

Michał WOJTALIK, Łukasz MAKOWSKI

e-mail: lukasz.makowski.ichip@pw.edu.pl

Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska, Warszawa

## Badania doświadczalne wpływu geometrii reaktora zderzeniowego na proces powstawania nanokryształów MoS<sub>2</sub>

### Wstęp

Krystaliczny disiarczek molibdenu naturalnego pochodzenia od lat wykorzystywany jest jako suchy smar [Winer, 1967], ale może być również z powodzeniem stosowany jako katalizator. W ostatnich latach zwraca się również uwagę na możliwości jego aplikacji jako półprzewodnika ze względu na własności elektryczne podobne do grafenu, a także jako dodatek do smarów i olejów [Hai-dou i in., 2005; Rapoport i in., 1999; Sgroi i in., 2017]. W konsekwencji istotne z punktu widzenia zwiększenia możliwości zastosowania MoS<sub>2</sub> staje się opracowanie nowych metod syntezy oraz separacji nanocząstek o pożądanej morfologii i własnościach.

Do prowadzenia procesu w warunkach mokrej syntezy chemicznej zastosowano dwa typy reaktorów zderzeniowych. Takie podejście umożliwiło uzyskanie krótkich czasów przebywania i dużej intensywności mieszania [Makowski i in., 2012; Wojtas i in., 2015].

W niniejszej pracy autorzy skupiają się na analizie wpływu warunków mieszania na precypitację nanocząstek disiarczku molibdenu, zależności średnicy  $d_{43}$  od warunków prowadzenia syntezy.

### Badania doświadczalne

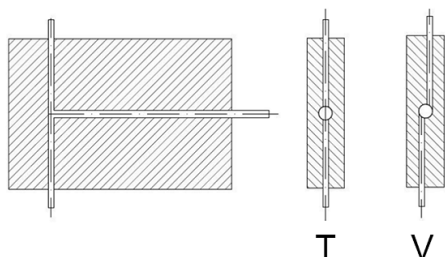
#### Przygotowanie roztworów

Heptamolibdenian amonu ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (HMA), kwas cytrynowy  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  (CA) i siarczek amonu  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  (AS) zostały użyte do reakcji zgodnie z opisami literaturowymi [Bensaid i in., 2014; Santillo i in., 2012]. Substraty o czystości analitycznej do reakcji dostarczyła firma Sigma-Aldrich, z wyjątkiem kwasu cytrynowego pochodzącego od ChemPur. Heptamolibdenian amonu, jak i kwas cytrynowy rozpuszczono w 90°C z zachowaniem właściwego stosunku Mo:CA wynoszącego 1:2.

W celu utrzymania oczekiwanego stechiometrycznego stosunku molowego Mo:AS, 20% mas. roztworu AS zostało rozcieńczone [Santillo i in., 2012]. Oba przygotowane roztwory tuż przed reakcją przefiltrowano jednokrotnie stosując filtry 220 nm dzięki czemu uniknięto wytrąceń i zanieczyszczeń mogących mieć wpływ na proces syntezy.

#### Przebieg procesu w reaktorze zderzeniowym

Syntezę disiarczku molibdenu prowadzono w dwóch typach mieszalników zderzeniowych o współosiowej (*T-mixer*) i stycznej (*V-vortex*) geometrii (Rys. 1.). W obu przypadkach średnica rurek dolotowych wynosiła  $d_{\text{jet}} = 1,45$  mm, zaś średnica rury wylotowej  $d_{\text{out}} = 2,0$  mm. Długość rurek wlotowych wynosiła 100 mm, a długość części wylotowej 300 mm. Zastosowane reaktory zderzeniowe oraz kolby zawierające roztwory umieszczono w komorze termostatycznej na cały czas prowadzenia procesu, ponieważ temperatura



Rys. 1. Przekrój przez zastosowane mieszalniki zderzeniowe: współosiowy – T oraz styczny – V

ma istotny wpływ na rozmiary cząstek otrzymanych w wyniku prowadzonej syntezy. Do ciągłego i równomiernego zasilania reaktorów użyto pompy strzykawkowej.

