

Monika Materska, Michał Wojtasik  
*Institut Nafty i Gazu, Kraków*

## Zastosowanie Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej oraz techniki Dynamicznego Rozpraszania Światła w badaniach koloidalnych dodatków uszlachetniających do paliw zawierających tlenki żelaza

### Wstęp

Światowe tendencje od lat zmierzają ku szerszemu poznaniu i zrozumieniu natury materii, a szczególnie materii w nanoskali. Za tym wzrostem zainteresowania podążają konkretne nakłady finansowe, a w konsekwencji – rozwój technologiczny. Dzięki nowoczesnym technikom, takim, jak DLS, możliwe jest zaobserwowanie nie tylko stałych nanocząstek (jak dotychczas w mikroskopii), ale i ciekłych nanodyspersji. W Zakładzie Dodatków Uszlachetniających INiG prowadzone są prace w zakresie syntezy oraz opracowania technologii otrzymywania dodatków uszlachetniających do paliw zawierających nanocząstki. Katalizatory utleniania sadzy syntezowane są w formie nanosuspensji tlenków metalicznych w fazie organicznej. Ze względu na koloidalny charakter tych układów, badania nad ich strukturą są znacznie utrudnione.

Istnieją liczne metody eksperymentalne pozwalające na scharakteryzowanie struktury cząstek. Możliwa jest także analiza całości preparatu lub jego określonych fragmentów.

Podstawowy podział technik obejmuje następujące metody:

- dyfrakcyjne (rentgenowskie, elektronowe, neutronowe),
- mikroskopowe (optyczne i elektronowe),
- spektroskopowe (emisyjne, absorpcyjne, rozpraszania oraz specjalne, które nie kwalifikują się do żadnej z tych grup).

Każda z tych metod dostarcza szeregu informacji o analizowanym preparacie, jednak opierając się tylko na jednej z dostępnych metod nie jest możliwe uzyskanie pełnych danych o strukturze badanego przedmiotu. Niezbędne wydaje się też dostosowanie badania do charakteru chemicznego i fizycznego próbki; dlatego to właśnie spektroskopia – ze względu na bardzo szeroki wachlarz dostępnych metod – daje największe możliwości analizowania cząstek ciekłych. Substancje krystaliczne natomiast można analizować wykorzystując zjawisko dyfrakcji, a informacji zarówno o strukturze, jak i o wielkości danej materii dostarczają także metody mikroskopowe.

### Wykorzystane metody badawcze

Metoda Dynamicznego Rozpraszania Światła Lasowego (DSL), w połączeniu z techniką Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej (TEM), może dać pełny pogląd na strukturę koloidów. Z TEM można uzyskać informacje na temat struktury, rozmiaru i morfologii zdyspergowanych

cząstek (rdzenia), natomiast z DLS – o rozmiarze hydrodynamicznym takich układów.

W Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej oddziaływanie wiązki z atomem próbki w znaczącym stopniu zależy od masy atomowej tego atomu. Dzięki temu zjawisku

obrazy z mikroskopu elektronowego cechuje tzw. kontrast chemiczny „Z” (od liczby atomowej) – pierwiastki ciężkie posiadają bowiem większy, niż lekkie, przekrój czynny na rozpraszanie elastyczne. Odwrotna zależność charakteryzuje z kolei rozpraszanie nieelastyczne, w którym energia elektronu padającego i rozproszonego jest różna. Obraz w mikroskopie transmisyjnym powstaje po „prześwieceniu” próbki wiązką równoległą. Przy analizie korzysta się z elektronów nierozproszonych (obraz „w jasnym polu”), elektronów rozproszonych (dyfrakcja elektronowa, obraz „w ciemnym polu”), bądź też z obu tych rodzajów (mikroskopia wysokorozdzielcza – HREM – *High Resolution Electron Microscopy*). Obraz „w jasnym polu” powstaje, gdy wiązka równoległa przechodzi przez próbkę. Jego kontrast wynika z grubości, składu chemicznego próbki oraz jej orientacji krystalograficznej. Kolumna mikroskopu elektronowego znajduje się w warunkach bardzo niskiego ciśnienia. Próżnia utrzymywana jest dla zapobieżenia osadzaniu się atomów i efektywnej emisji elektronów. Ze względu na tak niskie wartości ciśnienia ( $10^{-5}$  Pa), w Transmisyjnej Mikroskopii Elektronowej efektywnie analizować można jedynie ciała stałe.

