

Wioletta PODGÓRSKA<sup>1</sup>, Elżbieta JEZERSKA<sup>2</sup>

e-mail: w.podgorska@ichip.pw.edu.pl

<sup>1</sup>Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa<sup>2</sup>Wydział Inżynierii Materiałowej, Politechnika Warszawska, WarszawaWytwarzanie nanocząstek BaSO<sub>4</sub> w mikroemulsjach

## Wstęp

Jakość produktu krystalicznego zależy w dużym stopniu od szerokości rozkładu rozmiarów cząstek i ich morfologii. Kontrola tych własności zależy zaś od sposobu wytwarzania kryształów. Własności cząstek wytwarzanych metodą klasyczną w wyniku przebiegu natychmiastowej reakcji w mieszalniku zależą silnie od warunków makro-, mezo- i mikromieszania. Mikromieszanie kontroluje przebieg reakcji i kształtuje rozkład przesylenia, od którego zależą procesy nukleacji i wzrostu kryształów. W przypadku wytrącania cząstek BaSO<sub>4</sub> odpowiednie kształtowanie przesylenia pozwala produkować kryształy w postaci płytek, turbin, czy płytek narośniętych mniejszymi płytkami. Cząstki o pożądanej wielkości i morfologii można zatem uzyskać przez odpowiedni sposób kontaktowania reagentów, dobór stężeń, stosunku objętości roztworów reagentów, częstości obrotów mieszadła, a rozkłady wielkości przewidywać w oparciu o znajomość kinetyki nukleacji i wzrostu kryształów oraz modele makro-, mezo- i mikromieszania powiązane z równaniem bilansu populacji [1]. Uzyskiwane tą metodą kryształy mają wielkość rzędu kilku-kilkunastu mikrometrów.

Innym sposobem kontroli wielkości i szerokości rozkładu rozmiarów kryształów może być zastosowanie płynów w stanie nadkrytycznym. Olbrzymie możliwości daje też zastosowanie mikroemulsji w/o. Do wytworzenia mikroemulsji często niezbędna jest obecność surfaktanta i kosurfaktanta, które nie powinny ze sobą oddziaływać. Jako surfaktant stosuje się na przykład rozpuszczalny głównie w wodzie surfaktant niejonowy, a jako kosurfaktant rozpuszczalny lepiej w oleju niż w wodzie alkohol o łańcuchu średniej długości. W pewnych przypadkach wystarcza jednak tylko surfaktant niejonowy. Wbrew nazwie krople fazy rozproszonej w mikroemulsjach mają średnice rzędu od kilku do 100 nanometrów i bardziej przypominają „nabrzmią” micelle. Mikroemulsja jest przezroczysta lub półprzezroczysta w zależności od wielkości kropli, jak również różnicy współczynników załamania światła dla faz wodnej i olejowej. Mikroemulsje są stabilne termodynamicznie. Tymczasem, tak zwane nanoemulsje charakteryzujące się rozmiarami kropli rzędu 100–400 nm są jedynie kinetycznie stabilne [2].

Krople mikroemulsji można wykorzystać jako mikroreaktory. Jeśli mieszane są ze sobą dwie mikroemulsje, każda zawierająca krople z innym reagentem, to wytrącanie nanocząstek następuje w wyniku ciągłego łączenia się i rozszczepiania kropli i wymiany zawartego w nich materiału. Możliwe jest również dodanie do mikroemulsji zawierającej krople z rozpuszczonym jednym reagentem roztworu wodnego zawierającego drugi z reagentów. W związku z nierozpuszczalnością wody w organicznej fazie ciągłej wprowadzony roztwór zostaje wchłonięty przez krople mikroemulsji [3]. W kroplach mikroemulsji musi w wyniku tej wymiany materiału pojawić się wystarczająca liczba jonów, aby mógł powstać zarodek. Zarodek ten następnie rośnie. W ten sposób wyprodukowane mogą być nanocząstki o jednorodnych rozmiarach. Cząstki o tej skali zyskują unikalne własności.

