КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2024, том 86, № 2, с. 266–275

УДК 546.13:546.571:546.05:53.091

МЕХАНОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТОВ С ЗАДАННЫМ СОСТАВОМ ДОБАВКОЙ РАСТВОРИТЕЛЯ ПРЕКУРСОРОВ

© 2024 г. Ф. Х. Уракаев*

Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, пр. Академика Коптюга, 3, Новосибирск, 630090 Россия

**e-mail: urakaev@igm.nsc.ru*

Поступила в редакцию 11.10.2023 г.
После доработки 30.11.2023 г.
Принята к публикации 30.11.2023 г.

Задача данной работы состоит в попытке внедрения в научную практику метода “механохимической перекристаллизации” в твердофазных системах с малыми добавками жидкого растворителя. В качестве такового использовался диметилсульфоксид (ДМСО) – универсальный биполярный апротонный растворитель. Как пример, была изучена механическая активация реакционного процесса $AgNO_3 + NH_4I + zNH_4NO_3$ (разбавитель) + yS + xДМСО = AgI + yS* + $(z + 1)NH_4NO_3$ + + xДМСО, где $z \approx 5$, $y \approx 1$, $x \ll 1$ – мольные доли. Было установлено образование наночастиц серы (S*) и йодида серебра (AgI), а по сути, сделан синтез нанокомпозитов S*/AgI с контролируемым содержанием компонентов. Применение разбавителя NH_4NO_3 – нецелевого продукта механосинтеза – обеспечивало стабилизацию размеров наночастиц. Получение наночастиц в среде ДМСО достигается не прямой механической активацией, а в результате обычной перекристаллизации (непрерывный процесс растворения-кристаллизации серы) или реакционной перекристаллизации (непрерывный процесс растворения $AgNO_3$, NH_4I и их реакция с кристаллизацией AgI). Первый вариант реализуется при получении S*, а второй – AgI. Целевые продукты (S*, AgI и S*/AgI) отмывались от водорастворимых компонентов (NH_4NO_3, ДМСО) с применением ультразвуковой бани. Предложенное техническое решение было осуществлено в шаровых планетарных мельницах с различной фурнитурой.

Ключевые слова: механическая активация, диметилсульфоксид, перекристаллизация, сера, йодид серебра, наночастицы, нанокомпозиты

DOI: 10.31857/S0023291224020119, **EDN:** DFULQC

Список англо- и русскоязычных специальных терминов

DMSO – dimethyl sulfoxide / диметилсульфоксид – **ДМСО**

MA – mechanical activation / механическая активация – **МА**

nanosulfur – sulfur nanoparticles / наночастицы серы – **наносера**

XRD – X-ray diffraction / рентгенофазовый анализ – **РФА**; ***D*** – crystallite sizes / размеры кристаллитов; ε – lattice microdistortions (microdeformations) / микроискажения решетки (микродеформации); **Williamson-Hall plot** – построение Уильямсона-Холла

SEM – scanning electron microscopy / сканирующая электронная микроскопия – **СЭМ**

EDAX – energy dispersive X-ray analysis / энергодисперсионная спектроскопия – **ЭДС**

TEM – transmission electron microscopy/ просвечивающая электронная микроскопия– **ПЭМ**

ВВЕДЕНИЕ

Данная работа акцентируется только на получении наночастиц и нанокомпозитов обычной и/или реакционной перекристаллизацией исходных прекурсоров при их механической активации (МА) в планетарной мельнице с добавлением малых количеств жидкого универсального биполярного апротонного растворителя – диметилсульфоксида (ДМСО) [1]. Тема настоящего сообщения не связана с широко известной «перекристаллизацией» в процессе механической активации твердофазных систем [2–14].

Теме энергетически малозатратных механохимических превращений, которые реализуются при образовании или добавлении некоторого количества жидкости, посвящены отдельные публикации.

Реакциям между твердыми кислотами и основаниями с образованием воды – монография [15]. Природным механохимическим процессам – обзор [16]. Для вторых введен даже специальный термин: Liquid Assisted Grinding (LAG) [17–22]. Обычно жидкость обеспечивает саму возможность превращения, либо влияет на его скорость, либо на состав продуктов. Гораздо труднее найти примеры, когда добавление жидкости применялось бы для контролирования размеров частиц при механохимическом приготовлении нанокомпозитов [2, 7, 8, 23–30].

Наиболее близкими по сущности к предлагаемому методу "механохимическая перекристаллизация" являются растворные методы получения наночастиц серы (наносера) [31–34], а также синтез нанокомпозитов S/AgX (X = Cl, Br, I) с применением ДМСО [1, 35–37]. Как правило, недостаток многих цитируемых методов состоит в трудности синтеза нанокомпозитов с контролируемым содержанием компонентов. Поэтому ниже, на примере изучения системы S-$AgNO_3$-NH_4I-NH_4NO_3, предлагается применять ДМСО как среду для перекристаллизации исходных прекурсоров – коммерческих реактивов серы, S (обычное растворение с кристаллизацией наносеры, S*), $AgNO_3$ и NH_4I (реакционное растворение с кристаллизацией наночастиц AgI) [14]. Инертные водорастворимые разбавители (NH_4I, NH_4NO_3) обеспечивают стабилизацию размеров наночастиц [2, 5, 8, 25, 38, 39]: имеется в виду метод Мак Кормика (McCormick P.G.), описанный в обзорах [8, 38]. Выбранные же для МА планетарные мельницы могут служить в качестве наиболее эффективных механохимических реакторов для обеспечения процесса растворения прекурсоров в относительно малых количествах ДМСО [5, 29, 38–40]. В целом ожидалось достижение основной цели данной публикации – приготовление целевого продукта: нанокомпозита S*/AgI с контролируемыми и регулируемыми размерами и содержанием наносеры.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Диметилсульфоксид, $(CH_3)_2SO$, с содержанием основного вещества ⩾99.5% был приобретен в BioChemica, AppliChem GmbH, Дармштадт, Германия. Нитраты серебра и аммония ($AgNO_3$, NH_4NO_3), йодид аммония (NH_4I) и сера (S) были приобретены в Sigma-Aldrich, Германия. Для отмывки водорастворимых компонентов использовали ультразвуковую баню с водой, очищенной системой Smart2Pure, Thermo Scientific, США.

