

Miesięcznik Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej • nr 10/190 • grudzień 2012



Wiadomości Uniwersyteckie

*Radosnych Świąt Bożego Narodzenia
i szczęśliwego Nowego Roku*



Fot. K. Skrzypiec

Wysokorozdzielczy elektronowy mikroskop transmisyjny TEM/STEM Titan³ G2 60-300

NOWE LABORATORIUM MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ NA WYDZIALE CHEMII UMCS

Konferencja naukowa pt. „Mikroskopia elektronowa i jej zastosowania w badaniach materiałów”, zorganizowana na Wydziale Chemii UMCS zainaugurowała otwarcie i oficjalną działalność nowego Laboratorium Mikroskopii Elektronowej. Laboratorium powstało w wyniku realizacji projektu POIG.02.01.00-06-024/09 „Centrum Nanomateriałów Funkcjonalnych”, współfinansowanego ze środków Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach działania 2.1. Rozwój ośrodków o wysokim potencjale badawczym Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka na lata 2007–2013.



Głównymi przyrządami badawczymi w Laboratorium Mikroskopii Elektronowej są:

- ♦ system wysokorozdzielczego elektronowego mikroskopu transmisyjnego TEM/STEM Titan³ G2 60-300 firmy FEI, z wyposażeniem analitycznym,
- ♦ system wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowo-jonowego FEI Quanta 3D FEG z wyposażeniem analitycznym i preparatywnym.

Zainstalowane systemy mikroskopowe to urządzenia najwyższej klasy i najnowszej generacji, którymi mogą pochwalić się nieliczne ośrodki naukowe na świecie.

Mierzący blisko 4 m wysokości supermikroskop Titan³ G2 60-300, całkowicie zamknięty w dźwiękoszczelnej obudowie, jest aktualnie najnowocześniejszym i najpotężniejszym na rynku komercyjnym mikroskopem transmisyjnym i zarazem jedynym w Polsce zainstalowanym na wydziale chemicznym.

Mikroskop ten umożliwia obrazowanie budowy nanostruktur ciał stałych z atomową rozdzielczością. Uzyskane obrazy oraz dane mikroskopowe pozwalają określić m.in.: morfologię (kształt i rozkład wielkości cząstek), strukturę powierzchni, wzajemne ułożenie atomów i stopień ich uporządkowania w cząstkach, strukturę krystaliczną (objętościową), defekty sieci krystalicznej, strukturę granic międzyfazowych i rozkład przestrzenny faz w materiałach wielofazowych oraz skład chemiczny materiałów (rodzaj i stan chemiczny atomów).

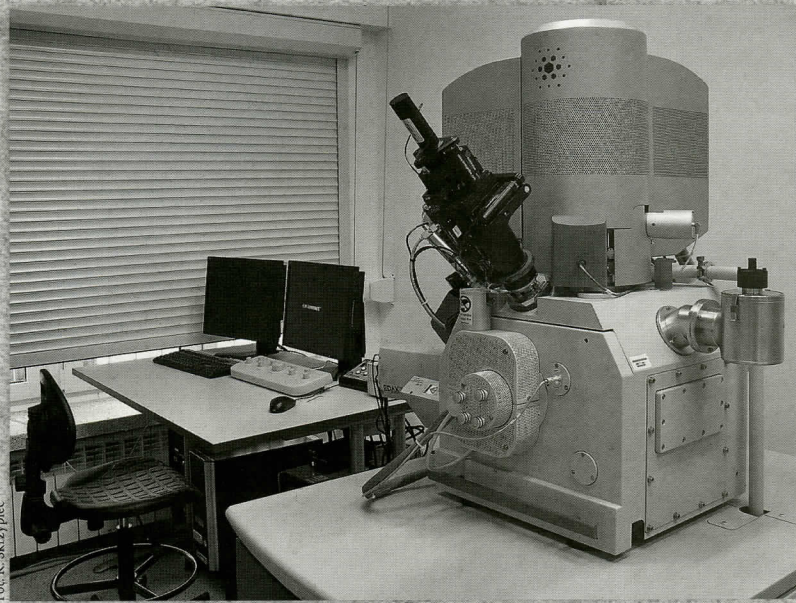
Wysokie napięcie przyspieszające mikroskopu zapewnia ekstremalną rozdzielczość oraz penetrację grubszych, jak na standardy mikroskopii elektronowej, warstw badanych nanomateriałów. Możliwość płynnej zmiany napięcia od małych wartości 60 kV do 300 kV, czyni z tego przyrządu uniwersalne narzędzie badawcze.





