
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

First Semester Examination
Academic Session 2009/2010

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.

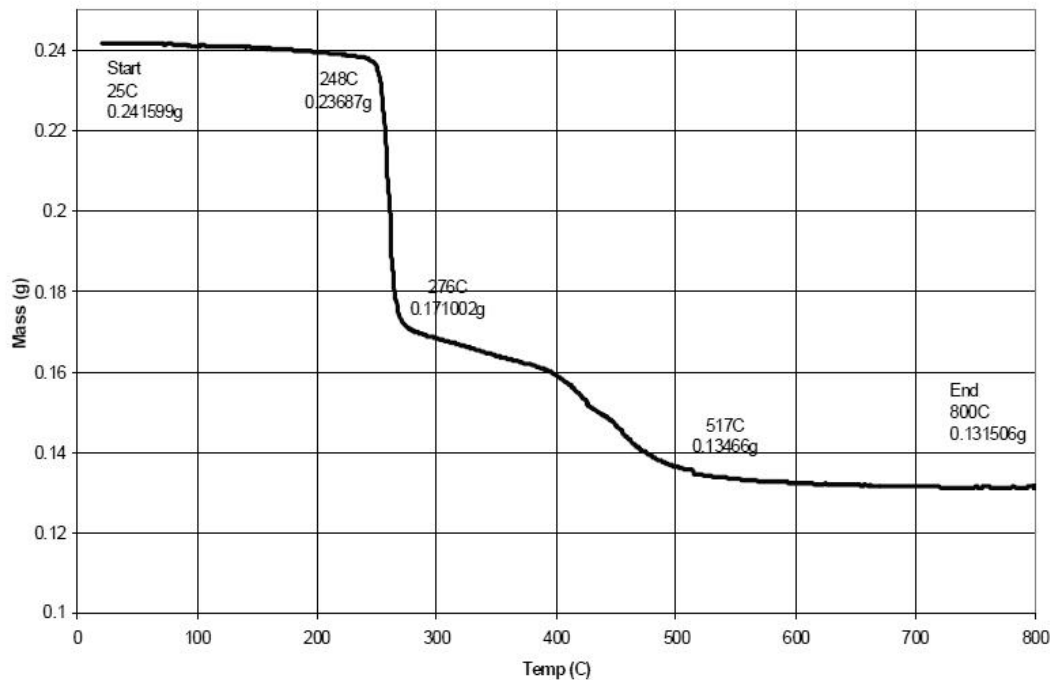
Answer each question on a new page.

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. (a) Sketch the heat versus temperature plot for a semi-crystalline polymer such as PET, showing the glass transition, crystallization and melting regions. In your sketch indicate which direction is endothermic. (4 marks)
- (b) How does the rate of heating affect the curve drawn above? (4 marks)
- (c) Consider a semi-crystalline sample such as nylon that is hydroscopic, melts at 120 °C and degrades at 250 °C. Sketch the weight versus temperature curve you would expect from a TGA instrument. (4 marks)
- (d) The curve below shows the Printed Circuit Board (PCB) analysis by TGA in nitrogen gas. The major components of PCB are resin and fibreglass. Analyse the TGA curve and calculate the percentage of resin and fibreglass in the PCB sample. (8 marks)

