
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination
Academic Session 2007/2008

KAA 507 – Surface and Thermal Analysis
[Analisis Permukaan dan Terma]

Duration : 3 hours
[Masa : 3 jam]

Please check that this examination paper consists of FOURTEEN pages of printed material before you begin the examination.

Instructions:

Answer **FIVE** (5) questions. If a candidate answers more than five questions only the first five questions in the answer sheet will be graded.

Answer each question on a new page.

You may answer the questions either in Bahasa Malaysia or in English.

In the event of any discrepancies, the English version shall be used.

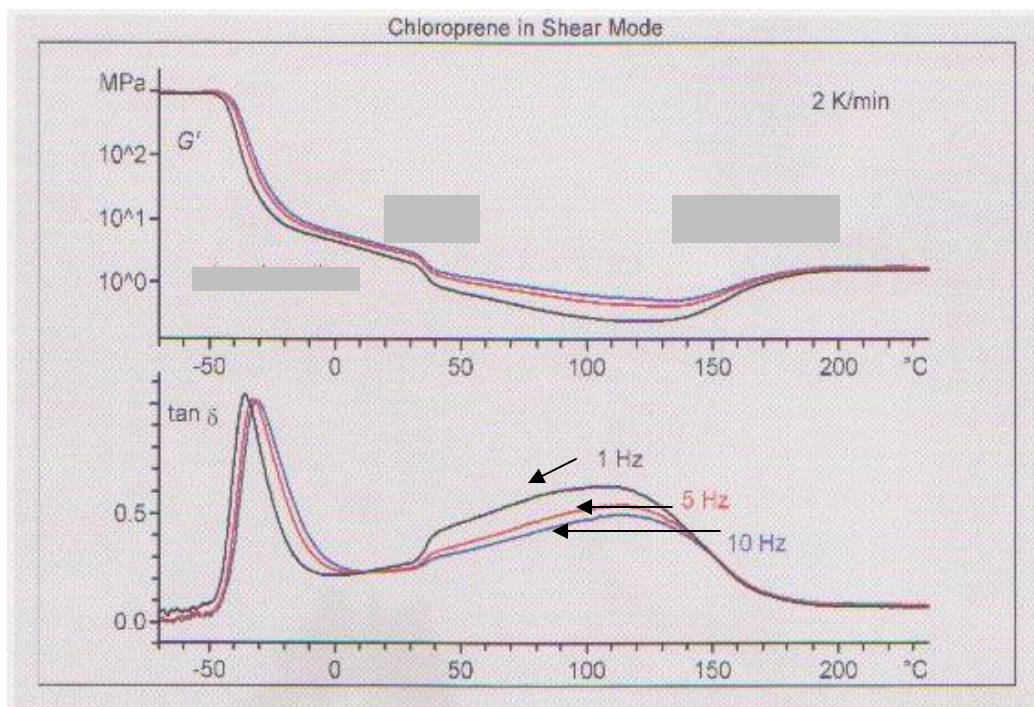
- 2 -

1. For each of the techniques below describe the principles of measurement, the main output, and its state-of-the-art capability. Include three examples of the effects or properties of materials that can be studied using each technique.

- (a) Thermogravimetric analysis (TGA)
- (b) Dynamic mechanical analysis (DMA)
- (c) Thermo mechanical analysis (TMA)
- (d) Differential scanning calorimetry (DSC)

(20 marks)

2. (a) Knowledge of thermal events in rubber products is important for quality control and failure analysis especially the investigation of the vulcanization process. Below is a result of thermal investigation on a curable chloroprene rubber sample. Identify the events and explain the accompanying changes in mechanical property. Comment on the effect of frequencies on the sensitivity of the measurement.

