek 1.1

Teplota (a) a entalpie (b) tání nanočástic Sn v závislosti na jejich poloměru

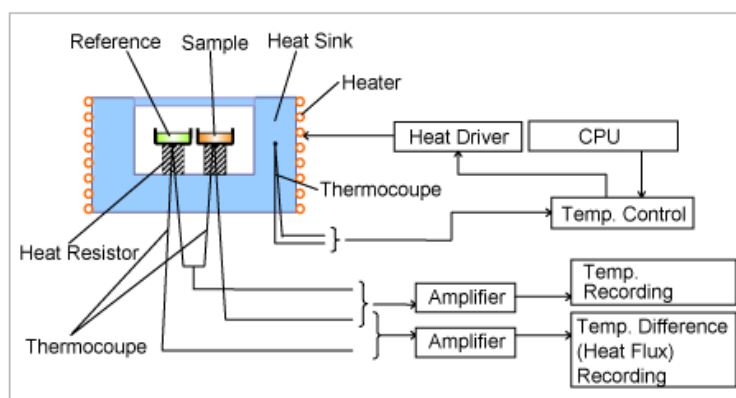
¹ J. Leitner: *Teplota tání nanočástic*. Chem. Listy 105 (2011) 174-185.

² S.L. Lai et al.: *Size-Dependent Melting Properties of Small Tin Particles: Nanocalorimetric Measurements*. Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 99-102.

2. Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Metoda DSC - diferenční skenovací kalorimetrie (*Differential scanning calorimetry*) nachází velmi široké uplatnění v různých oblastech materiálového výzkumu, např. při stanovení termodynamických vlastností pevných látek (tepelné kapacity, teploty a entalpie fázových přeměn, ...), studiu fázových rovnováh (l)-(s) a (s)-(s) a konstrukci fázových diagramů nebo při sledování kinetiky chemických reakcí pevných látek.

Existují dvě základní konstrukční řešení kalorimetrů DSC³: jsou to *heat flux* DSC a *power compensating* DSC. Kalorimetr *disk-type heat flux* DSC, jehož schéma je uvedeno na obrázku 2.1, je tvořen jednou píčkou, ve které jsou na ploché desce symetricky umístěny dva kelímky. Jeden kelímek obsahuje měřený vzorek, druhý (referenční) kelímek bývá nejčastěji prázdný. Kalorimetrickým signálem je rozdíl mezi napětím termočlánků na kelímku se vzorkem a referenčním kelímek, který je úměrný rozdílu teplot. Kalorimetr *power compensating* DSC využívá dvě oddělená topení. Jedno topení je určeno pro kelímek se vzorkem, druhé pro referenční kelímek. Kalorimetrickým signálem je rozdíl příkonů jednotlivých topení potřebných k udržení stejné teploty vzorku a reference v průběhu měření.



