

Нүүрстөрөгчийн нано хоолойгуураас суулгах химийн арга болон нуман цахилалтын аргаар гарган авах боломж

Р.Галбадрах^{1*}, Э.Тэмүжин¹, Тон Ён Ли¹, Л.Энхтөр¹, Г.Шилагарди¹, Н.Төвжаргал¹, Б.Батцэнгэл²

¹Монгол Улс, Улаанбаатар-210646, Монгол Улсын Их Сургууль, Физик Электроникийн Сургууль, Ерөнхий Физикийн Тэнхим

²Монгол Улс, Улаанбаатар-210646, Монгол Улсын Их Сургууль, Хими Химийн Инженерчлэлийн Сургууль, Хими Технологийн Тэнхим

*Э-иуудан: r_galaa@yahoo.com

Нүүрстөрөгчийн Нано Хоолой(ННХ)-ийг уураас суулгах химийн(CVD) арга болон нуман цахилалтын(AD) аргаар гарган авсан. Уураас суулгах химийн CVD реактор болон нуман цахилалтын AD реакторуудыг өөрсдөө зохион бүтээв. CVD аргын хувьд CoO/Mg нано нунтгийг ННХ ургуулах пиролиз урвалын катализатороор, шатах хий бутаныг нүүрстөрөгч агуулсан хийгээр сонгон авав. Харин AD аргын хувьд Монгол орны Алагтолгойн нүүрсийг нунтаглаж толуол битумын уусмалаар зууран зуурмаг хэлбэрт оруулан, түүнийгээ өөрсдийн зохион бүтээсэн тусгай шахагчаар пресслэж цилиндр хэлбэрийн шахмал нүүрсэн электродуудыг бэлдэв. Дараа нь шахмал нүүрсэн электродуудыг мөн өөрсдийн зохион бүтээсэн бичил зууханд оруулан инерт хийн орчинд, 862⁰C температурт, дулааны боловсруулалт хийж электродуудыг бэлтгэв. Хоёр аргаар гарган авсан дээжүүдийн SEM дүрсүүд нь тэдгээрт ННХ-ийн багцууд байгааг харуулсан болно.

Түлхүүр үг: Нүүрстөрөгчийн Нано Хоолой (ННХ), Уураас суулгах химийн CVD реактор, Нуман цахилалтын AD реактор, Шахмал нүүрсэн электрод, Бичил зуух

I. ОРШИЛ

Нүүрстөрөгчийн Нано Хоолой (ННХ) нь 1991 онд анх нээгдсэнээсээ хойш шинжлэх ухааны болоод үйлдвэрлэлийн салбарын хүрээнд судлаачдын анхаарлыг ихээр татах болсон[1]. ННХ нь хамгийн бөх гангаас 100 дахин бөх (1 мм² хөндлөн огтлолын талбайтай ННХ тросс 6,3 тонн ачаа даана), цахилгаан дамжуулах чадвараараа зэсээс 1000 дахин илүү (хайлах хүртлээ дааж чадах гүйдлийн нягт 10⁷ А/см²), дулаан дамжуулалт нь зэсээс 10 дахин их, вакуумд 2800⁰C температур даадаг гэх зэрэг олон гайхамшигт шинж чанарууд нь түүнийг 21-р зууны суурь судалгааны материал болоход хүргээд байна. ННХ-ийг хольсон металл материалуудыг нано механикт нано утсанцар хэлбэрээр нь, электроникт нано мэдрүүл, компьютерийн чип хэлбэрээр ашиглаж байна[2]. Манай улсын нүүрсний геологийн нөөц 150 тэрбум тонноос багагүй үнэлэгдэж байгаа бөгөөд нүүрсний энэхүү арвин их нөөц нь зөвхөн түлш, эрчим хүчний төдийгүй нийт боловсруулах аж үйлдвэрийн бодлогод томоохон байр эзлэх үнэмлэхүй хүчин зүйлийн нэг юм. Нүүрсийг гүн боловсруулж нүүрстөрөгчийн төрөл бүрийн нанонунтаг бүтээгдэхүүн үйлдвэрлэх нь нүүрсэнд хамгийн их нэмүү өртөг шингээх боломжит аргын нэг юм. Энэхүү судалгааны ажлаар бид Монгол