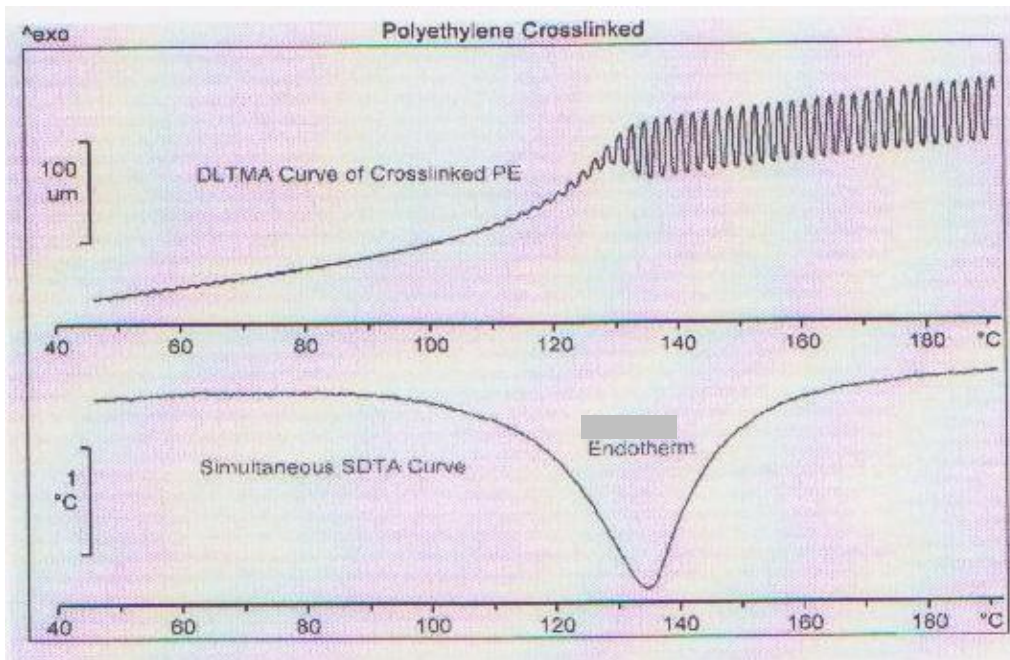


(5 marks)

...3/-

- 3 -

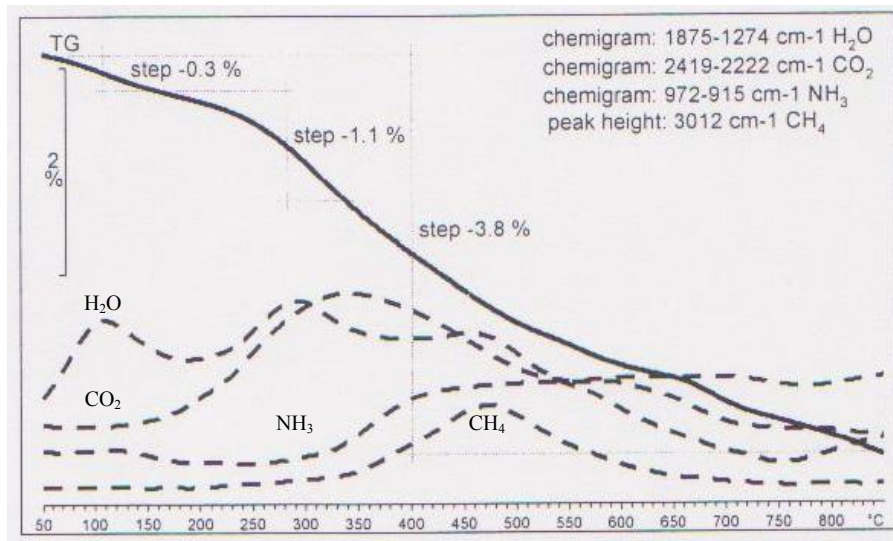
- (b) A crosslinked polyethylene usually demonstrates elasticity behaviour above the melting temperature. Given below is the result of a thermal investigation of the sample. Base on the output, state the technique used, identify the thermal events, and explain the accompanying changes in mechanical properties and the endothermic effect.



(5 marks)

- 4 -

- (c) Natural clay is known to contain moisture and huminic components such as carbonic, amino acids and lignin. The results of a thermal technique used to investigate and verify the presence of non-clay materials in a sample of natural clay is given below. State the technique used. Describe the output and analysis shown in the figure. What is your conclusion?