Metoda Dynamicznego Rozpraszania Światła Lasero-wego wykorzystywana jest do określania wielkości cząstek w granicach od kilku nanometrów do około 6  $\mu\text{m}$ . Pomiar rozmiarów cząstek polega na oświetleniu badanej dyspersji monochromatycznym i spójnym światłem laserowym o określonej długości fali. Promieniowanie rozpraszane przez cząstki rejestruje się detektorem, który umieszczony jest pod kątem  $\theta$  względem wiązki padającej. Zdyspergowane cząstki ulegają ciągłym ruchom Browna i ruchom termicznym, a zatem obserwowane natężenie promieniowania rozproszonego  $I(t)$  podlega nieustannym fluktuacjom. Analiza zmian natężenia promieniowania w funkcji czasu dostarcza informacji o ruchach zdyspergowanych cząstek. Korelator, do którego przekazywany jest sygnał z detek-

tora, wyznacza zależność autokorelacyjną  $G(\tau)$  natężenia promieniowania rozproszonego względem czasu:

$$G(\tau) = \langle \{I(t) \times I(t + \tau)\} \rangle \quad (\langle \dots \rangle - \text{wartość średnia})$$

Dla dużej liczby cząstek monodispersyjnych, ulegających ruchom Browna w objętości pomiarowej  $V$ , funkcja  $G(\tau)$  jest wykładniczo malejącą funkcją różnicy czasu  $\tau$ :

$$G(\tau) = A [1 + B \exp(-2 \Gamma \tau)]$$

Szybkość zaniku  $\Gamma$  jest związana ze współczynnikiem dyfuzji  $D$  izotropowych, kulistych cząstek, poruszających się ruchami Browna według następującej zależności:

$$\Gamma = D q^2$$

gdzie:

$q$  – wektor rozpraszania

Metoda Dynamicznego Rozpraszania Światła Lasero-wego pozwala na wyznaczenie współczynnika dyfuzji  $D$ , z którego wyliczany jest rozmiar cząstek  $d(H)$ . Przy założeniu, że nieulegające wzajemnym oddziaływaniom cząstki kulistego kształtu zdyspergowane są w ośrodku dyspergującym o lepkości  $\eta$ , współczynnik dyfuzji z wymiarami cząstek  $d(H)$  można powiązać równaniem Stokesa-Einsteina:

$$D = kT/3 \pi \eta d(H)$$

gdzie:

$k$  – stała Boltzmanna,

$T$  – temperatura bezwzględna.

W przypadku cząstek, które nie są kuliste, wyznaczana metodą DLS średnica jest obliczana w oparciu o kulę mającą taki sam współczynnik dyfuzji jak mierzone cząstki.

Wyznaczona z pomiarów DLS średnica cząstek jest średnicą hydrodynamiczną, obejmującą jądro mierzonej cząstki wraz z podwójną warstwą elektryczną.

### Zastosowana aparatura badawcza

W badaniach zastosowano analizator Zetasizer Nano S, pozwalający na pomiar średnicy cząstek (zakres: od 1 nm do 6  $\mu\text{m}$ ) i masy cząsteczkowej (zakres  $10^3 - 2 \times 10^7$  Da) molekuł w dyspersjach cieczowych. W analizatorze tym, jako źródło promieniowania zastosowany jest monochromatyczny, spójny laser helowo-neonowy (He-Ne), o długości fali 632,8 nm. Aparat mierzy natężenie światła rozproszonego pod kątem  $173^\circ$  (rozpraszanie wsteczne).

