

Mechanochemická syntéza nanokryštalických materiálov v priemyselnom mlyne

Erika Godočiková¹, Peter Baláž¹, Eberhard Gock² a Andrea Aláčová¹

Mechanochemical synthesis of nanocrystalline materials in an industrial mill

Nanosized materials are polycrystalline materials, whose crystal size is a few (typically 1-100) nanometers in at least one dimension. It has been proposed that as particles become smaller in size they may take on different chemical and physical properties. One of the most intriguing observations was that nanocrystals prepared by the altered "nano" approach exhibited a higher surface chemical reactivity than more conventionally prepared samples. Nanocrystalline materials have many potential applications in the area of advanced materials. Their strongly size-dependent optical properties render them attractive candidates as tunable light absorbers and emitters in optoelectronic devices such as light-emitting diodes and quantum-dot lasers. These materials can be synthesized via solid state reactions where the efficiency of synthesis can be strongly enhanced by an intervention of high-energy milling (mechanochemical synthesis). The mechanochemical synthesis can effectively control and regulate the course of solid state reactions.

Nanocrystalline materials MeS (Me=Pb, Zn, Cd, Cu) were successfully synthesized by the mechanochemical route from the corresponding metal acetates and natrium sulphide in an industrial mill. Structure properties of the as-prepared products were characterized by the X-ray powder diffraction, revealing the crystalline nature of the MeS nanoparticles. The methods of TEM, particle size analysis and the low temperature nitrogen sorption were used to analyze the particle morphology and the surface composition. The average sizes of MeS particles of 4-18 nm were estimated by Scherrer's formula.

The nanocrystalline materials are obtained in the simple step, making the process attractive for industrial applications. The main advantage of the application of the industrial mill is that it is a "quantity" process, permitting kilograms of material to be produced at an ambient temperature in a very short processing time. Moreover, the milling method is inexpensive, ecologically clean, since it does not require large volumes of solution and produces particles.

Key words: mechanochemistry, mechanochemical synthesis, nanomaterial, industrial application, milling.

Úvod

Nanorozmerné materiály sú polykryštalické materiály, ktoré majú veľkosť kryštálov rádovo niekoľko nanometrov (typicky 1-100 nm) prinajmenšom v jednom smere. Špeciálna vlastnosť týchto materiálov je spôsobená ich extrémne malými rozmermi, kde podstatná časť atómov je umiestnená na hraniciach zŕn. Pri štúdiu závislosti nanočastíc na ich rozmere sa zistilo, že tieto môžu mať rozdielne chemické a fyzikálne vlastnosti. Jedno z najzvláštnějších pozorovaní bolo, že nanokryštály vykazovali zvýšenú povrchovú reaktivitu v porovnaní s bežne pripravenými vzorkami o veľkosti mikrometrov. V objemových (bulk) materiáloch povrchové atómy tvoria zanedbateľnú časť z celkového počtu atómov. Vysokoenergetické mletie v mechanochemii pracuje na báze tuhofázovej syntézy. Mechanochemia využíva najmä koncepciu vysokoenergetického mletia a v súčasnosti nachádza nové aplikácie v oblastiach, ako je príprava nanokryštalických látok a inteligentných materiálov pre 21. storočie (Tkáčová, 1989; Baláž, 2000). Proces mechanochemického spracovania bol v poslednej dobe aplikovaný aj pre syntézu nanokryštalických materiálov. V oblasti základného výskumu v poslednom období priťahuje významnú pozornosť príprava a charakterizácia rôznych chalkogenidov prechodných kovov, kvôli ich zaujímavým a zvláštnym nelineárnym optickým, elektronickým, luminiscenčným a ďalším fyzikálno-chemickým vlastnostiam hlavne vtedy, keď tieto zlúčeniny sú v nanokryštalickom stave (Baláž et al., 2002; Baláž et al., 2003; Godočiková et al., 2004).

