PEROVSZKIT SZERKEZETŰ $BaTiO_3$ ÉS $ZnTiO_3$ MECHANOKÉMIAI ELŐÁLLÍTÁSA

Berkesi Dániel[a], Lipták Kata[a], Kukovecz Ákos[a], Kónya Zoltán[a,b], Kozma Gábor[a]

[a]SZTE, Alkalmazott és Környezeti Kémiai Tanszék, 6720, Szeged, Rerrich Béla tér 1.
[b]MTA, Reakciókinetikai és Felületkémiai Kutatócsoport, 6720, Szeged, Rerrich Béla tér 1.

Absztrakt

Munkánk során célul tűztük ki a mechanokémiai perovszkit szintézis megvalósítását, valamint az őrlés során alkalmazott őrlési energia (E_b becsapódási energia és E_{cum} kumulatív energia) számszerűsítését, és az azok közti összefüggések leírását. Ezzel azt akartuk elérni, hogy felállíthassunk egy, a perovszkitek mechanokémiai előállítására vonatkozó általános eljárást. Ehhez egy Fritsch Pulverisette típusú bolygó golyósmalmot alkalmaztunk. Modellvegyületként a széles körben alkalmazott $BaTiO_3$-t választottuk, melyet BaO TiO_2-dal való reakciójával állítottunk elő. Pontosabban tehát, szerettük volna a $BaTiO_3$ teljes egészében mechanokémiai úton történő előállítását feltérképezni és meghatározni a reakció lejátszódásához szükséges minimum energiát és az ehhez szükséges őrlési paramétereket. Az energiaértékek számításához három fontos paramétert vettünk figyelembe: az őrlőedények és őrlőgolyók anyagi minőségét, az őrlés sebességét, vagyis az őrlőtégely fordulatszámát, illetve az alkalmazott golyók darabszámát. Ezen tényezők szisztematikus változtatásával egy paraméter teret alakítottunk ki, és a kísérleteinket ezen belül végeztük el. Az átalakulást por röntgendiffrakciós (XRD) méréssel követtük nyomon, valamint az alkalmazott energiákat a Burgio-Rojac energiamodellel határoztuk meg. Célunk volt, hogy ebből a két megközelítésből olyan következtetéseket tudjunk levonni, amelyek a későbbiekben más perovszkit szerkezetű anyagok előállításánál fel tudják gyorsítani az optimális őrlési paraméterek megválasztását. Éppen ezért, a $BaTiO_3$-ra vonatkozó vizsgálatok után egy másik, már jól ismert perovszkit, a cink-titanát ($ZnTiO_3$) előállításával ellenőriztük eredményeinket.

Bevezetés

A kerámiákat hatalmas mennyiségben állítják elő és használják az egész világon. Összesen néhány olyan ásvány van, amelyek alkalmazása, technológiai felhasználása dominál. Ezek a kvarc, a mullit, a kalcium-szilikátok, az alumínium-oxid és a titán-dioxid. Ezeket a fázisokat mind a kristályszerkezet, mind az összetétel meghatározza és egy vagy két specifikus tulajdonságuk, alkalmazásuk miatt fontosak. Felmerült a kérdés, hogy létezik-e olyan terner szerkezet, amely multifunkcionális és krisztallográfiai szempontból megfelelő hordozó hasznos tulajdonságok kialakítására. A fő háromkomponensű kristályszerkezeteket megvizsgálva, azt találták, hogy a több ezer

összetett szerkezetből csupán csak egy tucat olyan kerámia van, mely felhasználása jelentős. Ezek közül is az A_2BX_4, spinell és az ABX_3, perovszkit szerkezetek emelkednek ki, és a perovszkit az egyedüli szerkezet, melynek a kémiai módosítása rendkívül széles skáláját eredményezi a fázisoknak, teljesen eltérő tulajdonságokkal. Az egyedülálló elektromos tulajdonságok miatt, a perovszkit típusú szerkezettel rendelkező kémiai vegyületek családja az elektrotechnikai anyagok széles skáláját foglalja magába: félvezető dielektrikumokat, szuperionos vezetőket és vezetőket, kombinált ionos és elektron vezetőképességgel magas-hőmérsékletű szupravezetőkhöz. [1,2]

