

# Анатаз төрлийн $\text{TiO}_2$ бөөмийн талстийн хэмжээг бууруулах судалгаа

Г.Батдэмбэрэл\*, Д.Отгонбаяр

*Шинжлэх ухаан технологийн их сургууль, Хэрэглээний шинжлэх ухааны сургууль,  
Физикийн тэнхим*

Өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрмээр анатаз  $\text{TiO}_2$ -ийн талстийн хэмжээг бууруулах судалгааг рентген дифракци (XRD), тэмтрэх электрон микроскоп (SEM), фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскоп (PCCS with Nanophox) зэрэг багажуудаар нарийвчлан судлав. Нунтаглах нөхцөл (эргэлтийн хурд, нунтаглах хугацаа, ган бөмбөг ба нунтаглах материалын харьцаа, материалын концентрацийн өөрчлөлт)-өөс хамаарч талстийн хэмжээ 34 нм-ээс 8.2 нм хүртэл буурч байсан. 8.2 нм хэмжээтэй талст агуулсан  $\text{TiO}_2$  бөөмийн диаметрийн дундаж хэмжээ ~221 нм байв. Нунтаглах явцад ямар нэг метастабиль, өндөр даралт болон аморф фазауд ажиглагдаагүй.

Түлхүүр үг: рентген дифракци, тэмтрэх электрон микроскоп, анатаз, нанобөөм

## ОРШИЛ

$\text{TiO}_2$  бол байгалийн гаралтай материал юм. Энэ нь металл титанийн органик бус хагас дамжуулагч исэл болно.  $\text{TiO}_2$  нанонунтаг нь орчин үеийн нанотехнологийн салбар дахь бидний сайн мэдэх синтетик материал юм. Тус материал нь олон сонирхолтой, ашигтай, онцгой шинж чанартай. Эдгээр шинж чанарууд нь судлаачдыг тус материалыг эрчим хүч, хүрээлэн буй орчин зэрэгт ашиглахад чиглүүлж байна.  $\text{TiO}_2$  нь өндөр мэдрэмтгий, маш сайн фотокатализатор юм.  $\text{TiO}_2$  нанонунтаг бодисыг золь-гель, химийн ууршуулалтаар тундасжуулах, гидро-дулааны, микро-эмульс гэх мэт олон аргаар бэлтгэдэг. Гэсэн хэдий ч, хямд өртөгтэй зах зээлд зориулагдсан нанобөөмүүдийг их хэмжээгээр гарган авах нь өнөөдрийг хүртэл гол бэрхшээл болсоор байна. Механикаар тээрэмдэх нь нунтаглах хугацаа чухал үүрэгтэй нанонунтаг бэлтгэх энгийн арга юм. Тээрэмдэх хугацаа 0-60 цагийн хооронд хэлбэлзэж болно. Талстжилт, фаз, хэмжээ, хэлбэр, гадаргуугийн онцлог нь тээрэмдэх процесст нөлөөлдөг зарим хүчин зүйлүүд болно.  $\text{TiO}_2$  наноматериал бэлтгэхийн тулд механик хуурай аргаар тээрэмдэх нь бусад аргуудаас илүү давуу талтай. Энэ нь химийн өндөр тогтвортой байдлыг санал болгодог хямд өртөгтэй, хоргүй арга болно.  $\text{TiO}_2$ -ийг тээрэмдэх нь бөөмийн хэмжээг багасгах зорилгоор хийгддэг.  $\text{TiO}_2$  нь анатаз, рутил, брукит гэсэн гурван фазтай байдаг. Фаз ба бөөмийн хэмжээ нь материалын физик шинж чанарт нөлөөлдөг.

Брукит ба рутилийн кристалл бүтэцүүдтэй харьцуулах үед анатазийн кристалл бүтэц илүү идэвхтэй [1].

Нунтаг материал, металл эсвэл ислүүдэд механик нунтаглалт [2]-ийн явцад аморфжих [3], нанобөөмийн үүслийн дүнд гадаргуугийн урвалд орох чадварыг нэмэгдүүлэх [4], механик хайлшлалт [5], фазын хувирал [6, 7] зэрэг үзэгдлүүд явагддаг байна.