Sulfidické nanokryštalické materiály majú široké spektrum využitia vo vede a technológii polovodičov. Sulfid olovnatý je dôležitý polovodič s výbornými optickými a elektronickými vlastnosťami, ktorý sa využíva v IR detektoroch a Pb²⁺ iónovo-selektívnych senzoch (Wang et al., 2001; Xiang et al., 2004). Sulfid zinočnatý je dôležitý polovodičový materiál pre rozmanitosť jeho aplikácií, ako sú optické vlákna, solárne články, elektrooptické modulátory, fotokonduktory, tranzistory, senzory, transduktory (Arriaga et al., 1998; Lan et al., 2003). Sulfid kademnatý sa tiež používa v solárnych článkoch, fotodetektoroch, laseroch, svetloemitujúcich diódach, atď. (Hao et al., 2003; He et al., 2003). V poslednom čase sulfidy medi boli aplikované ako ión selektívne elektródy, slnečné batérie, fotoelektrické transformátory a supravodiče (Raevskaya et al., 2004; Gao et al., 2004).

¹ RNDr. Erika Godočiková, PhD., prof. RNDr. Peter Baláž, DrSc., Ing. Andrea Aláčová, PhD., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice

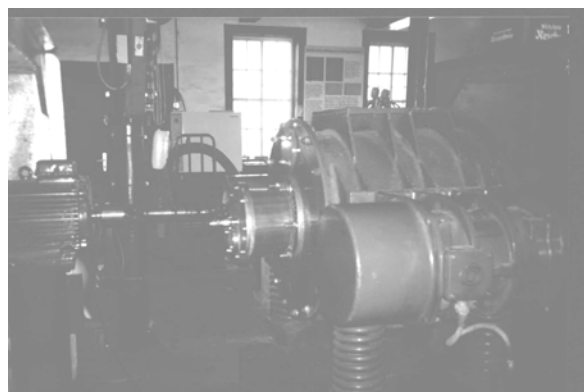
² prof. Dr.-Ing. Habil. Eberhard Gock, Institute of Mineral and Waste Processing and Dumping Technology, Technical University Clausthal, Walther-Nernst Strasse 9, 38678 Clausthal-Zellerfeld, Germany
(Recenzovaná a revidovaná verzia dodaná 14. 9. 2005)

Ako je vidieť z prezentovaného prehľadu, bolo realizovaných mnoho výskumov týkajúcich sa prípravy a charakterizácie fyzikálno-chemických vlastností sulfidických nanočastíc a bolo aplikovaných mnoho metód prípravy týchto materiálov (Zhang et al., 2002; Wang et al., 2003; Barglik-Chory et al., 2003; Xu et al., 2004). Polovodičové sulfidické nanočastice boli syntetizované aj mechanochemickým postupom a boli dosiahnuté veľmi dobré výsledky (Tsuzuki & McCormick, 1997; Tsuzuki & McCormick, 2004; Baláž et al., 2003).

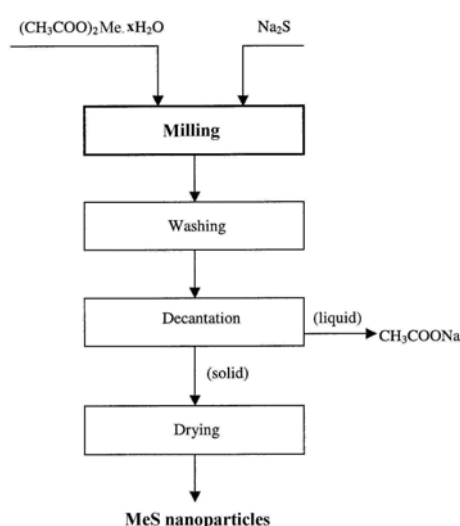
Cieľom prezentovaného príspevku je poukázať na možnosť prípravy MeS nanokryštalických materiálov netradičnou mechanochemickou syntézou vysokoenergetickým mletím v priemyselnom mlyne.

Experimentálna časť

Mechanochemická syntéza nanokryštalických materiálov MeS (Me=Pb, Zn, Cd, Cu) bola uskutočnená v priemyselnom excentrickom vibračnom mlyne ESM 654 (Siebtechnik, Nemecko) (Obr. 1) pri nasledovných podmienkach: čas mletia v inertnej atmosfére: 6 min, náplň mlyna: oceľové guľičky s priemerom 30 mm, otáčky mlyna 960 min^{-1} , amplitúda: 20 mm. Tento mlyn (Gock & Kurrer, 1996; Gock & Kurrer, 1999) našiel rozmanité uplatnenie v práškovej technológii pri takých aplikáciach, ako je mletie pigmentov, zirkónu, karbidov, atď. (Kähler et al, 1996).