Механохимическая перекристаллизация. МА производили в барабанах шаровых планетарных мельниц Пульверизетте (Fritsch, Германия) с фурнитурой мелющих тел из карбида вольфрама (Пульверизетте 6, 1-барабанная с объемом 250 мл) и фурнитурой из нержавеющей стали (Пульверизетте 5, 4-барабанная с объемами 1 л). МА осуществлялась в атмосферных условиях с использованием шаров диаметром 10 мм при отношении веса шаровой загрузки (600 г) к навеске смеси порошковой шихты (10 г), равной 60. Оппозитные частоты вращения водила и барабанов составляли 350 $мин^{-1}$ при времени МА 30 мин. Приготовление наносеры (S*) и нанокомпозитов yS*/AgI методом "механохимической перекристаллизации" проводили по следующим химическим схемам, где S – исходная сера; S* – перекристаллизованная из ДМСО наносера; $z \approx 5$, $y \approx 1$ и $x \ll 1$ – мольные доли:

$$\begin{gathered} NH_4I\ (\text{разбавитель, 9 г}) + S\ (1\ г) + \\ + ДМСО\ (1–5\ мл)\ = \\ = NH_4I + S^* + ДМСО\ (1–5\ мл), \end{gathered} \quad (1)$$

$$\begin{gathered} AgNO_3 + NH_4I + z\,NH_4NO_3 + y\,S + \\ + x\,ДМСО = AgI + y\,S^* + (z+1) \times \\ \times NH_4NO_3 + x\,ДМСО. \end{gathered} \quad (2)$$

Для реакции (1) применялась Пульверизетте 6, а для (2) как Пульверизетте 6, так и Пульверизетте 5. Содержание yS* в S*/AgX было взято равным ≈ 50 вес.%. Преимущества выбранных для изучения реакций: растворимость прекурсоров в ДМСО; отсутствие воды (например, нет кристаллогидратов) как в исходных прекурсорах, так и в продуктах, за исключением их незначительного увлажнения из-за гигроскопичности ДМСО [41–43]; легкость, простота и высокая скорость протекания. Образцы S* и S*/AgX после УЗИ-отмывки водорастворимых компонентов МА водой, центрифугирования и сушки в течение суток при 70°C исследовались рядом физико-химических методов.

Характеристика образцов. Фазовый состав, размеры блоков когерентного рассеяния (размеры кристаллитов, D) и микроискажения решетки (микродеформации, ε) рассчитывали по результатам рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с применением медного излучения (λ = 0.15405 нм). Для численных оценок и расшифровки дифрактограмм использовали базу данных ICCD-PDF2 версии 2016.

Спектры комбинационного рассеяния образцов регистрировали на спектрометре Solver Spectrum (NT MDT Instruments, Россия) с применением дифракционной решетки 1800/500, обеспечивающей спектральное разрешение 1 $см^{-1}$. Для КР-спектроскопии возбуждение колебательных мод осуществлялось гелий-неоновым лазером с длиной волны 633 нм, а полученные спектры обрабатывались с помощью программы Origin Lab.

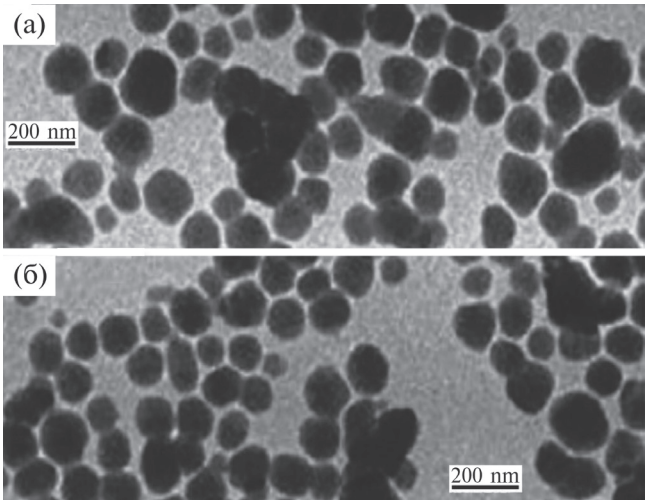

Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ отмытых частиц серы из образцов экспериментов по механохимической перекристаллизации серы с добавлением 1 мл (а) и 5 мл (б) ДМСО.

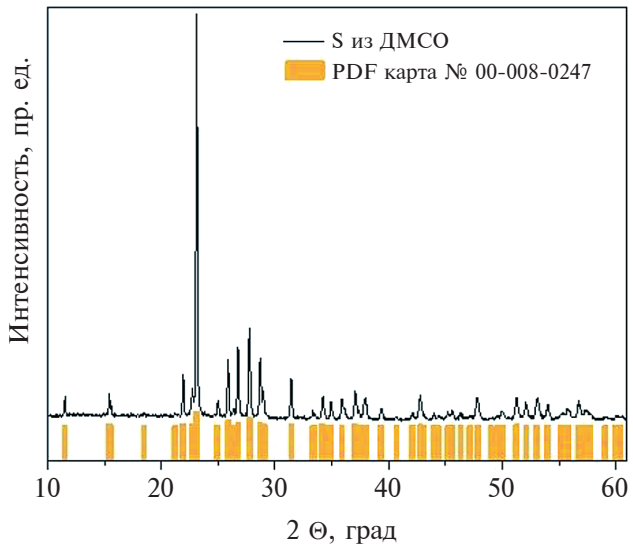

Рис. 2. Данные РФА образца серы, полученного промывкой и сушкой продукта МА по схеме (1) с добавлением 2 мл ДМСО.

Морфологию, размер и элементный состав наночастиц изучали на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Quanta 200i 3D (FEI, Нидерланды), оборудованном энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭДС). Для анализа смесь 1 г образца и 40 мл воды обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 30 мин. Образец полученной суспензии наносили на кремниевую подложку для измерений СЭМ.

Микрофотографии наносеры получали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) JEOL JEM-1400 (Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ. Все процедуры, необходимые для приготовления взвеси коллоидной серы, проводили непосредственно перед началом микроскопических измерений. Полученную раствор-суспензию наносили пипеткой на покрытую коллодием медную сетку для измерений ПЭМ и в течение достаточно малого времени получали микрофотографии наносеры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе, по сути, изучаются 3 процесса обычной и реакционной механохимической перекристаллизации в ДМСО: 1) приготовление наносеры (S*) из исходной серы (S); 2) приготовление нанокомпозитов на основе наносеры и йодида серебра (S*/AgI); 3) влияние условий МА на приготовление наносеры S* и нанокомпозитов S*/AgI.

Перекристаллизация серы из ДМСО. По схеме (1) на мельнице Пульверизетте 6 был проведен процесс механохимической перекристаллизации серы в ДМСО с участием инертного разбавителя NH_4I для подтверждения перехода серы в наноразмерное состояние. ПЭМ-микрофотографии частиц серы показаны на рис. 1: размеры наносеры находятся в диапазоне 20–160 нм (средний размер ≈100 нм) и слабо зависят от количества ДМСО.

