

Wojciech Mazela, Wojciech Krasodomski, Michał Pajda

*Institut Nafty i Gazu*

## Dyspersje funkcjonalizowanych nanostruktur węglowych w oleju napędowym

Praca dotyczy problematyki wykorzystania nanostruktur węglowych do modyfikacji produktów naftowych, szczególnie paliw ciekłych. Podstawową trudnością w badaniach w tym zakresie, a w konsekwencji – w możliwości przemysłowego zastosowania tych nanocząstek, jest otrzymanie ich stabilnych dyspersji w wybranych frakcjach naftowych. Jedną z metod poprawy stabilności takich dyspersji polega na zastosowaniu nanostruktur funkcjonalizowanych. We wprowadzeniu omówiono podstawowe metody funkcjonalizacji nanorurek węglowych. Następnie przedstawiono wyniki badań w zakresie utleniania i wprowadzania wybranych grup funkcyjnych w strukturę nanorurek węglowych. Zastosowane metody modyfikacji pozwoliły na poprawę stabilności dyspersji badanych nanostruktur węglowych w oleju napędowym.

Słowa kluczowe: nanorurki węglowe, paliwa węglowodorowe, modyfikacja nanorurek węglowych, dyspersje.

### Dispersions of functionalized carbon nanostructures in diesel

The paper concerns usage of carbon nanostructures for the modification of petroleum products, in particular liquid fuels. The main difficulty during research carried out in this field, and consequently, industrial application of these nanoparticles, is obtaining their stable dispersions in selected petroleum fractions. One of the methods used for improving the stability of such dispersions is the use of functionalized nanostructures. The introduction discusses the basic methods of functionalization of carbon nanotubes. Next, the results of oxidation and the introduction of chosen functional groups into the carbon nanotubes structure, were presented. The modification methods used, allowed to improve the dispersion stability of carbon nanostructures in diesel.

Key words: carbon nanotubes, hydrocarbon fuels, carbon nanotubes modification, dispersion.

### Wprowadzenie

Szybki rozwój badań w obszarze nanotechnologii i nanomateriałów stwarza nowe możliwości wytwarzania materiałów o korzystniejszych właściwościach aplikacyjnych. Nanotechnologia oparta na strukturach węglowych daje możliwość wykorzystania tej grupy związków do poprawy właściwości produktów stosowanych w przemyśle naftowym. Jednak trudności z wprowadzeniem tego typu związków do większości znanych rozpuszczalników organicznych, w tym do frakcji węglowodorowych, spowodowały, że dotychczas pojawiły się tylko nieliczne opracowania dotyczące ich zastosowania w przemyśle naftowym [4, 5]. W literaturze naukowej i patentowej istnieją doniesienia o wykorzystaniu nanocząstek węglowych, w tym nanorurek, w środkach smarowych i pali-

wach. W przypadku paliw – umożliwiają one np.: zwiększenie przewodnictwa elektrycznego, poprawę efektywności spalania, podwyższenie lepkości benzyn i olejów napędowych, zwiększenie wydajności energetycznej paliw do silników odrzutowych, mogą przyczynić się też do zmniejszenia niepożądanego emisji spalin [10, 11, 12]. W środkach smarowych powodują wzrost lepkości i poprawę właściwości smarnych [6].

Istnieje więc potrzeba rozpoznania problemu modyfikacji nanostruktur węglowych, która pozwala na otrzymanie stabilnych dyspersji w węglowodorach, a pozytywne wyniki tych prac będą podstawą do rozpoczęcia badań rozwojowych. W przedstawionych badaniach skoncentrowano się na zagadnieniu uzyskania w oleju napędowym stabilnych

dyspersji nanorurek węglowych, które wcześniej poddawane są modyfikacji chemicznej. Funkcjonalizacja nanostruktur jest jednym ze sposobów poprawy stabilności tego typu dyspersji.