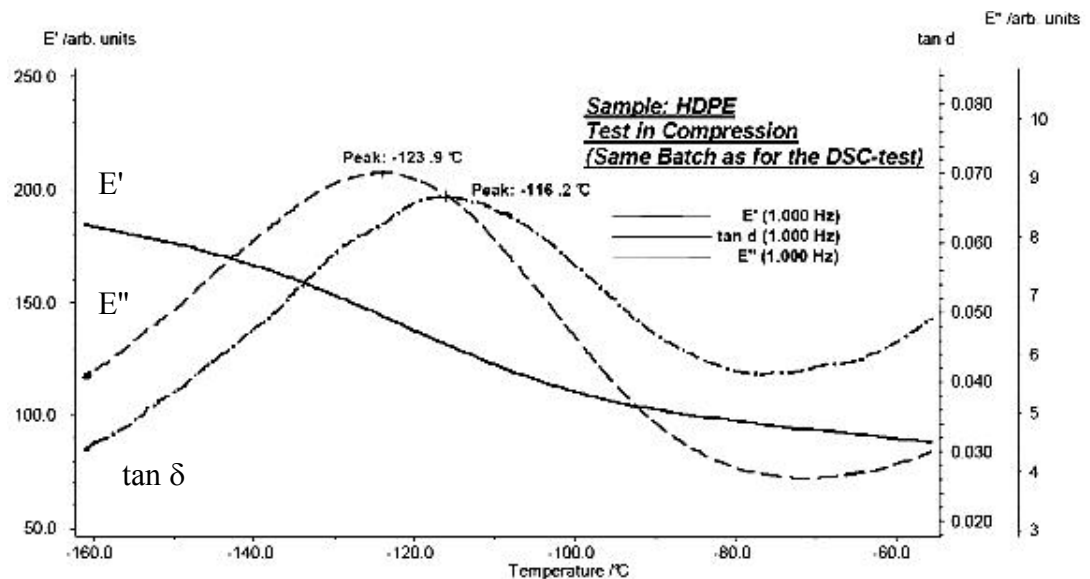
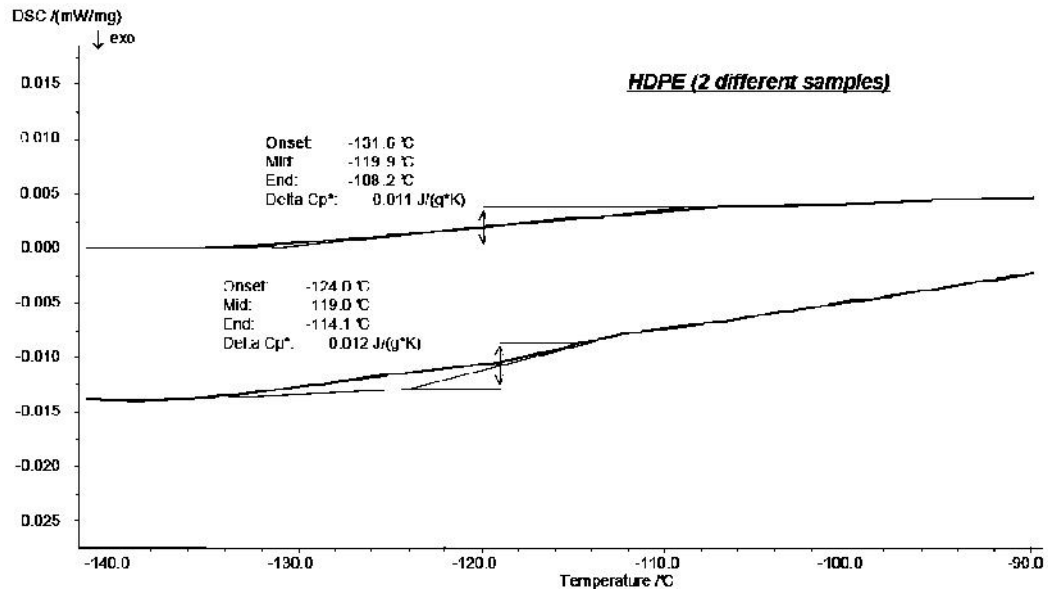


(8 marks)

...3/-

- 3 -

2. (a) Polyethylene (PE) is a generally semi-crystalline thermoplastic material which is frequently used for consumer products such as foils, containers, pipes and tubes. PE is odourless, flavourless and physiologically indifferent and can therefore be used in the food industry as food contact plastics. The T_g of HDPE (high density PE) has been determined using DSC and DMA as shown below. Comment on the T_g values obtained from both methods.



(8 marks)

