

Ein möglicher Grund, eine TG/STA in einer Glovebox zu platzieren

Dr. Jan Hanss und Dr. Dmitry Sergeev, Applications Laboratory, Selb



1 Eine NETZSCH STA in einer Glovebox

Einleitung

Eine Glovebox ist ein geschlossenes Gehäuse, das die Handhabung von Materialien in einer kontrollierten Atmosphäre ermöglicht. Dieses System ist für viele wissenschaftliche und industrielle Anwendungen unverzichtbar – beispielsweise in der Kern- und Batterieforschung sowie -produktion – in denen Umgebungsluft oder Feuchtigkeit empfindliche Prozesse oder reaktive Substanzen beeinträchtigen könnten.

Es gibt zwei Haupttypen von Glovebox-Systemen:

1. Personenschutzsysteme arbeiten unter einem Druck, der niedriger ist als der der Umgebungsatmosphäre. Dadurch wird sichergestellt, dass keine schädlichen Substanzen in die Umgebung gelangen. Beispiele hierfür sind Gloveboxen, die für den Umgang mit Infektionserregern oder radioaktiven Materialien verwendet werden (in diesem Fall kann eine heiße Zelle zum Einsatz kommen).
2. Materialschutzsysteme arbeiten unter Überdruck und eignen sich daher ideal für die Arbeit mit Substanzen, die eine streng kontrollierte Atmosphäre erfordern. Der Überdruck verhindert das Eindringen von Umgebungsluft und sorgt so für eine äußerst konsistente und definierte Innenumgebung

Experimenteller Teil

Fokus dieser Application Note ist der zweite Typ, eine Glovebox mit Überdruck, da sich diese ideal für thermische Analyseanwendungen an reaktiven oder hygroskopischen Materialien eignet.

Bei der Synthese von Gemischen, wie beispielsweise von Salzen, ist es unerlässlich, die genaue Masse und Reinheit jeder Komponente zu kennen, um die gewünschte Zusammensetzung präzise herstellen zu können. Viele Salze, darunter Calciumnitrat ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), sind stark hygroskopisch und nehmen leicht Feuchtigkeit aus der Umgebungsluft auf. Das aufgenommene Wasser verändert die effektive Masse und Zusammensetzung des Salzes, was zu erheblichen Abweichungen in der Stöchiometrie führt.

Um eine genaue Zusammensetzung zu gewährleisten, müssen die Ausgangsverbindungen daher vor der Herstellung der Mischung gereinigt und getrocknet werden. Werden diese Schritte unter Umgebungsbedingungen durchgeführt, kann dies zu unkontrollierter Feuchtigkeitsaufnahme führen, was ungenaue Mischungsverhältnisse und beeinträchtigte Materialeigenschaften zur Folge hat. Die Arbeit in einer Glovebox mit streng kontrollierter, niedriger Luftfeuchtigkeit (typischerweise $< 1 \text{ ppm H}_2\text{O}$ und O_2) gewährleistet, dass die Materialien