Nadrzędnym celem prowadzonych badań jest wykorzystanie różnych nanocząstek węglowych do poprawy właściwości produktów naftowych, w tym paliw ciekłych. Efektywne technologie dyspergowania nanorurek węglowych są obecnie, oprócz opracowania ekonomicznych i wydajnych metod produkcji nanorurek, podstawowym problemem na drodze do szerokiego i praktycznego ich zastosowania. Nanorurki węglowe mają naturalną skłonność do łączenia się i tworzenia tzw. wiązek nanorurek (ang. *bundles*). Jedną z metod zapobiegania temu zjawisku jest modyfikacja ich struktury, powodująca również poprawę ich dyspergowalności w różnych rozpuszczalnikach i polimerach. W tym celu korzystne jest, aby modyfikowana nanorurka zawierała jak najwięcej grup funkcyjnych o odpowiednim powinowactwie do fazy rozpraszającej. Modyfikacja chemiczna jest jednak trudna do zrealizowania ze względu na małą reaktywność tej alotropowej odmiany węgla. Co więcej – reakcje nanorurek prowadzone są w układzie dwufazowym, co wynika z braku ich rozpuszczalności w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych, dodatkowo utrudnia to prowadzenie modyfikacji. Pomimo że od pierwszych badań nad nanorurkami minęło ponad 20 lat, a doniesienia o ich funkcjonalizacji pojawiają się od około 12 lat, dopiero w 2012 roku ukazała się przeglądowa praca, w której podjęto próbę sformułowania wytycznych określających sposób, w jaki należy planować modyfikację powierzchni nanorurek, aby osiągnąć pożądaną ich dyspergowalność w wybranym medium [9]. W przytoczonej pracy zebrano i uporządkowano definicje podstawowych pojęć, takich jak: stopień modyfikacji powierzchni, stopień substytucji i stopień zdyspergowania – istotnych z punktu widzenia określenia możliwych związków pomiędzy właściwościami powierzchniowymi i dyspergowalnością nanorurek. Ponadto podkreślono zagadnienia wymagające dalszych badań, takie jak: ilościowe charakteryzowanie powierzchni modyfikowanych nanorurek oraz uzyskiwanie dyspersji w różnych mediach.

W dyskusji o problemach związanych z przygotowaniem nanorurek, a więc wprowadzeniem różnych typów grup funkcyjnych na ich powierzchnię, wymiennie stosowane są dwa pojęcia: funkcjonalizacja i modyfikacja powierzchni. Autorzy wspomnianej publikacji proponują jednak, aby procesy obróbki powierzchni, których celem jest poprawa dyspergowalności

nanorurek w wybranym medium, nazywać modyfikacją, gdyż termin ten ma bardziej ogólne znaczenie niż funkcjonalizacja.

W literaturze rozróżnia się modyfikację kowalencyjną i niekowalencyjną. W pierwszym przypadku mamy do czynienia z reakcjami chemicznymi, które zachodzą na końcach nanorurki i na jej ścianach, w miejscach występowania defektów. Wynikiem tych reakcji jest wprowadzenie nowych grup funkcyjnych. Nanorurki mogą być zakończone tzw. czaszami, których struktura charakteryzuje się większymi naprężeniami niż struktura ściany bocznej nanorurki, co powoduje, że miejsca te są bardziej reaktywne. Defekty występujące na ścianach bocznych, np.: defekty w postaci pięcio- lub sześcioczłonowych pierścieni (tzw. defekty Stone-Wales'a [7]) oraz inne uszkodzenia sieci, powstające np. na skutek działania silnych utleniaczy, powodują wytworzenie w tych miejscach centrów aktywnych. Utlenianie nanorurek jest podstawowym i powszechnie stosowanym etapem w procesie ich chemicznej modyfikacji. Klasyczne utlenianie pozwala na wytworzenie na powierzchni lub końcach nanorurki grup karboksylowych, hydroksylowych i karbonylowych, co stwarza możliwość prowadzenia dalszej modyfikacji chemicznej [3]. Proces utleniania może być prowadzony w różnych warunkach i przy użyciu wielu reagentów, np.  $H_2SO_4$ ,  $H_2O_2$ ,  $H_2O_2 + H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $NaClO$  czy ozonu. Do procesów utleniania nanorurek należy zaliczyć również reakcje z fluorem, chlorem i  $SOCl_2$ , prowadzące do otrzymania nanorurek funkcjonalizowanych na ich końcach atomami fluorowców.

