

## Mechanochemická syntéza nanokryštalického CdS v laboratórnom a priemyselnom mlyne

Erika Godočíková<sup>1</sup>, Peter Baláž<sup>1</sup> a Eberhard Gock<sup>2</sup>

### *Mechanochemical Synthesis of Nanocrystalline CdS in a Laboratory and Industrial Mill*

*Nanocrystalline materials have been of interest of more than 20 years and this interest is still increasing. The preparation and characterization of different chalcogenides have attracted a considerable attention due to their important nonlinear properties, luminescent properties and other important physical and chemical properties. The main cause is in their unusual properties based on the high concentration of atoms in interfacial structures and the relatively simple ways of their preparation. Nanoparticles of semiconductors have many potential applications in the area of advanced materials. These materials can be synthesized via solid state reactions where the recovery degree can be strongly enhanced by the intervention of mechanical activation. Mechanochemical synthesis belongs among the synthesis route which can effectively control and regulate the course of solid state reactions.*

*This paper describes structural and surface properties of cadmium sulphide nanoparticles synthesized in a planetary mill and in an eccentric vibratory mill. The main aim of this paper was to illustrate the potential of this technique for the large-scale production of CdS nanopowder.*

*CdS nanoparticles were successfully synthesized by the mechanochemical route from the cadmium acetate and sodium sulphide. Structure properties of the as-prepared products were characterized by X-ray powder diffraction. X-ray diffraction patterns reveal the crystalline nature of CdS nanoparticles. Hexagonal  $\alpha$ -CdS greenockite together with cubic hawleyite  $\beta$ -CdS are present among the products of mechanochemical synthesis. The methods of SEM, particle size analysis and low temperature nitrogen sorption were used to analyze the surface composition. The SEM measurements show the aggregates of small nanocrystals in which particle sizes of 5-9 nm were estimated by Scherrer's formula.*

*The cadmium sulphide nanoparticles are obtained in the simple step, making the process attractive for industrial applications. Industrial ball mills capable of processing large quantities are readily available, consequently the scaling up of the mechanochemical process is possible. The presented solid-state reaction opens its application also for the engineering area of advanced materials synthesis*

**Key words:** mechanochemistry, mechanochemical synthesis, CdS, nanoparticles

### Úvod

Nanokryštalické materiály sú jednozložkové alebo viaczložkové polykryštály, 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. V posledných rokoch bolo vyvinuté veľké množstvo metód syntézy, ktoré reflektujú na chemické zvláštnosti jednotlivých nanosystémov, ako aj na iné faktory, ako sú reaktivita, rýchlosť prípravy, veľkosť zŕn, a pod.

Vysokoenergetické mletie je jednou z metód pracujúcich 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). Mechanochemické pôsobenie vyvoláva zmeny v reaktivite tuhej fázy v dôsledku vytvárania špecifických defektov, ktoré majú rozhodujúcu úlohu v celom rade chemických reakcií typu tuhá látka-tuhá látka a tuhá látka-kvapalina. Reakcie, ktoré bežne vyžadujú vysoké teploty, sa pri aplikácii vysokoenergetického mletia realizujú pri nízkych teplotách bez externe aplikovaného ohrevu. Je to dôsledkom cyklicky sa opakujúcich mechanických operácií zvyšujúcich počet kontaktov medzi mletými časticami a tvorby čerstvých reakčných povrchov. Navyše, vysoká hustota defektov indukovaná vysoko-energetickým mletím urýchľuje difúzne deje, ktoré sú pri tuhofázových reakciách dominantné.

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 chalcogenidov prechodných kovov kvôli ich zaujímavým a zvláštnym nelineárnym optickým, elektronickým, luminescenčným a ďalším fyzikálno-chemickým vlastnostiam hlavne vtedy, keď tieto zlúčeniny sú v nanokryštalickom stave (Baláž et al., 2002; Baláž et al., 2003; Baláž et al., 2004; Godočíková et al., 2004).