Már régóta ismertek a bolygó golyósmalmokban történő finom őrlések, mechanikai aktivációk és kémiai reakciók, azonban még mindig akadnak kihívások. Számos tényező befolyásolja minden egyes őrlés sikerét, ezért nagyon fontosak a jól beállított, optimális paraméterek. Figyelembe kell venni az őrlőedény és a golyók anyagi minőségét; a forgási sebességet; az őrlési időt, ami megegyezik a reakció idővel; az őrlési atmoszférát és hőmérsékletet, az őrlemény fizikai és kémiai tulajdonságait; a golyók számát, illetve a golyók és a reaktánsok kitöltési arányát. Ezek a variánsok nyilván nem függetlenek egymástól, és fontos szerepet játszanak az optimális kinetika elérésében, ami a legjobb hozamot eredményezi. [3] Azt könnyű belátni, hogy nagyobb őrlési sebesség nagyobb energiaátadást biztosít a mintának. Ugyanakkor egyes malmoknál, például a hagyományos egytengelyű malomnál, a golyók kitapadása egy korlátozó tényező a sebesség növelésekor. Egy másik limitáló hatás a hőmérséklet emelkedése. Ez bizonyos reakcióknál lehet előny, viszont másoknál hátrány, ha a folyamatot felgyorsítva az anyag bomlását vagy más metastabilis állapotok kialakulását idézi elő. Az őrlés intenzitása befolyásolja a kristályos anyagok szemcseméret növekedését, illetve porok összeőrlésekor különböző összetételű vegyületek képződhetnek a hőmérséklet változásával. [4]

Az őrlési idő az egyik legfontosabb paraméter. Függ a malom típusától, az őrlési intenzitástól, a golyó-minta aránytól és a hőmérséklettől. Ezen tényezők bármely kombinációjához az adott rendszerben külön meg kell határozni az őrlés idejét. Figyelembe kell venni, hogy a túl hosszú őrlés nemkívánatos termékeket eredményezhet. [4]

Kísérleti munka

A kísérletek kivitelezésére három különböző anyagból készült, de méretben megegyező őrlőedényt használtunk. Ezek a 80 mL-es Si_3N_4, FeNiCr (rozsdamentes acél) és WC-ból (volfrám-karbid) készült őrlőtégelyek voltak, melyeket a hozzájuk tartozó őrlőgolyókkal használtunk. A golyók átmérőjűek minden esetben 10 mm volt. Az átalakulás folyamatát röntgendiffraktometriával (XRD) követtük. Az őrléseket maximum hat órán át folytattuk, azonban a későbbiekben ezt három órára csökkentettük, mivel az egyes őrlések során ennyi idő elteltével már nem mértünk lényeges változást a termék kristályosságában. Mivel egy minimum őrlési energia érték alatt a $BaTiO_3$ szerkezet nem alakul

ki, így az elvégzett kísérleteket az 1. táblázatban mutatom be. Az egyes őrlések során 2,00 g BaO-ot és 1,04 g TiO_2-ot mértünk az edényekbe. A golyók és a bemért reaktánsok tömege alapján meghatározható az egyes anyagi minőségű tégelyekben a minimum, illetve a maximum golyó-őrlemény arány, mivel mindhárom esetben 10-25 között változott az alkalmazott őrlőgolyók száma. Ez a szám 5,5-1 és 61,5-1 között változott, de a tömegre vonatkoztatott aránynál számunkra egy sokkal pontosabb meghatározásra volt szükség.

1. táblázat: Az elvégzett kísérletek (+) összefoglalása az őrlési paraméterek szerint.

Őrlőedény anyaga	Őrlőgolyók száma (db)	Fordulatszám (1/s)			
		200	300	400	500
Si_3N_4 (a)	10	−	−	−	+
	15	−	−	+	+
	20	−	−	+	+
	25	−	+	+	+
FeNiCr (b)	10	−	−	+	+
	15	−	−	+	+
	20	−	+	+	+
	25	+	+	+	+
WC (c)	10	−	+	+	+
	15	−	+	+	+
	20	−	+	+	+
	25	+	+	+	+