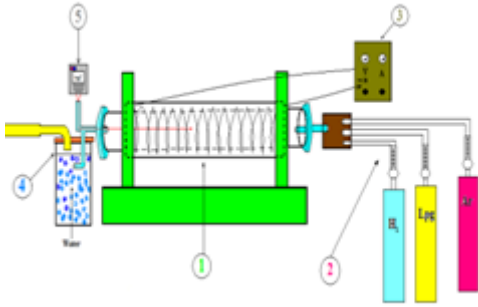
орны нүүрснээс ННХ агуулсан бүтээгдэхүүн гарган авах зорилтыг тавьж ажилласан юм.

II. НҮҮРСТӨРӨГЧИЙН НАНО ХООЛОЙГ ГАРГАХ АРГУУД

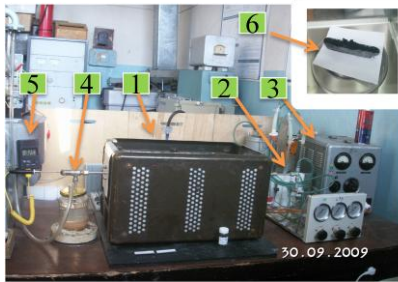
Нунтаг ННХ үйлдвэрлэх Нуман цахилалтын (Arc Discharge, AD), Уураас суулгах химийн (Chemical Vapor Deposition, CVD), Лазерийн (Laser Ablation, LA) гэсэн гурван үндсэн арга байдаг.

A. Уураас суулгах химийн CVD реактор

Манай улсын хувьд CVD аргаар ННХ үйлдвэрлэхэд шаардлагатай нүүрстөрөгчөөр баялаг хийг нүүрснээс хямд аргаар гаргах боломжтойг харгалзан бид эхлээд CVD урвалын бэсрэг реактор зохион бүтээж, олон давхар ханатай ННХ-ийг граммын хэмжээгээр үйлдвэрлэж эхлэх зорилго тавьсан юм. Бидний бүтээсэн CVD реактор нь хэвтээ болор хоолой хэлбэрийн зуух бөгөөд түүний нэг талаас аргон ба нүүрстөрөгч агуулсан хийг (угаарын хий, пропан, бутан, ацетилен гэх мэт) хольж оруулна. Хоолой дотор нано нунтаг катализатор бүхий шаазан завийг байрлуулсан байна. Холимог хий хоолойгоор урсан гарах замдаа өндөр температурт байгаа нано нунтаг катализатортай пиролиз урвалд орж катализаторын нано ширхгүүд дээр ННХ ургадаг[3].



Зураг 1а. Уураас суулгах химийн CVD реакторын бүдүүвч.



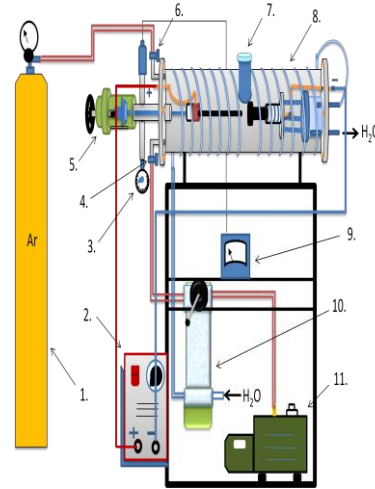
Зураг 1б. Уураас суулгах химийн CVD реакторын харагдах байдал: 1-халаагч утсаар ороогдсон хэвтээ болор хоолой, 2-аргон, устөрөгч, пропан-бутан хийнүүдийн урсгалыг тохируулж холин болор хоолойд оруулах хэсэг, 3- болор хоолойг халаах цахилгаан тэжээл, 4-хоолойгоос гарах халуун хийг тэсрэх аюулгүй зайлуулах хэсэг, 5-болор хоолой доторх орчны температурыг хянах термохосын дижитал термометр, 6-болор хоолойноос гарган авсан урвалын бүтээгдэхүүн бүхий шаазан завь.