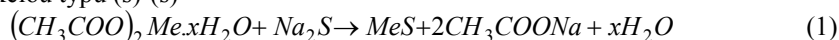


Obr. 1. Priemyselný excentrický vibračný mlyn ESM 654 (Siebtechnik, Germany)
Fig. 1. Industrial eccentric vibrating mill ESM 654 (Siebtechnik, Germany)



Obr. 2. Schéma mechanochemickej syntézy MeS nanočastíc v priemyselnom mlyne
Fig. 2. Flow chart of the mechanochemical synthesis of MeS nanoparticles in the industrial mill

MeS nanočastice boli pripravené vysokoenergetickým mletím octanov príslušných kovov a sulfidu sodného chemickou reakciou typu (s)-(s)



kde $x=3, 2, 2$ a 4 pre octany Pb, Zn, Cd a Cu.

Mechanochemicky syntetizované MeS nanočastice boli premývané, dekantované a sušené podľa postupu znázorneného na Obr. 2.

RTG-difrakčné merania boli uskutočnené použitím difraktometra Philips X'Pert pracujúceho v režime 2Θ pri použití $\text{CuK}\alpha$ žiarenia. RTG difrakčné čiary boli identifikované porovnaním nameraných difraktogramov s údajmi JCPDS databázy. Priemerná veľkosť kryštalitov bola vypočítaná podľa Scherrerovho vzťahu z RTG dát (Scherrer, 1918).

$$D = \frac{Kr\lambda}{b \cos \Theta} \quad (2)$$

kde D – priemerná veľkosť kryštalitov,

K - tvarový faktor,

r – polomer goniometra,

λ - vlnová dĺžka RTG žiarenia,

b – polšírka difrakčnej čiary meraná v maxime difrakčnej čiary a korigovaná na inštrumentálne rozšírenie a Θ – Braggov uhol.

Merný povrch S_A bol stanovený metódou BET použitím analyzátoru GEMINI 2360 (Micromeritics, USA) pri nízkoteplotnej adsorpcii dusíka.

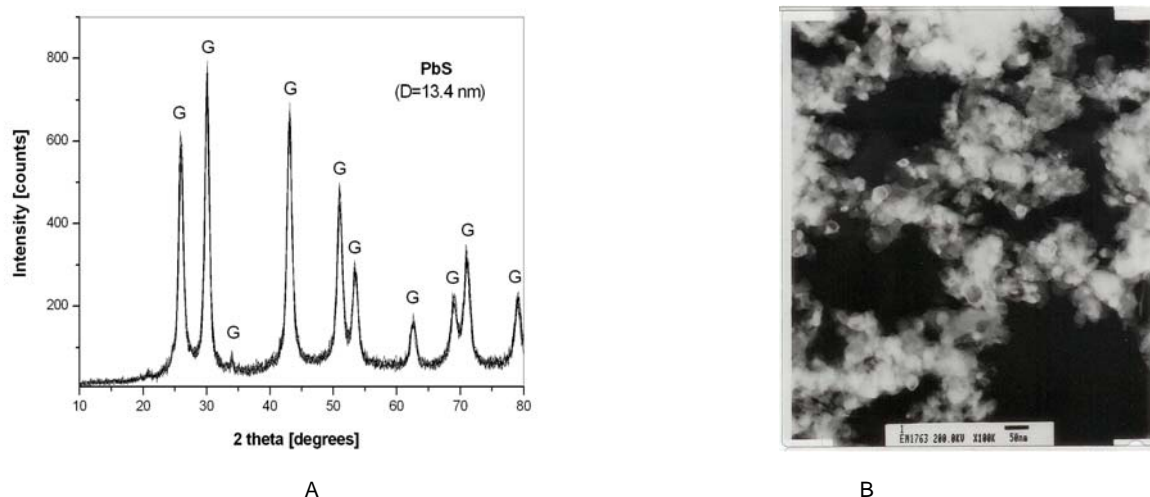
Granulometrická analýza sa uskutočnila metódou rozptylu laserového žiarenia na granulometri Helos a Rodos (Sympatec GmbH, Nemecko) s mokrou dispergačnou jednotkou RODOS 11 SROV. Granulometer má zabudovanú He-Ne laserovú diódu s vlnovou dĺžkou žiarenia $\lambda = 0,6328 \mu\text{m}$ a umožňuje stanoviť zrnitostné zloženie vzoriek v oblasti veľkosti častíc 0,9-170 μm .