A bolygó golyósmalom kinematikai leírásával Burgio és társai foglalkoztak először. Ezt később Rojac és társai fejlesztették tovább, így megalkotva a Burgio-Rojac modellt. Segítségével az őrlőedény és őrlőgolyók geometriájából és más paramétereiből adódó mozgási energia számolható, így például kiszámolható az őrleménynek átadott energia egyetlen golyó becsapódásakor, melyet E_b-vel jelölünk. A legnagyobb része a golyók kinetikus energiájának azonban súrlódás következtében elvész. A modell számol ezzel a veszteséggel, és megadja a tényleges E_b becsapódási energiát (1):

$$E_b = \frac{1}{2}\varphi_b K\left(\rho_b \frac{\pi d_b^3}{6}\right)\omega_p^2\left[\left(\frac{\omega_v}{\omega_d}\right)^2\left(\frac{d_v-d_b}{2}\right)^2\left(1-2\frac{\omega_v}{\omega_d}\right)-2r_p\left(\frac{\omega_v}{\omega_d}\right)\left(\frac{d_v-d_b}{2}\right)-\left(\frac{\omega_v}{\omega_d}\right)^2\left(\frac{d_v-d_b}{2}\right)^2\right] \qquad (1)$$

ahol K a malom geometriai konstansa, φ_b az akadályozási tényező, ρ_b az őrlő golyók sűrűsége, d_b a golyók átmérője, d_v az őrlőedény átmérője, ω_p és ω_v a korong és a tégely forgási sebessége és r_p a távolság a korong és tégely forgási tengelyei között. A kumulatív energiát (E_{cum}), azaz az anyagnak átadott összes energiát a t időperiódus alatt, a következőképpen számíthatjuk az összes bemért őrlemény tömegének függvényében (2):

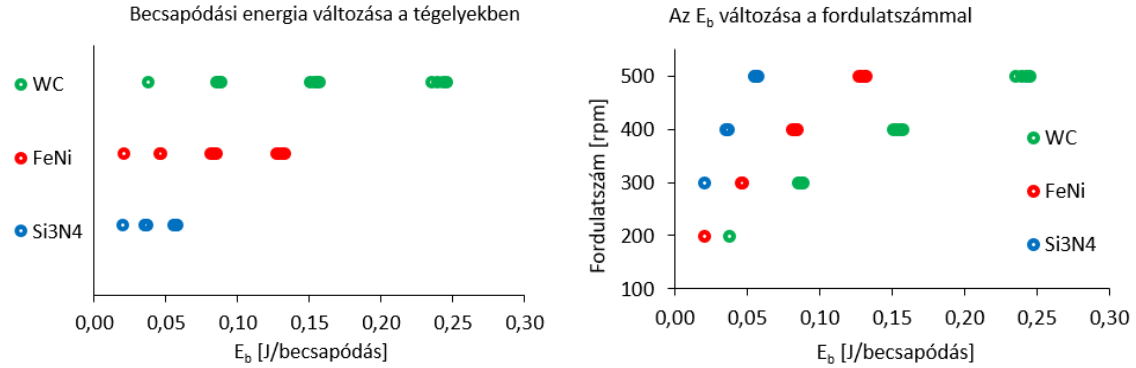
$$\boldsymbol{E_{cum} = \frac{E_b \times f \times t}{m_p}} \qquad (2)$$

ahol *f* a becsapódások frekvenciája és m_p a bemért minta tömege. [5]

A $BaTiO_3$ mellett $ZnTiO_3$-ot is előállítottunk mechanokémiai úton. Ezeknél a kísérleteknél a reakció sztöchiometriájának megfelelően 1,50 g ZnO-dal és 1,47 g TiO_2-dal.