## Procedura doświadczalna i dyskusja wyników

Nanocząstki BaSO<sub>4</sub> wytrącano w układzie pracującym w sposób okresowy. Termostatowany reaktor o średnicy  $T = 0,1$  m zaopatrzony był w mieszadło *Rushtona* ( $D = 0,047$  m) i 18 przegród. Dwie mikroemulsje typu w/o wytworzono wykorzystując cykloheksan, wodny roztwór odpowiednio BaCl<sub>2</sub> w jednej mikroemulsji i roztwór wodny K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> w drugiej mikroemulsji. Trzecim składnikiem był niejonowy surfaktant *Marlipar 13/40* firmy *Sasol* zawierający średnio 4 mole tlenu etylenu na mol alkoholu, a powstający w reakcji izotridekanolu z tlenkiem ety-

lenu. Skład mikroemulsji charakteryzowany jest przez ułamek wagowy oleju w mieszaninie binarnej olej – woda

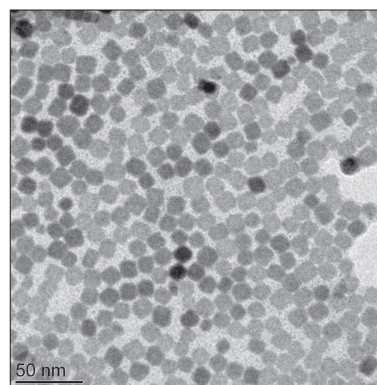
$$\alpha = \frac{m_{olej}}{m_{olej} + m_{woda}}, \quad (1)$$

oraz ułamek wagowy surfaktanta w mieszaninie trójskładnikowej

$$\gamma = \frac{m_{surfaktant}}{m_{olej} + m_{woda} + m_{surfaktant}}. \quad (2)$$

Jednofazowa mikroemulsja w temperaturze 25°C tworzy się spontanicznie dla dużej zawartości surfaktanta  $\gamma = 0,15$  i dla  $\alpha = 0,96$  [4]. Rozkład wielkości kropli mikroemulsji zmierzono na liczniku cząstek *Zeta Sizer* wykorzystującym metodę DLS (*Dynamic Light Scattering*). Krople mają rozmiar około 10 nm i są bardzo stabilne. Mikroemulsja wytworzona przez zmieszanie dwóch mikroemulsji (zawierających początkowo odpowiednio BaCl<sub>2</sub> i K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) i kilkuminutowe wytrąsanie pozostała przezroczysta nawet po upływie pół roku. Wytrącone w niej kryształki siarczanu baru miały rozmiar 18 nm. Zwiększenie zawartości fazy wodnej, w której zachodzi reakcja chemiczna oraz nukleacja i wzrost kryształów, do  $(1 - \alpha)$  równego 0,06 i 0,08 prowadzi niestety do znaczącego wzrostu rozmiaru kropli i widocznego rozwarstwiania układu. Precypitację w reaktorze prowadzono więc stosując mikroemulsje charakteryzowane przez  $\alpha = 0,96$  i  $\gamma = 0,15$ . Zbadano wpływ częstości obrotów mieszadła ( $N = 60, 120, 180$  i  $240$  obr/min dla  $c_{BaCl_2} = c_{K_2SO_4} = 0,05M$ ), stężeń reagentów ( $c = 0,05, 0,075$  i  $0,1M$  dla  $N = 120$  obr/min) i stosunku stężeń ( $c_{K_2SO_4}/c_{BaCl_2} = 1$  i  $2$  dla  $c_{BaCl_2} = 0,05M$  i  $N = 120$  obr/min) na wielkość wytrączanych w kroplach mikroemulsji cząstek. Wprowadzone do reaktora mikroemulsje mieszano przez 1,5 h. Preparaty cząstek do badań mikroskopowych przygotowano na siatkach miedzianych z błonkami węglowymi. Pozostałe na błonkach po odparowaniu cykloheksanu i wody kryształy przemywano roztworem acetonu.

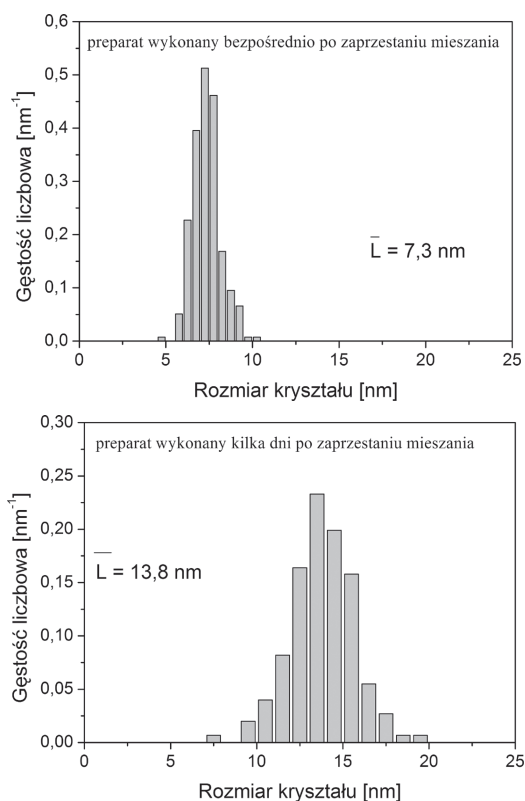
Do określenia wielkości i struktury cząstek wykorzystano transmisyjny mikroskop elektronowy JEM 3010 firmy *Jeol* o maksymalnym napięciu przyspieszającym 300 kV, rozdzielczości punktowej 0,19 nm, rozdzielczości liniowej 0,14 nm i minimalnej średnicy wiązki 1,5 nm pozwalający uzyskiwać powiększenia od 50 do  $1,5 \cdot 10^6$ . Przykładowy obraz wytrąconych kryształów przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Obraz kryształów BaSO<sub>4</sub> na błonce węglowej dla  $c = 0,05M$  i  $N = 120$  obr/min