Zastosowany w badaniach Transmisyjny Mikroskop Elektronowy (TEM) to model Tecnai G2 F20, pracujący przy napięciu przyspieszającym równym 200 kV, wyposażony w:

- działo z emisją polową Schottky – FEG,
- dwie kamery CCD: wysokorozdzielczą Gatan Ultra-Scan i szerokokątowa SIS Magaview III oraz detektor HAADF do techniki skaningowo-transmisyjnej STEM,
- spektrometr promieniowania rentgenowskiego do analizy składu chemicznego – EDAX.

## Materiał badawczy

Do badań wytypowano trzy próbki dodatków żelazowych, które mogą być także wykorzystane jako modyfikatory spalania lekkich olejów opałowych, oraz dodatek typu FBC (*Fuel Born Catalyst*) – do oleju napędowego. Jedną z badanych próbek jest produktem firmowym, natomiast pozostałe dwa preparaty uzyskane zostały w wyniku syntez przeprowadzonych w Zakładzie Dodatków Uszlachetniających (TD) INiG. Poniżej zamieszczono krótką charakterystykę tych preparatów:

- Dodatek A – produkt opracowany w Instytucie Technologii Nafty (patent PL 192.181) o nazwie handlowej Adufer 15. Według deklaracji producenta (Zakłady Chemiczne „Sarżyna” S.A.), jest to tlenek żelaza zdyspergowany w kwasie oleinowym i rozpuszczalniku alifatycznym. Zawartość żelaza w próbce wyznaczona metodą ICP-AES wynosi 16,2% (*m/m*), a zawartość substancji aktywnej (suchej masy) – 27,0% (*m/m*).
- Dodatek B – zsyntezowany w laboratorium Zakładu Dodatków Uszlachetniających INiG dodatek żelazowy o strukturze tlenku żelaza (III), zdyspergowany w kwasie oleinowym i rozpuszczalniku alifatycznym. Zawartość żelaza w próbce dodatku B wyznaczona metodą ICP-AES wynosi 12,14% (*m/m*), a zawartość substancji aktywnej (suchej masy) – 26,55% (*m/m*).
- Dodatek C – zsyntezowany w laboratorium Zakładu TD INiG dodatek żelazowy o strukturze tlenku żelaza (III), zdyspergowany w stabilizatorze Koriten 100<sup>1</sup> oraz rozpuszczalniku alifatycznym. Zawartość żelaza w próbce wyznaczona metodą ICP-AES wynosi 11,6% (*m/m*), a zawartość substancji aktywnej (s. m.) – 18,36% (*m/m*).

## Wyniki badań

Badania metodą Dynamicznego Rozpraszania Światła Laserowego wykonano zgodnie z normą PN-ISO 13321. Norma ta została wprowadzona i zwalidowana w Zakładzie TD INiG w 2010 roku. Próbki do badań rozpuszczono w n-heptanie (stężenie 0,1% (*m/m*)), a pomiar wykonywano w temperaturze 25°C. W tablicy 1 oraz na rysunkach 1, 2 i 3 zaprezentowano otrzymane wyniki pomiarów wielkości cząstek i współczynnika polidispersyjności dla próbek A, B i C.

Tablica 1.

Cecha	Próbka A	Próbka B	Próbka C
Nanocząstka	Tlenek żelaza	Tlenek żelaza	Tlenek żelaza
Dyspergator	Kwas oleinowy	Kwas oleinowy	Stabilizator Koriten 100
Średnia średnica <i>d</i> [nm]	17,75	24,50	80,71
Współczynnik polidispersyjności	0,079	0,064	0,182