Эти измерения хорошо коррелируют с результатом РФА (рис. 2) и данными программного обеспечения РФА по построениям графиков Уильямсона–Холла [44–46] по изученному образцу наносеры: фаза орторомбическая, α–S_8, PDF карта 01-083-2283; D = 68 нм; ε = 0.20%. В обзоре [47] по КР-спектроскопии серы представлено, что моды колебаний α–S_8 при 153 и 220 $см^{-1}$ соответствуют асимметричным и симметричным изгибам связи S–S. Пик при 473 $см^{-1}$ связан с растяжением связи S–S в кольце S_8. Широкая полоса при ≈ 440 $см^{-1}$ присутствует во всех твердых аллотропах серы и отвечает как модам растяжения связей S–S, так и началу процесса полимеризации серы. Небольшой пик при 248 $см^{-1}$ характеризует внутримолекулярные колебания S_8. Внешние колебания α–S_8 в низкочастотной части относятся к 88 $см^{-1}$. Эти данные практически идентичны результатам КР-спектроскопии нашего образца наносеры, приведенным на рис. 3.

На рис. 4 по данным СЭМ-ЭДС на вкладке (а) для образца серы в увеличенном масштабе заметна неоднородность по размерам и форме частиц. Видно и наличие тонкого слоя налетов поверх крупных частиц. Как и ожидалось, ЭДС анализ (рис. 4) и вкладка (б) показывают только наличие серы, что согласуется с результатами ПЭМ, РФА и КР.

Приготовление нанокомпозитов S/AgI по реакции (2) на мельнице Пульверизетте 6.* Аналогично

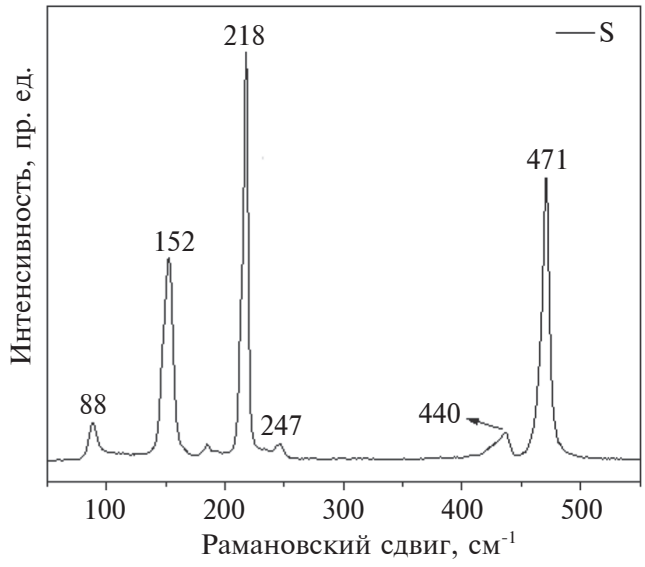

Рис. 3. Результат КР-спектроскопии образца серы, полученного промывкой и сушкой продукта МА по схеме (1) с добавлением 2 мл ДМСО.

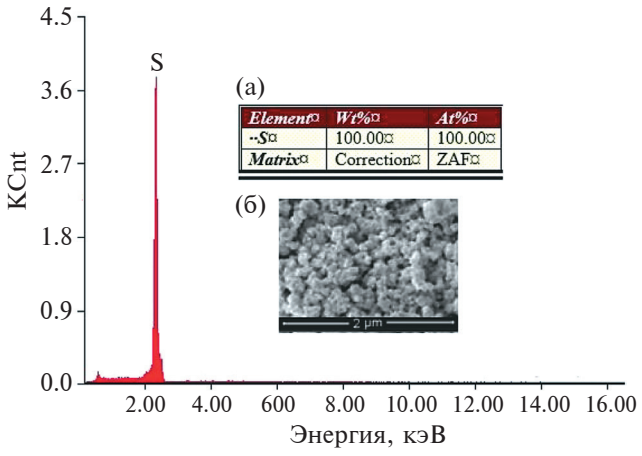

Рис. 4. Данные СЭМ-ЭДС образца серы, полученного промывкой и сушкой продукта МА по реакции (1) с добавлением 3 мл ДМСО. Во вставках даны микрофотография СЭМ области анализа (а) и таблица элементного состава (б).

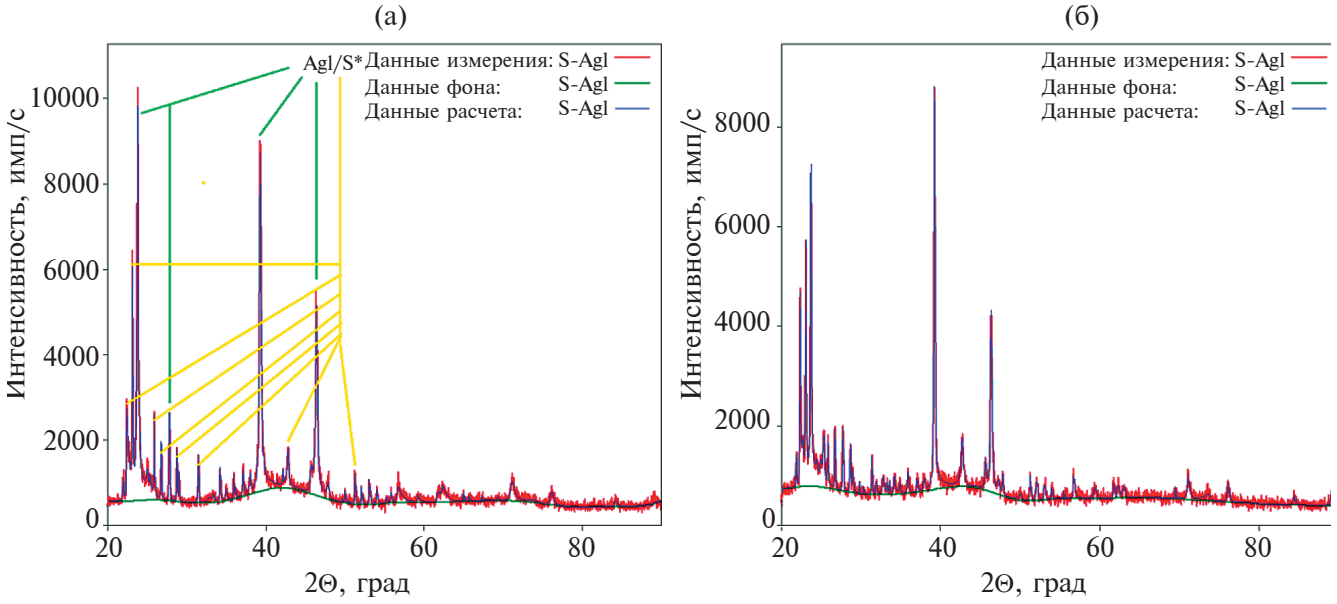

Рис. 5. Дифрактограммы образцов S*/AgI с добавкой 5 мл (а) и 1 мл (б) ДМСО.