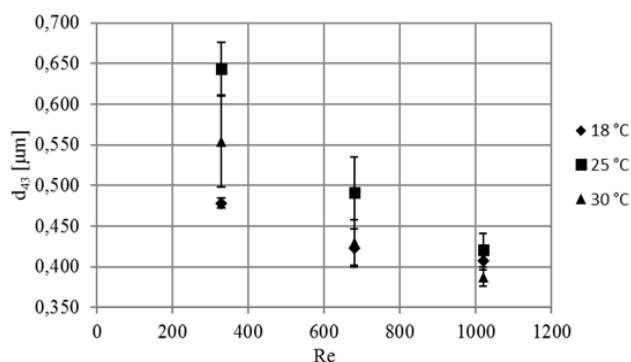
#### Pomiary

Próbki z reaktora pobierano po upływie 10 krotności czasu przebywania w reaktorze, aby uniknąć uzyskania cząstek powstających w warunkach niustalanej pracy reaktora. W celu określenia średnicy  $d_{43}$  uzyskanych cząstek stosowano aparat LS Beckman&Coulter LS 13 320 wyposażony w moduł ULM (*Universal Liquid Module*), który stosuje techniki DLS (*Dynamic Light Scattering*) oraz LD (*Laser Diffraction*) w celu rozszerzenia dostępnego zakresu pomiarowego.

### Wyniki i dyskusja

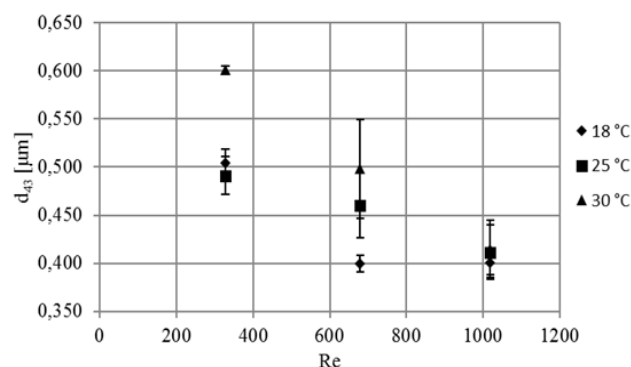
#### Synteza nanocząstek MoS<sub>2</sub> w procesie ciągłym

W wyniku syntezy nanocząstek disiarczku molibdenu w reaktorach zderzeniowych wykazano zwiększony wpływ temperatury na średnicę  $d_{43}$  uzyskiwanych cząstek przy niższych liczbach *Reynoldsa*. Wynika to ze zwiększonego wpływu lepkości na proces mieszania dla przepływów bardziej laminarnych, a efekt tej zależności jest wyraźniej widoczny dla reaktora o współosiowych wlotach (Rys. 2 i 3).

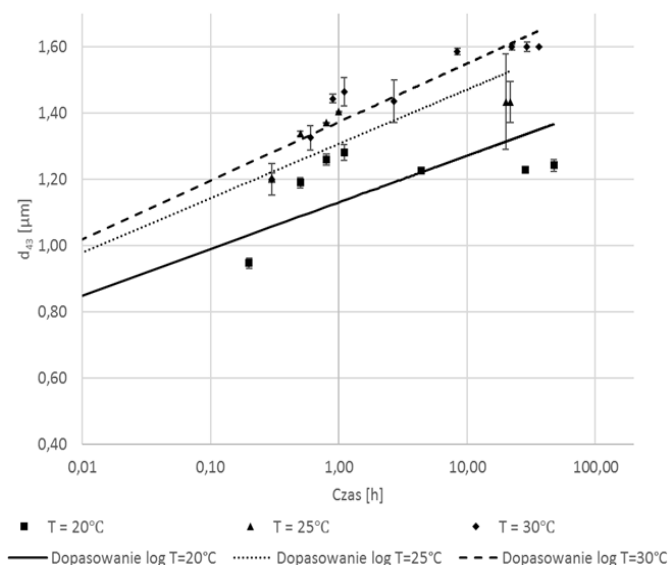


Rys. 2. Rozmiar  $d_{43}$  cząstek uzyskanych w reaktorze o wlotach współosiowych (T) przy stężeniu 0,1 M molibdenu w zależności od liczby *Reynoldsa*