Олон давхар хана бүхий нунтаг ННХ гарган авах CVD процессийг явуулахдаа бид 100 мг хэмжээний CoO/Mg(Bayreuth University, Germany) нано нунтаг катализаторыг сонгон авч аргон ба бутан хийн 100 см³/минут орчим хурдтай 1:1 холимог урсгал доор 750⁰ C температурт нэг цаг байлган, нүүрстөрөгчийн пиролиз урвалыг явуулахад 500 мг хэмжээний урвалын бүтээгдэхүүн үүсэж байв.

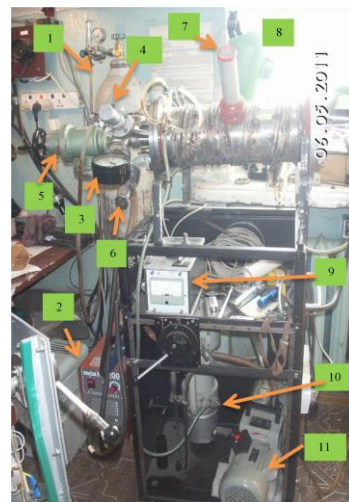
Б.Нуман цахилгалтын AD реактор

Аргон, гелий гэх мэт инерт хийн нам даралттай орчинд нүүрс-нүүрс эсвэл нүүрс-бал чулуун хос электродын хооронд 40-100А гүйдлийн хүчтэй тогтмол гүйдлийн цахилгаан нум үүсгэхэд катод дээр массын 50 хувь хүртэл ННХ агуулсан бүтээгдэхүүн үүсдэг. Манай улсад шөнийн цагаар цахилгаан эрчим хүчний үнэ хямд байдгийг харгалзан үзвэл ННХ-ийг цахилгаан нумын AD аргаар үйлдвэрлэх нь эдийн засгийн хувьд үр ашигтай байж болохыг

урдчилсан тооцоо харуулж байгаа учраас бид Нуман цахилгалтын AD реакторыг зохион бүтээсэн юм.

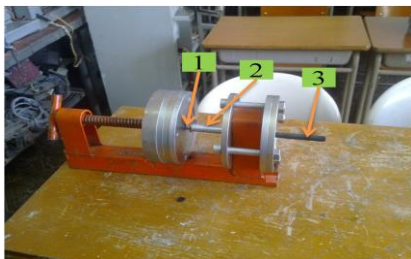


Зураг 2а. Нуман цахилгалтын AD реакторын бүдүүвч.



Зураг 2б. Нуман цахилгалтын AD реактор: 1- өндөр цэвэршилттэй аргон хий бүхий баллон, 2- 200 А хүртэл цахилгаан нум тэжээх гүйдлийн үүсгүүр, 3-манометр, 4-хийн 1-р хавхлаг, 5- анод электродыг шилжүүлэгч механизм, 6-хийн 2-р хавхлаг, 7-AD камерийн цонх, 8- AD камер, 9-термохос бүхий вакуумметр, 10- диффузын насос, 11-форвакуумын насос.

AD процесст ашиглах анод электродыг бид эх орныхоо Алаг Толгойн нүүрсний уурхайгаас олборлон гаргасан нүүрсийг бутлуураар нунтаглаж, нунтаг нүүрсээ битумийг уусгасан толуолын уусмалтай 2:1 харьцаагаар холин зуурч зуурмаг бэлтгээд, уг зуурмагаа өөрсдийн зохион бүтээсэн тусгай шахагчийн тусламжтайгаар шахаж бэлдсэн юм.



Зураг 3. Электрод шахан хэвлэгч төхөөрөг: 1- 1см-ийн диаметрэй төмөр саваа, 2- Дотоод диаметр нь 1см бүхий төмөр хоолой, 3-Шахагдан гарч буй нүүрсэн электрод.