...4/-

- 4 -

- (b) Composite materials are increasingly being introduced as replacement materials for parts previously manufactured from metals. As such, the thermal expansion behaviour of a composite part becomes a critical design parameter. Draw a schematic diagram of the thermomechanical analyzer (TMA) and explain how this technique may be used to obtain the coefficient of thermal expansion of the composite material. (6 marks)
- (c) Determining the glass transition temperature of a composite material using non-mechanical tests is often problematic. The thermal response of highly crosslinked material can be negligible and the presence of a thermally inert, inorganic filler further serves to attenuate the detection of subtle thermal transitions. Explain how the TMA technique may be used to overcome the problems associated with the non-mechanical tests. (6 marks)
3. (a) Bombardment of high energy electron onto a thin specimen in high vacuum generates various signals. State FOUR of those signals and explain briefly how each of these signals is generated, detected and what kind of surface information is related to each of the signal. (6 marks)
- (b) Auger Electron Spectroscopy (AES) is considered as a real surface analytical technique.
- (i) What is an Auger electron? How is it generated and analyzed?
- (ii) Sketch the Auger transition of $L_1L_3M_1$ and KL_1M_1 . Which of these transitions possesses higher energy?
- (iii) Both Auger electron and X-ray radiation are produced during the bombardment of electron onto a sample. Briefly explain how to minimize the effect of X-ray in Auger analysis. (6 marks)
- (c) Wavelength dispersive spectrometer (WDS) and energy dispersive spectrometer (EDS) are two types of x-ray detector commonly used in surface analytical techniques. Discuss briefly the basic principle of these detectors including THREE advantages and THREE disadvantages of each detector. (8 marks)

...5/-

- 5 -

4. (a) A solid sample consists of a mixture of FeO, Fe₂O₃ and Fe₃O₄.
- (i) Explain briefly the surface analytical techniques that are required to determine the crystal structure of each oxide.
 - (ii) Explain how to determine quantitatively the composition of Fe²⁺, Fe³⁺ and O²⁻ in the sample.
- (6 marks)
- (b) Electron energy loss spectroscopy (EELS) is a complementary technique for transmission electron microscope (TEM) analysis.
- (i) Describe briefly the differences between TEM and EELS.
 - (ii) How the molecular structure can be determined by using EELS?
 - (iii) What are the advantages of EELS as a surface analytical technique?
- (6 marks)
- (c) 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 basic principles of XPS with the emphasis on the source of irradiation and detection of generated signal.
 - (ii) What is a chemical shift? Describe briefly, with an example, how the chemical shift can be used to determine the molecular structure.
 - (iii) Describe briefly THREE analytical capabilities of XPS.
- (8 marks)
5. (a) Adsorption of gas is one of the methods used to study the surface properties of a solid. Explain in detail how you could determine the specific surface area of non-porous and porous solids.
- (10 marks)

- 6 -

- (b) The following data have been obtained for the adsorption of H₂ on the surface of 1.00 g of copper at 0 °C. The volume of H₂ below is the volume that the gas would occupy at STP (0 °C and 1 atm).

p/atm	0.050	0.100	0.150	0.200	0.250
V/mL	1.22	1.33	1.31	1.36	1.40

Determine the volume of H₂ necessary to form a monolayer and estimate the surface area of the copper sample. The density of liquid hydrogen is 0.078 g cm⁻³.

(10 marks)

6. (a) When the number of adsorbed molecular layer is limited to a finite number at saturation, the BET equation is given as follows:

$$\frac{X}{X_m} = \frac{c(p/p_o)[1 - (n+1)(p/p_o)^n + n(p/p_o)^{n+1}]}{(1 - p/p_o)[1 + (c-1)(p/p_o) - c(p/p_o)^{n+1}]}$$

where X is the amount adsorbed at relative pressure p/p_o, n is the number of adsorbed molecular layers and c is a constant.