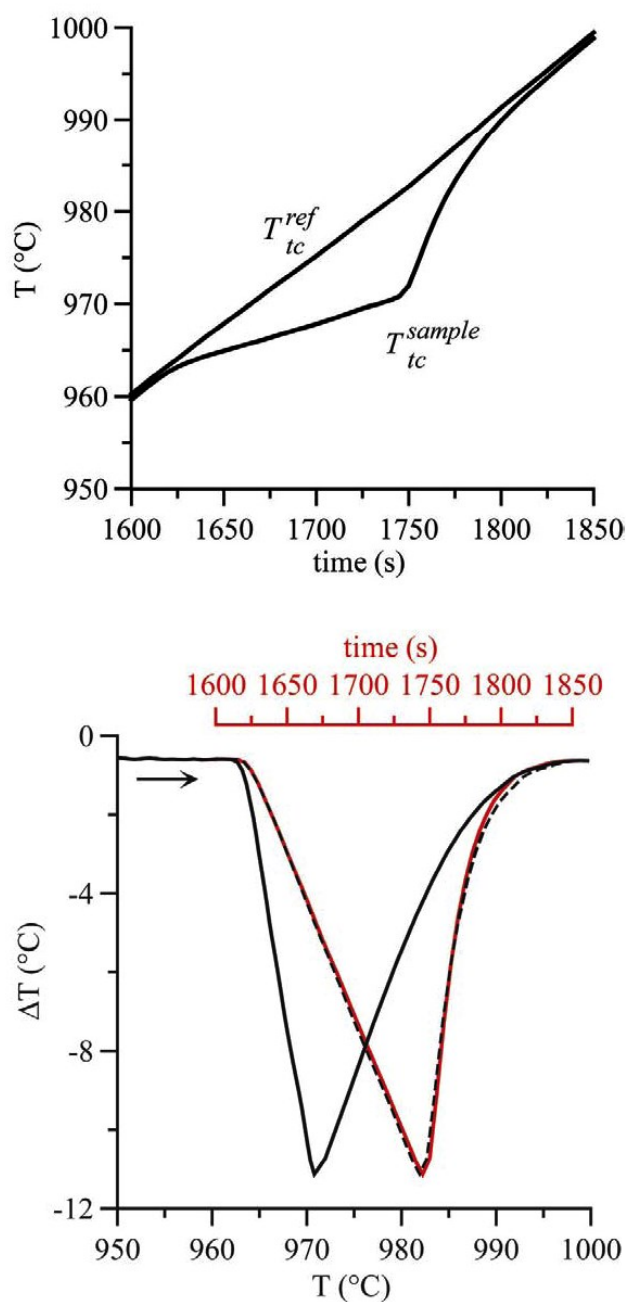
Obrázek 2.1

Blokové schéma kalorimetru *disk-type heat flux* DSC

http://www.siint.com/en/products/thermal/tec_descriptions/dsc.html

Typickou úlohou pro DSC kalorimetrii je stanovení teploty a entalpie tání čistých látek (resp. fázových transformací v pevném stavu, které jsou, stejně jako tání, fázovými přeměnami prvního řádu). Průběhy teplot referenčního kelímku a kelímku se vzorkem při DSC skenu tání čistého stříbra ($t_{\text{fus}} = 961,8 \text{ }^{\circ}\text{C}$) a jejich rozdíl ΔT jsou ukázány na obrázku 2.2. Teplota tání odpovídá zlomu na kalorimetrickém signálu (tzv. *onset point*) a entalpie tání je úměrná ploše píku ohraničené kalorimetrickým signálem a extrapolovanou základní linií (tzv. *base line*). Výsledek integrace píku pro tání čistého india ($t_{\text{fus}} = 156,6 \text{ }^{\circ}\text{C}$, $\Delta_{\text{fus}}H = 3283 \text{ J mol}^{-1} = 28,59 \text{ J g}^{-1}$) je ukázán na obrázku 2.3.

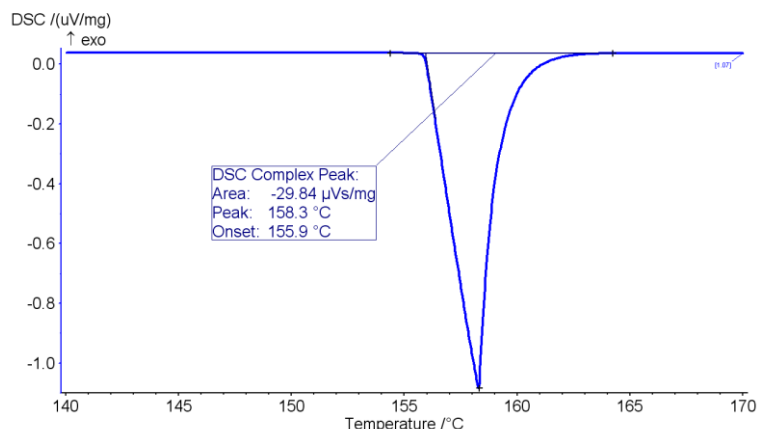
³ G. Höhne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim: *Differential Scanning Calorimetry* (2nd Ed.), Springer 2003.



Obrázek 2.2

Teplota referenčního kelímku a kelímku se vzorkem (211,6 mg čistého Ag, $t_{\text{fus}} = 961,8^\circ\text{C}$) při zahřívání rychlostí $10^\circ\text{C min}^{-1}$ a rozdíl těchto teplot (vzorek – reference) vyneseny v závislosti na čase (červená křivka), teplotě kelímku se vzorkem (černá křivka) a teplotě referenčního kelímku (černá čárkovaná křivka)⁴

⁴ W.J. Boettinger, U.R. Kattner, K.-W. Moon, J.H. Perepezko: *DTA and Heat-flux DSC Measurements of Alloy Melting and Freezing*, NIST Spec. Publ. 960-15, Washington 2006.



Obrázek 2.3

Integrace píku pro tání čistého In (12,7 mg čistého In,
 $t_{\text{fus,ref}} = 156,6 \text{ °C}$, $\Delta_{\text{fus}}H = 28,6 \text{ J g}^{-1}$, $\Delta_{\text{fus}}C_p = 1,3 \times 10^{-4} \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$)
 Teplota tání $t_{\text{fus,exp}} = 155,9 \text{ °C}$, vypočtená teplotní korekce $\Delta t = t_{\text{fus,exp}} - t_{\text{fus,ref}} = -0,7 \text{ °C}$,
 plocha píku $A = 29,84 \text{ μV.s mg}^{-1}$, vypočtená senzitivita $S = A/\Delta_{\text{fus}}H = 1,043 \text{ mV.s J}^{-1} (\text{μV mW}^{-1})$

Abychom teplotu stanovili přesně a tepelný efekt mohli kvantifikovat, je třeba kalorimetr kalibrovat⁵, tj. stanovit teplotní korekci a senzitivitu kalorimetru. Kalibrace se provádí buď elektricky pomocí zabudovaného topení (pouze senzitivita) nebo použitím vhodných standardů. Při použití standardů (podle materiálu kelímků vybrané čisté kovy, anorganické sloučeniny, organické sloučeniny) získáme kalibrační údaje ze známých hodnot teplot a entalpií příslušných fázových přeměn (tání, fázové transformace v pevném stavu) – viz tab. I. Pro kalibrace hliníkových kelímků, které jsou povrchově zoxidované lze užít In, Sn, Pb, Zn, kyselinu benzoovou nebo RbNO_3 .

Tabulka I

Standardy pro teplotní a tepelnou kalibraci DSC

Korundové kelímky			Pt/Rh kelímky		
Látka	$t_{\text{fus,ref}} (\text{°C})$	$\Delta_{\text{fus}}H (\text{J g}^{-1})$	Látka	$t_{\text{tr,ref}} (\text{°C})$	$\Delta_{\text{tr}}H (\text{J g}^{-1})$
In	156,6	28,6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	122,3 ^{#)}	147,3 ^{#)}
Sn	231,9	60,5	RbNO_3	164,2	26,6
Bi	271,4	53,3	RbNO_3	285,0	8,75
Pb	327,5	23,1	KClO_4	300,8	104,9
Zn	419,6	107,5	Ag_2SO_4	426,4	51,7
Al	660,3	397,0	CsCl	476,0	17,2
Ag	961,8	107,0	Li_2SO_4	578,3	228,1
Au	1064,2	63,7	K_2CrO_4	668	38,9
Ni	1455	299,8	BaCO_3	808	94,9

^{#)} Tání

⁵ G. Della Gatta, M.J. Richardson, S.M. Sarge, S. Stolen: *Standards, calibration, and guidelines in calorimetry, Part 2. Calibration standards for DSC*, Pure Appl. Chem. 78 (2006) 1455-1476.