Бидний ажлын зорилго нь нуугдмал дулаан хадгалдаг наноматериалуудын кристалл бүтэц ба тэдгээрийн зарим шинж чанарыг механик үйлчлэлээс хамааруулж судлахад оршино. Тус ажилд бид өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрмээр тээрэмдсэн анатаз  $\text{TiO}_2$ -ийн туршилтын үр дүнг рентген дифракци (XRD), тэмтрэх электрон микроскоп (SEM), фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскоп зэрэг багажуудаар нарийвчлан тодорхойлсон туршилтын үр дүнгийн талаар мэдээлж байна. Мөн тээрэмдэх нөхцөл, хурд, хугацаанаас хамаарч  $\text{TiO}_2$ -ийн талст ба бөөмийн хэмжээ, улмаар тэдгээрийн кристалл бүтэц хэрхэн өөрчлөгдөх механизмыг холбож ойлгохыг хичээж байгаа болно.

## ТУРШИЛТ

*Тээрэмдэх процесс:*

“Алдрич” компанийн өндөр цэвэршилттэй (99.8%) анатаз төрлийн  $\text{TiO}_2(\text{IV})$  нунтаг нь анхдагч материал болгон ашиглагдсан. 10 г нунтаг дээжийг АНУ-д үйлдвэрлэгдсэн 1200 эргэлт/мин. бүхий өндөр энергийн чичиргээт

\* Electronic address: gdembee@must.edu.mn

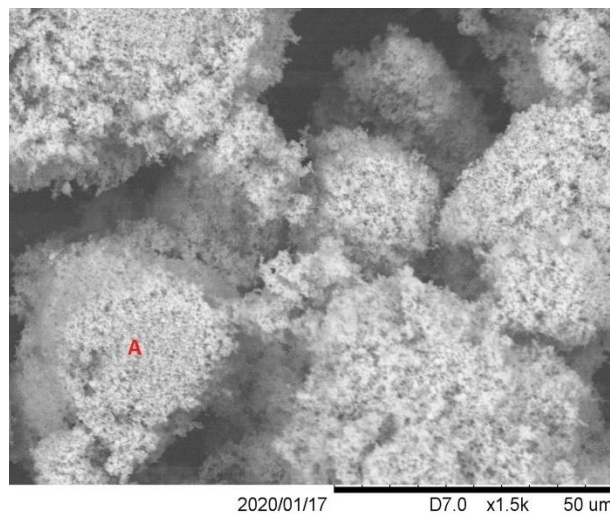
бөмбөгөн тээрэмд өндөр цэвэршилттэй ган бөмбөг бүхий хуурай 80мл-ийн ган цилиндр саванд хийсэн. Агломерацийн процессоос зайлсхийхийн тулд 5 минут тээрэмдээд  $-35^{\circ}\text{C}$ -ийн температурын орчинд 1цаг хөргөх дарааллаар гүйцэтгэсэн. Нунтаглах явцад ган бөмбөгүүд нунтаг материалыг цохилтоор бутлана. Тээрэмдэх нь янз бүрийн түвшний бөөмийн хэмжээг багасгах энгийн арга бөгөөд өөрөөр хэлбэл макро түвшнээс нано түвшинд хүргэх явдал юм. Бөмбөгөөр тээрэмдэх нь үр дүнтэй механикаар тээрэмдэх процессуудын нэг бөгөөд тээрэмдэх хугацаа нь маш чухал үүрэг гүйцэтгэдэг. Энэ процессын явцад нойтон эсвэл хуурай тээрэмдэх нөхцлийг бий болгоно. Бөөмийн хэмжээ буурч байгаа нь нунтаг-бөмбөгийн жингийн харьцаанаас хамаарна. Эцсийн бүтээгдэхүүний бөөмийн хэлбэр нь дугуй хэлбэртэй байдаг. Бөмбөгний диаметрийг тохируулах замаар түүний нарийвчлалыг тохируулж болно. Тээрэмдэх ажлыг 15 минутаас 8 цаг 25 минутийн хооронд явуулсан. 15 ба 30 минутаар тээрэмдэх үед 1мм-ийн диаметртэй 8 том ган бөмбөг ашигласан. Тэдгээр бөмбөгүүдийн нийт жин нь 65.71 г байсан. Энэ үед нунтаг дээж ба гөн бөмбөгийн массын харьцаа 1:6 байв. 1 ба 3 цагаар тээрэмдэх үед 0.5мм-ийн диаметртэй, нийт жин нь 58.05 г байх 17 жижиг ган бөмбөг ашигласан. Нунтаг дээж ба ган бөмбөгийн массын харьцаа 1:5 байв. Цааш нь 5, 6, 7 цагаар тээрэмдэх үед 0.3мм-ийн диаметртэй 36 маш жижиг ган бөмбөгүүд ашигласан. Тэдгээр бөмбөгний нийт жин 34.52 г. Энэ тохиолдолд нунтаг дээж ба ган бөмбөгийн массын харьцаа 1:3. Улмаар 8 цаг 25 минут тээрэмдэх үед янз бүрийн (1мм-ийн диаметртэй 2 ширхэг ган бөмбөг, 0.8мм-ийн диаметртэй 4 ширхэг ган бөмбөг, 0.5мм-ийн диаметртэй 3 ширхэг ган бөмбөг, 0.3мм-ийн диаметртэй 7 ширхэг ган бөмбөг) диаметртэй холимог бөмбөг ашигласан. Тэдгээрийн нийт жин нь 41.9 г, нунтаг дээж ба ган бөмбөгийн массын харьцаа 1:4 байв. Нунтаглах процесс (1-р зургийн a, c, e, f) болон судалгааны явцад (1-р зургийн b, d) ашигласан төхөөрөмжүүдийг 1-р зураг дээр үзүүлэв.