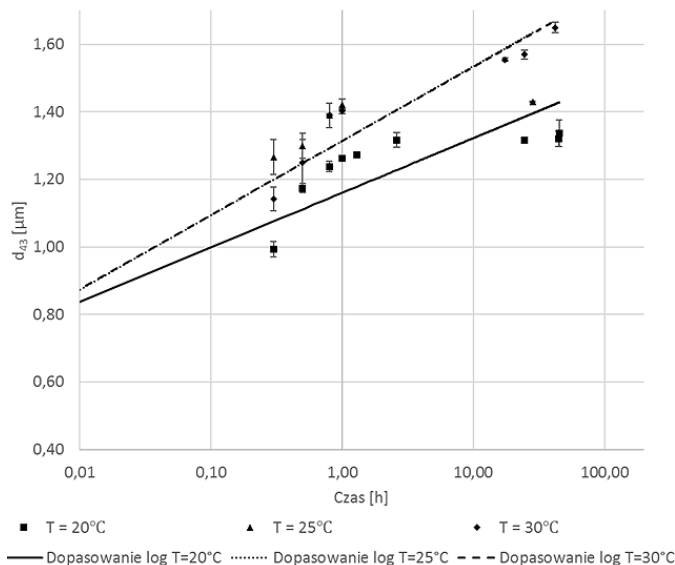
Dla liczb *Reynoldsa* powyżej 1000 wpływ temperatury na rozmiar cząstek był pomijalnie mały.



Rys. 3. Rozmiar  $d_{43}$  cząstek uzyskanych w reaktorze o stycznych wlotach (V) przy stężeniu 0,1 M molibdenu w zależności od liczby *Reynoldsa*



Rys. 4. Wykres zależności średnicy cząstek  $d_{43}$  od czasu po reakcji dla próbek uzyskanych w reaktorze o współosiowej geometrii (T) przy stężeniu 0,1 mola molibdenu



Rys. 5. Wykres zależności średnicy cząstek  $d_{43}$  od czasu po reakcji dla próbek uzyskanych w reaktorze o stycznej geometrii (V) przy stężeniu 0,1 mola molibdenu

Próbki pozostawione po reakcji ulegają stopniowej agregacji. Przez okres do 50 h po jej zakończeniu zależnie od warunków temperaturowych (Rys. 4 i 5). Po tym czasie mieszanina dochodzi do stanu równowagi, w którym nie zachodzi dalsza agregacja cząstek. Zależność średnicy  $d_{43}$  od czasu przy przechowywaniu próbki w warunkach izotermicznych można opisać funkcją logarytmiczną

$$d = \log A + B \quad (1)$$

Współczynniki A oraz B przy najlepszym dopasowaniu przedstawiono w tab 1.

Tab. 1. Współczynniki funkcji logarytmicznej opisującej zależność rozmiaru cząstek od czasu agregacji

Temp. [°C]	Wloty współosiowe (T)		Wloty styczne (V)	
	A	B	A	B
20	0,0841	1,0689	0,0702	1,1606
25	0,1097	1,2323	0,0959	1,3143
30	0,1219	1,2824	0,0952	1,3142

Nachylenie krzywych na wykresach jest podobne z czego wynika, że wypadkowe rozmiary cząstek są wynikiem zależności przebiegu procesu syntezy od temperatury, a nie od warunków przechowywania próbek. Efekt agregacji jest odwracalny, to znaczy po obniżeniu temperatury roztworu cząstki ulegają ponownej agregacji. Zjawisko może być wynikiem procesu starzenia.