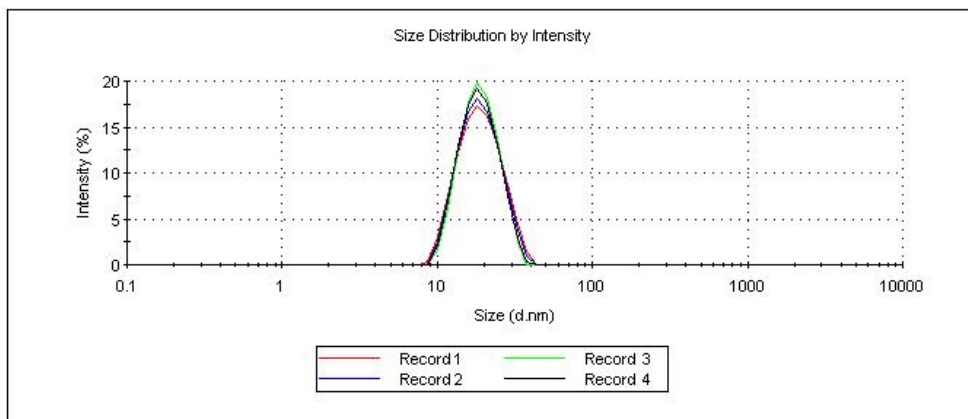
Próbki A, B i C do badania struktury za pomocą Transmisyjnego Mikroskopu Elektronowego przygotowano w Zakładzie TD według zaleceń Laboratorium Instytutu Metalurgii i Inżynierii Materiałowej PAN w Krakowie, któremu zlecono dokonanie pomiarów. Przeprowadzono także szczegółową analizę strukturalną, w oparciu o zdjęcia mikroskopowe w normalnej rozdzielczości, zdjęcia wysokorozdzielcze HREM oraz obrazy dyfrakcji elektronowych.

Wyniki wszystkich pomiarów wielkości cząstek zestawiono w tablicy 1, a dodatkowo zamieszczono także graficzne rezultaty badań.

Na podstawie zarejestrowanych rozkładów wielkości cząstek metodą DLS, dla wszystkich badanych próbek wykazano wysoką stabilność oraz brak skłonności cząstek do agregacji czy sedymentacji. Badane preparaty A, B i C wykazują wysoką monomodalność, a ich współczynniki polidispersyjności są niższe niż 0,2. Średnie średnice cząstek dla próbek A i B są zbliżone i wynoszą odpowiednio 17,75 oraz 24,50 nm, natomiast średnia średnica cząstek próbki C jest równa 80,71 nm. Wszystkie badane próbki to tlenki żelaza; przy czym próbki A i B są zdyspergowane w tym samym dyspergancie – kwasie oleinowym, natomiast próbka C – w stabilizatorze Koriten 100. Różnica wartości średniej średnicy cząstek próbek A i B w porównaniu do próbki C wynika właśnie z zastosowania różnych dyspergantów. Średnie średnice mierzone za pomocą metody DLS to średnice hydrodynamiczne, czyli średnice rdzenia (w tym przypadku – cząsteczki tlenku żelaza wraz z otaczającą je podwójną warstwą elektryczną). Szerokość otoczki solwatacyjnej uwarunkowana jest strukturą dysperganta. Metoda DLS obrazuje rzeczywistą średnicę cząsteczki koloidu w roztworze.

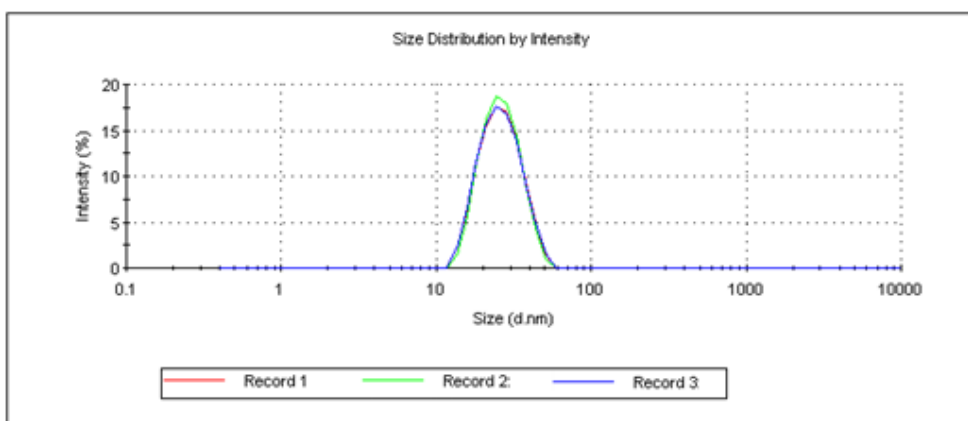
<sup>1</sup>Koriten 100 – stabilizator do lekkiego oleju opałowego zsyntezowany w Zakładzie TD – jest to estrowa pochodna kwasu polii-zobutylenobursztynowego.