Modyfikacja nanorurek poprzez etap utleniania może prowadzić jednak do skrócenia ich długości, a także do częściowego zniszczenia heksagonalnej sieci węglowej, co może powodować zmianę właściwości elektrycznych nanorurek. Z tego względu podejmuje się próby modyfikacji innymi, znacznie trudniejszymi do przeprowadzenia metodami, np. na drodze tzw. modyfikacji ścian bocznych. Pierwsze udane próby polegały na przyłączeniu do powierzchni nanorurki atomów fluoru [8]. Opisano również proces przyłączania dichlorokarbenu [1]. Długotrwały, aczkolwiek skuteczny, proces polega na zastosowaniu ylidów azometinowych, które wytwarzano w procesie kondensacji aminokwasów z aldehydami [2].

Modyfikacja powierzchni w sposób niekowalencyjny opiera się głównie na wytworzeniu słabych oddziaływań, takich jak wiązania Van der Waalsa lub wiązania wodorowe pomiędzy zdelokalizowanymi wiązaniami  $\pi$  nanorurek a cząsteczkami modyfikatora.

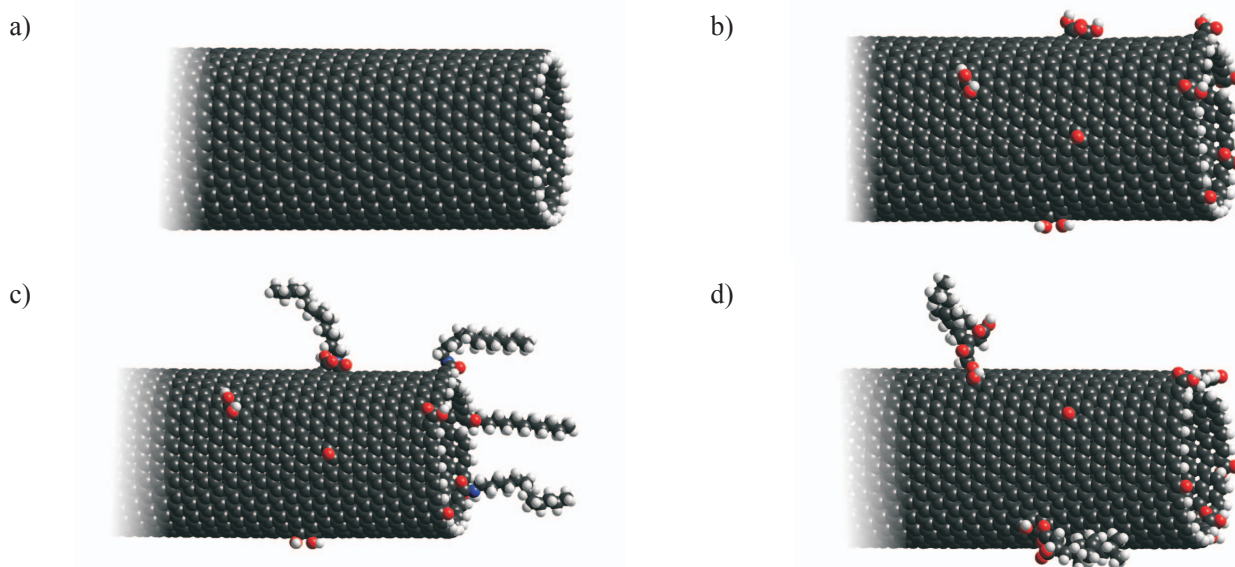
### Część doświadczalna

Jako materiały wyjściowe wykorzystano handlowe nanorurki o parametrach przedstawionych w tabelicy 1.

Należy zauważyć, że wykorzystywane w badaniach nanorurki wielościennie charakteryzowały się średnicą od

Tablica 1. Handlowe nanorurki węglowe zastosowane w badaniach (parametry dostarczone przez producenta)

Oznaczenie	MNK	MNH	MN
Producent	Nanostructured & Amorphous Materials Inc. Houston, Texas, USA		Bayer, Material Science AG, Niemcy
Typ	Wielościennie z grupami COOH, MWNT-COOH	Wielościennie z grupami OH, MWNT-OH	Wielościennie MWNT
Czystość [%]	> 95 (zawartość COOH: 2,43÷2,67 wt%)	> 95 (zawartość OH: 3,52÷3,89 wt%)	> 95
Średnica [nm]	średnica zewnętrzna 8÷15 średnica wewnętrzna 3÷5	średnica zewnętrzna 8÷15 średnica wewnętrzna 3÷5	średnica zewnętrzna ~13 średnica wewnętrzna ~4
Długość [μm]	0,5÷2	0,5÷2	> 1