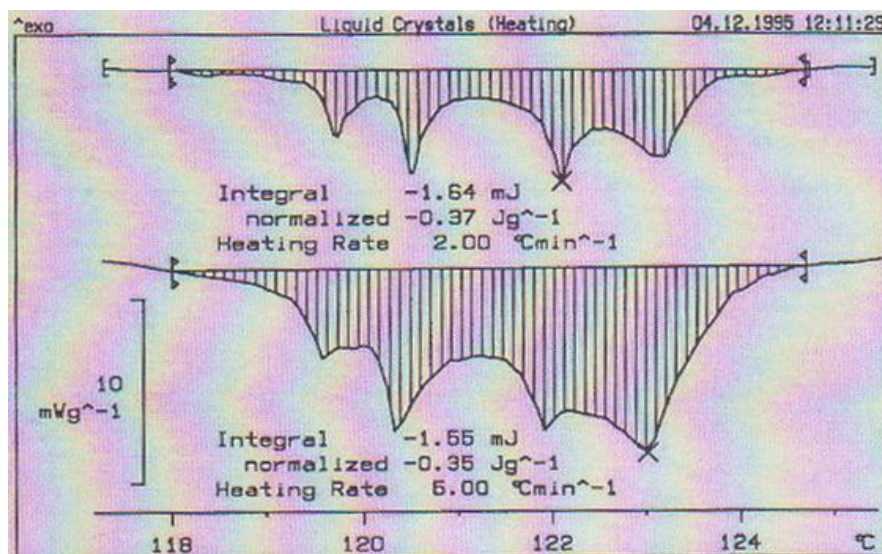


(5 marks)

...5/-

- 5 -

- (d) (i) State three factors that are related to sample and sample preparation in a DSC measurement. Explain briefly the importance.
- (ii) What is the crucial information obtainable in the figure below regarding accuracy and reproducibility in a DSC measurement?



(5 marks)

3. (a) High vacuum condition (10^{-4} – 10^{-10} torr) is very essential in modern surface analysis especially those using electron and ion as a source of irradiation. Discuss briefly why high vacuum condition is essential.

(6 marks)

- (b) X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) is a surface analytical technique with the capability to measure the binding energy variation of an atom in its chemical environments.
- (i) Explain briefly the principles of XPS with the emphasis on the source of irradiation and detection of generated signal.
- (ii) What is chemical shift? Describe briefly, with an example, how chemical shift can be used in determination of molecular structure.
- (iii) Describe briefly FOUR analytical capabilities of XPS.

(8 marks)

...6/-

- 6 -

- (c) A solid sample consisting of NiO and Ni(OH)₂ was contaminated with Cl⁻. Explain briefly the surface analytical techniques that are required to analyze the depth profiling of chemical composition and the structures of the sample.
- (6 marks)
4. (a) Secondary ion mass spectrometry (SIMS) is one of the most sensitive surface analytical techniques.
- (i) What is secondary ion? How is it generated and analyzed?
- (ii) Briefly explain the advantages and disadvantages of SIMS analysis.
- (iii) What is the chemical image generated by SIMS. Discuss briefly the major differences of this image to that image produced by scanning electron microscopy (SEM).
- (8 marks)
- (b) Transmission electron microscope (TEM) is capable of producing high resolution images and selected area electron diffraction.
- (i) Explain the principles of TEM in structural determination of materials.
- (ii) What are the major advantages and disadvantages of electron diffraction technique compare to x-ray diffraction?
- (6 marks)
- (c) Wavelength dispersive spectrometer (WDS) and energy dispersive spectrometer (EDS) are two types of X-ray detectors commonly used in surface analytical techniques. Discuss briefly the principles of these detectors including their advantages and disadvantages.
- (6 marks)
5. (a) Describe in detail the forces involved in an adsorption process between a solid and gas.
- (8 marks)