APPLICATIONNOTE Ein möglicher Grund, eine TG/STA in einer Glovebox zu platzieren

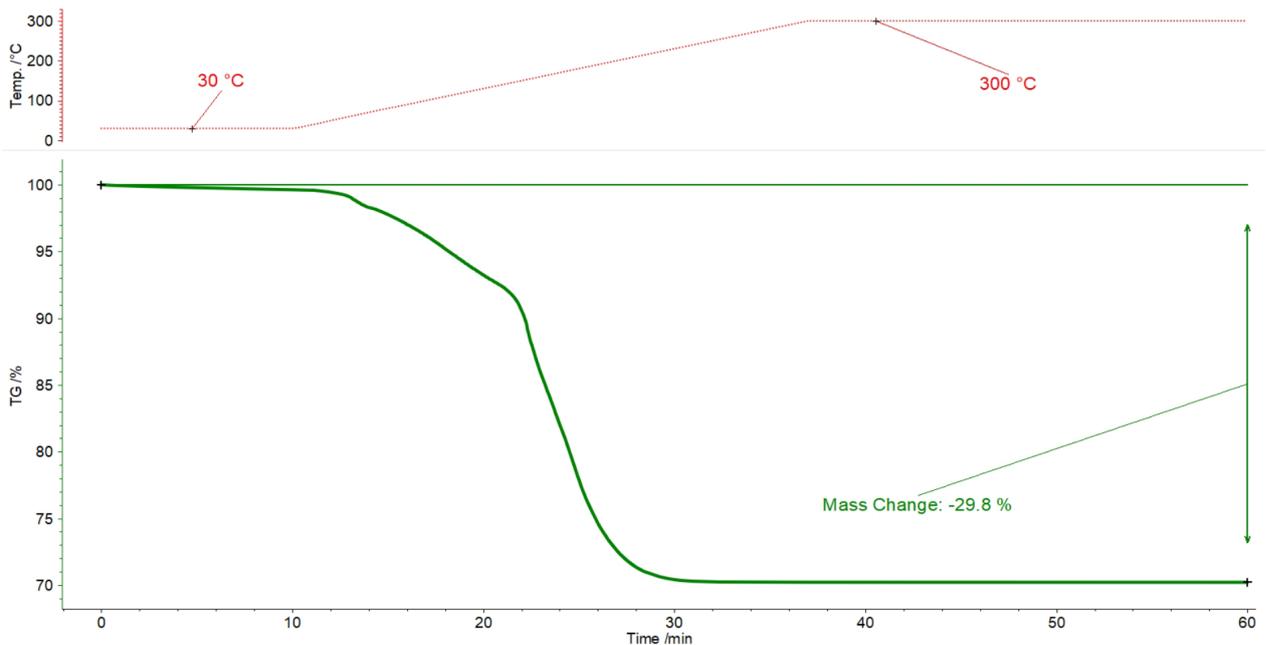
trocken bleiben. So können hygroskopische Substanzen während des gesamten Synthesevorgangs präzise gewogen und gehandhabt werden.

Messergebnisse

Zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts des Salzes kann eine thermogravimetrische Analyse (TGA) durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurde $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in einem Graphittiegel unter inerter Atmosphäre (N_2) in einer Thermowaage auf $300\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt und der Massenverlust aufgrund der Wasserfreisetzung in Abhängigkeit von Temperatur und Zeit aufgezeichnet. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 2 dargestellt. Der ermittelte Massenverlust beträgt $29,8\%$. Dies

entspricht der ursprünglichen Menge von $3,87\text{ Mol}$ Wassermolekülen pro $1\text{ Mol Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Um die Geschwindigkeit der Feuchtigkeitsrückaufnahme unter Umgebungsbedingungen zu beurteilen, wurde der Tiegel kurz aus der TG genommen und anschließend sofort wieder eingesetzt, um die Masse zu ermitteln. Trotz der kurzen Expositionszeit außerhalb der TG wurde beim nachfolgenden Aufheizen ein Massenverlust von $0,2\%$ (bezogen auf die Ausgangsmasse vor dieser erneuten Aufheizung) beobachtet (siehe rote Kurve, Abbildung 3). Dies weist auf eine signifikante Feuchtigkeitsaufnahme selbst innerhalb dieses kurzen Zeitraums hin.