<b>Z-Average (d.nm):</b> 17,75	<b>Diam. (nm)</b>	<b>% Intensity</b>	<b>Width (nm)</b>
<b>Pdl:</b> 0,064	<b>Peak 1:</b> 19,10	100,0	5,351
<b>Intercept:</b> 0,919	<b>Peak 2:</b> 0,000	0,0	0,000
<b>Result quality:</b> <b>Good</b>	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000



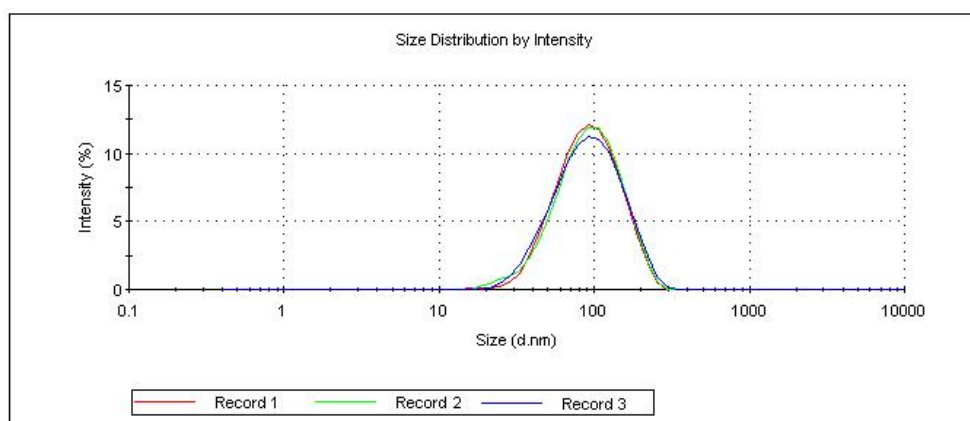
Rys. 1. Rozkład wielkości cząstek metodą DLS dla próbki A

<b>Z-Average (d.nm):</b> 24,50	<b>Diam. (nm)</b>	<b>% Intensity</b>	<b>Width (nm)</b>
<b>Pdl:</b> 0,079	<b>Peak 1:</b> 26,74	100,0	8,132
<b>Intercept:</b> 0,938	<b>Peak 2:</b> 0,000	0,0	0,000
<b>Result quality:</b> <b>Good</b>	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000



Rys. 2. Rozkład wielkości cząstek metodą DLS dla próbki B

<b>Z-Average (d.nm):</b> 80,71	<b>Diam. (nm)</b>	<b>% Intensity</b>	<b>Width (nm)</b>
<b>Pdl:</b> 0,182	<b>Peak 1:</b> 100,6	100,0	48,38
<b>Intercept:</b> 0,950	<b>Peak 2:</b> 0,000	0,0	0,000
<b>Result quality:</b> <b>Good</b>	<b>Peak 3:</b> 0,000	0,0	0,000