- 7 -

- (b) Describe the criteria for choosing a suitable gas for surface area determination of a solid.
Instead of nitrogen gas, argon is also frequently used for the determination of surface area of solids. Give reasons why argon gas is chosen.
(6 marks)
- (c) Discuss with an example how to estimate the surface area of mesoporous solid from the Type IV isotherm.
(6 marks)
6. (a) Sketch the three types of hysteresis loop. Show how the relationship between desorption pressure, p_d , and adsorption pressure, p_a for a given amount of gas adsorbed on the solid of open-end cylindrical pores (Type A of hysteresis loop) is obtained.
(10 marks)
- (b) Adsorption studies of the argon on a mesoporous solid at 77 K produce isotherm of Type IV according to BET classification. From the BET plot obtained the BET constant c and monolayer capacity, V_m , are 250 and 740 $\text{cm}^3(\text{STP})$ respectively. The area occupied by one argon molecule is 18.2 \AA^2 .
- Determine the specific surface area of the solid.
 - Estimate the net heat of adsorption.
 - If the pore radius of solid is $2.30 \times 10^{-7} \text{ cm}$, calculate the relative pressure when the capillary evaporation occur. State the assumption used.

Given : Surface tension, γ , and density, ρ of argon at 77 K are $8.75 \text{ dyne cm}^{-1}$ and 0.957 g cm^{-3} , respectively.

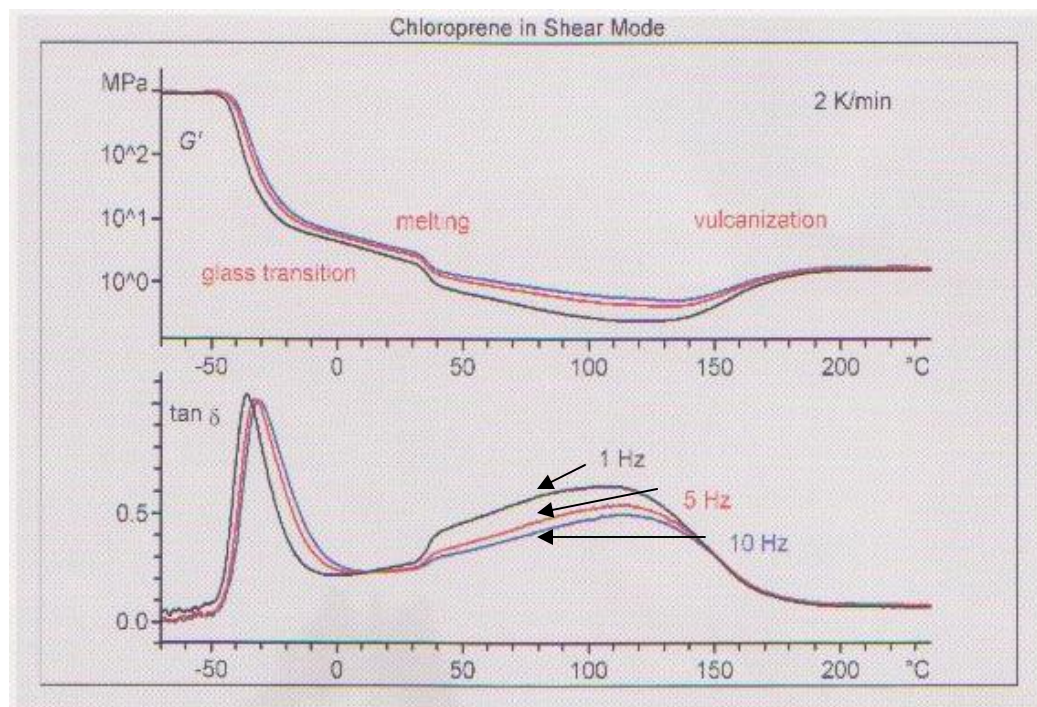
(10 marks)

1. Bagi setiap teknik di bawah huraikan prinsip pengukuran, output utama dan kebolehan terkini. Berikan juga tiga contoh kesan atau sifat bahan yang boleh dikaji melalui setiap kaedah ini.