Eredmények bemutatása

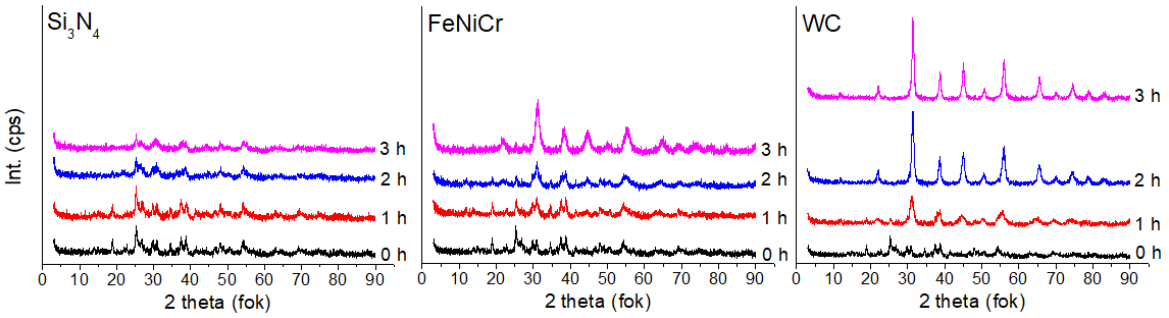
A Burgio-Rojac egyenlet alapján kiszámoltuk minden mintára (**1. táblázat**) az E_b-t, az E_{cum} értékeket, valamint a golyók becsapódásának frekvenciáját. Ezek ábrázolásával kaphatjuk meg egy őrlési sorozat ún. energiatérképét, amiről így már könnyedén leolvashatjuk az anyag átalakulását figyelembe véve, az őrlési paraméterek, illetve a frekvenciák és az E_b-k közötti összefüggéseket. A **1. ábra** szemlélteti az összefüggést az E_b értéke, és az alkalmazott őrlőtégely anyaga, valamint a fordulatszámmal szabályozott golyók becsapódásának frekvenciája között.



1. ábra: a Burgio-Rojac egyenlettel meghatározott E_b pontok az alkalmazott őrlőedény (jobbra) és a becsapódások frekvenciájának függvényében

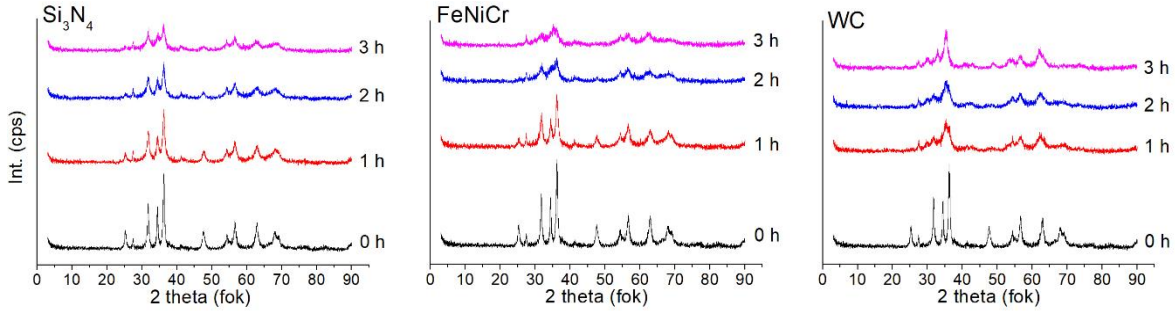
A Si_3N_4 esetében csak a 300, 400 és 500 rpm, míg a FeNiCr és WC őrlőelemek esetén a 200 rpm fordulatszámon őrölt minták adatai is fel vannak tüntetve. Ez azzal magyarázható, hogy ezen az értéken őrölt mintákban egyáltalán nem mértük a kiindulási anyagok konverzióját, az csak 300 rpm fordulatszámon kezdődött meg 25 őrlőgolyó alkalmazása mellett. Az **1. ábráról** jól leolvasható, hogy a nagyobb sűrűségű őrlőedények esetén a fordulatszám növelése sokkal jelentősebb hatással bír az E_b növekedésének dinamikájára. Ez abból a szempontból nagyon fontos, hogy egy nagysűrűségű, esetünkben WC őrlőedény esetén, jóval nagyobb energia intervallumot vagyunk képesek lefedni, de a fordulatszám legkisebb mértéke fogja megszabni annak felbonthatóságát. Egy kisebb sűrűségű őrlőedény esetében (Si_3N_4) ugyanakkor ez a felbontás sokkal jobb lesz, így az őrlési energia mértékére érzékeny rendszerek kezelése jobban tervezhető. [6]

A **2. ábra** azonos paraméteren (400 rpm, 20 golyó), de eltérő tégelyekben őrölt minták röntgendiffraktogramjait mutatja. Ahogy az várható, a $BaTiO_3$ átalakulásának mértéke jelentősen különbözik a három őrlőedényben, hiszen az E_b értékét annak sűrűsége alapvetően befolyásolja.