1-р зураг. Нунтаглах процесс явуулахад ашигласан багажууд: a) Өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрэм, b) рентген дифрактометр, c) нунтаг  $\text{TiO}_2$  дээж, d) Фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскоп (PCCS with Nanorho), e) янз бүрийн диаметртэй зэвэрдэггүй ган бөмбөгүүд, f) нунтаг дээж хийх зориулалттай ган сав.

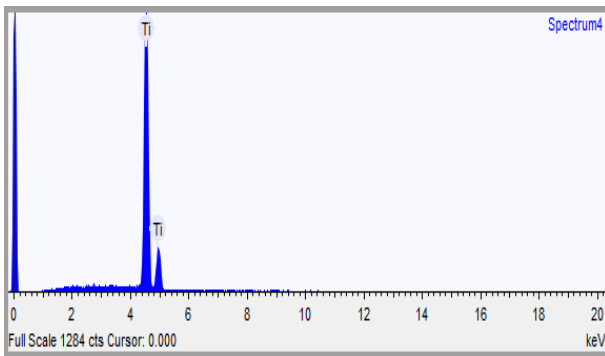
#### Тэмтрэх электрон микроскопын судалгаа (SEM):

Судалгааны дээжийг тэмтрэх электрон микроскоп (Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX)) багаж дээр хэмжсэн. Хэмжилтийн үр дүнгүүдийг 2, 3-р зургууд дээр үзүүлэв.



2-р зураг. Электрон микроскоп (SEM)-оор авсан анхдагч  $\text{TiO}_2$  нунтгийн микро-зураг (50мкм хүртэл өсгөсөн дүрс).

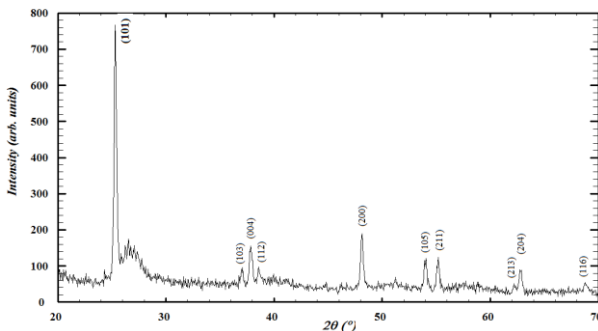
2-р зураг дээр сэвсгэр хэлбэртэй 50-80 мкм хэмжээтэй том бөөмүүд ажиглагдсан. 2-р зургийн А үсгээр тэмдэглэсэн хэсэгт шинжилгээ хийхэд зөвхөн дан ганц Ti гэсэн элементүүд илэрсэн. Үр дүнг 3-р зураг дээр үзүүлэв.