- (a) Analisis gravimetri terma (TGA)
- (b) Analisis mekanik dinamik (DMA)
- (c) Analisis mekanik terma (TMA)
- (d) Analisis kalorimeter pengimbasan (DSC)

(20 markah)

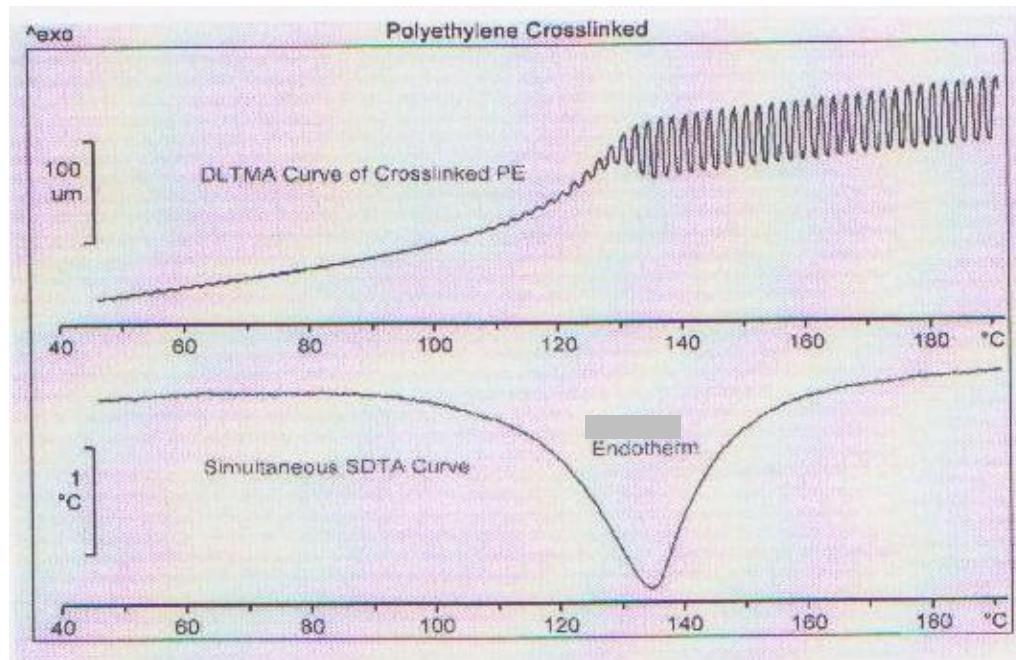
2. (a) Pengetahuan mengenai perlakuan terma dalam produk getah adalah penting bagi kawalan kualiti dan analisis kegagalan terutama dalam kajian proses pemvulkanan. Di bawah adalah suatu keputusan kajian terma terhadap suatu sampel getah kloroprena yang boleh divulkankan. Kenalpasti perlakuan yang berlaku dan jelaskan perubahan sifat mekanik yang diperhatikan akibat perlakuan ini. Komen mengenai kesan frekuensi ke atas kepekaan pengukuran.



...10/-

- 10 -

- (b) Suatu polietilena sambung-silang lazimnya menunjukkan sifat kenyal di atas suhu leburnya. Diberikan di bawah adalah suatu keputusan daripada suatu kajian terma sampel berkaitan. Berdasarkan output ini, nyatakan teknik yang digunakan, kenalpasti perlakuan terma dan jelaskan perubahan sifat mekanikal dan haba yang berlaku.