Wytrącone kryształy miały zawsze kształt płytek. Podobne płytki lecz bardziej wydłużone uzyskiwano metodą klasyczną prowadząc proces w sposób półokresowy i zasilając reaktor pojedynczym strumieniem reagenta (z drugim reagentem bardziej rozcieńczonym znajdującym się w reaktorze). Typowe płytki siarczanu baru uzyskiwane metodą klasyczną miały rozmiary: długość  $L$ , szerokość 0,6  $L$ , grubość w najszerszym

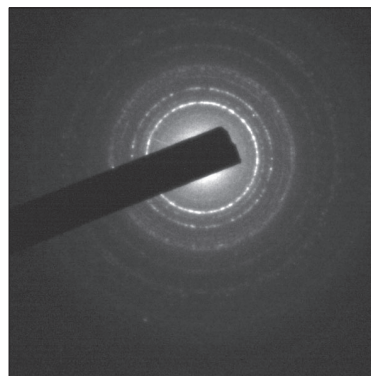
miejsu 0,3 L (przekrój płytki zbliżony był do elipsy) [1]. Kryształy wytracone w kroplach mikroemulsji są natomiast prawie kwadratowe i trzy rzędy wielkości mniejsze. Stosunek szerokości do długości jest zwykle większy od 0,85. Jeśli chodzi o grubość kryształów, to trudno ją oszacować. *Adityawarman* i in. [4], którzy prowadzili proces półkrośnowo, oceniają, że płytki są sześciennie. Jednakże analiza dużej liczby zdjęć kryształów uzyskanych w niniejszej pracy, a w tym obrazy kryształów nałożonych na siebie (obszary nałożenia na siebie kryształów są znacznie ciemniejsze), czy pojedyncze kryształy ustawione prawdopodobnie pionowo (jeden z rozmiarów znacznie mniejszy, a kryształ czarny) przemawiają za tym, że trzeci wymiar jest wyraźnie mniejszy od dwóch pozostałych widocznych na zdjęciach. Rozkłady rozmiarów określono wykorzystując oprogramowanie *Image ProPlus 4,5* i zaznaczając 200–300 kryształów. Na rys. 2 przedstawiono rozkłady wielkości kryształów dla jednakowych stężeń reagentów, równych 0,05 M i najniższych częstotliwości obrotów. Pierwszy rozkład uzyskano dla preparatu przygotowanego bezpośrednio po zakończeniu mieszania mikroemulsji w reaktorze, drugi dla preparatu wykonanego po kilku dniach. Jak widać proces łączenia i rozszczepiania kropli mikroemulsji oraz wzrost kryształów trwa nadal po zaprzestaniu mieszania mechanicznego.