3-р зураг. Бие даасан том бөөм (А) дээр гүйцэтгэсэн элементийн шинжилгээний үр дүн.

Элементийн шинжилгээний дүнд дан ганц Ti элементээс гадна өөр элементүүд ажиглагдаагүй.

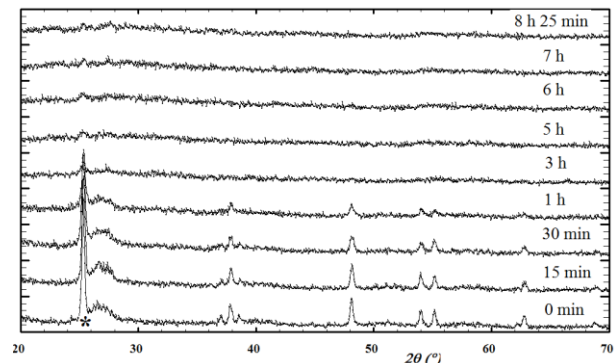
**Рентген цацрагийн дифракцийн судалгаа(XRD):**  
Рентген цацрагийн дифракцийн нарийвчилсан хэмжилт (эрчмийн интеграл хэмжилт ба шугамын өргөсөлтийг шинжлэх замаар пикийн байрлалыг хэмжих, пикийн талбайг тодорхойлох зэрэг)-ийг  $2\theta=13^{\circ}-70^{\circ}$  өнцөг мужид  $0.02^{\circ}$  өнцөг алхамтайгаар, алхам тус бүр дээр 2 секундйн зогсолттойгоор, гониомтрээр тоноглогдсон, шүүгдсэн монохроматик  $CuK_{\alpha}$  цацраг бүхий нунтгийн рентген дифрактометр “Enraf Nonius Delft” дээр гүйцэтгэсэн. Үүний тулд дифракцийн пикийн профилийн гаусс түгэлтийг хэрэглэсэн пикийг боловсруулдаг программыг ашигласан [8]. Уг рентген дифрактометрийн зургийг 1-р зургийн б) дээр үзүүлсэн. Рентген цацрагийн спектрийг боловсруулахад “FullProf Suite” программыг ашигласан [8]. Тээрэмдээгүй анхдагч дээжний рентген дифракцийн спектрийг 1-р зураг дээр үзүүлэв.



4-р зураг. Анхдагч дээж  $TiO_2$  -ийн рентген дифрактограмм.

Рентген фазын шинжилгээний дүнд анхдагч дээж  $TiO_2$  нь I41/amd гэсэн огторгуйн групп бүхий тетрагональ тэгш хэмтэй анатаз төрлийн

титаны исэл ( $TiO_2(IV)$ ) болох нь тогтоогдсон. 3-р зураг дээр анатаз төрлийн  $TiO_2$ -ийн дифракцийн пикүүдэд харгалзах Миллерийн индекс (hkl)-үүдийг хаалтанд байгаа тоогоор тэмдэглэн үзүүлэв. Эндээс хамгийн их эрчимтэй дифракцийн пикийн Миллерийн индекс (101) болох нь харагдана. Дифракцийн спектрийн шугамын өргөсөлтийн шинжилгээг (101) индекс тэй пикийн бодит профиль дээр гүйцэтгэсэн. 8 цаг хүртэл тээрэмдэх явцад рентгенограмм дээр ямар нэг фазын хувирал болон аморфжих үзэгдэл ажиглагдаагүй болно. Гэтэл [7] ажилданатаз төрлийн нунтаг  $TiO_2$ -ийг 100 цаг хүртэл тээрэмдэх явцад бүтцийн фазын хоёр шилжилт (метастабиль фаз  $TiO_2(II)$ , өндөр даралтын  $TiO_2(B)$ )-үүдийг ажигласан байсан. 4-р зураг дээр янз бүрийн хугацаанд тээрэмдэж рентген дифрактометр дээр хэмжсэн  $TiO_2$  дээжүүдийн рентгенограммыг харьцуулан үзүүлэв.