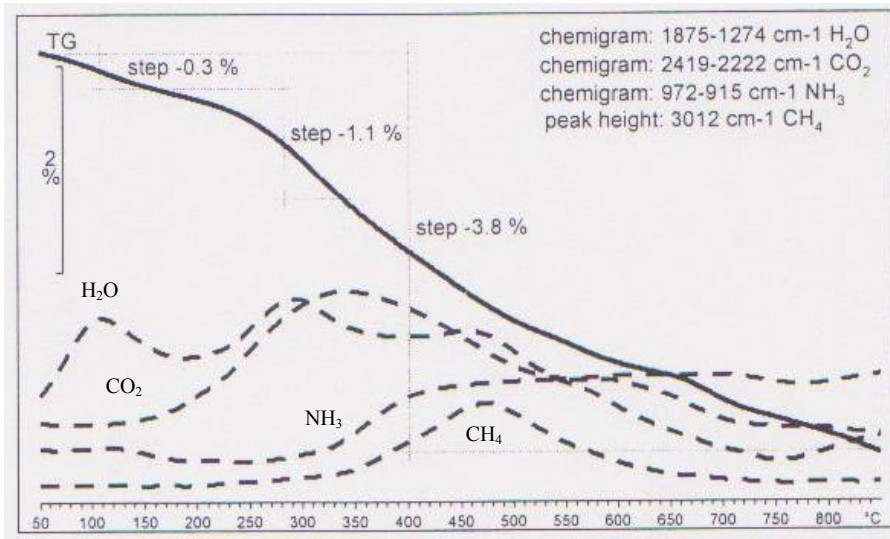


(5 markah)

...11/-

- 11 -

- (c) Tanah liat semulajadi diketahui mengandungi kelembapan dan komponen huminik seperti asid karbonik dan amino dan lignin. Keputusan menggunakan teknik termogravimetri untuk mengkaji dan mengesahkan kehadiran bahan bukan tanah liat dalam suatu sampel tanah liat adalah seperti di bawah. Nyatakan teknik yang digunakan. Huraikan output dan analisa yang didapati pada gambarajah tersebut. Apakah kesimpulan anda?

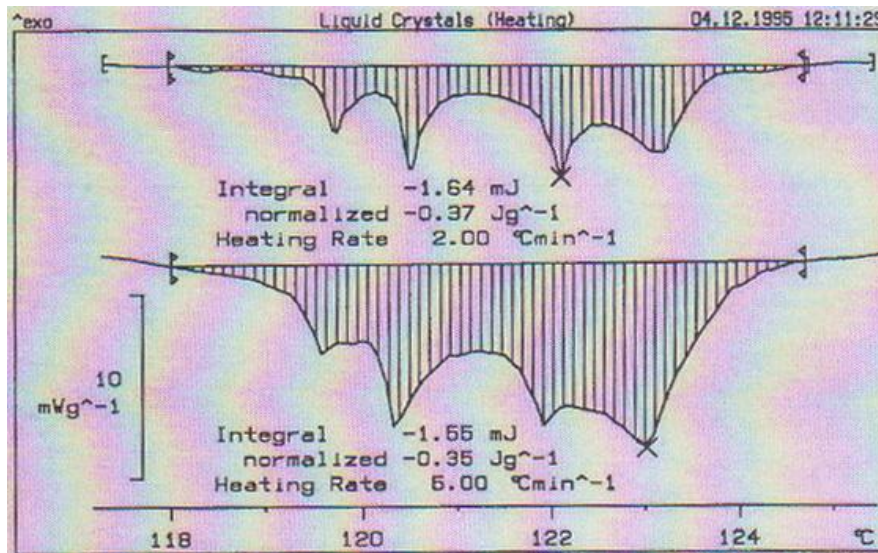


(5 markah)

...12/-

- 12 -

- (d) (i) Nyatakan tiga faktor yang berkait dengan sampel dan penyediaan sampel bagi suatu pengukuran DSC. Jelaskan kepentingannya.
- (ii) Apakah meklumat penting yang boleh diperolehi daripada gambarajah di bawah mengenai pengukuran DSC yang tepat dan bolehhasilkan semula.



(5 markah)

3. (a) Keadaan vakum yang tinggi (10^{-4} – 10^{-10} torr) adalah penting dalam analisis permukaan moden terutamanya yang menggunakan elektron dan ion sebagai sumber pancaran. Bincangkan dengan ringkas kenapa keadaan vakum tinggi adalah penting?