схеме (1), были получены нанокомпозиты S*/AgI (рис. 5) по схеме (2) с использованием порошков прекурсоров $AgNO_3$ (≈1.7 г), NH_4I (≈1.5 г), разбавителя NH_4NO_3 (≈4.5 г) и коммерческой серы (≈2.3 г), а также с добавками ДМСО (1÷5 мл). На рис. 5а зеленые отрезки указывают на линии AgI, которые относятся к стабильной гексагональной фазе β–AgI и метастабильной кубической фазе γ–AgI. Из сравнения рис. 5а с рис. 5б видно, что объемы добавленного ДМСО влияют на соотношение интенсивностей рефлексов AgI. Линии же серы, обозначенные желтыми указателями на рис. 5а, относятся к наиболее стабильной орторомбической фазе серы (α–S_8), как и на рис. 5б. Использование данных РФА для построений Уильямсона–Холла [44–46] позволяет найти значения размеров кристаллитов *D* и микроискажений решеток ε для целевых продуктов, полученных по схеме (2).

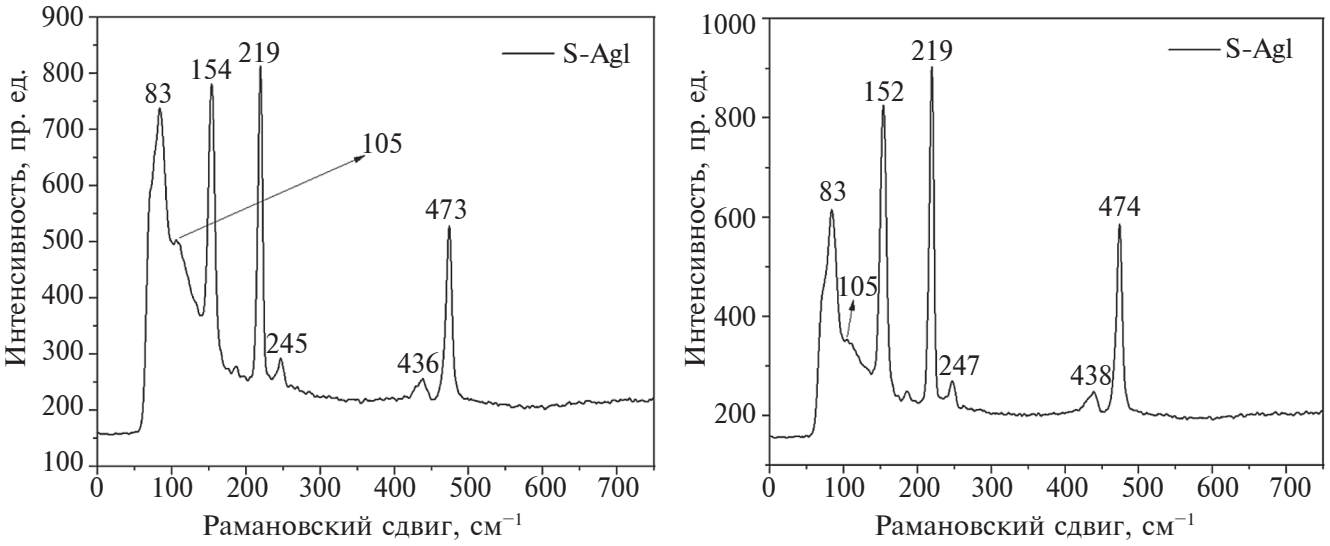

Рис. 6. Данные КР-спектроскопии для нанокомпозитов S*/AgI, приготовленных механохимической перекристаллизацией с добавками 5 мл (а) и 1 мл (б) ДМСО.

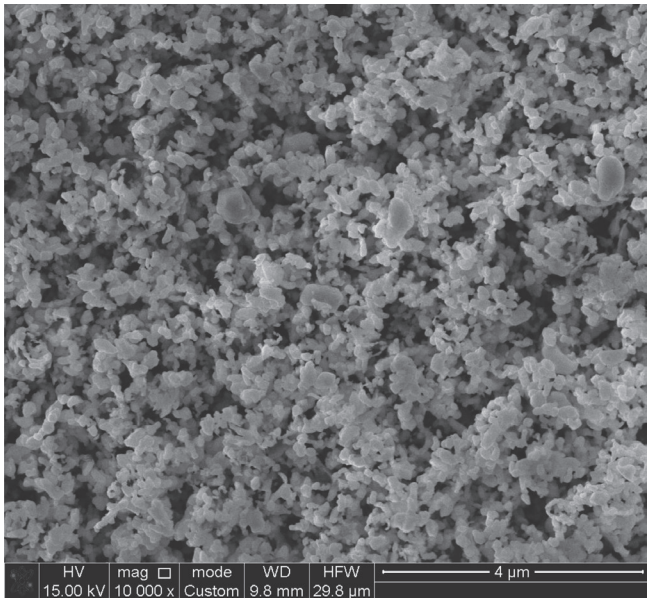

Рис. 7. Микрофотография СЭМ образца S*/AgI, полученного добавкой 1 мл ДМСО.

Средние значения $\langle D \rangle = 23$ нм отвечают образованию наноразмерных блоков когерентного рассеяния частиц серы и йодида серебра, а $\langle \varepsilon \rangle = 0.22\%$ указывают на наличие у них дефектной структуры вследствие механического воздействия на кристаллиты.

Соотношение компонентов, фазовый и элементный состав нанокомпозитов S*/AgI были также подтверждены данными КР-спектроскопии, показанными на рис. 6. Видно, что существенной разницы в спектрах образцов рис. 6а и рис. 6б нет, но, как и в случае РФА, имеются изменения в положениях и формах спектров КР в зависимости от добавок ДМСО. Согласно [48], образцы представлены линиями иодида серебра: пик при 83 см$^{-1}$ (результат суперпозиции пика AgI при ≈ 75 см$^{-1}$ и пика серы при 88 см$^{-1}$) и пик с небольшим плечом около 105 см$^{-1}$. Остальные волновые числа 153, 219, 246, 437 и 473 см$^{-1}$ для обоих образцов S*/AgI соответствуют пикам серы в модификации α–S_8 на рис. 3 [47].