5-р зураг. Янз бүрийн хугацаа (15, 30 мин; 1, 3, 5, 6, 7, 8 цаг)-нд тээрэмдэж хэмжсэн  $TiO_2$  дээжүүдийн харьцуулсан дифрактограммууд.

5-р зургаас үзэхэд тээрэмдэх хугацаа ихсэхэд дифракцийн пикийн эрчим буурч, пикийн өргөн нэмэгдэв байв. Дээжүүдийн талстийн хэмжээг тодорхойлохын тулд Шеррегийн дараахь тэгшитгэлийг ашигласан:

$$]D_c = \frac{K \cdot \lambda}{\cos \theta \cdot \Delta B(2\theta)} \quad (1)$$

Үүнд: K- бөөмийн хэлбэрээс хамаарсан фактор, бөмбөлөг хэлбэртэй бөөмийн тохиолдолд 0.94 гэсэн утгатай.  $\lambda$ -ашигласан рентген цацрагийн долгионы урт ( $Cu/K_{\alpha}=0.154\text{nm}$ ),  $B(2\theta)$ -дифрактограмм дахь хамгийн өндөр эрчимтэй пикийн өндрийн хагаст харгалзах бүтэн өргөн,  $\theta$ -Брэггийн өнцөг.

5-р зургийн дээжүүдийн рентгенограмм дээрх хамгийн өндөр пикийн өндрийн хагас дээрх бүтэн өргөний утгыг мэдсэнээр (1) томъёог

ашиглан  $TiO_2$ -ийн талстийн хэмжээг тодорхойлж 1-р хүснэгт дээр үзүүлэв.

1-р хүснэгт. Тээрэмдэх хугацаа ба нунтаг  $TiO_2$ -ийн талстын хэмжээний хамаарал.

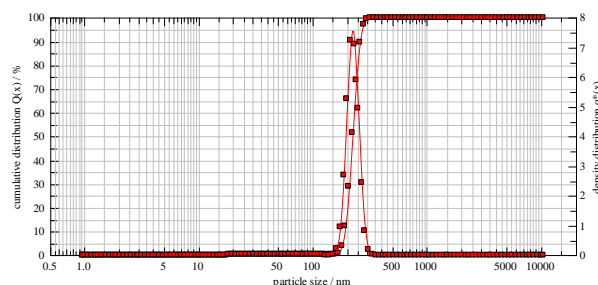
№	Тээрэмдсэн хугацаа	$\theta_0$	$\cos(\theta_0)$	$\Delta B(2\theta_0)$	K	$\lambda$ , нм (Cu/ $K_{\alpha}$ )	$D_c$ , нм
1	0	12.64 <sup>0</sup>	0.9757	0.25 <sup>0</sup>	0.94	0.154	34.0
2	15мин	12.69 <sup>0</sup>	0.9755	0.29 <sup>0</sup>	-	-	29.3
3	30мин	12.67 <sup>0</sup>	0.9756	0.31 <sup>0</sup>	-	-	27.4
4	1цаг	12.69 <sup>0</sup>	0.9755	0.30 <sup>0</sup>	-	-	28.3
5	3цаг	12.67 <sup>0</sup>	0.9756	0.38 <sup>0</sup>	-	-	22.3
6	5цаг	12.67 <sup>0</sup>	0.9756	0.83 <sup>0</sup>	-	-	10.2
7	6цаг	12.64 <sup>0</sup>	0.9757	1.03 <sup>0</sup>	-	-	8.2
8	7цаг	12.66 <sup>0</sup>	0.9756	0.53 <sup>0</sup>	-	-	16.0
9	8 цаг 25 мин	12.69 <sup>0</sup>	0.9755	0.49 <sup>0</sup>	-	-	17.3