## Wnioski

Disiarczek molibdenu powstaje w wyniku mokrej syntezy chemicznej w reaktorach zderzeniowych, jednak jest on silnie zanieczyszczony tlenkami molibdenu oraz siarczkami. W konsekwencji badana reakcja nie może stanowić bezpośredniej metody pozyskiwania tego związku. W celu umożliwienia zastosowania opisanego sposobu syntezy konieczne jest opracowanie właściwych metod separacji nanocząstek z mieszaniny poreakcyjnej.

Uzyskane mieszaniny poreakcyjne nie są stabilne na wylocie z reaktora, co ujawniło się podczas pomiarów próbek wiele godzin po przeprowadzeniu syntezy. Związane jest to ze procesem agregacji cząstek.

Nie jest zasadne prowadzenie reakcji powyżej temperatury 30°C ze względu na rozpad disiarczku amonu (AS). W wyniku tego zjawiska widoczne jest zbieganie się krzywych dopasowania funkcją logarytmiczną zależności średnic pozyskanych cząstek od czasu dla temperatur zbliżających się do 30°C. Dla reaktora o stycznej geometrii (V) przy temperaturach 25° i 30°C te krzywe niemal całkowicie się pokrywają.

## LITERATURA

- Bensaid, S. et al. (2014). Flow field simulation and mixing efficiency assessment of the multi-inlet vortex mixer for molybdenum sulfide nanoparticle precipitation. *Chem. Eng. J.*, 238, 66-77. DOI: 10.1016/j.cej.2013.09.065
- Makowski Ł., Orciuch W., Bałdyga J. (2012). Large eddy simulations of mixing effects on the course of precipitation process. *Chem. Eng. Sci.*, 77, 85-94, DOI: 10.1016/j.ces.2011.12.020
- Rapoport L., Feldman Y., Homyonfer M., Cohen H., Sloan J., Hutchison J.L., Tenne R., (2003) (1999). Inorganic fullerene-like material as additives to lubricants: Structure-function relationship. *Wear* 225-229. DOI: 10.1016/S0043-1648(99)00040-X
- Rapoport L., Leshchinsky V., Lapsker I., Volovik Y., Nepomnyashchy O., Lvovsky M., Popovitz-Biro R., Feldman Y., Tenne R., (2003). Tribological properties of WS<sub>2</sub> nanoparticles under mixed lubrication. *Wear* 255, 785-93. DOI: 10.1016/S0043-1648(03)00044-9
- Santillo G., Deorsola F. A., Bensaid S., Russo N., Fino D., (2012). MoS<sub>2</sub> Nanoparticle precipitation in turbulent micromixers. *Chem. Eng.*, 207, 322-328. DOI: 10.1016/j.cej.2012.06.127
- Sgroi M.F., Asti M., Gili F., Deorsola F.A., Bensaid S., Fino D., Kraft G., Garcia I., Dassenoy, F., (2017). Engine bench and road testing of an engine oil containing MoS<sub>2</sub> particles as nano-additive for friction reduction. *Tribology Int.*, 317-25
- Winer, W.O. (1967). Molybdenum Disulfide as a lubricant: A review of the fundamental knowledge. *Wear* 10(6), 422-52. DOI: 10.1016/0043-1648(67)90187-1
- Wojtas K., Orciuch W., Makowski Ł., (2015). Comparison of large eddy simulations and k-ε modelling of fluid velocity and tracer concentration in impinging jet mixers. *Chem. Proc. Eng.*, 36(2), 251-262. DOI: 10.1515/cpe-2015-0017

Praca została sfinansowana ze środków Narodowego Centrum Nauki jako projekt badawczy 2017/27/B/ST8/01382