Морфологию, размер и состав частиц S*/AgI определяли также методом СЭМ-ЭДС. СЭМ (рис. 7) показывает, что композит S*/AgI составлен из частиц, характеризующихся разнообразием форм и размеров. Более детальным рассмотрением можно установить, что S*/AgI состоит из агломератов более мелких частиц, и, кроме того, на поверхности крупных частиц обнаруживаются отложения наносеры. Элементный состав образца S*/AgI был установлен ЭДС анализом (рис. 8). Видно, что исследуемый участок (а) образца дает интенсивность линии (б) и атомное содержание серы (в), близкие к таковым для Ag и I, что в некоторой степени подтверждает заявленное содержание наносеры в S*/AgI. Отметим, что элементный состав измерялся в ничтожно малом участке образца и может не отражать его элементный состав в целом. Однако этот результат может свидетельствовать о неоднородности распределения компонентов в композите S*/AgI.

Приготовление нанокомпозитов S/AgI по схеме (2) на мельнице Пульверизетте 5.* Выше обсуждались результаты изучения нанокомпозитов S*/AgI, синтезированных по схеме (2) в однобарабанной

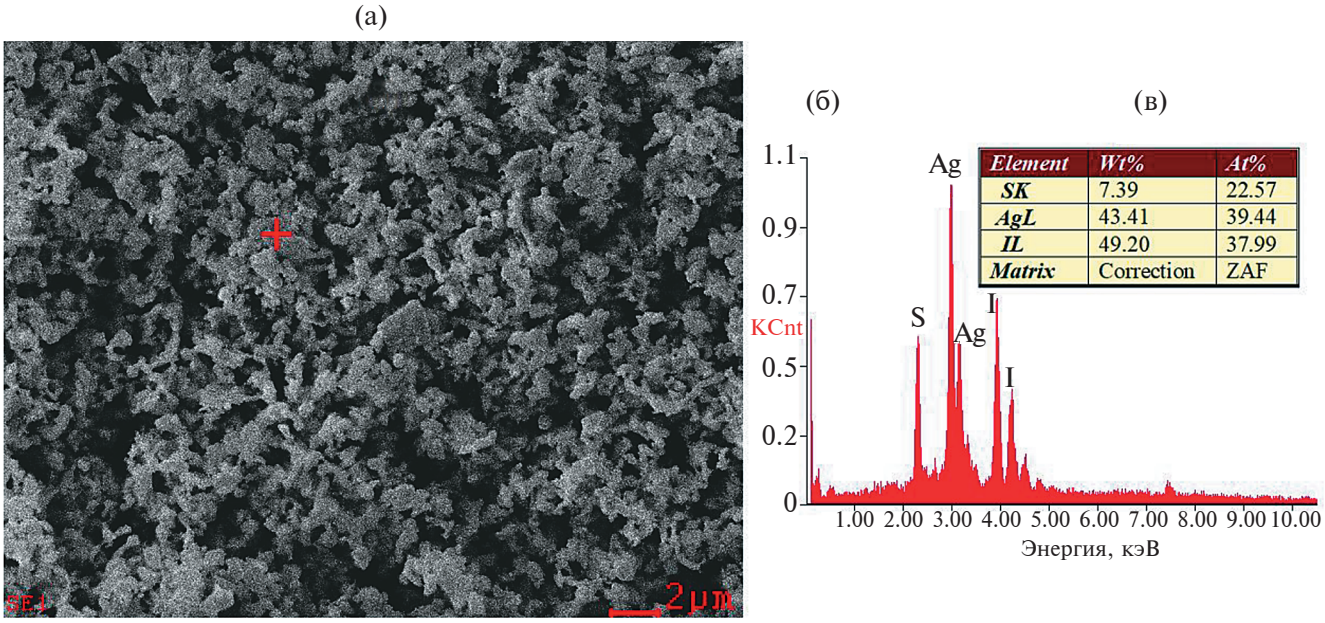

Рис. 8. Данные СЭМ-ЭДС для образца S*/AgI, полученного добавкой 5 мл ДМСО: (а) микрофотография СЭМ с отмеченной крестиком областью применения ЭДС; (б) результат ЭДС определения элементного состава; (в) таблица содержания элементов.

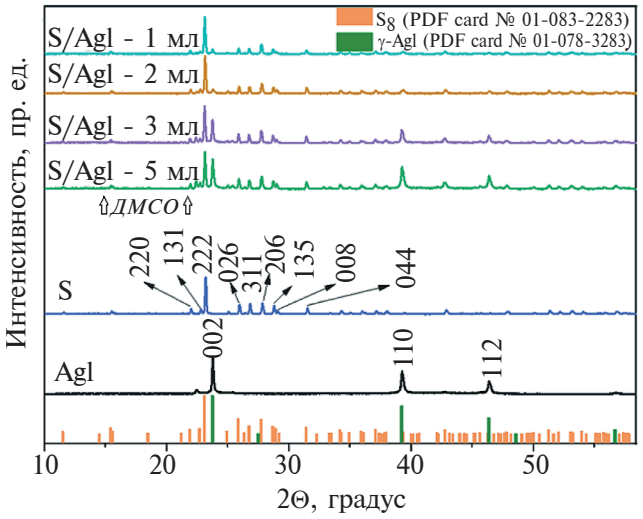

Рис. 9. Результаты РФА образцов нанокомпозитов S*/AgI, полученных на мельнице Пульверизетте 5 с добавками 1, 2, 3 и 5 мл ДМСО.

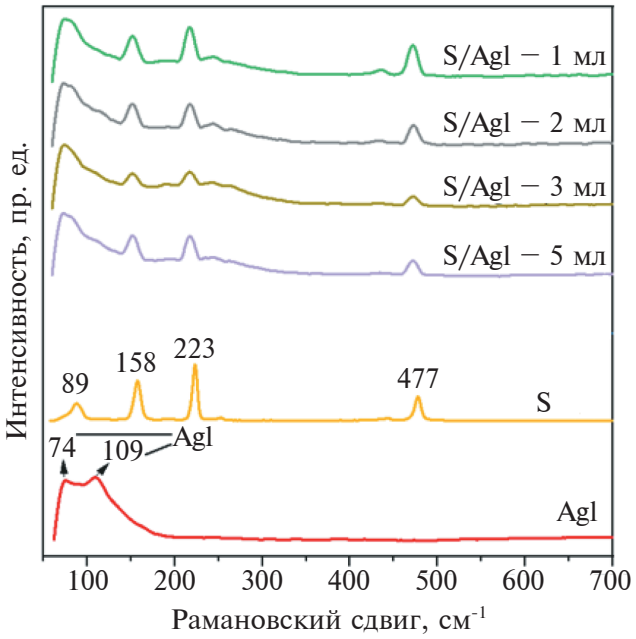

Рис. 10. Данные КР-спектроскопии для нанокомпозитов S*/AgI, полученных на мельнице Пульверизетте 5 с добавками 1, 2, 3 и 5 мл ДМСО.