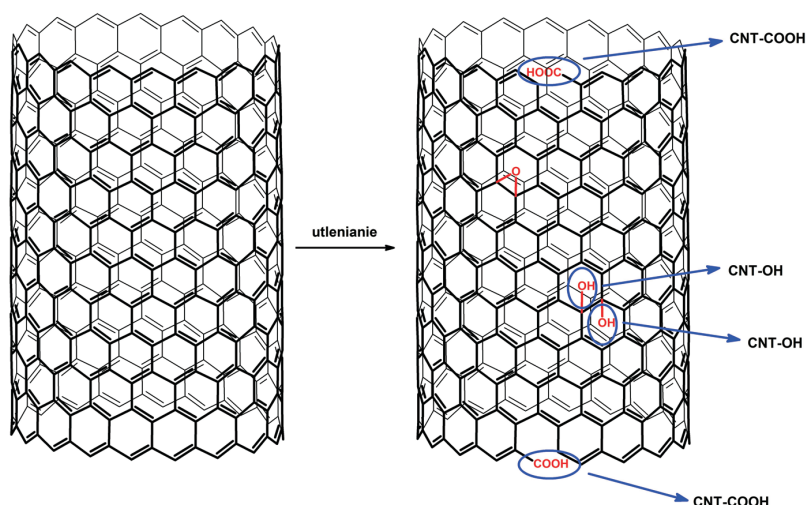
Rys. 1. Struktura modelowej jednościennej nanorurki o średnicy ok. 2 nm

a – niemodyfikowanej, b – utlenionej, c – modyfikowanej grupami amidowymi (w wyniku reakcji z tridecyloaminą), d – modyfikowanej grupami estrowymi (w wyniku reakcji z bezwodnikiem tris(izobutylo)bursztynowym)

3 nm (nanorurki wewnętrzne) do 13 nm, co jest równoznaczne z obecnością od 45 do około 180 sześciocząłowych pierścieni węglowych tworzących obwód nanorurki. W przypadku przedstawionych na rysunku 1 modelowych nanorurek jednościennych (1÷2 nm) ilość takich pierścieni wynosi od 14 do 30 jednostek.

Dla nanorurek niemodyfikowanych założono dwustopniowy proces chemicznej modyfikacji. Pierwszy etap polegał na utlenianiu nanorurek. Jako utleniacze zastosowano stężony kwas azotowy (65%) z firmy POCH i dymiący kwas azotowy (100%) z firmy Merck.

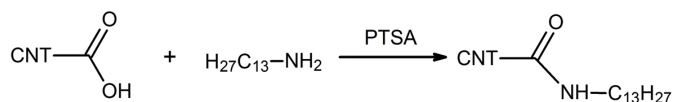
Proces prowadzono w czasie od 2 do 7 godzin, w temperaturze od 60 do 120°C (rysunek 2). Jako utleniacze nie były stosowane mieszaniny kwasu azotowego z siarkowym lub wodą utlenioną, ze względu na powodowaną przez nie silną degradację nanorurek. Proces ten



Rys. 2. Schemat reakcji utleniania nanorurek

pozwala na wprowadzenie grup tlenowych, zgodnie z danymi literaturowymi – głównie grup karboksylowych. Kolejnym

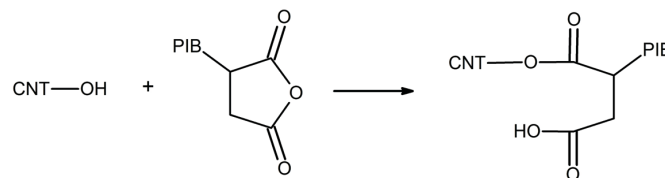
etapem modyfikacji było przekształcenie grup karboksylowych w amidowe. Przemianę można prowadzić dwiema drogami: poprzez reakcję z chlorkiem tionylu w celu utworzenia chlorków kwasowych, które łatwo reagują z aminami, lub poprzez bezpośrednią reakcję z aminami w podwyższonej temperaturze, w obecności katalizatora, np. kwasu *para*-toluenosulfonowego (PTSA), firmy Aldrich. W przeprowadzonych eksperymentach wykorzystano bezpośrednią reakcję aminy (tridecyloamina, BASF) z utlenionymi nanorurkami (rysunek 3), otrzymując produkty oznaczone kodem M2.