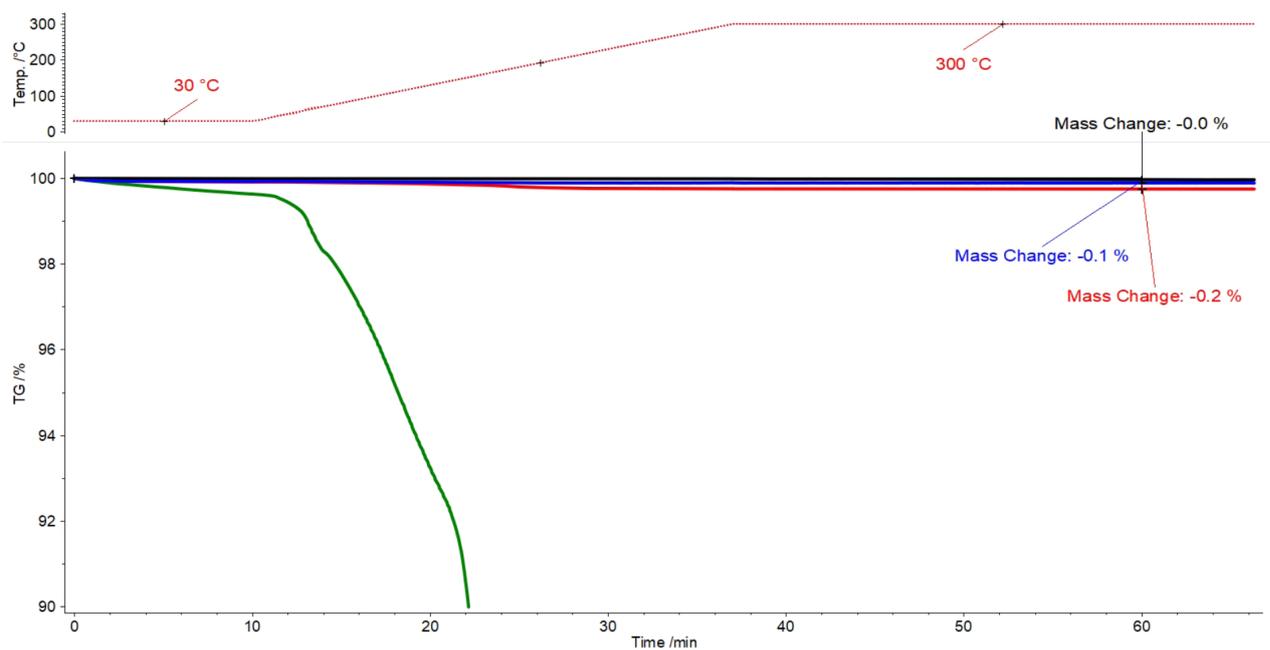
2 TG-Kurve von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ beim Aufheizen unter Stickstoffatmosphäre

APPLICATIONNOTE Ein möglicher Grund, eine TG/STA in einer Glovebox zu platzieren

Es gibt mehrere Möglichkeiten, die Feuchtigkeitsaufnahme während der Probenhandhabung zu minimieren. Beispielsweise kann durch das Aufsetzen eines Tiegeldeckels mit einer kleinen Öffnung der direkte Kontakt mit feuchter Luft reduziert werden. Alternativ kann durch das Spülen der Tiegel auf dem Probenwechsler mit einem trockenen Inertgas die Rehydratation vor der Messung weiter reduziert werden. Ein direkter Vergleich der Ergebnisse der Methoden ist in Abbildung 3 dargestellt. Die Messungen zeigen, dass sich die (nach einer TG-Messung) erneute Feuchtigkeitsaufnahme durch die Verwendung eines Tiegeldeckels (0,1 % Massenverlust) oder, noch wirksamer, durch das Spülen des Probenwechslers (Autosampler, ASC) mit einem trockenen Inertgas (0,0 % Massenverlust) effektiv minimieren lässt.

Diese Maßnahmen lösen jedoch nicht das Problem der Probenlagerung zwischen den Messungen oder vor der weiteren Verarbeitung. Bei feuchtigkeitsempfindlichen Proben ist die Lagerung in einem Exsikkator eine gängige Lösung. Noch effektiver ist die Lagerung in einer Glovebox unter inerter Atmosphäre.

Der Betrieb eines TG- oder STA-Systems (simultaner thermischer Analysator) direkt in einer Glovebox bietet erhebliche Vorteile: Zum einen ermöglicht er die präzise Bestimmung des Feuchtigkeitsgehalts, zum anderen die feuchtigkeitsfreie Handhabung und Lagerung der Probe, ohne dass diese in die Umgebungsbedingungen überführt werden muss.