Харин AD процессийн катод электродоор 99,9%-н цэвэршилттэй бал чулуун савааг сонгон авсан. Шахмал нүүрсэн электрод 12,5см урттай, 10 мм диаметртэй, 10,8 г жинтэй байв. Уг шахмал электродын цахилгаан эсэргүүцэл нь хязгааргүй байсан учраас түүнийг инерт хийн орчинд дулааны боловсруулалтад оруулж түүнээс органик дэгдэмхий нэгдлүүдийг нь зайлуулан цахилгаан эсэргүүцлийг нь бууруулах шаардлагатай тулгарсан юм. Иймээс бид 900°C хүртэл халах чадвартай бичил зуухыг зохион бүтээж, шахмал нүүрсэн электродоо аргон хийн орчинд 862°C температур хүртэл шат дараалалтайгаар 6-8 цаг халаан дулааны бэхжүүлэлт хийсэн.



Зураг 4. Бичил зуух: 1- Зуухны их бие, 2- Зуухны температурыг хэмжигч дижитал термометр, 3- Аргон хийг халаагч дэн, 4-Аргон хийн урсгалыг хянах блок, 5- Зуухны цахилгаан тэжээл.

Дулааны бэхжүүлэлтийн дараа нүүрсэн электродын эсэргүүцэл 7 Ом, урт 10,5 см, диаметр 9 мм, жин 6,6 грамм болж өөрчлөгдсөн байв.



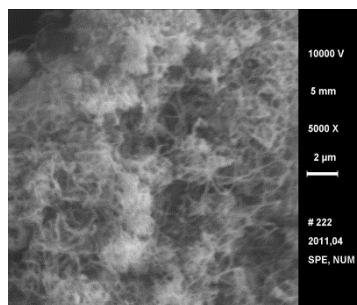
Зураг 5. Дулааны бэхжүүлэлтийн дараах шахмал нүүрсэн электрод.

Дулааны бэхжүүлэлтээр бэлтгэсэн шахмал нүүрсэн электродыг ашиглан 1 цагийн турш AD процессийг явуулахад 4 грамм орчим урвалын бүтээгдэхүүн үүсэж байв. AD процессийн үед электродууд хоорондох гүйдэл дундажаар 40А, хүчдэл дундажаар 37.3В, нуман цахилгалтын камерийн доторхи аргоны даралт дундажаар 445 Торр байв.

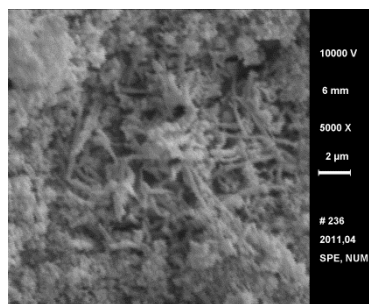
Ш.ҮР ДҮН

CVD болоод AD аргаар гарган авсан урвалын бүтээгдэхүүнүүдэд ННХ агуулагдаж байгаа эсэхийг тогтоох энгийн аргууд нь бүтээгдэхүүний SEM дүрсийг нь гаргах, ЭПР спектрийг нь хэмжих явдал юм.

Нэн түрүүнд бид урвалын бүтээгдэхүүнүүдийн бүтэц, морфологийг DSM 940-Carl Zeiss маркийн SEM-ээр хэмжсэн юм.

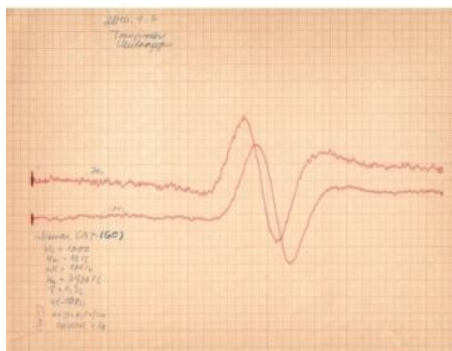


Зураг 6. CVD аргаар гарган авсан дээжийн SEM дүрс.



Зураг 7. AD аргаар гарган авсан дээжийн SEM дүрс.

Зураг 6-аас үзвэл ННХ-ийн нарийн утаслаг бүтэц, CoO/Mg катализаторын арал мэт бүтэц, харин зураг 7 дээр ННХ-ийн бүдүүн багц хэсгүүд болон нүүрстөрөгчийн бусад аморф бүтцүүд нарийн тод харагдаж байв. Дээжүүдийн SEM дүрсийг гарган авсаны дараагаар бид хоёроор гарган авсан дээжүүдийн ЭПР спектрийг СЭПР12 багажаар хэмжсэн юм.