Rys. 3. Reakcja utlenionych nanorurek z tridecyloaminą wobec katalizatora (PTSA)

Analogiczną reakcję przeprowadzono dla handlowych modyfikowanych nanorurek zawierających grupy karboksylowe (MNK). W przypadku nanorurek handlowych mody-

fikowanych grupami hydroksylowymi (MNH) przeprowadzono reakcję z bezwodnikiem polialkenylobursztynowym (bezwodnik poliizobutylenobursztynowy o masie molowej około 800 g/mol) w celu otrzymania modyfikacji grupami estrowymi – modyfikacja M1 (rysunek 4).



Rys. 4. Reakcja utlenionych nanorurek z bezwodnikiem polialkenylobursztynowym, gdzie: PIB – łańcuch poliizobutylenobursztynowy

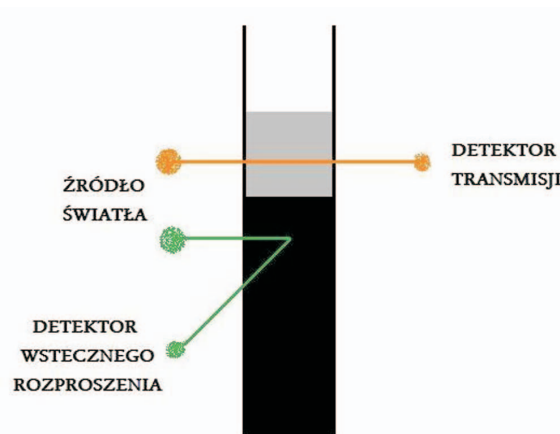
Modelową strukturę otrzymanych produktów, na przykładzie jednościennej nanorurki, zoptymalizowaną metodą MM+, przedstawiono na rysunkach 1b, 1c i 1d. W przypadku reakcji bezwodnika poliizobutylenobursztynowego obliczenia przeprowadzono dla bezwodnika tris(izobutylo)bursztynowego.

### Ocena stabilności dyspersji modyfikowanych nanorurek węglowych w oleju napędowym

Do przygotowania dyspersji wykorzystano bazy olej napędowy (ONB) i olej napędowy handlowy (ON). Natomiast jako dyspergatory zastosowano związki typu amidowych lub imidowych pochodnych bezwodnika poliizobutylenobursztynowego, oznaczone jako D1 i D2. Wcześniejsze badania wykazały, że bez dodatku dyspergatora nie jest możliwe uzyskanie stabilnych, przynajmniej przez kilka dni, dyspersji wielościennych nanorurek w oleju napędowym. Dodatek środka powierzchniowo czynnego korzystnie wpływa na proces rozseparowania wiązek, jakie tworzą nanorurki i zapobiega ponownej ich agregacji. Wszystkie badania wykonano dla dyspersji o stężeniu nanorurek 10 mg/kg.