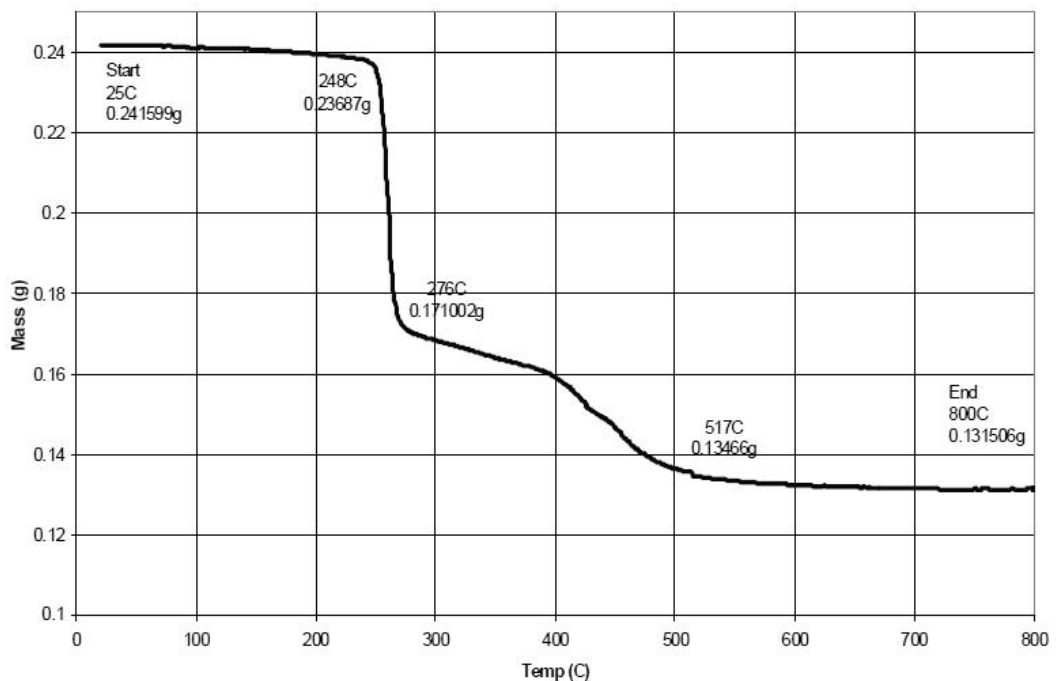
Show that this equation and the simple BET equation can account for all the five types of adsorption isotherms.

(10 marks)

- (b) Capillary condensation can also occur between two plates or sheets. Show how to determine the distance between two plates according to the Young-Laplace equation.

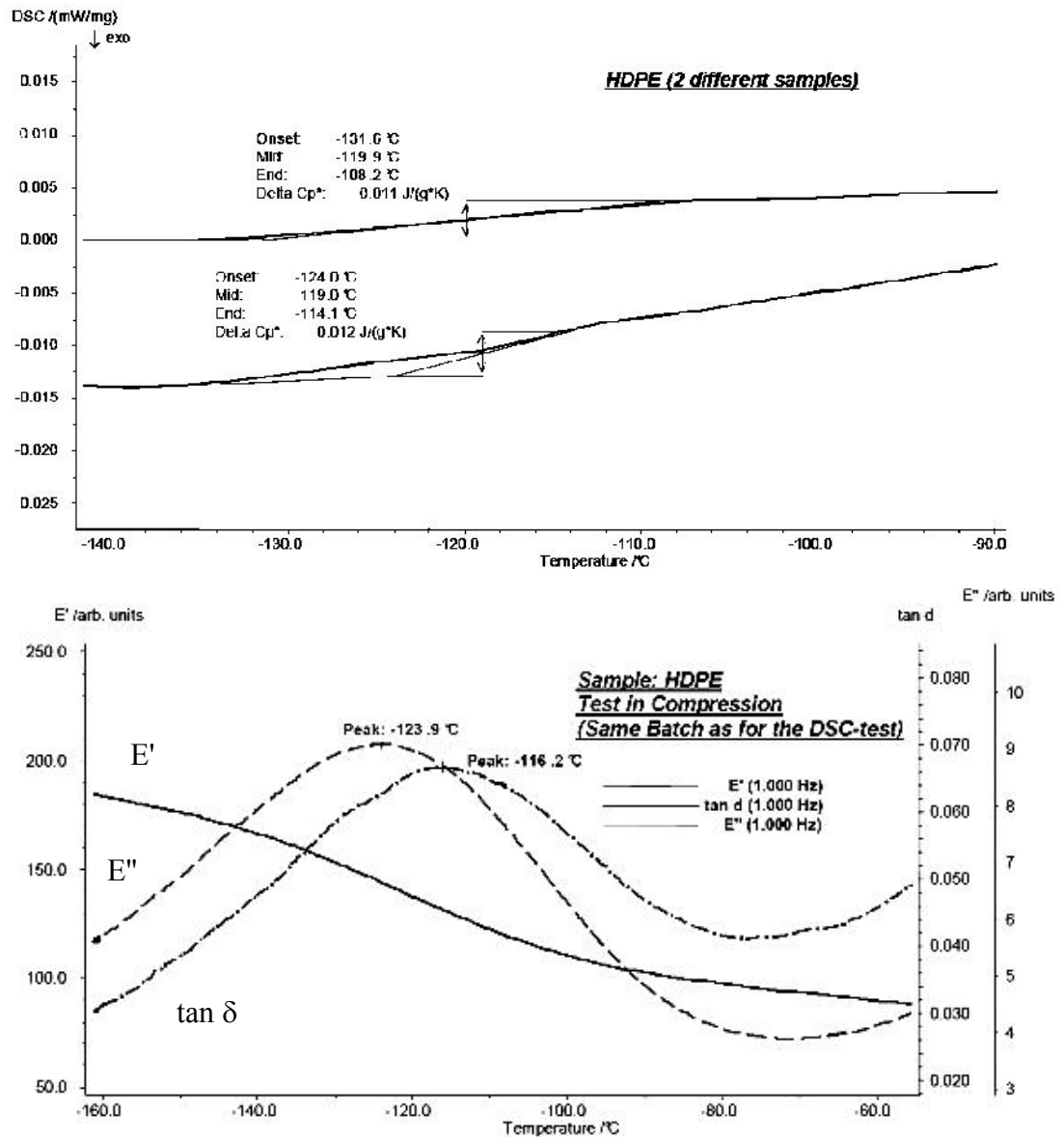
(10 marks)