CdS je dôležitý polovodičový materiál, ktorý sa často využíva v solárnych batériách, fotodetektoroch, laserových spojoch, svetelných emisných diódach, atď. Príprava CdS nanočastíc a štúdium ich fyzikálno-

<sup>1</sup> RNDr. Erika Godočíková, PhD., prof. RNDr. Peter Baláž, DrSc., Ústav geotechniky SAV, Watsonova 45, 043 53 Košice

<sup>2</sup> 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 15. 11. 2004)

chemických vlastností je predmetom súčasného výskumu (Fogliá et al., 2001; Hao et al., 2003; He et al., 2003; Shao et al., 2002; Yan et al., 2004; Wang et al., 2003; Xu et al., 2004).

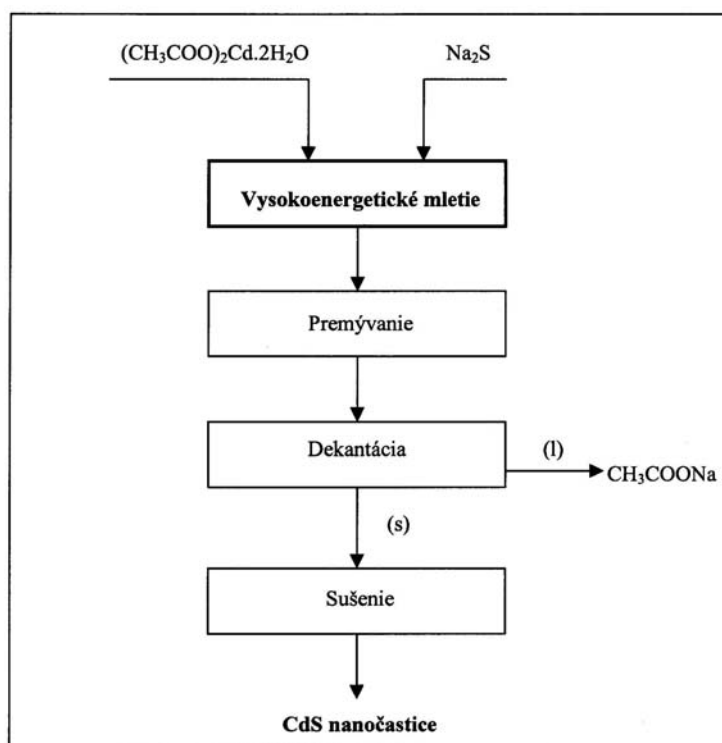
Cieľom prezentovaného príspevku je poukázať na možnosť prípravy CdS nanočastíc netradičnou mechanochemickou syntézou vysokoenergetickým mletím v laboratórnom, ako aj v priemyselnom mlyne.

### Experimentálna časť

Mechanochemická syntéza nanokryštalického CdS bola uskutočnená v laboratórnom planetárnom mlyne PULVERISETTE 6 (Fritsch, Nemecko) (obr. 2B) v komore z karbidu volfrámu o objeme 250 ml s mlecími guľôčkami (50 ks) z karbidu volfrámu o priemere 10 mm v inertnej atmosfére (argón) pri otáčkach mlyna  $500 \text{ min}^{-1}$ , počas 5-20 minút. Nanokryštalické CdS častice boli tiež syntetizované v priemyselnom excentrickom vibračnom mlyne ESM 654 (Siebtechnik, Nemecko) (obr. 3B) pri nasledovných podmienkach: čas mletia v inertnej atmosfére: 6 min, náplň mlyna: oceľové guľičky o priemere 30 mm, otáčky mlyna  $1000 \text{ min}^{-1}$ . CdS nanočastice boli pripravené vysokoenergetickým mletím octanu kadmenného a sulfidu sodného chemickou reakciou typu (s)-(s), ktorú popisuje rovnica (1):



Celkový postup prípravy je znázornený na obr. 1.