Зураг 8. CVD аргаар CoO/Mg катализаторыг ашиглан гаргаж авсан дээжийн ЭПР спектр (ЭПР спектр дэх дээд ба доод муруйнуудын хувьд ЭПР дохио цуглуулах хугацаа харгалзан 30 ба 100 секунд байв).

Олон ханатай, цэвэршүүлээгүй ННХ-ийн ЭПР спектр бараг Лоренц хэлбэрийн $g = 2.014 \pm 0.002$ фактор бүхий $\Delta B = (50 \pm 5)$ Г хагас өргөнтэй шугам өгдөг [4]. Бидний гарган авсан бүтээгдэхүүний ЭПР спектрийн параметруудэнэ хязгаарт байсан ба олон ханатай цэвэршүүлсэн ННХ-ийн ЭПР спектрийг хэмжин харьцуулахад мөн ойролцоо байв. CVD аргаар гарган авсан дээжийн ЭПР спектрт ННХ-ийн шугам эрчим ихтэй байсан бол AD аргаар гарган авсан дээжийн ЭПР спектрт ННХ-ийн шугам сул, балархай байв. Энэ нь CVD аргаар гарган авсан дээж нь AD аргаар гарган авсан дээжээс ННХ-ийн агууламжаараа дор хаяж нэг эрэмбээр илүү байгааг харуулсан.

IV. ДҮГНЭЛТ

1. CVD болон AD аргаар ННХ гарган авах зорилго бүхий бэсрэг реакторуудыг зохион бүтээв.

2. 12,5 см урттай, 1 см диаметртэй цахилгаан дамжуулал бүхий шахмал нүүрсэн электродуудыг бэлтгэх пресслэгч төхөөрөг зохион бүтээв.

3. Шахмал нүүрсэн электродыг инерт хийн орчинд өндөр температурт (862°C) дулааны бэхжүүлэлт хийхийн тулд бичил халаагч зуухыг зохион бүтээв.

4. CVD төхөөргөөр ННХ гарган авах туршилтуудыг удаа дараалан гүйцэтгэж ННХ үүсэж байгааг SEM дүрс, ЭПР спектрийн хэмжилтээр харуулав.

5. CVD аргын хувьд катализаторын сонголтшийдвэрлэх үүрэгтэй нь харагдав.

6. Монгол орны Алагтолгойн чулуун нүүрсээр нуман цахилалтын аргад тохирсон нүүрсэн электродууд бэлтгэх аргыг боловсруулав.

7. Бэлтгэсэн нүүрсэн электродуудаа ашиглан нуман цахилалтын аргаар ННХ гарган авах цуврал туршилтуудыг удаа дараалан гүйцэтгэж, ННХ үүсэж буйг SEM дүрсээр харуулав.

8. CVD төхөөргөөр ажлын 8 цагт 2грамм ННХ агуулсан урвалын бүтээгдэхүүн, AD төхөөргөөр 4грамм урвалын бүтээгдэхүүн гарган авах бололцоотой байв.

АШИГЛАСАН НОМ, ХЭВЛЭЛ

1. Iijima, S., Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* (London, United Kingdom), 1991.354(6348): p. 56-8.
2. Ajayan, P. M., and Ebbesen, T. W. (1997). Nanometre-size tubes of carbon. *Rep. Prog. Phys.* 60, 1025-62.
3. M. Endo, K. Takeuchi, S. Igarashi, K. Kobori, M. Shiraishi and H. W. Kroto; The production and structure of pyrolytic carbon nanotubes (PCNTs), *Journal of Physical Chemistry Solids*, Vol.54, No.12, pp.1841-1848, (1993).
4. V. Djordjevic, J. Djustebek, J. Cveticanin, S. Velicknovic, M. Veljkovic, M. Veljkovic, M. Bokorov, B. BabicStojic, O. Neškovic, Methods of purification and characterization of carbon nanotubes, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 8, No. 4, August 2006, p. 1631 - 1634