Wyrafinowana konstrukcja mikroskopu: bardzo jasne, monochromatyczne źródło elektronów z emisją polową, korektor aberracji sferycznej, zaawansowane soczewki oraz skorygowana optyka mikroskopu, zapewniają uzyskanie powiększeń do 1 mln razy, w transmisyjnym trybie pracy i z atomową zdolnością rozdzielczą, rzędu 80 pm (0,08 nm). Unikutowy układ cyfrowej rejestracji (wysokorozdzielcza kamera CCD) gwarantuje doskonałą jakość obrazowania systemu Titan³ G2 60-300 oraz umożliwia zdalne sterowanie przyrządem z innego pomieszczenia, bez konieczności zaciemnienia. Wyposażenie mikroskopu w specjalistyczne urządzenia i oprogramowanie do tomografii pozwala stwierdzić, czy obrazowane nanostruktury zlokalizowane są wewnątrz czy na powierzchni ciała stałego. Dyfrakcja elektronowa pozwala na identyfikację fazową nanoobjektów, nieosiągalną innymi metodami badawczymi. Mikroskop zapewnia uzyskiwanie czytelnych dyfraktogramów, nawet z obszarów o średnicy około 1 nm, a spektroskopowe narzędzia analityczne mikroskopu Titan dostarczają cennych informacji o składzie chemicznym z tych bardzo małych obszarów. Możliwość silnego skupienia wiązki elektronowej w kolumnie mikroskopu umożliwia rejestrację obrazów transmisyjnych oraz analizę chemiczną techniką skaningową (STEM).

Metoda fluorescencji rentgenowskiej EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) pozwala na szybką identyfikację pierwiastków cięższych od berylu, w formie analizy punktowej, liniowej oraz map dystrybucji pierwiastków w złożonych nanomateriałach. Spektroskopia strat energii elektronów EELS (*Electron Energy Loss Spectroscopy*) dostarcza informacji o stanach wiązań chemicznych w granicach nanometrycznych faz, lokalnych pasmach energetycznych, krawędzi absorpcji oraz przerwie wzbronionej nanoobjektów, m.in. w tlenkach metali, nanomateriałach katalitycznych,



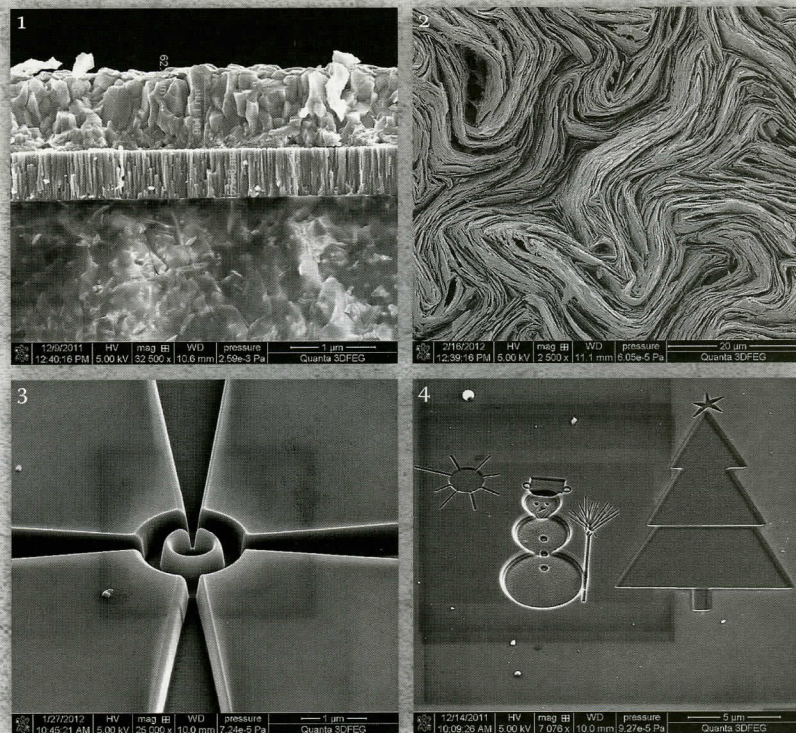
Wysokorozdzielczy skaningowy mikroskop elektronowo-jonowy Quanta 3D FEG

zdefektowanych nanocząstkach, nanorurkach, półprzewodnikach, materiałach optoelektronicznych oraz w wielu innych nanomateriałach.