мельнице Пульверизетте 6 с твердосплавными мелющими телами из карбида вольфрама, включая и 250–мл барабан. Выше даны обработанные результаты РФА (рис. 9) и КР-спектроскопии (рис. 10) также нанокомпозитов S*/AgI, заявленных для полноты картины синтезов по схеме (2) в четырехбарабанной мельнице Пульверизетте 5 с фурнитурой из нержавеющей стали, включая

и четыре 1-литровых барабана. РФА образцов S*/AgI, приготовленных в среде ДМСО (1–5 мл), дает суперпозицию линий чистой серы в структуре α–S_8 и практически только кубической фазы γ–AgI. Видно, что данные рис. 9 согласуются, дополняют и подтверждают данные по приготовлению S*/AgI на мельнице Пульверизетте 6 (рис. 2, 5), включая и почти совпадающие средние значения величин $\langle D \rangle \approx 20$ нм и $\langle \varepsilon \rangle \approx 0.2\%$.

При обсуждении данных на рис. 6 отмечалось, что в КР-спектрах S*/AgI имеет место наложение пиков S при 88 $см^{-1}$ [47] и AgI при ≈75 $см^{-1}$ [48] с образованием смешанного пика при 83 $см^{-1}$. Этот эффект (рис. 10) еще более характерен для нанокомпозитов S*/AgI, полученных на мельнице Пульверизетте 5. Для чистого AgI выделяются только два пика 74 и 109 $см^{-1}$ [48]. Четыре четких пика при 89, 158, 223 и 477 $см^{-1}$ относятся к сере, и по сравнению с рис. 3, 6 они чуть сдвинуты от линий 83, 152, 219 и 474 $см^{-1}$. Суперпозиция пика серы при 89 $см^{-1}$ и пиков AgI при 74 и 109 $см^{-1}$ приводит к образованию широких полос с максимумами около 80 $см^{-1}$ и 105 $см^{-1}$ соответственно (рис. 10).

В целом можно констатировать, что количество добавляемого ДМСО и замена механохимического реактора слабо влияют на полученные результаты при выборе высокоэнергетических устройств для МА – планетарных шаровых мельниц [49].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Систематически исследован метод “механохимической перекристаллизации” в твердофазных системах с небольшими добавками жидкой фазы диметилсульфоксида – растворителя прекурсоров. Сущность этого метода продемонстрирована на примере механической активации системы S–$AgNO_3$–NH_4I–NH_4NO_3 (разбавитель) с варьируемыми добавками ДМСО, что приводит к приготовлению нанокомпозитов S*/AgI с контролируемым содержанием наносеры S*. Содержание наносеры в нанокомпозитах S*/AgI было заранее выбрано на уровне около 50% по массе, и образование заданного состава S*/AgI обеспечивается как обычным, так и реакционным процессом растворения-кристаллизации (перекристаллизации) исходных навесок серы и прекурсоров в ДМСО. Метод позволяет получать по отдельности как наносеру, так и нанокомпозиты S*/AgI 1-разовой механической активацией исходной системы S–$AgNO_3$–NH_4I–NH_4NO_3–ДМСО с применением шаровых планетарных мельниц с различной фурнитурой мелющих тел и условиями активации. Метод также включает ультразвуковую отмывку водорастворимых компонентов продуктов механосинтеза ультрачистой водой, использование центрифуги и сушку выделенных целевых продуктов в течение 24 ч при температуре 70°C.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена по государственному заданию ИГМ СО РАН (№ 122041400031-2).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burkitbayev M.M., Urakaev F.Kh.* Temperature dependence of sulfur solubility in dimethyl sulfoxide and changes in concentration of supersaturated sulfur solutions at 25 degrees C // J. Mol. Liq. 2020. V. 316. P. 113886. https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113886
2. *Matsuoka M., Danzuka K.* Solid-state recrystallization behavior of binary inorganic salt systems by mechanochemical processing // J. Chem. Eng. Japan. 2009. V. 42. № 6. P. 393–399. https://doi.org/10.1252/jcej.09we068
3. *Уракаев Ф.Х., Булавченко А.И., Уралбеков Б.М., Массалимов И.А., Татыкаев Б.Б., Болатов А.К., Джарлыкасимова Д.Н., Буркитбаев М.М.* Механохимический синтез коллоидных частиц серы в системе $Na_2S_2O_3$–$H_2(C_4H_4O_4)$–Na_2SO_3 // Коллоидный журнал. 2016. Т. 78. № 2. С. 193–202. https://doi.org/10.7868/S0023291216020154
4. *Kadja G.T., Suprianti T.R., Ilmi M.M., Khalil M., Mukti R.R.* Sequential mechanochemical and recrystallization methods for synthesizing hierarchically porous ZSM-5 zeolites // Microporous Mesoporous Mater. 2020. V. 308. P. 110550. https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110550
5. *Nieto-Castro D., Garcés-Pineda F.A., Moneo-Corcuera A., Pato-Doldan B., Gispert-Guirado F., Benet-Buchholz J., Galán-Mascarós J.R.* Effect of mechanochemical recrystallization on the thermal hysteresis of 1D FeII-triazole spin crossover polymers // Inorg. Chem. 2020. V. 59. № 12. P. 7953–7959. https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b03284
6. *Уракаев Ф.Х., Хан Н.В., Татыкаев Б.Б., Шалабаев Ж.С., Надиров Р.К., Буркитбаев М.М.* Синтез и фотокаталитические свойства коллоидных частиц композита хлорид серебра – серебро // Коллоидный журнал. 2020. Т. 82. № 1. С. 101–105. https://doi.org/10.31857/S0023291220010164
7. *Michalchuk A.A., Boldyreva E.V., Belenguer A.M., Emmerling F., Boldyrev V.V.* Tribochemistry, mechanical

alloying, mechanochemistry: What is in a name? // Front. Chem. 2021. V. 9. P. 685789. https://doi.org/10.3389/fchem.2021.685789