TEM snímky boli nasnímané na JEOL-2000FX prístroji (Jeol, Japan).

Výsledky a diskusia

Sulfid olovnatý

RTG záznam PbS nanočastíc pripravených podľa reakcie (1) vysokoenergetickým mletím je znázornený na Obr. 3A. Z RTG záznamu jednoznačne vidieť prítomnosť PbS fázy, ktorá prislúcha PbS v súlade s údajmi uvedenými v databáze (JCPDS 5-592). Žiadne iné produkty nie sú prítomné. Vypočítaná veľkosť kryštálov pre PbS syntetizované v priemyselnom mlyne podľa Scherrerovho vzťahu (2) je 13 nm. Špecifický povrch PbS nanočastíc je $15 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Z hľadiska distribúcie veľkosti častíc je 100 % častíc pod $63 \mu\text{m}$ a 64 % častíc je pod $10 \mu\text{m}$.



Obr. 3. RTG snímky mechanochemicky syntetizovaných PbS nanočastíc, G-galenit PbS (A) a TEM mechanochemicky syntetizovaných PbS nanočastíc (B)

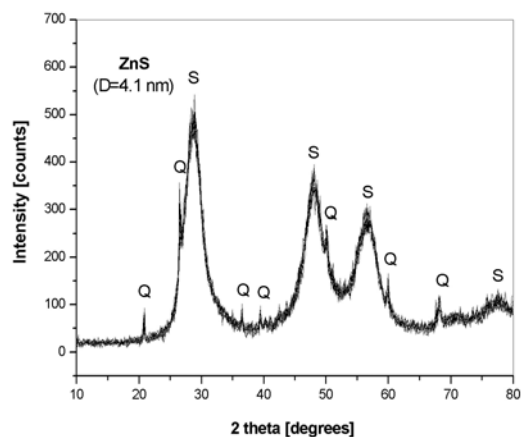
Fig. 3. XRD patterns of mechanochemically synthesized PbS nanoparticles, G-galena PbS (A) and TEM of mechanochemically synthesized PbS nanoparticles (B)

TEM záznam zobrazený na obrázku 3B ukazuje, že nanočastice majú takmer sférickú morfológiu, s priemerom častíc cca 15 nm, čo je v súlade s veľkosťou kryštálov vypočítanou podľa Scherrerovho vzťahu (2). Z TEM záznamu je vidieť, že nanočastice sú aglomerované a morfológia častíc nie je homogénna.

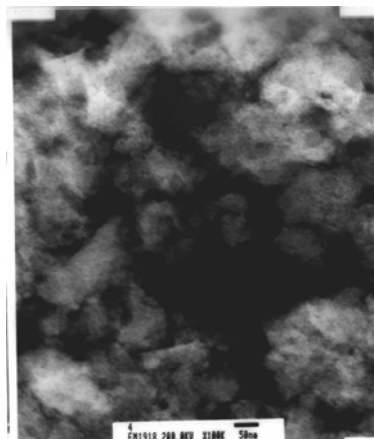
Sulfid zinočnatý

RTG záznam ZnS nanočastíc syntetizovaných podľa reakcie (1) vysokoenergetickým mletím (Obr. 4A) potvrdzuje prítomnosť sfaleritu S (JCPDS-5-566). Na RTG zázname je prítomný aj kremeň Q (JCPDS-33-1161) ako nečistota z čistenia mlecnej náplne a mlecnej komory po predchádzajúcej operácii mletia. Priemerná veľkosť kryštálov cca 4 nm v závislosti na mlecích podmienkach je vypočítaná podľa Scherrerovho vzťahu (2). Veľmi malá veľkosť klusterov v nanorozmerných ZnS časticách spôsobuje, že difrakčný záznam vyzerá akoby bol syntetizovaný materiál amorfný, čo je podporené TEM snímkom (obr. 4B). Avšak v skutočnosti častice nie sú amorfné. Je veľmi ťažké presne určiť veľkosť nanočastíc len z TEM záznamu. Použitie vyspelejších techník ako napr. HRTEM a EXAFS by mohlo jednoznačne odpovedať na otázku formy nanočastíc.