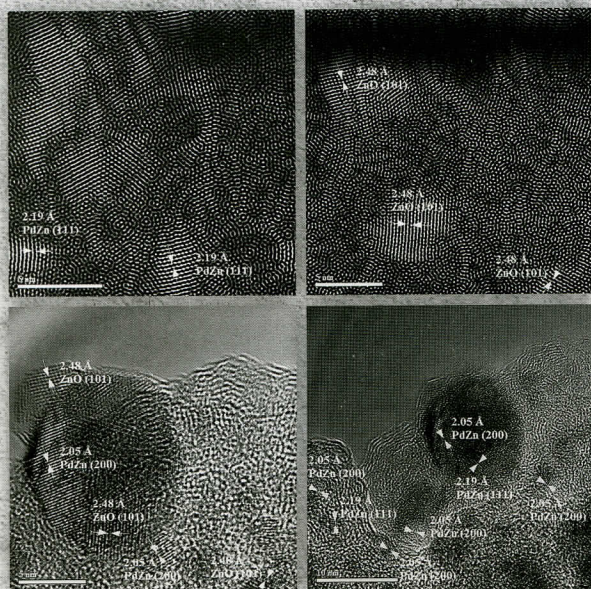
System wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu elektronowo-jonowego Quanta 3D FEG jest nowoczesnym, hybrydowym instrumentem typu DualBeam, wyposażonym w dwie współpracujące

ze sobą kolumny: jonową oraz elektronową z polową emisją cząstek.

Kolumna elektronowa, wykorzystywana w technice mikroskopowego skanowania SEM, jest wyposażona w precyzyjne działo elektronowe z polowym emitorem FEG (*Field Emission Gun*), systemu Schottky'ego. W warunkach wysokiej próżni oraz w zależności od ▶



Obrazy z mikroskopu elektronowo-jonowego Quanta 3D FEG: 1. ceramika; 2. przekrój drutu miedzianego; 3. struktura spintroniczna; 4. test rozdzielczy FIB (M. Rawski, A. Brzyska)



Obrazy z elektronowego mikroskopu transmisyjnego Titan³ G2 60-300. Katalizator palladowo-cynkowy osadzony na węglu przewodzącym, przeznaczony do otrzymywania wodoru z metanolu w ogniwie paliwowym (G. Słowik)

wartości przyłożonego napięcia przyspieszającego i zastosowanego detektora, kolumna mikroskopu zapewnia rozdzielczość od 0,8 nm do 3,0 nm, a w warunkach niskiej próżni (tryb środowiskowy, ESEM) od 1,4 nm do 3,0 nm.

W kolumnie jonowej jest zainstalowany system działa jonowego FIB (*Focused Ion Beam* – zogniskowana wiązka jonów), oparty na wysokotemperaturowej emisji jonów galu. W zależności od natężenia prądu jonowego kolumna może być wykorzystywana zarówno do obrazowania (niskie prądy), jak również do trawienia, rzeźbienia i modelowania powierzchni próbek.

System wysokorozdzielczego skaningowego mikroskopu DualBeam Quanta 3D FEG umożliwia obrazowanie nano- i mikrostruktur w dwu- i trójwymiarowej morfologii, jak również analizę składu chemicznego i fazowego warstw powierzchniowych. Z pomiarów mikroskopowych można uzyskać cenne informacje o morfologii nanokrystalitów (lub ich aglomeratów), stopniu krystaliczności ciał stałych oraz ich strukturze porowatej. W skaningowym mikroskopie elektronowym kontrast topograficzny uzyskuje się na obrazie, zatem obserwowana powierzchnia

próbki charakteryzuje się o dużą głębią ostrości. Podobnie jak mikroskop Titan, także Quanta dostarcza cennych informacji z bardzo małych obszarów. Możliwa jest analiza elementarna w obszarach około 1 nm oraz określenie dystrybucji pierwiastków w różnych obszarach próbki, łącznie ze spektralnym mapowaniem.

W mikroskopie Quanta 3D

FEG wiązka jonów galu może być wykorzystywana do kontrolowanego trawienia warstw badanych materiałów. Umożliwia to badania zmian morfologii oraz składu chemicznego w głąb objętości w jednym urządzeniu (profilowanie 3D). Jest to niezwykle istotna informacja w przypadku realnych katalizatorów i światłowodów, gdy aktywny nanomateriał nakładany jest na mechanicznie odporny i trwały nośnik. Wiązka jonów pozwala również (przy jednoczesnym wykorzystaniu wiązki elektronowej) na kontrolowanie, w skali nanometrycznej i w ściśle wybranej lub zaprogramowanej lokalizacji, procesów trawienia dla przygotowania ultracienkich (rzędu kilkudziesięciu nm) lametek próbek materiałów do badań w transmisyjnym mikroskopie elektronowym. System urządzeń do naporowania umożliwia w podobny, programowalny i kontrolowany sposób osadzanie określonych materiałów na dowolnych matrycach.