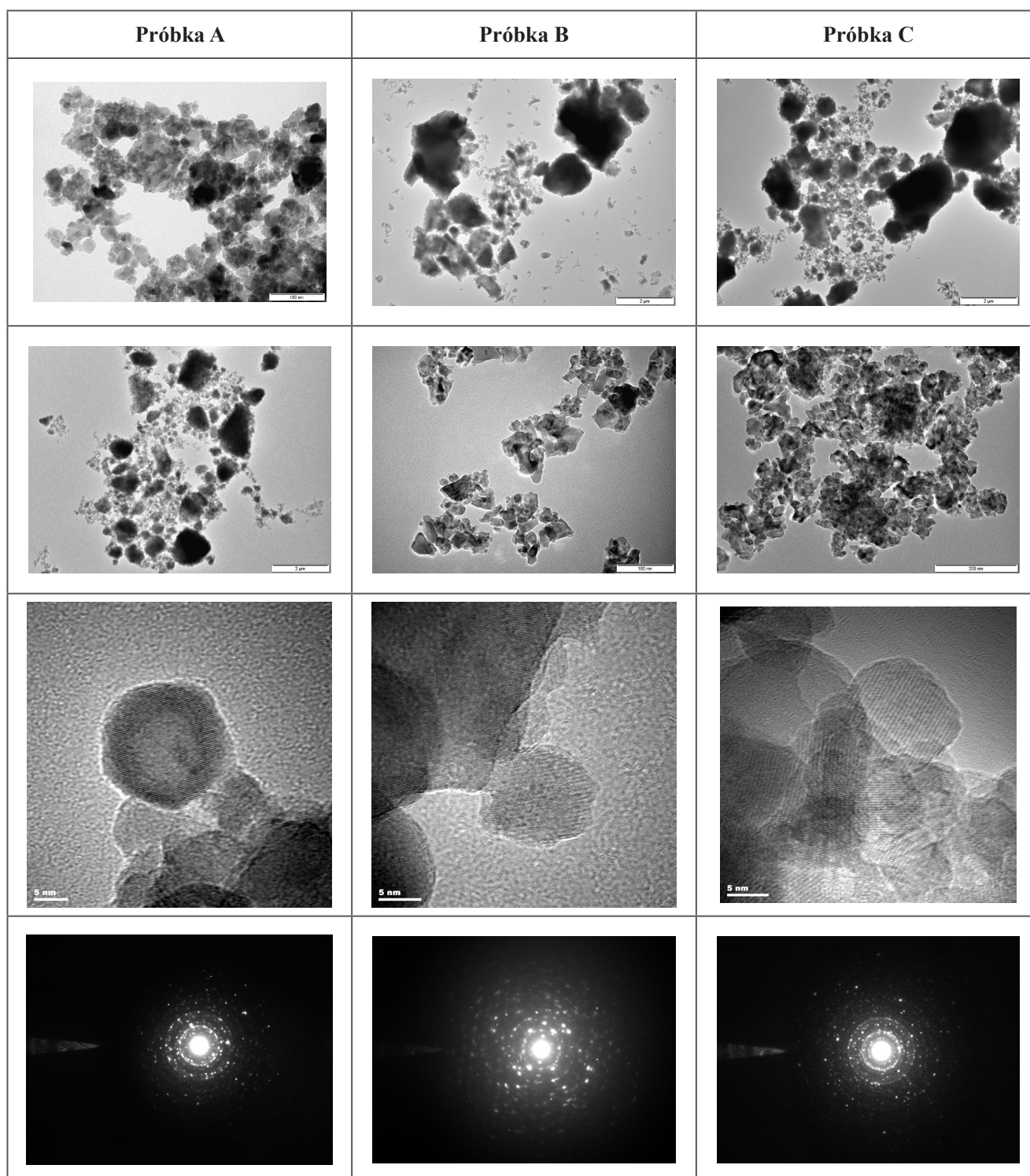


Rys. 3. Rozkład wielkości cząstek metodą DLS dla próbki C

Poniżej zestawiono wyniki analizy mikroskopowej badanych próbek w różnych powiększeniach; rozpoczynając od skali najmniejszej i stopniowo zwiększając ją – aż do uzyskania obrazów HREM. Na ostatnich fotografiach zobrazowane są widma dyfrakcji elektronowych krystalitów.