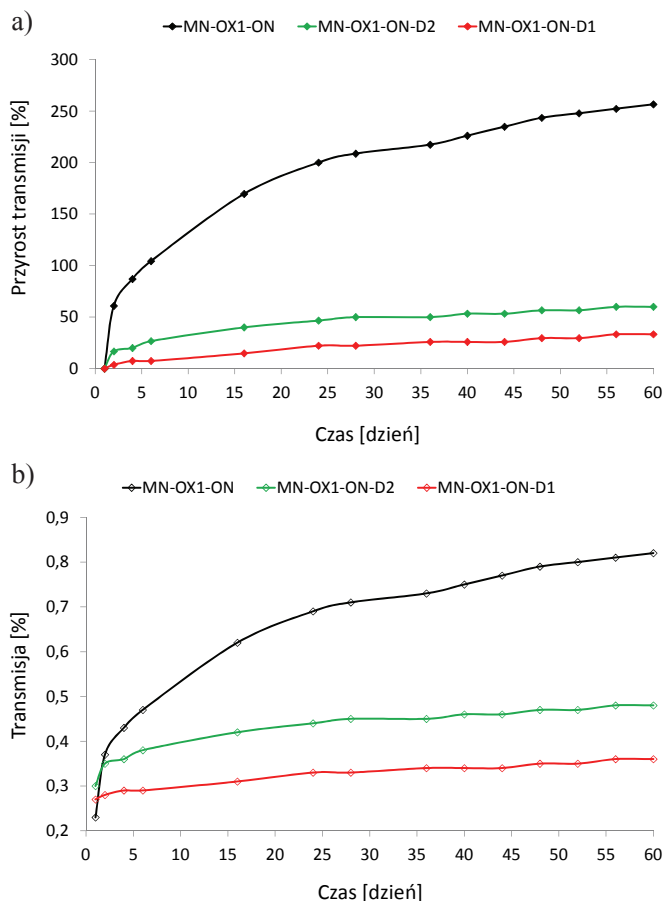
Poza oczywistymi trudnościami z utrzymaniem stabilnych i homogenicznych dyspersji nanorurek, również istotnym zagadnieniem jest zastosowanie użytecznej metody do oceny stanu dyspersji. Nanorurki i wiązki nanorurek mogą być obserwowane bezpośrednio bądź pośrednio na podstawie mechanicznej lub elektrycznej odpowiedzi układu zdyspergowanego. Ocena trwałości uzyskanych dyspersji prowadzono metodą turbidymetryczną, która opiera się na pomiarze relacji pomiędzy ilością światła emitowanego przez źródło a ilością światła docierającą do detektora, po przejściu przez komórkę (kuwetę) z badaną próbką. Relacja ta zależy głównie od stężenia cząstek zawiesiny, na których zachodzi dyspersja światła. W tym celu wytworzone próbki dyspersji po sonifikacji przenoszono do kuwet pomiarowych

i poddawano skanowaniu na aparacie Turbiscan Lab Expert. Skanowanie wykonywano zaraz po wytworzeniu dyspersji oraz po określonym czasie jej przechowywania. Ze względu na czytelność wyników, na wykresach przedstawiono tylko wybrane wyniki pomiarów, pozwalające na ocenę stabilności poszczególnych dyspersji. Próbki w czasie trwania całej serii pomiarowej przechowywano w warunkach pokojowych. W celu obserwowania procesów zachodzących w dyspersji wszystkie próbki rozcieńczano dziesięciokrotnie, co powodowało, że pewna część światła przechodziła przez próbkę i możliwa była rejestracja transmisji podczas badania turbidymetrem (rysunek 5).



Rys. 5. Schemat analizowania próbki dyspersji metodą turbidymetryczną

Obecność grup zawierających tlen ułatwia rozplątywanie wiązek formowanych przez nanorurki i zwiększa przez to ich rozpuszczalność, dlatego też ocenie zdolności do tworzenia stabilnych dyspersji poddano również nanorurki utlenione przed ich modyfikacją. Na podstawie wyników pomiarów przedstawionych na rysunku 6 można stwierdzić, że dyspersje te są bardzo niestabilne. Jednocześnie zaobserwowano wyraźny efekt poprawy stabilności po wprowadzeniu dyspergatora (szczególnie w przypadku dyspergatora D1).