(6 markah)

- (b) Spektroskopi fotoelektron sinar-x (XPS) merupakan teknik analisis permukaan yang berupaya mengukur perubahan tenaga ikatan suatu atom dalam persekitaran kimianya.
- (i) Terangkan dengan ringkas prinsip analisis XPS dengan penekanan kepada sumber pancaran dan pengesanan isyarat yang dihasilkan.
 - (ii) Apakah anjakan kimia dalam XPS? Jelaskan secara ringkas dengan contoh, bagaimana anjakan kimia boleh digunakan untuk menentukan struktur molekul.
 - (iii) Jelaskan dengan ringkas EMPAT keupayaan analisis XPS.
- (8 markah)
- (c) Suatu sampel pepejal mengandungi NiO dan Ni(OH)₂ telah tercemar dengan Cl. Terangkan dengan ringkas teknik analisis permukaan yang perlu digunakan untuk menganalisis komposisi menurut profil ketebalan dan juga struktur hablur sampel tersebut.
- (6 markah)
4. (a) Spektrometri jisim ion sekunder (SIMS) merupakan salah satu teknik analisis permukaan yang sangat sensitif.
- (i) Apakah ion sekunder? Bagaimanakah ianya dihasilkan dan dianalisis?
 - (ii) Bincangkan dengan ringkas kebaikan dan keburukan analisis SIMS.
 - (iii) Apakah imej kimia yang dihasilkan oleh SIMS? Bincangkan dengan ringkas perbezaan utama di antara imej kimia ini dengan imej yang dihasilkan oleh mikroskop elektron imbasan (SEM)?
- (8 markah)

- 14 -

- (b) Elektron mikroskop transmisi (TEM) berupaya menghasilkan imej resolusi tinggi dan difraksi elektron pada kawasan terpilih.
- (i) Jelaskan prinsip TEM dalam penentuan struktur suatu bahan.
- (ii) Apakah kelebihan dan kekurangan utama teknik difraksi elektron berbanding dengan difraksi sinar-x?
(6 markah)
- (c) Spektrometer serakan panjang gelombang (WDS) dan spektrometer serakan tenaga (EDS) adalah dua jenis pengesan sinar-x yang biasanya digunakan dalam teknik analisis permukaan. Jelaskan dengan ringkas prinsip kedua-dua pengesan ini serta kebaikan dan keburukannya.
(6 markah)
5. (a) Terangkan dengan jelas daya-daya yang terlibat di dalam proses penyerapan di antara suatu pepejal dan gas.
(8 markah)
- (b) Terangkan kriteria untuk memilih suatu gas yang sesuai untuk penentuan luas permukaan suatu pepejal. Selain daripada gas nitrogen, argon juga sering digunakan untuk menentukan luas permukaan pepejal. Berikan alasan mengapa gas argon dipilih.
(6 markah)
- (c) Bincangkan dengan memberikan satu contoh bagaimana menganggarkan luas permukaan pepejal mesoliah daripada isoterma Jenis IV.
(6 markah)
6. (a) Lakarkan tiga jenis gelung histeresis. Tunjukkan bagaimana untuk mendapatkan hubungan diantara tekanan penyaherapan, p_d , dan tekanan penyerapan, p_a bagi sejumlah gas yang diberi terjerap ke atas pepejal berliang silinder hujung terbuka (Jenis A daripada gelung histeresis).
(10 markah)

- 15 -

- (b) Kajian penjerapan argon ke atas pepejal mesoliang pada 77 K menghasilkan isoterma Jenis IV berdasarkan pengelasan BET. Daripada plot BET diperolehi pemalar BET c dan muatan ekalapisan, V_m , masing-masing adalah 250 dan 740 cm³ (STP). Luas yang ditempati oleh satu molekul argon ialah 18.2 Å².
- (i) Tentukan luas permukaan tentu pepejal.
 - (ii) Anggarkan haba penjerapan net.
 - (iii) Jika jejari liang pepejal ialah 2.30×10^{-7} cm, hitungkan tekanan relatif apabila pengwapan rerambut berlaku. Nyatakan andaian yang digunakan.

Diberi: tegangan permukaan, γ , dan ketumpatan, ρ argon pada 77 K masing-masing adalah 8.75 dyne cm⁻¹ dan 0.957 g cm⁻³.

oooOOooo