3. Kalorimetr DSC 404C Pegasus (Netzsch)

Kalorimetr DSC 404C Pegasus (obrázek 3.1) je typu *heat-flux* s umístěním kelímků na plochém držáku (*plate-type* nebo *disk-type*)⁶. Vybrané technické parametry jsou shrnuty v tab. II.



Obrázek 3.1
DSC kalorimetr 404C Pegasus (Netzsch)
celkový pohled (a) a detail držáku kelímků (b)

Tabulka II
Technické parametry kalorimetru DSC 404C Pegasus (Netzsch)

DSC 404C Pegasus	
Parametr	Hodnoty
Obor teplot	RT – 1500 °C
Materiál termočlánků	(S) Pt/Pt-Rh(10) $S = 7 \mu\text{V} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ (při 100°C)
Rychlost ořevu	0,1 – 50 °C min ⁻¹
Citlivost	$\approx 1,2 \mu\text{V mW}^{-1}$
Rozlišení	1 μW
Nejistota T	$\pm 0,3 \text{ } ^\circ\text{C}$
Nejistota ΔH	$\pm 3\%$
Nejistota C_p	$\pm 2,5\%$ (50 – 1400 °C) $\pm 4\%$ (1400 – 1500 °C)
Pracovní atmosféra	statická/dynamická vakuum (400 Pa, $p_{\text{rel}} = 4 \times 10^{-4}$) inertní/oxidační/redukční

⁶ J. Blumm, E. Kaisersberger: *Accurate measurement of transition energetics and specific heat by DSC in the high-temperature region*, J. Thermal Anal. Calorimetry 64 (2001) 385-391.

4. Stanovení teploty a entalpie tání nanočástic Sn

1. Cíl práce

Cílem práce je stanovit teplotu a entalpii tání dříve připravených nanočástic Sn dané velikosti, tyto hodnoty porovnat s daty pro objemový materiál (*bulk*) a zjištěné změny interpretovat pomocí jednoduchého teoretického modelu. Níže popsany postup kalorimetrického experimentu a vyhodnocení výsledků je pro oba vzorky (makroskopický materiál i nanočástice) stejný.

2. Spuštění kalorimetru

- Zapneme vnější okruh chlazení (chodba).
- Zapneme kalorimetr a regulátor teploty (cca 40 min před vlastním měřením).
- Zapneme chlazení (režim autostart, teplota nastavena na 24 °C), zapneme zdroj.
- Zvážíme referenční kelímek a kelímek pro vzorek (použijeme korundové kelímky).
- Připravíme vzorek (cca 20-30 mg Sn), vložíme jej do příslušného kelímku a zaklopíme víčkem.
- Zdvihneme pec (současným stisknutím tlačítek na boku a čelním panelu kalorimetru), umístíme referenční kelímek v zadní poloze a kelímek se vzorkem v přední poloze a následně pec spustíme do pracovní polohy.
- Otevřeme ventil na bombě (Ar 5.0) a příslušné ventily na rozvodu plynů do kalorimetru **(vedoucího práce upřesní případné použití deoxidační jednotky)**.
- Na čelním panelu kalorimetru stiskneme tlačítko **purge 1**, otevřeme kohout na odvodu plynu z kalorimetru a ventilem **purge 1** nastavíme průtok cca 50 ml/min (levý průtokoměr).
- Zapneme počítač.
- Spustíme řídicí program DSC 404C on 18 TASC 414_4.
- V menu na horní liště zvolíme **File – New** a vyplníme údaje podle obrázku 4.1 (upřesní vedoucí práce). Pro jméno (*Name*) a identifikaci vzorku (*Ident*) užijeme stejné označení, např. Sb-bulk_XX, kde XX je vámi zvolený kód pro vaši pracovní skupinu (vyplníte jej v položce *Operator*). Stejně označení použijete i pro název souboru pro uložení výsledků (viz obrázek 4.5).

DSC 404C Measurement Header

Measurement Type: ☐ Correction ☐ Sample+Correction ☒ Sample

Laboratory: ÚACH

Project: Sn-nano

Operator: LO CHTM

Date: 10/22/14; 09:56:19

Material: Sn

Instrument Setup Information

Crucible Type: DSC/TG pan Al2O3

Sample Carrier: DSC(TG) HIGH RG 4

Sample Carrier TC: S

Furnace: STD Pt-Rh

Furnace TC: S

Measurement Mode: DSC

Temp. limit: Cp crucible temp. limit 1400

Sample

Ident: JP_powder_Ar_10_2

Name: JP_powder_Ar_10_2

Sample Mass: 42.150 mg

Crucible Mass: 240.730 mg

Reference

Name: blank

Reference Mass: 0.000 mg

Crucible Mass: 242.180 mg

Remark: Sn 99.99 powder 100 mesh

Purge Gas 1: Ar+SP

Flow Rate: 50 ml/min

Purge Gas 2:

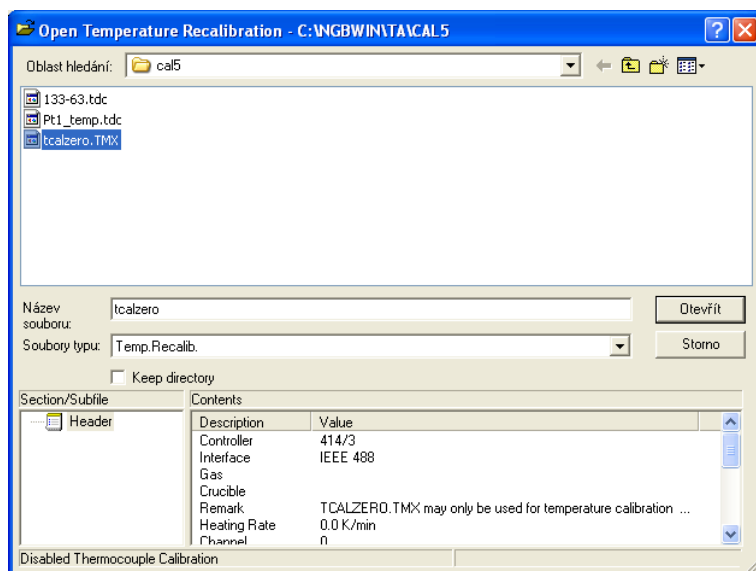
Flow Rate: ml/min

Current hardware temperature range is from 0 °C to 1400 °C

Help CANCEL OK Continue ->

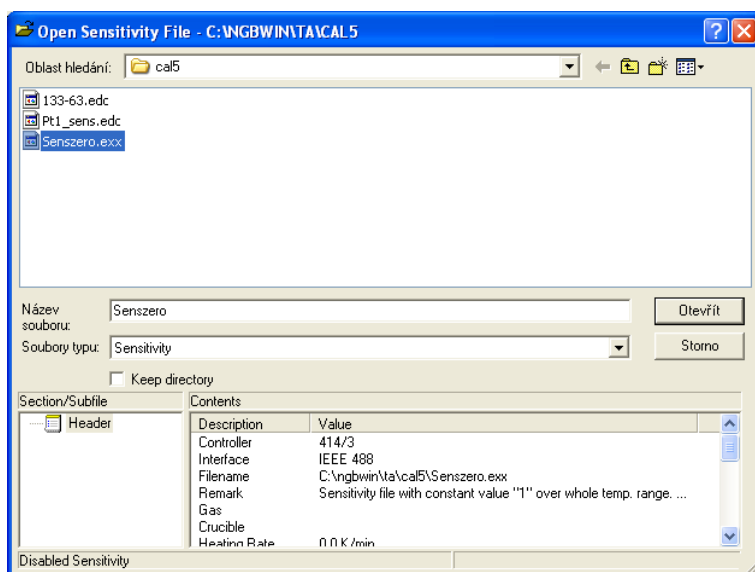
Obrázek 4.1

- Stiskneme tlačítko **Continue**.
- Otevře se okno **Open Temperature Recalibration** (obrázek 4.2), označíme **tcalzero.TMX** a stiskneme tlačítko **Otevřít**.



Obrázek 4.2

- Otevře se okno **Open Sensitivity File** (obrázek 4.3), označíme **Senszero.exx** a stiskneme tlačítko **Otevřít**.



Obrázek 4.3

- Teplotní program (obrázek 4.4).

Při měření volíme ve všech krocích teplotního programu zaškrtnutím příslušného políčka možnosti **STC** a **Purge 1**. Jednotlivé kroky (step) jsou následující:

Initial (25 °C) - stisknout tlačítko Add.

Dynamic (ohřev na 300 °C, rychlost ohřevu 10 °C min⁻¹ – upření vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 10 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.

Dynamic (chlazení na 40 °C, rychlost chlazení 10 °C min⁻¹ – upření vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 10 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.

Dynamic (ohřev na 300 °C, rychlost ohřevu 10 °C min⁻¹ – upření vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 10 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.

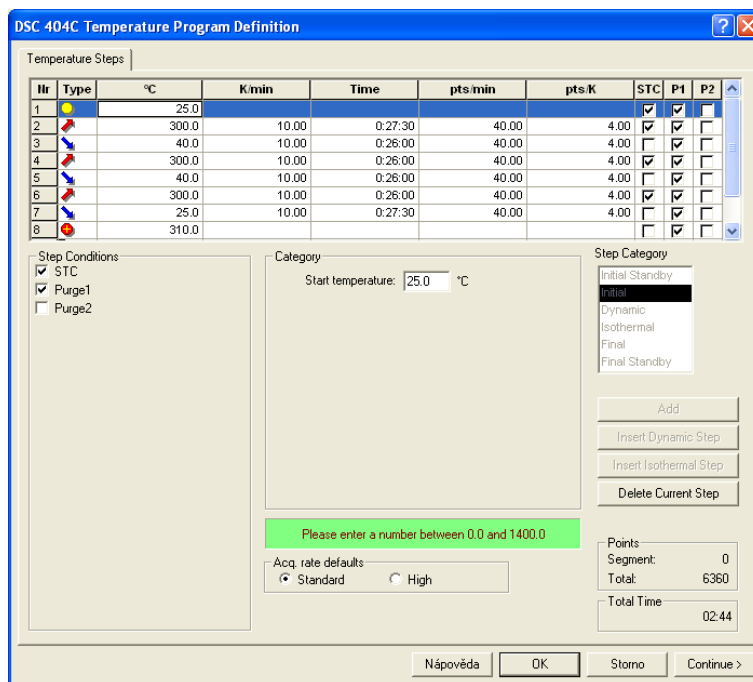
Dynamic (chlazení na 40 °C, rychlost chlazení 10 °C min⁻¹ – upření vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 10 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.

Dynamic (ohřev na 300 °C, rychlost ohřevu 10 °C min⁻¹ – upření vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 10 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.

Dynamic (chlazení na 25 °C, rychlost chlazení 10 °C min⁻¹ – upření vedoucí práce, Acquisition rate 10 points/K, údaj Acquisition rate 10 points/min se automaticky dopočte) - stisknout tlačítko Add.