2. ábra: Azonos őrlési paraméterekkel (400 rpm, 20 golyó) őrölt minták XRD felvételei. A 0 órás minta a BaO-TiO_2 kiindulási anyagok keverékről készült.

A **3. ábra** a $ZnTiO_3$ mintákon mért XRD eredményeket láthatjuk. Hasonlóan a $BaTiO_3$-hoz, a 400 rpm fordulatszámon 20 őrlőgolyóval végzett őrlések diffraktogramjait mutatjuk be. Az ezekhez tartozó E_b értékek rendre: 35,7 mJ/becsapódás a Si_3N_4, 82,39 mJ/becsapódás a FeNiCr és 153,01 mJ/becsapódás a WC őrlőedény esetén.

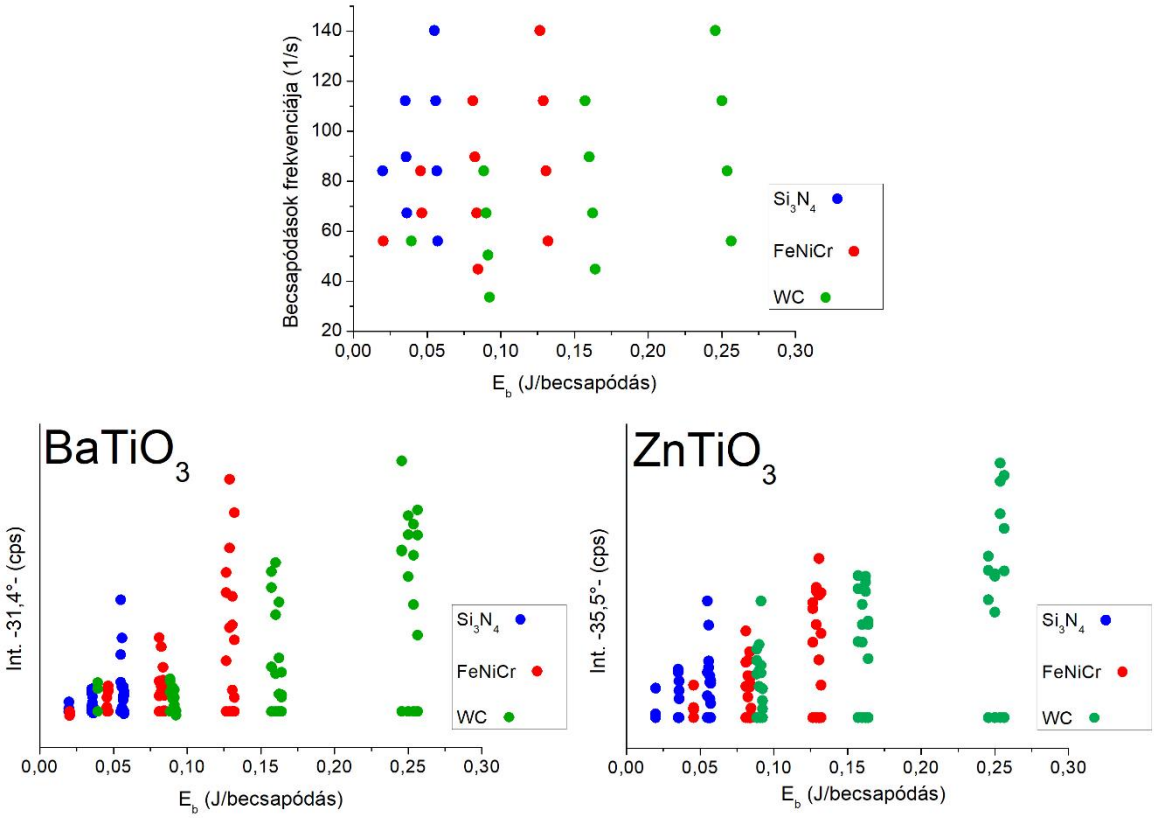


3. ábra: Azonos őrlési paraméterekkel (400 rpm, 20 golyó) őrölt minták XRD felvételei. A 0 órás minta a ZnO-TiO_2 kiindulási anyagok keverékről készült.