Na podstawie otrzymanych wyników badań mikrostruktury w Transmisyjnym Mikroskopie Elektronowym

można jednoznacznie stwierdzić, że wszystkie trzy próbki składają się ze sferycznych form krystalicznych tlenków żelaza (III) o rozmiarach około 10 nm. Na podstawie obrazów dyfrakcyjnych (pomiarów parametrów sieci odwrotnej krystalitu) potwierdzono obecność jednorodnej fazy  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wykluczając zarazem obecność innych faz (np. tlenku żelaza (II), wodorotlenków, bądź innych związków



Rys. 4. Fotografie z Transmisyjnego Mikroskopu Elektronowego próbek A, B i C

żelaza). Na zdjęciach wszystkich trzech badanych próbek można zauważyć niewielką ilość większych cząsteczek, o kształcie blokowo-płytkowym i rozmiarze około 30 nm.

We wszystkich badanych preparatach pojedyncze cząstki występują również w formie skupisk (agregatów) o dużo większych rozmiarach – nawet do kilku  $\mu\text{m}$ .

Tablica 2. Wyniki badań mikrostruktury próbek A, B i C

Cecha	Próbka A	Próbka B	Próbka C
Agregaty	Rozmiar do kilkuset nm, liczne	Rozmiar do 1 $\mu\text{m}$ , liczne	Rozmiar do kilku $\mu\text{m}$ , liczne
Rozproszenie cząsteczek	Niskie	Średnie	Niskie
Rozmiar cząstek I [nm]	8,6	12,1	12,2
Kształt I	Sferyczny	Sferyczny	Sferyczny
Rozmiar cząstek II (niewielkie ilości) [nm]	30,9	31,3	30,3
Kształt II (niewielkie ilości)	Blokowo-płytkowy	Blokowo-płytkowy	Blokowo-płytkowy
Dyfrakcja elektronowa	Cząstki o charakterze krystalicznym	Cząstki o charakterze krystalicznym	Cząstki o charakterze krystalicznym
Faza	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$

### Podsumowanie

Wykonano badania trzech próbek ciekłych nanosuspensji tlenków żelaza. Próbki A i B zdyspergowane były w tym samym dyspergancie – kwasie oleinowym, natomiast próbka C, jako dyspergant zawierała stabilizator Koriten 100.

Wyniki bezpośrednich pomiarów wielkości cząstek suspensji organicznych metodą DLS wykazały, że wszystkie badane próbki są stabilne, nie sedymentują i nie tworzą agregatów. Rozmiar cząstek próbek A i B jest zbliżony i wynosi odpowiednio 17,75 nm i 24,50 nm, natomiast rozmiar cząstek dla próbki C wynosi 80,71 nm. Stwierdzono również, że na rozmiar badanych substancji wpływa jedynie struktura i polarność dysperganta. Wyniki badań w Transmisyjnym Mikroskopie Elektronowym (substancje stałe do badań

mikroskopowych przygotowano poprzez wyprażanie próbek w 350°C) potwierdziły, że analizowane próbki A, B i C zawierają wyłącznie tlenki żelaza (III) o kształcie sferycznym i rozmiarach odpowiednio: 8,6 nm, 12,1 nm i 12,2 nm, oraz niewielkie ilości cząstek o kształcie blokowo-płytkowym i rozmiarze około 30 nm. Zaobserwowano również większe agregaty cząstek o rozmiarach nawet do kilku  $\mu\text{m}$ .

Na podstawie uzyskanych wyników pomiarów wielkości cząstek techniką DLS oraz TEM określono grubość podwójnej warstwy elektrycznej (otoczki solwatacyjnej). Dla próbek A i B ma ona podobną grubość i wynosi około 5 nm, natomiast dla próbki C grubość podwójnej warstwy elektrycznej jest siedmiokrotnie większa.

Artykuł nadesłano do Redakcji 23.02.2010 r. Przyjęto do druku 18.05.2010 r.