Obr. 1. Schéma prípravy CdS nanočastíc

Fig. 1. Flow chart of the CdS nanoparticles preparation

RTG-difrakčné merania boli uskutočnené použitím difraktometra DRON 2.0 (Rusko), s použitím goniometra GUR 5 a  $\text{FeK}_\alpha$  žiarenia (obr. 2A) a použitím Philips X'Pert difraktometra v režime  $2\theta$  pri použití  $\text{CuK}_\alpha$  žiarenia (obr. 3A). RTG difrakčné čiary boli identifikované porovnaním nameraných difraktogramov s údajmi JCPDS databázy. Veľkosť častíc kryštálov bola vypočítaná podľa Scherrerovho vzťahu z RTG dát (Scherrer, 1918).

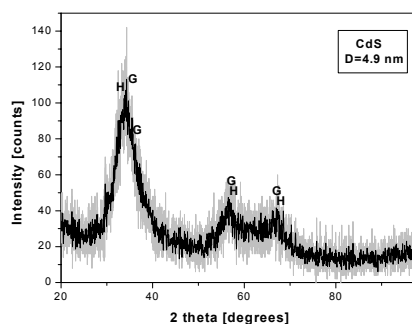
Merný povrch  $S_A$  bol stanovený metódou BET, použitím analyzátoru GEMINI 2360 (Micromeritics, USA), pri nízko-teplotnej adsorpcii dusíka.

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 zrnitosť zloženie vzoriek v oblasti veľkosti častíc  $0,9\text{-}170 \mu\text{m}$ .

REM snímky boli nasnímané na rastrovom elektrónovom mikroskope BS-300 (TESLA, Brno).

### Výsledky a diskusia

RTG záznam CdS nanočastíc pripravených v planetárnom mlyne je zobrazený na obr. 2A. Reakčné produkty boli premývané, aby sa odstránil vo vode rozpustný  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . RTG potvrdzuje prítomnosť hexagonálneho  $\alpha$ -CdS (greenokitu – G) (JCPDS 41-1049) a kubického  $\beta$ -CdS (hawleyitu – H) (JCPDS 10-454). Rozšírenie difrakčných píkov prislúcha malej veľkosti nanočastíc viac ako poklesu kryštalinity. Priemerná veľkosť častíc produktu bola cca 5 nm v závislosti na podmienkach mletia vypočítaná pre rovinu (111) hawleyitu H zo Scherrerovho vzťahu.



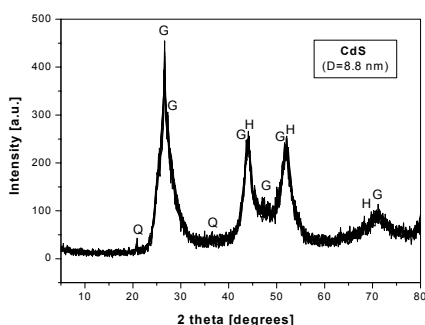
Obr. 2. RTG snímky CdS nanočastíc (A) mechanochemicky syntetizovaných počas 10 minút v laboratórnom mlyne Pulverisette 6 (Fritsch, Nemecko) (B)

Fig. 2. XRD patterns of CdS nanoparticles (A) mechanochemically synthesized during 10 minutes in a laboratory mill Pulverisette 6 (Fritsch, Germany) (B)

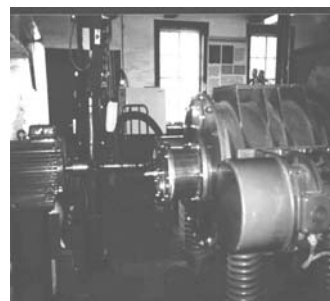
RTG analýza syntetizovaného CdS v excentrickom vibračnom mlyne taktiež potvrdzuje prítomnosť hexagonálneho greenokitu a kubického hawleyitu H (obr. 3A). Na RTG zázname je prítomný ako nečistota aj kremeň Q (JCPDS 33-1161). Priemerná veľkosť častíc CdS je 9 nm.