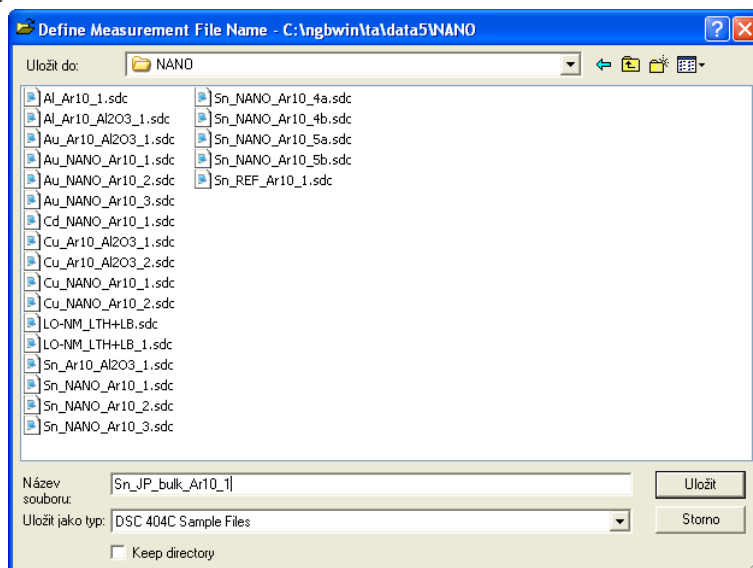
Final (objeví se automaticky nastavená hodnota Emergency Reset Temp. 310 °C) - stisknout tlačítko Add.

Final Stand by (25 °C, 10 °C min⁻¹, max. stand-by time 5 min).



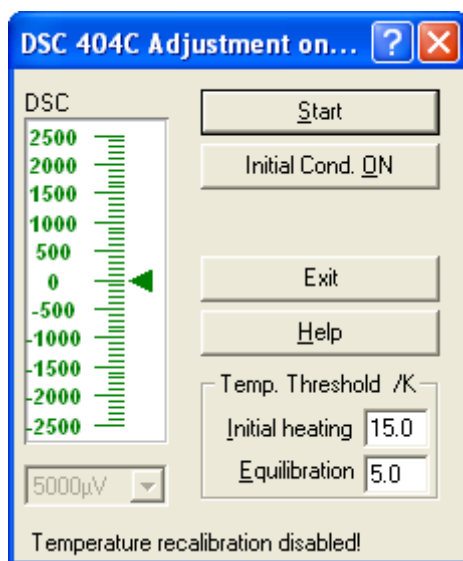
Obrázek 4.4

- Stiskneme tlačítko **Continue**.
- Otevře se okno **Define Measurement File Name** (obrázek 4.5), kde zadáme jméno souboru pro uložení výsledků: Sn-bulk_XX resp. Sn-nano_XX, kde XX je vámi zvolený kód pro vaši pracovní skupinu



Obrázek 4.5

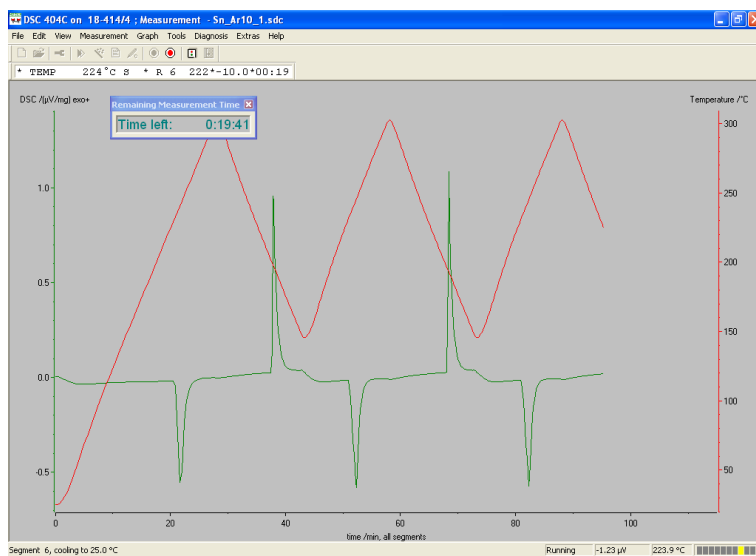
- Stiskneme tlačítko **Uložit**.
- Start (obrázek 4.6).
Po aktivaci tlačítka **Start** experiment spustíme. Celková doba experimentu je 164 minut (závisí na rychlosti ohřevu a chlazení; uvedená doba platí pro obvykle užívanou rychlost 10 °C min⁻¹).