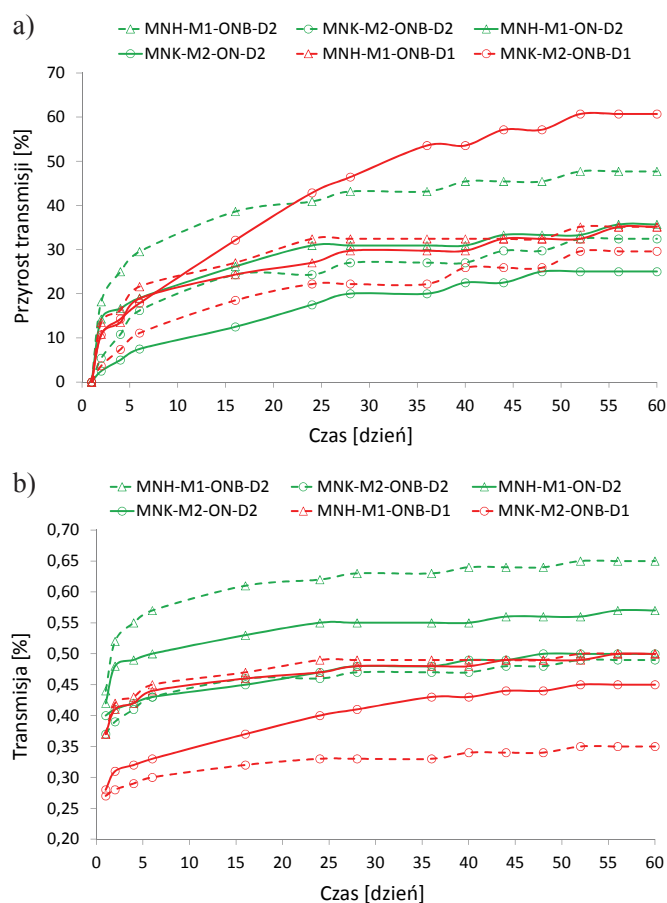


Rys. 6. Wykresy przedstawiające stabilność dyspersji ON dla utlenionych wielościennych nanorurek węglowych, niemodyfikowanych, w zależności od zastosowanego dyspergatora

a) zmiany transmisji w stosunku do próbki mierzonej w dniu przygotowania, b) wartość transmisji

Na rysunku 7 przedstawiono wyniki oceny stabilności dyspersji wytworzonych z zastosowaniem modyfikowanych chemicznie nanorurek. Wyjściowym produktem były nanorurki handlowe zawierające grupy hydroksylowe – modyfikowano je bezwodnikiem poliizobutylenobursztynowym, lub nanorurki zawierające grupy karboksylowe, które modyfikowano tridecyloaminą. Przedstawione na wykresie wartości transmisji wyrażone w procentach odpowiadają ilości światła przechodzącego przez próbkę i docierającego do detektora. Można przyjąć, że im większa jest wartość transmisji, tym

mniej jest nanorurek w dyspersji. Jednocześnie na rysunku 7a przedstawiono, wyrażoną w procentach, wartość zmiany transmisji, przyjmując za punkt odniesienia pomiar wykonany w dniu przygotowania dyspersji. Z wyjątkiem jednej próbki (MNK-M2-ON-D1), dyspersje zawierające nanorurki modyfikowane tridecyloaminą charakteryzują się większą stabilnością od próbek zawierających nanorurki modyfikowane bezwodnikiem poliizobutylenobursztynowym. Zakładając jednak, że transmisja jest odwrotnie proporcjonalna do ilości nanorurek znajdujących się w dyspersji, należy przyjąć, iż ilość nanorurek, jaka ulega zawieszeniu, jest większa w przypadku modyfikacji bezwodnikiem.



Rys. 7. Wykresy przedstawiające stabilność dyspersji w ONB i ON dla modyfikowanych handlowych wielościennych nanorurek węglowych

a) zmiany transmisji w stosunku do próbki mierzonej w dniu przygotowania, b) wartość transmisji

Legenda: linia ciągła – olej napędowy (ON); linia przerywana – bazowy olej napędowy (ONB); kolor zielony – próbki z dyspergatorem D2; kolor czerwony – próbki z dyspergatorem D1; znacznik trójkąt – nanorurki z grupami hydroksylowymi, modyfikowane (M1); znacznik koło – nanorurki z grupami karboksylowymi, modyfikowane (M2)

Jeżeli chodzi o dyspergator, wyniki badań wskazują, że w przypadku D2 możliwe jest zawieszenie większej ilości nanorurek, jakkolwiek dyspersje te są mniej stabilne

niż w przypadku użycia D1. Na podstawie otrzymanych wyników pomiarów widać również tendencję do większej stabilności dyspersji w handlowym oleju napędowym, co

może być wynikiem korzystnego oddziaływania substancji powierzchniowo czynnych wprowadzanych do paliwa jako dodatki uszlachetniające.