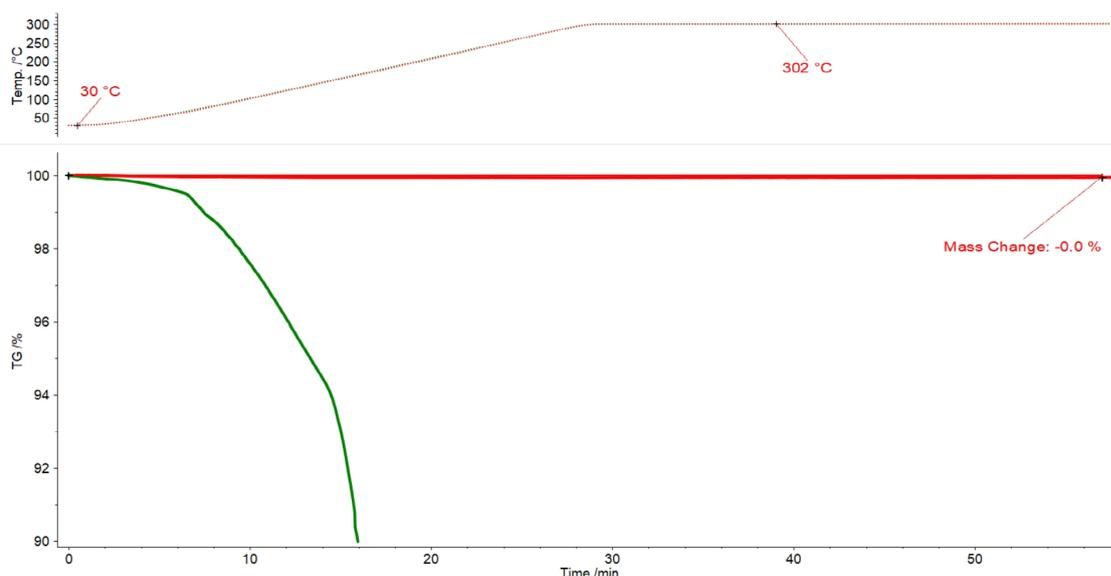


3 TG-Kurven: grün – Originalprobe aus Abbildung 1, rot – Probe vor der Messung entnommen und wieder eingesetzt, blau – Probe entnommen und wieder eingesetzt (Tiegel mit Deckel), schwarz – Probe ca. 6 Tage ohne Deckel auf dem gespülten ASC gelagert.

APPLICATIONNOTE Ein möglicher Grund, eine TG/STA in einer Glovebox zu platzieren

Abbildung 4 veranschaulicht diesen Ansatz: Eine zweite Probe von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ wurde mit einer STA in einer Glovebox durch Aufheizen auf ca. 300 °C (Massenverlust: 29,5 %) getrocknet. Nach dem Trocknungsvorgang wurde der Tiegel acht Tage lang in der Atmosphäre der Glovebox bei Raumtemperatur offen stehen gelassen. Bei der erneuten Messung wurde kein zusätzlicher Massenverlust festgestellt, was die Stabilität der Probe in der trockenen Umgebung der Glovebox bestätigt.

Die große verfügbare Auswahl an Tiegelmaterialien, -größen und -geometrien bei Verwendung von NETZSCH STA 449/509-Systemen (siehe Abbildung 5) ermöglicht nicht nur eine präzise thermische Analyse, sondern auch das Trocknen größerer Materialmengen. Dadurch eignen sich diese Geräte gut für präparative Trocknungsschritte bei der Synthese von Salzmischungen. Diese Flexibilität ermöglicht es Forschern, Versuchsaufbauten an spezifische Anforderungen anzupassen und so die analytische Genauigkeit als auch die praktische Effizienz bei der Probenvorbereitung sicherzustellen.



4 TG-Analyse von $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ in einer Glovebox-Umgebung: grün – Originalprobe; rot – nach 8 Tagen in einer Glovebox-Umgebung im offenen Tiegel.



5 Al_2O_3 -Tiegel mit Volumina von 85 μl bis zu 10 ml

Zusammenfassung

Die Integration eines TG- oder STA-Systems in eine Glovebox bietet klare Vorteile für die Analyse und Handhabung feuchtigkeitsempfindlicher Materialien. Indem die thermische Analyse direkt in der Glovebox unter trockener, inerte Atmosphäre durchgeführt wird, ist es möglich, präzise mit der Masse einzelner Verbindungen, wie beispielsweise $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, oder anderen hygroskopischen Salzen zu arbeiten. Zudem können die Proben ohne Risiko einer Rehydratation gelagert und weiterverarbeitet werden. Experimentelle Ergebnisse bestätigen,

dass in der Glovebox getrocknete und gelagerte Proben über längere Zeiträume stabil bleiben, selbst wenn sie in einem offenen Tiegel belassen werden.

Insgesamt stellt der Einsatz von TG/STA-Geräten in einer Glovebox einen robusten und effizienten Ansatz dar, um die Integrität der Proben während des gesamten Arbeitsablaufs – von der Analyse bis zur Synthese – zu gewährleisten. Dies ist besonders vorteilhaft in Anwendungen, in denen die Luftfeuchtigkeit eine kritische Herausforderung darstellt.