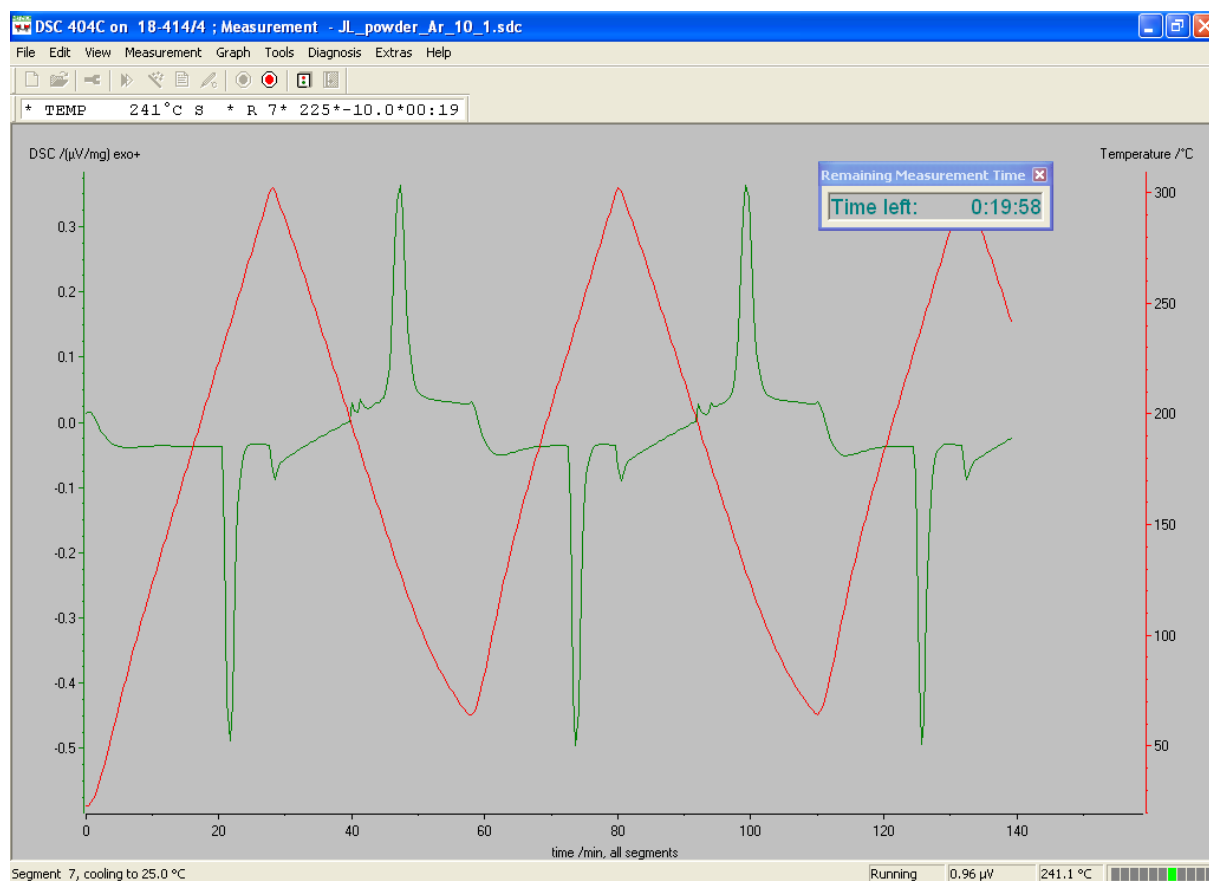


Obrázek 4.6

3. Průběh experimentu

V průběhu experimentu je zaznamenávána teplota ($^{\circ}\text{C}$) a kalorimetrický (DSC) signál ($\mu\text{V}/\text{mg}$) v závislosti na čase. Současně je zobrazován zbývající čas do konce měření





Obrázek 4.7

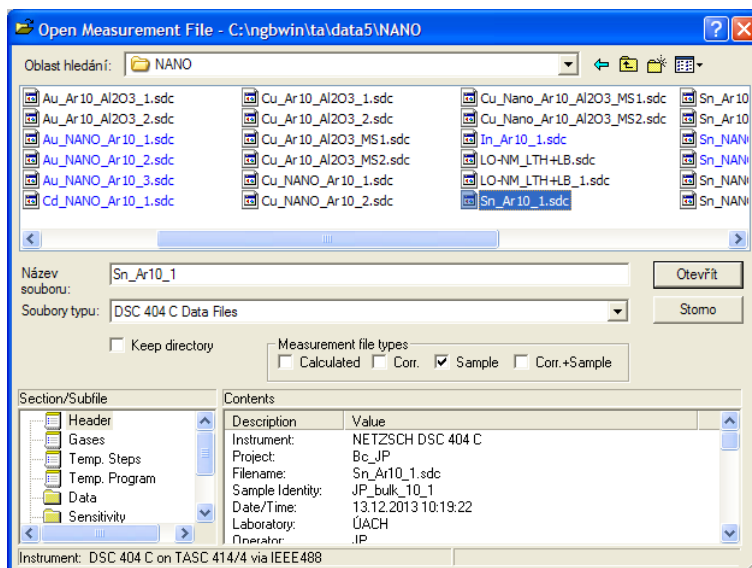
Po ukončení experimentu a vychladnutí kalorimetru (údaj o aktuální teplotě je zobrazen na spodní liště)

- Uzavřeme ventil na bombě (Ar 5.0).
- Zdvihneme pec (současným stisknutím tlačítek na boku a čelním panelu kalorimetru), vyjmeme kelímek se vzorkem a zvážíme, abychom určili případnou změnu hmotnosti vzorku při experimentu.

Výše popsaným postupem provedeme další měření s dříve připravenými nanočásticemi Sn, jejichž průměrná velikost byla orientačně stanovena z měření RTG difrakce. Ohřev k tání však opakujeme pouze dvakrát.

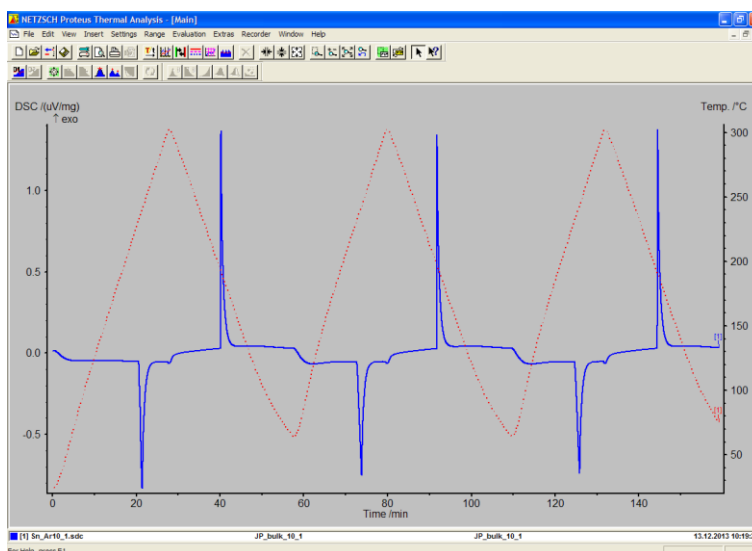
4. Vyhodnocení (postup upřesní vedoucí práce)

- Spustíme program pro analýzu dat NETZSCH Proteus Thermal Analysis.
- V menu na horní liště zvolíme **File – Open** (nebo kliknutím na příslušnou ikonu), v nabídce souborů označíme kurzorem požadovaný soubor s našimi výsledky a stiskneme tlačítko **Otevřít** (obrázek 4.8).