1-р хүснэгтээс үзэхэд судалгааны анхдагч дээжэнд харгалзах талстийн хэмжээ 34 нм байсан. 15-аас 30 минут хүртэл тээрэмдэхэд талстийн хэмжээ 27 нм хүртэл буурсан. Харин 1 цаг тээрэмдэх явцад 28 нм болж бага зэрэг өссөн. Цааш нь 6 цаг хүртэл тээрэмдээд талстийн хэмжээг 8.2 нм хүртэл бууруулж чадсан. 7 цаг, 8 цаг 25 минут хүртэл нунтаглахад дээжүүд дэх талстийн хэмжээ буцаад өсөх хандлага ажиглагдсан. Эндээс бид цаашдын судалгаандаа талстийн хэмжээ нь 8.2 нм бүхий дээжийг сонгож авсан.

Нунтаг  $TiO_2$  бөөмийн хэмжээний судалгаа:

Фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскоп (PCCS with Nanophox) нь тунгалаг бус суспенз ба эмульсийн бөөмийн хэмжээ ба тогтворжилтийг 1нм-ээс 10.000 нм-ийн мужид нарийн хэмжилтийг нэгэн зэрэг гүйцэтгэдэг багаж юм. Нунтаг  $TiO_2$  дээжийг нунтаглах хугацаанаас хамааруулан давхар нэрсэн усанд хийж суспензийн дээжүүд маягаар бэлдсэн. Тус суспензийг дисперслэхэд хэт авианы үүсгүүр KS-900F-ээр 1 минутын турш үйлчилсэн. PCCS-ийн хэмжилтэнд зориулсан суспензийн дээжийг 12.5мм өргөнтэй, 12.5мм-ийн гүнтэй, 36мм-ийн өндөртэй, 50мкл-2.000мкл хүртэл дүүргэх эзлэхүүн бүхий нэг удаагийн тунгалаг пластик уветт (Eppendorf UVette®, Sympatec Item No.NZ0020) саванд хийж бэлдсэн. Дээж бүхий уветтийг 632.8нм долгионы урттай HeNe-лазерийн цацрагийн замд ортогональ байхаар термостатийн тохируулга бүхий цэвэр устай саванд хийж төхөөрөмж дотор байрлуулдаг.

Термостат бүхий савыг 0.22мкм шүүлтүүрээр шүүсэн давхар нэрсэн усаар өндрийн  $\frac{3}{4}$  байхаар дүүргэдэг. Хэмжилтийн үр дүнг боловсруулахад WINDOX 5 программыг ашигласан. Жишээ болгож 6 цагийн туршид нунтагласан  $TiO_2$  дээжний үр дүнг 6-р зураг дээр сонгож үзүүлэв. 6-р зурагтай адилхан графикуудыг бусад тээрэмдсэн дээжүүдэд гарган авсан болно.



6-р зураг. Бөөмийн хэмжээ ба кумулятив тархалт ( $Q(x)$ ), бөөмийн хэмжээ ба нягтын тархалтын хамаарал ( $q^*(x)$ ).

Кумулятив тархалтын 50%-д харгалзах бөөмийн хэмжээ нь тухайн дээжний бөөмийн дундаж хэмжээг заадаг. 6-р зургаас харахад бөөмийн дундаж хэмжээ 221 нм, бөөмийн хэмжээний тархалтын муж 41нм÷343нм, хувийн гадаргуугийн талбай 27.35 ( $m^3/cm^3$ ) гэж тус тус тодорхойлогдоно. Нанохэмжээтэй (<100нм) бөөмүүдийн тоо хэмжээ эзэлхүүний 0.04% -ийг эзэлж байв. Нягтын тархалтын хамаарлын муруйн хэлбэр Гаусс тэгш хэмтэй байв. Янз бүрийн хугацаанд нунтаглаж PCCS багажаар хэмжсэн бөөмийн хэмжээний утгуудыг туршилтын үр дүнгийн графикуудаас түүвэрлэн авч 2-р хүснэгт дээр эмхэтгэн үзүүлэв.

2-р хүснэгт. TiO<sub>2</sub>-ийн бөөмийн хэмжээний параметрууд.