### Podsumowanie i wnioski

Wykonane pomiary stanowią pierwszy etap prac, niezbędny do kontynuacji badań w zakresie modyfikacji nanorurek węglowych. Zarówno dane literaturowe, jak i otrzymane wyniki badań wskazują, że chemiczna modyfikacja nanorurek, oprócz stosowania dyspergatorów, stanowi najbardziej obiecujący kierunek prac, mogący prowadzić do przemysłowego zastosowania tych nanocząstek jako dodatków do produktów naftowych. Nanorurki po pierwszym etapie modyfikacji, polegającym na ich utlenianiu, nie tworzą wystarczająco stabilnych dyspersji w oleju napędowym. W wyniku kolejnych etapów modyfikacji chemicznej, w reakcji z bezwodnikiem poliizobutylenobursztynowym lub w reakcji z tridecyloami-

ną, zwiększa się zdolność nanorurek do tworzenia dyspersji. Stwierdzono, że wszystkie dyspersje charakteryzuje stosunkowo duża stabilność, powyżej 60 dni. Jakkolwiek obserwuje się w niektórych przypadkach częściowe wypadanie nanorurek, co zależy od rodzaju zastosowanej metody modyfikacji i użytego dyspergatora. Niemniej jednak, uzyskane wyniki badań w zakresie stabilności są znacznie lepsze w porównaniu do wcześniejszych prac, w których stosowano nanorurki niemodyfikowane bądź zawierające tylko grupy hydroksylowe lub karboksylowe. Zaproponowany kierunek badań wydaje się optymalny na drodze do wykorzystania nanorurek jako dodatków do oleju napędowego.

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2013, nr 10, s. 773–778

Artykuł powstał na podstawie pracy badawczej pt.: *Badanie funkcjonalizacji nanostruktur węglowych mające na celu zastosowanie tych struktur w przemyśle naftowym*. Nr arch. DK-4100-51/12, nr zlec. wew. INiG: 0051/TC/2012, zleconej przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego.

### Literatura

- [1] Chen J. et al.: *Solution Properties of Single-Walled Carbon Nanotubes*. Science 1998, 282(5386), pp. 95–98.
- [2] Georgakilas V. et al.: *Organic Functionalization of Carbon Nanotubes*. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124(5), pp. 760–761.
- [3] Khabashesku V. N., Pulikkathara M. X.: *Chemical modification of carbon nanotubes*. Mendeleev Communications 2006, vol. 16(2), pp. 61–66.
- [4] Krasodomski M., Krasodomski W., Ziemianski L.: *Możliwości wykorzystania nanotechnologii w przemyśle naftowym i petrochemicznym*. Prace INiG nr 156. Krakow 2008.
- [5] Krasodomski M., Krasodomski W., Ziemianski L.: *Nanotechnologia a przemysł naftowy*. Nafta-Gaz 2009, nr 1, s. 83–92.
- [6] Krasodomski W., Rembiesa-Smiszek A., Skibinska A.: *Nanocząstki w środkach smarowych*. Nafta Gaz 2013, nr 3, s. 220–226.
- [7] Ma J. et al.: *Stone-Wales defects in graphene and other planar sp<sup>2</sup>-bonded materials*. Physical Review B 2009, 80, 033407.
- [8] Michelson T. et al.: *Fluorination of single-wall carbon nanotubes*. Chemical Physics Letters 1998, 296, pp. 188–194.
- [9] Sang W. K. et al.: *Surface modifications for the effective dispersion of carbon nanotubes in solvents and polymers*. Carbon 2012, 50, pp. 3–33.
- [10] US Patent 5 611 824 *Fullerene jet fuels*.
- [11] US Patent 6 419 717 *Carbon nanotubes in fuels*.
- [12] US Patent 6 828 282 *Lubricants containing carbon nanotubes*.



Dr Wojciech KRASODOMSKI  
Adiunkt; kierownik Laboratorium Analiz Dodatków.  
Instytut Nafty i Gazu  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: [wojciech.krasodomski@inig.pl](mailto:wojciech.krasodomski@inig.pl)



Dr inż. Wojciech MAZELA  
Adiunkt; kierownik Laboratorium Nowych Technologii Odnawialnych.  
Instytut Nafty i Gazu  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: [mazela@inig.pl](mailto:mazela@inig.pl)



Dr inż. Michał PAJDA  
Adiunkt w Zakładzie Dodatków i Nowych Technologii Chemicznych.  
Instytut Nafty i Gazu  
ul. Lubicz 25A  
31-503 Kraków  
E-mail: [pajda@inig.pl](mailto:pajda@inig.pl)