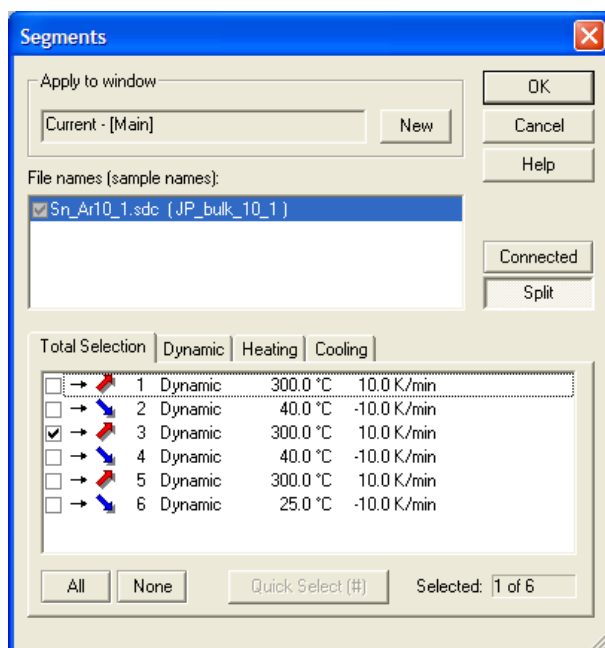
Obrázek 4.8

Otevře se okno (obrázek 4.9), ve kterém:



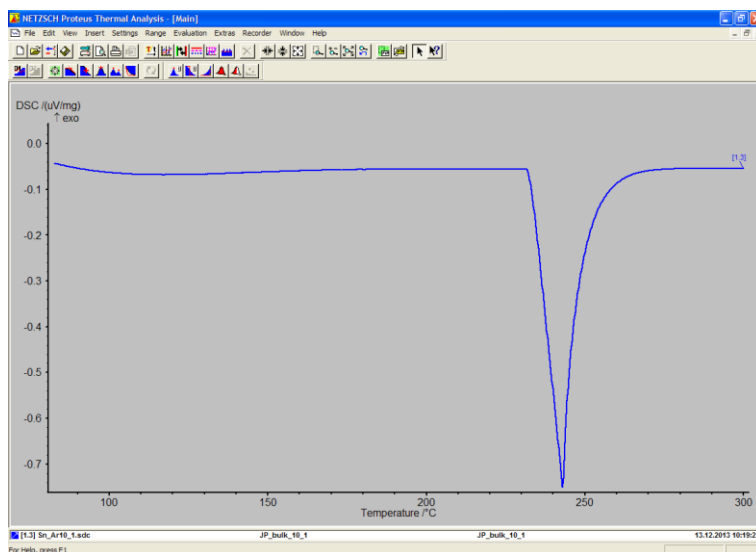
Obrázek 4.9

- V menu na horní liště zvolíme **Settings – Segments** (nebo kliknutím na příslušnou ikonu), vybereme příslušnou část záznamu kalorimetrického signálu (druhý resp. třetí ohřev) a stiskneme tlačítko **OK** (obrázek 4.10).



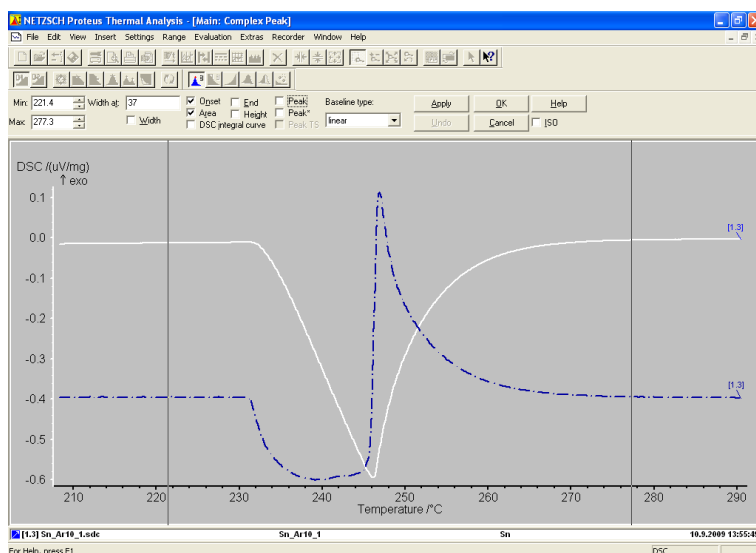
Obrázek 4.10

- V menu na horní liště zvolíme **Settings** a zaměníme časovou osu na teplotní (nebo kliknutím na tlačítko t-T) (obrázek 4.11).