Recenzent: doc. dr Michał Krasodomski

### Literatura

- [1] Adamson A.W.: *Chemia fizyczna powierzchni*. PWN, 1963.
- [2] Ma H. et al.: *Preparation and characterization of superparamagnetic iron oxide nanoparticles stabilized by alginate*. International Journal of Pharmaceutics, 333, s. 177–186, 2007.
- [3] PN-ISO 13321: *Analiza granulometryczna – Spektroskopia fotonów*.
- [4] Raport z badań nr R99/L-2/09 z dn. 16.10.2009.
- [5] Sonntag H.: *Koloidy*. PWN, 1982.
- [6] Sun J. et al.: *Synthesis and characterization of biocompatible  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  nanoparticles*. Journal of Biomedical Materials Research, s. 333–341, 2006.
- [7] Williams D.B.: *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. Plenum Press, New York, 1996.
- [8] Zhang J. et al.: *SAXS study on the microstructure of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nanocrystal*. Materials Science and Engineering A, 351, s. 224–227, 2003.
- [9] Żak G., Wojtasik M.: *Opracowanie procedur operacyjnych dla pomiarów wielkości nanocząstek z wykorzystaniem*

techniki dynamicznego rozpraszania światła laserowego (DLS). Dokumentacja INiG DK-5121-53/2008.

[10] Żak G., Wojtasik M.: *Wprowadzenie i walidacja normy PN-ISO 13321 Analiza granulometryczna – spektroskopia*

*korelacyjna fotonów do oznaczania wielkości nanocząstek z wykorzystaniem techniki dynamicznego rozpraszania światła laserowego (DLS). Dokumentacja INiG DK-4100-85/2009.*



Mgr Monika MATERSKA – absolwentka Wydziału Chemii Uniwersytetu Jagiellońskiego, o specjalności Nowoczesna Synteza i Fizykochemia Organiczna. Praca magisterska poświęcona syntezie oraz badaniom alkiloglikozydów. Pracownik Pionu Technologii Nafty INiG. Prowadzi prace w zakresie syntezy, technologii wytwarzania oraz badania dodatków uszlachetniających do paliw.



Mgr Michał WOJTASIK – absolwent studiów magisterskich na Wydziale Chemii UJ o specjalności Nowoczesna Synteza i Fizykochemia Organiczna. Obecnie asystent w Zakładzie Dodatków Uszlachetniających Instytutu Nafty i Gazu. Specjalizuje się w badaniach dodatków uszlachetniających produkty naftowe i paliwa alternatywne.

## ZAKŁAD DODATKÓW USZLACHETNIAJĄCYCH

Zakres działania:

- opracowywanie i doskonalenie technologii wytwarzania dodatków uszlachetniających do paliw;
- ocena jakości i przydatności do stosowania dodatków i pakietów dodatków uszlachetniających do paliw z ropy naftowej i biopaliw;
- ekspertyzy i doradztwo w zakresie możliwości stosowania dodatków uszlachetniających do paliw;
- rozwiązywanie nietypowych problemów technologicznych, związanych z uszlachetnianiem produktów, szczególnie paliw pochodzenia naftowego i biopaliw;
- badania właściwości fizykochemicznych dodatków uszlachetniających do paliw i olejów smarowych;
- oznaczanie zawartości pierwiastków metodą ICP AES;
- wyznaczanie napięcia powierzchniowego i międzyfazowego znormalizowanymi metodami tensjometrycznymi;
- pomiar wielkości cząstek submikronowych w ciekłych dyspersjach i średniej masy cząsteczkowej metodą dynamicznego rozpraszania światła laserowego (DLS);
- oznaczanie zawartości substancji ekstrahowanych z ciał stałych i wysokocząsteczkowych cieczy z wykorzystaniem automatycznego aparatu do ekstrakcji metodami: ciepłą, gorącą, ciągłą i Soxhleta;
- opracowywanie i walidacja nowych metod analiz dodatków uszlachetniających do paliw.

**Kierownik:** mgr inż. Zofia Łukasik

**Adres:** ul. Łukasiewicza 1, 31-429 Kraków

**Telefon:** 12 617-74-09

**Faks:** 12 617-75-22, 12 617-75-69

**E-mail:** zofia.lukasik@inig.pl