Morfologický aspekt tvorby nových fáz je znázornený na obr. 4. REM CdS syntetizovaného v laboratórnom planetárnom mlyne (obr. 4A) je zložený z klusterov sekundárnych sulfidických nanočastíc – aglomerátov. CdS nanočastice pripravené mechanochemickou syntézou v priemyselnom excentrickom vibračnom mlyne tiež tvoria nepravidelné častice (obr. 4B). Povrchová analýza použitím REM odhaľuje nehomogénnu distribúciu častíc.

A



B



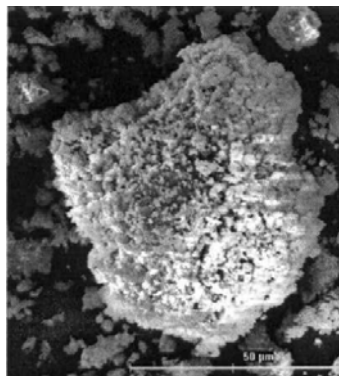
Obr. 3. RTG snímky CdS nanočastíc (A) mechanochemicky syntetizovaných počas 6 minút v priemyselnom excentrickom vibračnom mlyne ESM 654 (Siebtechnik, Nemecko) (B)

Fig. 3. XRD patterns of CdS nanoparticles (A) mechanochemically synthesized during 6 minutes in an industrial eccentric vibrating mill ESM 654 (Siebtechnik, Germany) (B)

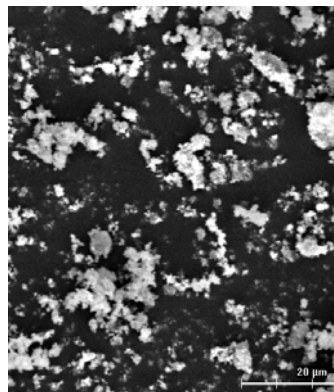
Povrchové vlastnosti syntetizovaných CdS nanočastíc sú zobrazené na obr. 5. Špecifický povrch sa zväčšuje ( $54\text{--}60\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) so zvyšujúcim sa časom mletia. Hodnota špecifického povrchu CdS nanočastíc

syntetizovaných v laboratórnom mlyne v porovnaní so špecifickým povrchom CdS častíc syntetizovaných v priemyselnom mlyne je väčšia ( $80 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Z hľadiska distribúcie veľkosti častíc môžeme pozorovať, že hodnoty jednotlivých frakcií častíc veľmi pomaly klesajú po 5 minútach mletia. Tento pokles súvisí s malým aglomeračným efektom jemných častíc.

A

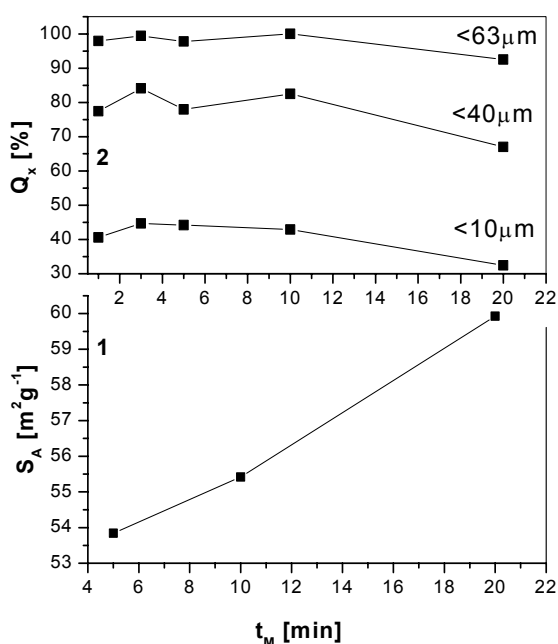


B



Obr. 4. REM snímky mechanochemicky syntetizovaných CdS nanočastíc počas 5 minút v laboratórnom planetárnom mlyne (A) a mechanochemicky syntetizovaných CdS nanočastíc počas 6 minút v priemyselnom excentrickom vibračnom mlyne (B)

Fig. 4. Scanning electron micrograph of mechanochemically synthesized CdS during 5 minutes in a laboratory planetary mill (A) and mechanochemically synthesized CdS during 6 minutes in an industrial eccentric vibrating mill (B)