1. (a) Lakarkan plot haba lawan suhu bagi polimer separuh hablur seperti PET, dengan menunjukkan kawasan peralihan kaca, penghabluran dan peleburan. Di dalam lakaran anda, nyatakan arah yang mana adalah endotermik. (4 markah)
- (b) Bagaimanakah kadar pemanasan mempengaruhi garis lengkung tersebut? (4 markah)
- (c) Pertimbangkan suatu sampel separuh halur seperti nilon yang berhidroskopik, lebur pada 120 °C dan berurai pada 250 °C. Lakarkan garis lengkung berat lawan suhu yang dijangkakan daripada alat TGA. (4 markah)
- (d) Garis lengkung di bawah menunjukkan analisis Kepingan Litar Bercetak (PCB) oleh TGA dalam gas nitrogen. Komponen utama PCB adalah resin dan kaca serat. Analisis garis lengkung TGA dan kiralah peratusan resin dan serat kaca di dalam sampel PCB itu.



(8 markah)

2. (a) Polietilena (PE) adalah secara amnya suatu bahan termoplastik separuh hablur yang kerap kali digunakan untuk produk pengguna seperti lembaran, bekas, paip dan tiub. PE adalah tidak berbau, tidak berperisa, tidak ada kesan fisiologi dan oleh itu boleh digunakan di dalam industri makanan sebagai plastik sentuhan makanan. Nilai T_g bagi HDPE (PE ketumpatan tinggi) telah ditentukan oleh DSC dan DMA seperti ditunjukkan di bawah. Beri ulasan terhadap nilai T_g yang diperolehi daripada kedua-dua kaedah tersebut.



(8 markah)

...10/-

- (b) Penggunaan bahan komposit sebagai bahan gantian untuk komponen yang dahulu dibuat dari logam telah bertambah. Oleh itu, kelakuan pengembangan termal bagi suatu komponen komposit menjadi suatu parameter perekaan genting. Lukiskan suatu gambarajah skema bagi suatu penganalisis termomekanikal (TMA) dan jelaskan bagaimana teknik ini boleh digunakan untuk memperolehi koefisien pengembangan termal bagi bahan komposit itu.
- (6 markah)
- (c) Penentuan suhu peralihan kaca bagi suatu bahan komposit dengan menggunakan ujian bukan mekanikal selalunya bermasalah. Balasan termal bagi bahan yang terikat lintang tinggi terlalu boleh diabaikan dan kehadiran suatu pengisi takorganik lengai secara termal akan mengurangkan pengesanan peralihan termal yang kecil. Jelaskan bagaimana teknik TMA boleh digunakan untuk mengatasi masalah berkaitan dengan ujian bukan mekanikal.
- (6 markah)
3. (a) Bedilan elektron bertenaga tinggi ke atas spesimen tipis yang berada pada vakum yang tinggi menghasilkan pelbagai isyarat. Nyatakan EMPAT isyarat tersebut dan jelaskan dengan ringkas bagaimana isyarat tersebut dihasilkan, dikesan dan apa maklumat permukaan yang berkaitan dengan setiap isyarat tersebut.
- (6 markah)
- (b) Spektroskopi elektron Auger (AES) dianggap sebagai kaedah analisis permukaan yang sebenar.
- (i) Apakah itu elektron Auger? Bagaimanakah ianya dihasilkan dan dianalisis?
- (ii) Lakarkan transisi Auger bagi $L_1L_3M_1$ dan KL_1M_1 . Transisi yang manakah mempunyai tenaga yang lebih tinggi?
- (iii) Kedua-dua elektron Auger dan sinar-X terhasil apabila pancaran elektron dikenakan pada sampel. Jelaskan dengan ringkas bagaimana kesan sinar-X dapat diminimumkan dalam analisis Auger.