Špecifický povrch ZnS nanočastíc syntetizovaných v priemyselnom mlyne $146 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ je väčší v porovnaní s ZnS nanočasticami pripravenými v laboratórnom mlyne ($91\text{-}128 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) (Godočíková et al., 2004). Z granulometrickej analýzy je zrejmé, že 100 % častíc je pod $100 \mu\text{m}$, 89 % častíc je pod $63 \mu\text{m}$ a 54 % je pod $10 \mu\text{m}$.



A



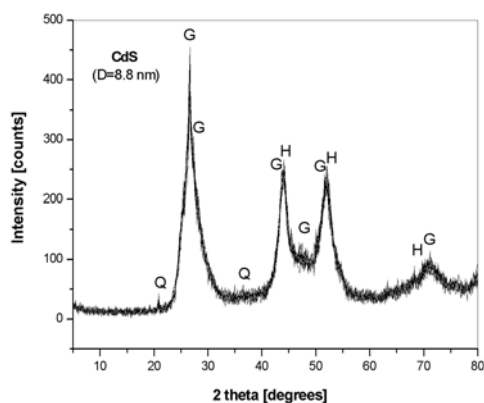
B

Obr. 4. RTG snímky mechanochemicky syntetizovaných ZnS nanočastic, S-sfalerit ZnS, Q-kremeň (A) a TEM mechanochemicky syntetizovaných ZnS nanočastic (B)

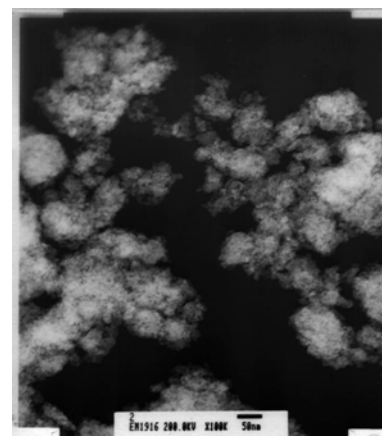
Fig. 4. XRD patterns of mechanochemically synthesized ZnS nanoparticles, S-sphalerite ZnS, Q-quartz (A) and TEM of mechanochemically synthesized ZnS nanoparticles(B)

Sulfid kadmenný

Fázové zloženie syntetizovaných CdS nanočastic podľa reakcie (1) bolo charakterizované RTG analýzou. RTG záznam syntetizovaného CdS v priemyselnom excentrickom vibračnom mlyne potvrdzuje prítomnosť hexagonálneho greenokitu G (JCPDS-41-1049) a kubického hawleyitu, H (JCPDS-10-0454) (obr. 5A). Na RTG zázname je prítomný ako nečistota aj kremeň Q (JCPDS 33-1161). Priemerná veľkosť častic CdS je 9 nm. Hodnota špecifickeho povrchu CdS nanočastic je $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Granulometrická analýza ukázala, že 100 % častic je pod $40 \mu\text{m}$ a 72 % častic je pod $10 \mu\text{m}$.



A



B

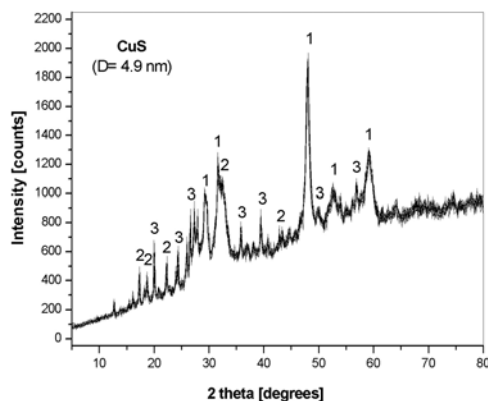
Obr. 5. RTG snímky mechanochemicky syntetizovaných CdS nanočastic, G-greenokit, H-hawleyit, Q-kremeň (A) a TEM mechanochemicky syntetizovaných CdS nanočastic (B)

Fig. 5. XRD patterns of mechanochemically synthesized CdS nanoparticles, G-greenockite, H-hawleyite, Q-quartz (A) and TEM of mechanochemically synthesized CdS nanoparticles (B)

TEM meranie CdS nanočastic je zobrazené na obr. 5B. Na obrázku je možné vidieť, že syntetizované CdS nanočastice ľahko podliehajú agregácii, čo je spôsobené ich extrémne malým rozmerom a veľkou povrchovou energiou. Veľkosť častic pozorovaná na TEM zázname je oveľa väčšia ako veľkosť kryštálov vypočítaná zo Scherrerovho vzťahu (2). Predpokladáme, že každá častica je zložená z jemných nanokryštálov, ktorých veľkosť bola určená RTG analýzou. Každá častica pozorovaná na TEM zázname bola polykryštalickej povahy.