Az őrlések során óránként vettünk mintát a tégelyből, amit azonnal megmértünk XRD-vel. Jól látható, hogy az E_b érékek közel megduplázódnak az azonos paramétereken kezelt, de eltérő anyagú őrlőedények esetén. Ez tükröződik az XRD felvételeken is, ahol alapvető különbségként felfedezhető, hogy a $BaTiO_3$ előállításához már alacsonyabb E_b érték is elegendő. A jellemző reflexiók már a FeNiCr őrlőedényben történő kezelés során megjelennek 1 óra után. A $ZnTiO_3$ esetében a kiindulási anyagok átalakulása a Si_3N_4 edényben nem történik meg ezen az E_b értéken, és a FeNiCr őrlődobban is csak 2 óra után jelennek meg a kristályos $ZnTiO_3$-ra jellemző reflexiók.

A mért eredmények pontosabb ábrázolásához a diffraktogramokról a $BaTiO_3$ legintenzívebb csúcsának (2θ 31,4°) intenzitását olvastuk le és használtuk fel a reaktánsok konverziójának követéséhez, azaz azt vettük alapul, hogy ezen csúcs intenzitása mutatja a termék növekvő megjelenését az

őrleményben. Ugyanezt a $ZnTiO_3$ esetében 2θ 36,3°-hoz tartozó reflexió alapján végeztük el. Az eredményeket az **4. ábrán** mutatom be.



4. ábra: A $BaTiO_3$ és a $ZnTiO_3$ szintézishez készített őrlési energiatérkép (A) és az előállított minták XRD mérésen alapuló átalakulásai (B).

A **4. ábra** felső tagja mutatja az E_b-re vonatkozó őrlési energiatérképet a golyók becsapódási gyakoriságának függvényében. Jól látható, hogy a különböző anyagokból készült őrlőedények mekkora spektrumot ölelnek fel. Ha ezt összevetjük a $BaTiO_3$ és $ZnTiO_3$ mintákról készített grafikonokkal, jó összefüggést láthatunk az alkalmazott E_b és a konverzió mértéke között. A két perovszkit szerkezet előállításához szükséges E_b közel hasonló értéken megkezdődik, azonban a $BaTiO_3$ már 0,12 J becsapódási energia mellett is kialakul, míg ugyanez a $ZnTiO_3$ esetén határozottan csak 0,25 J éréken történik meg. Mindezek által kijelenthetjük, hogy a vizsgált perovszkitek előállításának E_b küszöbértékei a fenti értékek felelnek meg. Az őrlési idő emelésével lehetőségünk lenne az E_{cum} növelésére, ami bizonyos szintig képes az alacsony E_b értéket korrigálni, ugyanakkor megjegyzendő, hogy ezesetben sérülhet a perovszkit kristályszerkezet, melynek mélyrehatóbb vizsgálatát megkezdtük.

Irodalomjegyzék

[1] Vijatović, M., J. Bobić, and B. Stojanović, History and challenges of barium titanate: Part I. Science of Sintering, 2008. 40(2): p. 155-165.

[2] Stojanovic, B., et al., Mechanochemical synthesis of barium titanate. Journal of the European Ceramic Society, 2005. 25(12): p. 1985-1989.
[3] Kozma, G., Nanoszerkezetek mechanokémiai előállítása és módosítási lehetőségeinek vizsgálata. 2017, Szegedi Tudományegyetem: Szeged.
[4] Sopicka-lizer, M., Introduction to mechanochemical processing, in High-Energy Ball Milling. 2010, Elsevier. p. 1-5.
[5] Kozma, G., et al., Experimental validation of the Burgio–Rojac model of planetary ball milling by the length control of multiwall carbon nanotubes. Carbon, 2016. 105: p. 615-621.
[6] Kozma, G., Z. Kónya, and Á. Kukovecz, Non-equilibrium transformation of titanate nanowires to nanotubes upon mechanochemical activation. RSC advances, 2013. 3(21): p. 7681-7683.

Az előadás a Magyar Tudományos Akadémia, BO/00835/19/7 (Kozma Gábor) számú Bolyai János Kutatási Ösztöndíj támogatásával, valamint az Innovációs és Technológiai Minisztérium ÚNKP-21-5-SZTE-547 kódszámú Új Nemzeti Kiválóság Programjának szakmai támogatásával készült.