(6 markah)

- (c) Spektrometer serakan panjang gelombang (WDS) dan spektrometer serakan tenaga (EDS) merupakan dua jenis pengesanan sinar-X yang biasa digunakan dalam kaedah analisis permukaan. Bincangkan dengan ringkas prinsip asas kedua-dua pengesanan tersebut termasuk TIGA kelebihan dan TIGA kekurangan setiap pengesanan. (8 markah)
4. (a) Suatu sampel pepejal mengandungi campuran FeO, Fe₂O₃ dan Fe₃O₄.
- (i) Jelaskan dengan ringkas kaedah analisis permukaan yang perlu digunakan untuk menentukan struktur hablur setiap oksida.
- (ii) Jelaskan bagaimana menentukan secara kuantitatif komposisi Fe²⁺, Fe³⁺ dan O²⁻ di dalam sampel tersebut. (6 markah)
- (b) Spektroskopi kehilangan tenaga elektron (EELS) merupakan pelengkap kepada kaedah analisis mikroskopi elektron transmisi (TEM).
- (i) Nyatakan dengan ringkas perbezaan antara TEM dan EELS.
- (ii) Bagaimana struktur molekul boleh ditentukan menggunakan EELS?
- (iii) Apakah kelebihan EELS sebagai kaedah analisis permukaan? (6 markah)
- (c) Spektroskopi fotoelektron sinar-X (XPS) merupakan kaedah 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 yang dimaksudkan anjakan kimia? Jelaskan dengan contoh, bagaimana anjakan kimia boleh digunakan untuk menentukan struktur molekul.
- (iii) Jelaskan dengan ringkas TIGA keupayaan analisis XPS. (8 markah)

5. (a) Penjerapan gas adalah merupakan salah satu kaedah yang digunakan di dalam mengkaji sifat permukaan suatu pepejal. Terangkan dengan terperinci bagaimana anda dapat menentukan luas permukaan tentu pepejal tak berliang dan berliang. (10 markah)
- (b) Data berikut diperolehi bagi penjerapan H₂ ke atas permukaan 1.00 g tembaga pada 0 °C. Isipadu H₂ di bawah adalah isipadu gas yang menempati pada STP (0 °C dan 1 atm).

p/atm	0.050	0.100	0.150	0.200	0.250
V/mL	1.22	1.33	1.31	1.36	1.40

Tentukan isipadu H₂ diperlukan untuk membentuk suatu ekalapisan dan anggarkan luas permukaan sampel tembaga. Ketumpatan cecair H₂ ialah 0.078 g cm⁻³.

(10 markah)

6. (a) Apabila bilangan lapisan molekul terjerap adalah terhad kepada suatu bilangan tertentu pada tekanan tepu, persamaan BET diberi sebagai berikut:

$$\frac{X}{X_m} = \frac{c(p/p_o)[1 - (n+1)(p/p_o)^n + n(p/p_o)^{n+1}]}{(1 - p/p_o)[1 + (c-1)(p/p_o) - c(p/p_o)^{n+1}]}$$

dengan X adalah jumlah terjerap pada tekanan relatif p/p_o, n ialah bilangan lapisan molekul terjerap dan c ialah suatu pemalar. Tunjukkan persamaan ini dan persamaan BET mudah boleh digunakan untuk semua lima jenis isoterma penjerapan.

(10 markah)

- (b) Kondensasi rerambut boleh juga terbentuk di antara dua plat atau kepingan. Tunjukkan bagaimana menentukan jarak di antara dua plat berdasarkan persamaan Young-Laplace.

(10 markah)