Sulfid meďnatý

Tvorba nanokryštalických častíc sulfidu meďnatého je zobrazená na RTG zázname (obr. 6A). RTG záznam potvrdzuje kryštalickú povahu syntetizovaných CuS nanočastíc. Na RTG zázname je detekované okrem kovelínu CuS-1 (JCPDS-06-0464) aj malé množstvo chalkantitu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -2 (JCPDS-11-0646) a bonatitu $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -3 (JCPDS-22-0249). Hydratácia a oxidácia ako dôsledok premývania CuS vo vode môže byť zdrojom prítomnosti týchto produktov (chalkantitu a bonatitu). Priemerná veľkosť CuS častíc vypočítaná podľa Scherrerovho vzťahu je 18 nm. Špecifický povrch CuS nanočastíc je $13 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Z hľadiska distribúcie veľkosti častíc je 100 % častíc pod $100 \mu\text{m}$, 97 % častíc je pod $63 \mu\text{m}$ a 36 častíc je pod $10 \mu\text{m}$.



A



B

Obr. 6. RTG snímky mechanochemicky syntetizovaných CuS nanočastíc, 1-CuS-kovelín, 2- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -chalkantit, 3- $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -bonatit (A) a TEM mechanochemicky syntetizovaných CuS nanočastíc (B)

Fig. 6. XRD patterns of mechanochemically synthesized CuS nanoparticles, 1-CuS-covellite, 2- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -chalcantite, 3- $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ -bonattite (A) and TEM of mechanochemically synthesized CuS nanoparticles (B)

Morfológia CuS nanočastíc tiež bola pozorovaná pomocou TEM (obr. 6B). Na TEM je možné pozorovať nehomogénnu distribúciu častíc ako aj agregáciu CuS nanočastíc.

Záver

Prezentovaná práca popisuje štruktúrne a povrchové vlastnosti MeS nanočastíc syntetizovaných v priemyselnom excentrickom vibračnom mlyne. Aplikovaný mlyn je vhodný na mechanochemickú syntézu MeS nanokryštalických materiálov. Tento spôsob prípravy MeS nanočastíc prezentuje priamu syntézu, kde proces prebieha pri laboratórnej teplote, atmosférickom tlaku bez prítomnosti rozpúšťadla a za relatívne krátky čas. MeS nanočastice sú pripravené jednoduchým postupom, ktorý môže byť atraktívny aj pre priemyselné aplikácie. Priemyselné guľové mlyny schopné spracovávať veľké množstvá sú ľahko dostupné, a preto je možné mechanochemickú syntézu realizovať aj vo veľkých množstvách. Verifikácia laboratórneho postupu syntézy v priemyselnom mlyne ukázala, že syntézu nanokryštalických polovodičov je možné realizovať aj v priemyselnom merítke. Realizácia reakcie v priemyselnom mlyne otvára možnosť jeho aplikácie tiež pre inžiniersku oblasť syntézy pokročilých materiálov.

Podakovanie: Autori práce si dovoľujú vysloviť podakovanie VEGA (grant 2/5151/5), APVT-20-018402 a Centru excelencie NANOSMART za podporu tejto práce. Autori príspevku zároveň vyslovujú podakovanie prof. W. S. Choi a B. S. Kim za TEM merania vzoriek.

Literatúra - References

Arriaga, L.G., Fernandez, A.M., Solorza, O.: Preparation and characterization of (Zn, Cd) S photoelectrodes for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 23, 1998, p. 995–998.