Quanta 3D FEG jest jednocześnie niezwykle ciekawym, tzw. środowiskowym mikroskopem skaningowym (*Environmental SEM*), który oferuje możliwości pracy nie tylko w warunkach wysokiej próżni, ale także badania próbek wilgotnych (do ciś-

nienia 4000 Pa), a nawet zawiesin i próbek biologicznych, co czyni go niezwykle uniwersalnym i elastycznym narzędziem badawczym.

Mikroskopia ESEM umożliwia np. śledzenie poszczególnych etapów syntezy katalizatorów i adsorbentów, poczynawszy od formowania podłoża nośnego katalizatora, aż do osadzania na niej nanocząstek fazy aktywnej. Pozwala także na śledzenie i badanie procesu nakładania warstw aktywnych na powierzchnię światłowodów i czujników światłowodowych. Jest również znakomitym narzędziem badania procesów segregacyjnych w wieloskładnikowych nanomateriałach oraz do obserwacji procesów krystalizacji prekursorów nanokatalizatorów i adsorbentów. Jest więc bardzo przydatnym narzędziem do badania procesów aktywacji i dezaktywacji nanomateriałów katalitycznych i adsorpcyjnych.

Laboratorium Mikroskopii Elektronowej wyposażone jest także w kompletną linię wyspecjalizowanych urządzeń do preparatyki i wstępnego oglądu próbek przeznaczonych do wysokorozdzielczych badań mikroskopowych.

Nowa, odpowiadająca aktualnie najwyższym światowym standardom aparatura umożliwi prowadzenie badań na najwyższym poziomie, dostarcza nowej wiedzy z dziedziny nowych materiałów i nanomateriałów, chemii ciała stałego oraz fizykochemii jego powierzchni. Umożliwia szybsze opracowanie skutecznych, nowych nanokompozycji i nanomateriałów funkcjonalnych oraz znacznie poszerza wiedzę o najbardziej istotnych ich właściwościach, umożliwiając dobrą, rzetelną charakterystykę. Wpływa na istotne zwiększenie wydajności i konkurencyjności zespołów badawczych Wydziału Chemii na arenie międzynarodowej i jest jego dużym atutem w międzynarodowych i krajowych programach badawczych. Wdrożenie do produkcji opracowanych nanomateriałów przyczyni się do wzrostu innowacyjności i konku-



rencyjności gospodarki, przyspieszenia zrównoważonego rozwoju i poprawy jakości życia społeczeństwa. Nanomateriały i nanotechnologia są nie tylko modą, to także przejście na wyższy poziom badawczy, to ulepszone i nowe materiały i ich nowe zastosowania. Przemysł, szczególnie małe i średnie przedsiębiorstwa, powinny być nastawione na innowacje, bo dzięki temu stają się bardziej konkurencyjne na rynku. Bez badań, jakie umożliwia nowe Laboratorium Mikroskopii Elektronowej na Wydziale Chemii UMCS, rozwój innowacyjności przedsiębiorstw Lubelszczyzny byłby może nie niemożliwy, bo zawsze można kupić obcą licencję, ale trudniejszy i dużo wolniejszy.

Opracowywane aktualnie nanomateriały i materiały znajdują zastosowanie m.in.: w dziedzinach chemii, energetyki oraz ochrony środowiska naturalnego, w otrzymywaniu gazów do syntez chemicznych, wodoru z innych surowców i wody do zasilania ogniw paliwowych, w zastosowaniach biomedycznych, w proekologicznej i energetycznej utylizacji metanu, w procesach oczyszczania zanieczyszczonego powietrza atmosferycznego i ścieków, usuwaniu substancji kancerogennych z roztworów wodnych, w nieliniowej optyce, separacji gazów, wymianie jonowej, w technologiach odzysku metali szlachetnych oraz przerobu koncentratów pierwiastków ziem rzadkich, w czujnikach wykorzystanych do analizy preparatów farmaceutycznych i próbek środowiskowych.