Rys. 2. Rozkład wielkości kryształów,  $c = 0,05\text{M}$ ,  $N = 60$  obr/min

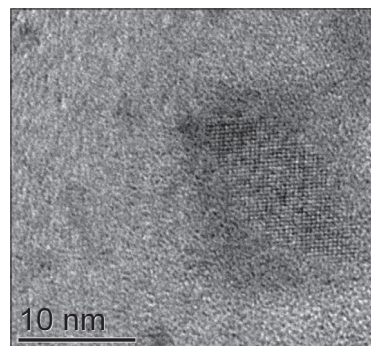
Porównanie wielkości kryształów (dla stężeń obu reagentów równych  $c = 0,05\text{M}$ ), zmierzonych w oparciu o zdjęcia preparatów sporządzonych kilka dni po zaprzestaniu mieszania, wskazuje na spadek wielkości kryształów ze wzrostem częstotliwości obrotów od  $N = 60$  do 180 obr/min (odpowiednio  $L = 13,8\text{ nm}$ ,  $L = 12,3\text{ nm}$ ,  $L = 7\text{ nm}$ ), a następnie ponowny wzrost rozmiaru kryształów dla  $N = 240$  obr/min ( $L = 10,7\text{ nm}$ ), prawdopodobnie w związku z efektywniejszym rozdzielaniem procesów nukleacji i wzrostu w tym ostatnim przypadku. Wzrost stężenia reagentów ( $c_{\text{K}_2\text{SO}_4} = c_{\text{BaCl}_2} = c$ ) powoduje spadek wielkości kryształów od 7 nm dla  $c = 0,05\text{ M}$ , poprzez 6,5 nm dla  $c = 0,075\text{ M}$ , do  $L = 5,9\text{ nm}$  dla  $c = 0,1\text{M}$  w związku z szybszą nukleacją kryształów. Największą zmianę wielkości kryształów zaobserwowano jednak dla zmiany stosunku reagentów  $c_{\text{K}_2\text{SO}_4}/c_{\text{BaCl}_2}$ . Przy zmianie tego stosunku z 1 na 2 (dla  $c_{\text{BaCl}_2} = 0,05\text{ M}$  i  $N = 120$  obr/min) kryształy zmalały od 7 nm do około 3,5 nm (preparaty nanoszone na siatki miedziiane bezpośrednio po zaprzestaniu mieszania). Ponadto te mniejsze kryształy mają tendencję do grupowania się w skupiska i są ruchliwe pod wiązką elektronów. Większe kryształy są natomiast „rozsypane pojedynczo” (Rys. 1).

Obraz dyfrakcji elektronowej (Rys. 3), przedstawia charakterystyczne koncentryczne pierścienie dyfrakcyjne dla nanokrystalicznego preparatu. Refleksy dyfrakcyjne pochodzące od poszczególnych nanokryształitów  $\text{BaSO}_4$  tworzą prawie ciągłe pierścienie dyfrakcyjne.



Rys. 3. Dyfrakcja elektronowa

Ze względu na wielkość kryształitów rzędu kilku-kilkunastu nanometrów następuje rozmycie tych refleksów. O krystalicznym charakterze cząstek świadczy występowanie na obrazie wielu pierścieni dyfrakcyjnych. Każdy z kolejnych pierścieni dyfrakcyjnych związany jest z dyfrakcją na innej rodzinie płaszczyzn krystalograficznych. Pierwszy, najsilniejszy pierścień pochodzi od płaszczyzn typu (111) siarczanu baru o sieci regularnej. Obrazy HRTEM (*high resolution TEM*) ujawniają natomiast strukturę atomową kryształitów siarczanu baru. Równoległe do siebie prążki sieciowe obrazują płaszczyzny krystalograficzne. Oprócz krystalicznych cząstek  $\text{BaSO}_4$  na obrazie HRTEM widoczna jest amorficzna błonka węglowa, która jest dla nich podłożem. Dla lepiej zorientowanych kryształów siarczanu baru (wzdłuż wybranego kierunku krystalograficznego) na obrazach HRTEM zaobserwować można rzędy i kolumny atomów (Rys. 4).



Rys. 4. Obraz HRTEM cząstek  $\text{BaSO}_4$  (z rzędami i kolumnami atomów) na amorficznej błonce węglowej

## Wnioski

Zastosowanie mikroemulsji jest efektywną metodą na wyprodukowanie nanokryształów. Pożądaną wielkość kryształów można uzyskać przez dobór częstotliwości obrotów mieszadła, stężeń reagentów i stosunku tych stężeń. Dodatkową zaletą tej metody jest fakt, że wyprodukowane kryształy mają wąskie rozkłady rozmiarów.

## LITERATURA

- [1] *W. Podgórska*: Wpływ mikromieszania na precipitację. Rozprawa doktorska, Warszawa 1993.
- [2] *T.F. Tadros*: Applied surfactants. Principles and Applications. WILEY-VCH, Weinheim 2005.
- [3] *B. Niemann, F. Rauscher, D. Adityawarman, A. Voight, K. Sundmacher*: Chem. Eng. Proc. 45, nr 10, 917 (2006).
- [4] *D. Adityawarman, A. Voight, P. Veit, K. Sundmacher*: Chem. Eng. Sci. 60, nr 12, 3373 (2005).

Praca finansowana częściowo ze środków na naukę w latach 2008–2011 jako projekt badawczy.