- Baláž, P.: Extractive Metallurgy of Activated Minerals., *Amsterdam, Elsevier, 2000, 278p.*
- Baláž, P., Takacs, L., Jiang, J., Z., Godočíková, E., Luxová, M., Bastl, Z.: Príprava Cu-FeS nanočastic mechanochemickou redukciovou sulfidu medi. *Kovové materiály, 40, 2002, s. 268-280.*
- Baláž, P., Boldižárová, E., Godočíková, E., Briančin, J.: Mechanochemical route for sulphide nanoparticles preparation. *Materials Letters, 57, 2003, p. 1585-1589.*
- Barglik-Chory, Ch., Buchold, D., Schmitt, M., Kiefer, W., Heske, C., Kumpf, C., Fuchs, O., Weinhardt, L., Stahl, A., Umbach, E., Lentze, M., Geurts, J., Müller, G.: Synthesis, structure and spectroscopic characterization of water-soluble CdS nanoparticles. *Chemical Physics Letters, 379, 2003, p. 443-451.*
- Gao, L., Wang, E., Lian, S., Kang, Z., Lan, Y., Wu, D.: Microemulsion-directed synthesis of different CuS nanocrystals. *Solid State Communications, 130, 2004, p. 309-312.*
- Gock, E., Kurrer, K.E.: Eccentric vibratory mill-a new energy-efficient way for pulverisation. *Erzmetall, 49, 1996, p. 434-443.*
- Gock, E., Kurrer, K., E.: Eccentric vibratory mills-theory and practice. *Powder Technology, 105, 1999, p. 302-310.*
- Godočíková, E., Baláž, P., Boldižárová, E., Škovránek, I., Kovač, J., Choi, W.: Mechanochemical reduction of lead sulphide by elemental iron. *Journal of Materials Science, 39, 2004, p. 5353-5355.*
- Godočíková, E., Baláž, P., Gock, E.: Characterization and leaching of mechanochemically synthesized ZnS nanoparticles. *Acta Metallurgica Slovaca, 10, 2004, p. 73-79.*
- Hao, L., You, M., Mo, X., Jiang, W., Zhu, Y., Zhou, Y., Hu, Y., Liu, X., Chen, Z.: Fabrication and characterization of ordered macroporous semiconductors CdS by colloidal crystal template. *Materials Research Bulletin, 38, 2003, p. 723-729.*
- He, R., Qian, X., Yin, J., Xi, H., Bian, L., Zhu, Z.: Formation of monodispersed PVP-capped ZnS and CdS nanocrystals under microwave irradiation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects, 220, 2003, p. 151-157.*
- Lan, CH., Hong, K., Wang, W., Wang, G.: Synthesis of ZnS nanorods by annealing precursors of ZnS nanoparticles in NaCl flux. *Solid State Communications, 125, 2003, p. 455-458.*
- Kähler, J., Friedrich, J., Gock, E.: Processing of molybdenite concentrates containing rhenium without exhaust gas generation. *Erzmetall, 49, 1996, p. 415-426.*
- Raevskaya, A., E., Stroyuk, Ya, S., Kuchmii, P., Kryukov, A., I.: Catalytic activity of CuS nanoparticles in hydrosulfide ions air oxidation. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 212, 2004, p. 259-265.*
- Scherrer, P.: *Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, 1918, 98.*
- Tkáčová, K.: Mechanical Activation of Minerals. *Amsterdam, Elsevier, 1989, 155p.*
- Tsuzuki, T., McCormick, P., G.: Synthesis of CdS quantum dots by mechanochemical reaction. *Applied Physics. A, 65, 1997, p. 607-609.*
- Tsuzuki, T., McCormick, P., G.: Mechanochemical synthesis of nanoparticles. *Journal of Materials Science, 39, 2004, p. 5143-5146.*
- Wang, W., Liu, Y., Zhan, Y., Zheng, CH., Wang, G.: A novel and simple one-step solid-state reaction for the synthesis of PbS nanoparticles in the presence of a suitable surfactant. *Materials Research Bulletin 36 2001, p. 1977-1984.*
- Wang, D., Yu, D., Mo, M., Liu, X., Qian, Y.: Hydrothermal preparation of one-dimensional assemblies of PbS nanoparticles. *Solid State Communications, 125, 2003, p. 475-479.*
- Xiang, J., Yu, S.H., Liu, B., Xu, Y., Gen, X., Ren, L.: Shape controlled synthesis of PbS nanocrystals by a solvothermal-microemulsion approach. *Inorganic Chemistry Communications, 7, 2004, p. 572-575.*
- Xu, Ch., Zhang, Z., Ye, Q.: A novel facile method to metal sulfide (metal=Cd, Ag, Hg) nano-crystallite. *Materials Letters, 58, 2004, p. 1671-1676.*
- Zhang, D., B., Qi, L., M., Cheng, H., M., Ma, J.: Preparation of ZnS nanorods by a liquid crystal template. *Journal of Colloid and Interface Science, 246, 2002, p. 413-416.*