8. *Tsuzuki T.* Mechanochemical synthesis of metal oxide nanoparticles // Commun. Chem. 2021. V. 4. № 1. P. 143. https://doi.org/10.1038/s42004-021-00582-3
9. *Shpotyuk O., Ingram A., Filipecki J., Shpotyuk Y., Cebulski J., Bujňáková Z.L., Baláž P.* Volumetric nanostructurization in glassy arsenoselenides driven by high-energy mechanical dry- and wet-milling // Macromolecular Symposia. 2022. V. 405. № 1. P. 2100253. https://doi.org/10.1002/masy.202100253
10. *Cuccu F.*, *De Luca L.*, *Delogu F.*, *Colacino E.*, *Solin N.*, *Mocci R.*, *Porcheddu A.* Mechanochemistry: New tools to navigate the uncharted territory of "impossible" reactions // ChemSusChem. 2022. V. 15. № 17. P. e202200362. https://doi.org/10.1002/cssc.202200362
11. *Hwang S., Grätz S., Borchardt L.* A guide to direct mechanocatalysis // Chem. Commun. 2022. V. 58. № 11. P. 1661-1671. https://doi.org/10.1039/d1cc05697b
12. *Boldyreva E.V.* Spiers memorial lecture: Mechanochemistry, tribochemistry, mechanical alloying – retrospect, achievements and challenges // Faraday Discuss. 2023. V. 241. P. 9–62. https://doi.org/10.1039/D2FD00149G
13. *Dubadi R., Huang S.D., Jaroniec M.* Mechanochemical synthesis of nanoparticles for potential antimicrobial applications // Materials. 2023. V. 16. № 4. P. 1460. https://doi.org/10.3390/ma16041460
14. *Hopper N., Sidoroff F., Rana R., Bavisotto R., Cayer-Barrioz J., Mazuyer D., Tysoe W.T.* Exploring mechanochemical reactions at the nanoscale: Theory *versus* experiment // Phys. Chem. Chem. Phys. 2023. V. 25. P. 15855–15861. https://doi.org/10.1039/D3CP00980G
15. *Avvakumov E.G., Senna M., Kosova N.V.* Soft Mechanochemical Synthesis: A Basis for New Chemical Technologies. Boston: Springer US, 2013. 208 pp.
16. *Lavalle P., Boulmedais F., Schaaf P., Jierry L.* Soft-mechanochemistry: Mechanochemistry inspired by nature // Langmuir. 2016. V. 32. № 29. P. 7265–7276. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b01768
17. *Friščić T., Childs S.L., Rizvi S.A.A., Jones W.* The role of solvent in mechanochemical and sonochemical cocrystal formation: A solubility-based approach for predicting cocrystallisation outcome // CrystEngComm. 2009. V. 11. № 3. P. 418–426. https://doi.org/10.1039/B815174A
18. *Meenatchi B., Renuga V.* Protic ionic liquids assisted synthesis and characterization of sulfur nanoparticles and CdS and ZnS nanomaterials // Chem. Sci. Trans. 2015. V. 4. № 2. P. 577–587. https://doi.org/10.7598/cst2015.1028
19. *Ying P., Yu J., Su W.* Liquid-assisted grinding mechanochemistry in the synthesis of pharmaceuticals // Adv. Synth. Catal. 2021. V. 363. № 5. P. 1246-1271. https://doi.org/10.1002/adsc.202001245
20. *Zaikin P.A., Dyan O.T., Elanov I.R., Borodkin G.I.* Ionic liquid-assisted grinding: An electrophilic fluorination benchmark // Molecules. 2021. V. 26. № 19. P. 5756. https://doi.org/10.3390/molecules26195756
21. *Kosimov A., Yusibova G., Aruväli J., Paiste P., Käärik M., Leis J., Kikas A., Kisand V., Šmits K., Kongi N.* Liquid-assisted grinding/compression: A facile mechanosynthetic route for the production of high-performing Co–N–C electrocatalyst materials // Green Chem. 2022. V. 24. № 1. P. 305–314. https://doi.org/10.1039/D1GC03433B
22. *Loya J.D., Li S.J., Unruh D.K., Hutchins K.M.* Mechanochemistry as a tool for crystallizing inaccessible solids from viscous liquid components // Cryst. Growth Des. 2022. V. 22. № 1. P. 285–292. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00929
23. *Du G.-X., Xue Q., Ding H., Li Z.* Mechanochemical effects of ZnO powder in a wet super-fine grinding system as indicated by instrumental characterization // Int. J. Min. Process. 2015. V. 141. P. 15–19. https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.06.008
24. *Lu J., Lu Z., Li X., Xu H., Li X.* Recycling of shell wastes into nanosized calcium carbonate powders with different phase compositions // J. Clean. Prod. 2015. V. 92. P. 223-229. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.12.093
25. *Уракаев Ф.Х., Татыкаев Б.Б., Буркитбаев М.М., Бахадур А.М., Уралбеков Б.М.* Механохимический синтез коллоидных частиц бромида серебра в системе $NaBr–AgNO_3–NaNO_3$ // Коллоидный журнал. 2016. Т. 78. № 4. С. 501–508. https://doi.org/10.7868/S0023291216040194
26. *Lu J., Cong X., Li Y., Hao Y., Wang C.* Scalable recycling of oyster shells into high purity calcite powders by the mechanochemical and hydrothermal treatments // J. Clean. Prod. 2018. V. 172. P. 1978–1985. https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.11.228
27. *Kurniawan T., Muraza O., Hakeem A.S., Al-Amer A.M.* Mechanochemical route and recrystallization strategy to fabricate mordenite nanoparticles from natural zeolites // Cryst. Growth Des. 2017. V. 17. № 6. P. 3313–3320. https://doi.org/10.1021/acs.cgd.7b00295
28. *de Oliveira Y.S., Oliveira A.C., Ayala A.P.* Mechanochemically induced solid state transformations: The case of raloxifene hydrochloride // Eur. J. Pharm. Sci. 2018. V. 114. P. 146–154. https://doi.org/10.1016/j.ejps.2017.11.028
29. *Shalabayev Zh., Baláž M., Daneu N., Dutkova E., Bujňáková Z., Kaňuchová M., Dankova Z., Balážová Ľ., Tkáčiková Ľ., Urakaev F., Burkitbayev M.* Sulfur-mediated mechanochemical

synthesis of spherical and needle-like copper sulfide nanocrystals with antibacterial activity // ACS Sustain. Chem. Eng. 2019. V. 7. № 15. P. 12897–12909. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01849