Obr. 5. Špecifický povrch,  $S_A$  mechanochemicky pripravených CdS nanočastíc vs. čas mletia (1) a frakcie častíc menších ako  $x \mu\text{m}$ ,  $Q_x$  mechanochemicky pripravených CdS nanočastíc vs. čas mletia (2)

Fig. 5. Specific surface area,  $S_A$  of mechanochemically prepared CdS nanoparticles as a function of milling time (1) and fraction of particles less than  $x \mu\text{m}$ ,  $Q_x$  of mechanochemically prepared CdS nanoparticles as a function of milling time (2)

## Záver

Prezentované výsledky popisujú štruktúrne a povrchové vlastnosti CdS nanočastíc syntetizovaných v planetárnom a excentrickom vibračnom mlyne. Tento spôsob prípravy CdS nanočastíc reprezentuje priamu syntézu, pri ktorej proces prebieha pri laboratórnej teplote, atmosférickom tlaku bez prítomnosti rozpúšťadla a za relatívne krátky čas. CdS nanočastice sú pripravené jednoduchým postupom, ktorý môže byť atraktívny aj pre priemyselné aplikácie. Priemyselné guľové mlyny schopné spracovávať veľké množstvá materiálu 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, čo otvára možnosť aplikovať tento postup tiež pre inžiniersku oblasť syntézy pokročilých materiálov.

## Pod'akovanie:

Autori si dovoľujú vysloviť pod'akovanie VEGA (2103/22), DAAD-PPP, APVT-20-018402 a CE NANOSMART za podporu tejto práce. Autori zároveň vyslovujú pod'akovanie doc. RNDr. Jaroslavovi Briančinovi, PhD., za REM merania vzoriek.

## Literatúra - References

- Baláž, P.: Extractive Metallurgy of Activated Minerals. *Amsterdam, Elsevier, 2000, 278p.*
- Baláž, P., Takacs, L., Jiang, J., Z., Godočiková, E., Luxová, M., Bastl, Z.: Príprava Cu-FeS nanočastic mechanochemickou redukciovou sulfidu medi. *Kovové materiály, 40, 2002, s. 268-280.*
- Baláž, P., Boldižárová, E., Godočiková E., Briančin, J.: Mechanochemical route for sulphide nanoparticles preparation. *Materials Letters, 57, 2003, p. 1585-1589.*
- Baláž, P., Godočiková, E., Kriľová, L., Lobotka, P., Gock, E.: Novel nanocrystalline materials preparation by high-energy milling. *Materials Science and Engineering A, 2004 – v tlači (on-line corrected proof)*
- Foglia, S., Suber, L., Righini, M.: Size tailoring of CdS nanoparticles by different colloidal chemical techniques. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 177, 2001, p. 3-12.*
- 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.*
- 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: Physicochem. Eng. Aspects, 220, 2003, p. 151-157.*
- Klugg, H., P., Alexander, L. E.: X-Ray Diffraction Procedures. *John Wiley and sons, inc., New York, 1954.*
- Scherrer, P.: *Nachr. Ges. Wiss., Göttingen, 1918, 98.*
- Shao, M., Li, Q., Xie, B., Wu, J., Qian, Y.: The synthesis of CdS/ZnO and CdS/Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub> composite materials via microwave irradiation. *Materials Chemistry and Physics, 78, 2002, p. 288-291.*
- Tkáčová, K.: Mechanical Activation of Minerals. *Amsterdam, Elsevier, 1989, 155p.*
- Wang, W., Liu, Z., Zheng, Ch., Xu, C., Liu, Y., Wang, G.: Synthesis of CdS nanoparticles by a novel and simple one-step, solid-state reaction in the presence of a nonionic surfactant. *Materials Letters, 57, 2003, p. 2755-2760.*
- 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.*
- Yan, B., Chen, D., Jiao, X.: Synthesis, characterization and fluorescence property of CdS/P(N-iPAAm) nanocomposites. *Materials Research Bulletin, 39, 2004, p. 1655-1662.*