Część aktualnych prac badawczych i rozwojowych prowadzonych przy wykorzystaniu nowych mikroskopów wspiera realizację Polskiej Polityki Energetycznej do roku 2030, przyjętej przez Radę Ministrów 10 listopada 2009 r. i zgodna jest ze strategicznymi, interdyscyplinarnymi kierunkami badań naukowych i prac rozwojowych, sformułowanymi w Krajowym Programie Badań z 16 sierpnia 2011 r. oraz w programach stanowiących priorytety ba-

dawcze Unii Europejskiej. Są to m.in.:

- nowe technologie w zakresie energetyki, szczególnie energetyka wodorowa, należąca do tzw. wschodzących technologii, znajdująca się obecnie we wstępnej fazie rozwoju. Prowadzenie badań w tym zakresie, w tym nad technologiami ogniw paliwowych, oprócz przyszłej komercjalizacji, zapewnia lubelskiemu środowisku naukowemu kontakt z najbardziej wymagającymi technologiami współczesności. Ze względu na specyfikę obszaru badawczego efektywne prace badawcze i rozwojowe mają charakter wielodyscyplinarny, przekraczający klasyczne bariery między takimi naukami jak chemia, fizyka, inżynieria materiałowa.

- nowoczesne technologie materiałowe, w kierunku wytwarzania materiałów do wytwarzania ogniw paliwowych.

Przykładowe, aktualnie realizowane duże projekty z tej dziedziny to:

- opracowanie baterii wysokotemperaturowych ogniw paliwowych PEM z wewnętrznym reformingiem alkoholi. Zasadniczym celem projektu jest zaplanowanie i opracowanie kompaktowego i przyjaznego dla użytkownika systemu energetycznego opartego na

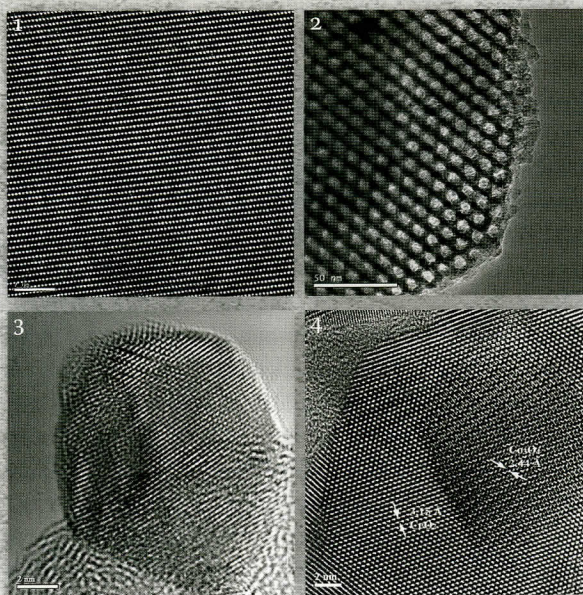
wysokotemperaturowym ogniwie paliwowym PEMFC, zasilanym bezpośrednio metanolem, dla rozproszonych stacjonarnych oraz mobilnych zastosowań (międzynarodowy projekt w ramach 7 PR UE – Wspólnego Przedsięwzięcia Technologicznego ds. Ogniw Paliwowych i Wodoru *Fuel Cells and Hydrogen Joint Undertaking*). Kolejny między-

narodowy projekt o podobnej tematyce znajduje się aktualnie w fazie negocjacji w ramach tego samego Programu.

- grupa międzynarodowych i krajowych projektów, w tym w ramach Europejskiej Przestrzeni Badawczej (*European Research Area*) w ramach sieci ACENET ERA-NET (*Applied Catalysis European Network*), dotycząca opracowania wysokoselektownego katalizatora konwersji etanolu do wodoru oraz generatora wodoru dla zasilania ogniw paliwowych w niedużych rozproszonych stacjonarnych oraz mobilnych zastosowaniach, a także poznania mechanizmu katalitycznego procesu uzyskiwania wodoru z etanolu.

Innymi kierunkami prac badawczych realizowanych za pomocą mikroskopów jest opracowywanie innych niż wyżej wymienione nanomateriałów katalitycznych, nanomateriałów adsorpcyjnych, sorbentów, materiałów krzemio- i glinoorganicznych, kompleksów ligandów organicznych z metalami, światłowodów i czujników światłowodowych, materiałów polimerycznych, materiałów elektrodowych.

Andrzej Machocki
Ewaryst Mendyk



Obrazy z elektronowego mikroskopu transmisyjnego Titan³ G2 60-300: (M. Rawski) 1. epitaksjalna warstwa arsenku galu; 2. krzemionka SBA15; (G. Słowik) 3. krystalit PdZn w katalizatorze; 4. nanofaza tlenku kobaltu na powierzchni tlenku ceru