30. *Yang P., Li X., Li Z., Fang X., Zhang K., Zhuang W., Wu J., Zhu C., Ying H.* Green mechanochemical strategy for the construction of a new bio-based nylon 524T ternary salt // ACS Sustain. Chem. Eng. 2022. V. 10. № 11. P. 3513–3520. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.1c07869
31. *Urakaev F.Kh.* Preparation, simulation and applications of monodisperse sulphur particles (overview) // Int. J. Computational Mater. Sci. Surf. Eng. 2011. V. 4. № 1. P. 69–86. https://doi.org/10.1504/IJCMSSE.2011.037353
32. *Urakaev F.Kh., Abuyeva B.B., Vorobyeva N.A., Mun G.A., Uralbekov B.M., Burkitbayev M.M.* Sulfur nanoparticles stabilized in the presence of water-soluble polymers // Mendeleev Communications. 2018. Vol. 27. № 2. P. 161–163. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2018.03.017
33. *Массалимов И.А., Самсонов М.Р., Ахметшин Б.С., Мустафин А.Г., Буркитбаев М.М., Шалабаев Ж.С., Уракаев Ф.Х.* Совместное осаждение из растворов полисульфидов нанокомпозитов на основе коллоидных частиц серы и карбонатов щелочноземельных металлов // Коллоидный журнал. 2018. Т. 80. № 4. С. 424–434. https://doi.org/10.1134/S0023291218040080
34. *Urakaev F.Kh., Burkitbayev M.M., Khan N.V.* Biological activity of sulfur nanoparticles in the sulfur–dimethyl sulfoxide–water system // Int. J. Biol. Chem. 2022. V. 15. № 2. P. 54–75. https://doi.org/10.26577/ijbch.2022.v15.i2.09
35. *Khan N.V., Burkitbayev M.M., Urakaev F.Kh.* Preparation and properties of nanocomposites in the systems S-AgI and S-Ag_2S-AgI in dimethyl sulfoxide // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2019. V. 704. № 1. P. 012007. https://doi.org/10.1088/1757-899X/704/1/012007
36. *Khan N., Baláž M., Burkitbayev M., Tatykayev B., Shalabayev Z., Nemakayeva R., Jumagaziyeva A., Niyazbayeva A., Rakhimbek I., Beldeubayev A., Urakaev F.* DMSO- mediated solvothermal synthesis of S/AgX (X = Cl, Br) microstructures and study of their photocatalytic and biological activity // Appl. Surf. Sci. 2022. V. 601. P. 154122. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.154122
37. *Khan N.V., Baláž M., Burkitbayev M.M., Tatykayev B.B., Shalabayev Zh.S., Niyazbayeva A.I., Urakaev F.Kh.* Solvothermal DMSO-mediated synthesis of the S/AgI microstructures and their testing as photocatalysts and biological agents // Int. J. Biol. Chem. 2022. V. 15. № 1. P. 79–89. https://doi.org/10.26577/ijbch.2022.v15.i1.09
38. *Urakaev F. Kh.* Scientific principles for preparation nanoscale particles by the exchange mechanochemical reactions (overview) // Int. J. Computational Mater. Sci. Surf. Eng. 2011. V. 4. № 4. P. 347–373. https://doi.org/10.1504/IJCMSSE.2011.045585
39. *Urakaev F.Kh.* Mechanochemical synthesis of nanoparticles by a dilution method: Determination of the particle mixing coefficient in a ball mill // Mendeleev Commun. 2012. V. 22. № 4. P. 215–217. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2012.06.016
40. *Urakaev F.Kh.* Preparation of $NaIn(WO_4)_{(2)}$ nanocrystals and a charge for crystal growth via the free-of-rubbing mechanical activation of the Na_2CO_3-In_2O_3-WO_3 system // Mendeleev Commun. 2016. V. 26. № 6. P. 546–548. https://doi.org/10.1016/j.mencom.2016.11.030
41. *LeBel R.G., Goring D.A.I.* Density, viscosity, refractive index, and hygroscopicity of mixtures of water and dimethyl sulfoxide // J. Chem. Eng. Data. 1962. V. 7. № 1. P. 100–101. https://doi.org/10.1021/je60012a032
42. *Ellson R., Stearns R., Mutz M., Brown C., Browning B., Harris D., Qureshi S., Shieh J., Wold D.* In situ DMSO hydration measurements of HTS compound libraries // Comb. Chem. High Throughput Screen. 2005. V. 8. № 6. P. 489–498. https://doi.org/10.2174/1386207054867382
43. *Waybright T.J., Britt J.R., McCloud T.G.* Overcoming problems of compound storage in DMSO: Solvent and process alternatives // J. Biomol. Screen. 2009. V. 14. № 6. P. 708–715. https://doi.org/10.1177/1087057109335670
44. *Rabiei M., Palevicius A., Dashti A., Nasiri S., Monshi A., Doustmohammadi A., Vilkauskas A., Janusas G.* X-ray diffraction analysis and Williamson-Hall method in USDM model for estimating more accurate values of stress-strain of unit cell and super cells (2×2×2) of hydroxyapatite, confirmed by ultrasonic pulse-echo test // Materials. 2021. V. 14. № 11. P. 2949. https://doi.org/10.3390/ma14112949
45. *Himabindu B., Latha Devi N.S.M.P., Rajini Kanth B.* Microstructural parameters from X-ray peak profile analysis by Williamson–Hall models; A review // Materials Today: Proceedings. 2021. V. 47. № 14. P. 4891–4896. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.06.256
46. *Tirpude M.P., Tayade N.T.* Frustrate microstructures composed PbS cluster's size perspective from XRD by variant models of Williamson–Hall plot method // Preprint. 2022. 25 April. 36 pp. https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-1586320/v1
47. *Nims C., Cron B., Wetherington M., Macalady J., Cosmidis J.* Low frequency Raman Spectroscopy for micron-scale and in vivo characterization of elemental sulfur in microbial samples // Sci. Rep. 2019. V. 9. № 1. P. 7971. https://doi.org/10.1038/s41598-019-44353-6
48. *Assis M., Groppo Filho F.C., Pimentel D.S., Robeldo T., Gouveia A.F., Castro T.F.D., Fukushima H.C.S.,*

de Foggi C.C., da Costa J.P.C., Borra R.C., Andrés J., Longo E. Ag nanoparticles / AgX (X= Cl, Br, I) composites with enhanced photocatalytic activity and low toxicological effects // ChemistrySelect. 2020. V 5. № 15. P. 4655–4673. https://doi.org/10.1002/slct.202000502

49. *Urakaev F.Kh.* Mechanism and kinetics of mechanochemical processes // High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders. Editor: M. Sopicka-Lizer. Boston-New York-Washington: Woodhead Publishing Limited, 2010. 422 pp. P. 9–44. https://doi.org/10.1533/9781845699444.1.9