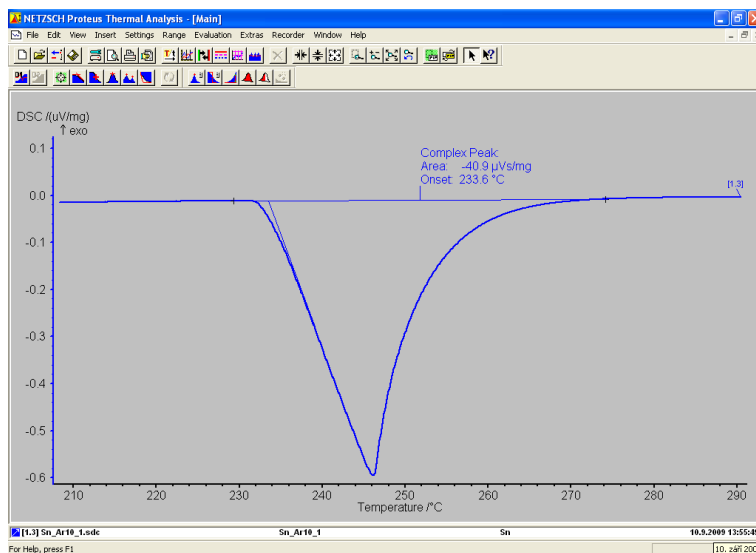
Obrázek 4.11

- Kliknutím na ikonu s lupou aktivujeme funkci **Zoom** a kurzorem ovládaným myší vyznačíme oblast okolo píku, který chceme vyhodnotit.
- Pro vyhodnocení zvolíme v menu **Evaluation** položku **Complex peak** (nebo kliknutím na příslušnou ikonu) (obrázek 4.12).



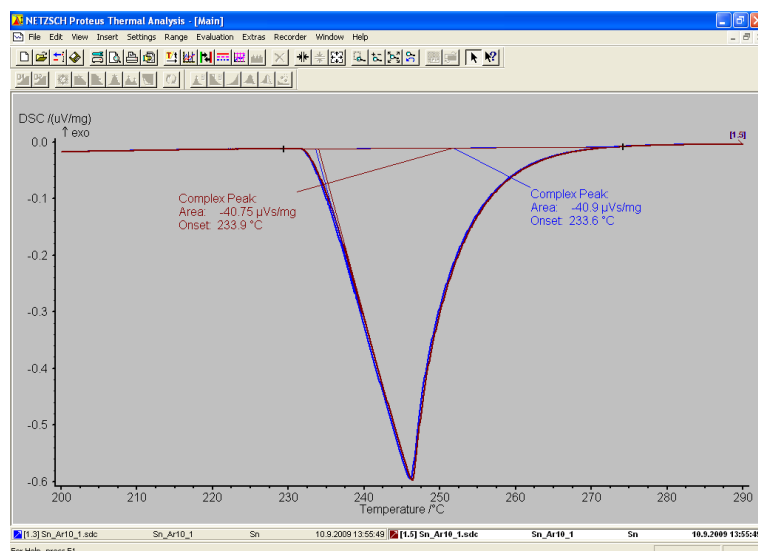
Obrázek 4.12

- Pohyblivými kurzory vymezíme počátek a konec pro integraci.
- Pokud není nastaveno, zvolíme **baseline type linear** a zaškrtneme položky **onset** (odpovídá teplotě tání) a **area**.
- Stiskneme tlačítko **Apply** (objeví se výsledek).
- Pokud nejsme s výsledky spokojeni, stiskneme tlačítko **Undo**, parametry integrace (tj. počáteční a konečný bod popř. typ **baseline**) upravíme a opětovně stiskneme tlačítko **Apply**.
- Stiskneme tlačítko **OK** (zmizí diferenciální DSC křivka a kurzory, textová pole lze v obrázku přemístit a editovat) (obrázek 4.13).



Obrázek 4.13

- Stejným způsobem provedeme integraci druhého píku (tání při třetím ohřevu).
- Oba výsledky spojíme do jednoho obrázku (obrázek 4.14) a vytiskneme (uložíme do pdf souboru). Před tiskem můžeme upravit rozsah na obou osách, změnit jednotky (např. °C ↔ K), změnit polohu popisek a formát písma.
- V menu na horní liště zvolíme **File – Print Analysis** (nebo **Ctrl+P**).



Obrázek 4.14

Výše popsaným postupem dále vyhodnotíme výsledky měření s nanočásticemi

5. Porovnání výsledků pro makroskopický materiál a nanočástice

Z vyhodnocených výsledků pro nanočástice a *bulkový* cín (index ∞) vypočteme relativní snížení teploty tání $T_{\text{fus,nano}}/T_{\text{fus},\infty}$ a molární entalpie tání $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m,nano}}/\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m},\infty}$. Zjištěnou hodnotu snížení teploty tání porovnáme s teoretickou predikcí na základě vztahu (CLM – *Continuous Liquid Model*)

$$\frac{T_{\text{nano}}^{\text{F}}}{T_{\infty}^{\text{F}}} = 1 - \frac{4V_{\text{m(s)}}\gamma_{\text{sl}}}{\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m},\infty}d} = 1 - \frac{0,62}{d \text{ (nm)}}$$

Data:

$$V_{\text{m}}^{\text{s}} = 16,5 \text{ cm}^3/\text{mol}, \quad \Delta_{\text{fus}}H_{\text{m},\infty} = 7029 \text{ J/mol}, \quad \gamma_{\text{sl}} = 0,066 \text{ J/m}^2$$

Výsledkem práce jsou:

1. Obrázek s vyhodnocenými parametry píků pro tání *bulkového* cínu při druhém a třetím ohřevu.
2. Obrázek s vyhodnocenými parametry píků pro tání nanočástic cínu při prvním a druhém ohřevu.
3. Obrázek s vyhodnocenými parametry píků pro tání *bulkového* cínu při druhém ohřevu a nanočástic cínu při prvním ohřevu.
4. Stanovené hodnoty $T_{\text{fus,nano}}/T_{\text{fus},\infty}$ a $\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m,nano}}/\Delta_{\text{fus}}H_{\text{m},\infty}$ na základě provedených měření.
5. Vypočtená hodnota $T_{\text{fus,nano}}/T_{\text{fus},\infty}$ pomocí modelové predikce.

To vše doplněné *stručným ale výstižným* textem s uvedením jména badatele a data jeho experimentu.

***Cena kalorimetru, na kterém svá měření provádíte,
je přibližně stejná, jako cena tohoto úžasného auta ...***



Mnoho úspěchů a radosti z poznávání přeje
J. Leitner