№	Нунтагласан хугацаа (t)	Бөөмийн дундаж хэмжээ ( $\bar{X}_{50}$ , нм)	Бөөмийн хэмжээний тархалт (нм)	Хувийн гадаргуугийн талбай(м <sup>2</sup> /см <sup>3</sup> )
1	0 (эх дээж)	4.6 мкм	133 нм ÷ 7.7 мкм	1.30
2	15 мин.	429 нм	319 нм ÷ 6.5 мкм	14.06
3	30 мин.	381 нм	296 нм ÷ 530 нм	15.80
4	1 цаг	470 нм	368 нм ÷ 659 нм	12.81
5	3 цаг	280 нм	238 нм ÷ 368 нм	21.49
6	5 цаг	406 нм	319 нм ÷ 570 нм	14.84
7	6 цаг	221 нм	41 нм ÷ 343 нм	27.35

Материалын бөөмийн хэмжээ буурахад гадаргуугийн талбай ба гадаргуугийн эзлэхүүний харьцаа эрс нэмэгддэг. TiO<sub>2</sub> дээжийг 6 цаг тээрэмдсэний дараагаар хувийн гадаргуугийн талбайг 1.30-аас 27.35(м<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>) хүртэл өсгөж чадсан. TiO<sub>2</sub> дээжийн бөөмийн дундаж хэмжээг 4.6 мкм-ээс 221 нм хүртэл бууруулсан. 7 ба 8 цаг хүртэл тээрэмдсэн дээжүүдийн хувьд усанд тогтвортой суспензүүд бэлтгэж чадаагүй учраас PCCS багажаар хэмжих боломжгүй болсон.

#### ДҮГНЭЛТ

1. Рентген дифракцийн анализын дүнд анатаз TiO<sub>2</sub> -ийн хувьд нунтаглах хугацаанаас хамаарч ямар нэг фазын шилжилт ба аморфжих үзэгдэл ажиглагдаагүй.
2. Өндөр энергийн бөмбөгөн тээрмийн аргаар анатаз төрлийн TiO<sub>2</sub> нунтаг дээжийн талстийн хэмжээг 34 нм-ээс 8 нм хүртэл бууруулж чадсан.
3. Фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскопийн хэмжилтээр ~8 нм талст агуулсан TiO<sub>2</sub> бөөмийн дундаж хэмжээ 221 нм гэж тодорхойлсон. Нанохэмжээтэй (<100нм) бөөмүүдийн тоо хэмжээ эзэлхүүний 0.04% -ийг эзэлж байв.

#### ТАЛАРХАЛ

Тус ажил нь Монгол улсын Шинжлэх ухаан технологийн сангийн “Дулаан хадгалах наноматериалын судалгаа” сэдэвт суурь судалгааны төслийн санхүүжилтийн хүрээнд хийгдсэн болно. Судлаачдын зүгээс санхүүжилтээр дэмжсэн Монгол улсын Шинжлэх ухаан технологийн санд талархал илэрхийлж байна.

#### НОМ ЗҮЙ

- [1] T.Theivasanthi, Review on Titania Nanopowder- Processing and Applications. International Research Center, Kalasalingam University, Krishnankoil– 626126, India.
- [2] I. J. Lin and S. Nadiv, Mater. Sci. Eng. 39, 193 (1979).
- [3] T. D. Shen, C. C. Koch, T. L. McCormick, R. J. Nemanich, J. Y.Huang, and J. G. Huang, J. Mater. Res. 10, 139 (1995).
- [4] C. C. Koch and Y. S. Cho, Nanostruct. Mater. 1, 207 (1992).
- [5] K. Suzuki, J. Non-Cryst. Solids 112, 23 (1989).
- [6] K. Kubo and T. Miyazaki, J. Chem. Soc. Jpn. 71, 1301 (1968).
- [7] Suchitra Sen, M.L. Ram, S. Roy, and B.KSarkar. The structural transformation of anatase TiO<sub>2</sub> by high-energy vibrational ball milling. Journal of Material Research. Vol. 14, No. 3, Mar 1999.
- [8] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, FullProf Suite: WinPLOTTR, a graphic tool for powder diffraction. [Version: April 2014].