

Өндөр Энергийн Бөмбөгөн Тээрмээр Гарган Авсан ZnO Нанобөөмийн Судалгаа

Г.Оюунгэрэл^{1,*}, Г.Батдэмбэрэл²

¹Монгол Улсын Боловсролын Их Сургууль, Математик, БУ Сургууль. Физикийн Тэнхим

²Шинжлэх Ухаан Технологийн Их Сургууль, Хэрэглээний Шинжлэх Ухааны Сургууль Физикийн тэнхим

Өндөр энергийн бөмбөгөн тээрмийн (HEBM) аргаар 1.4 микрон хэмжээтэй цайрын исэл (ZnO)-ийг 1, 5, 8 цагийн хугацаатай тээрэмдэж, тээрэмдэх хугацааг ихэсгэхэд талстын хэмжээ 46.64нм-ээс 3.44 нм хэмжээтэй цайрын ислийн нунтгийг амжилттай гарган авсан. Цайрын ислийн нанохэмжээт бүтцийг рентген дифракцийн аргаар судалсан. Рентген фазын анализын дүнд анхдагч дээж болох гексогональ тэгш хэмтэй (ZnO) цайрын исэлийн фазын хажуугаар цэвэр цайр (Zn), куб тэгш хэмтэй цайрын исэл (ZnO) гэсэн 2 фаз үүсч байв. Дээж тус бүрийн рентген фазын талстын хэмжээг Шеррерийн тэгшитгэлийг ашиглан тодорхойлсон. Мөн Nanophox (PCCS) –ийг ашиглан дээж тус бүрийн бөөмийн дундаж хэмжээ, бөөмүүдийн хэмжээсийн тархалтын муж, хувийн гадаргуугийн талбай зэрэг хэмжигдэхүүнүүдийн утгуудыг тодорхойлов.

Түлхүүр үг: Өндөр энергийн бөмбөгөн тээрэм, XRD, PCCS, талстын хэмжээ, бөөмийн хэмжээ, Ритвельдийн арга.

ОРШИЛ

Цайрын оксид (ZnO)-ыг хийн мэдрүүр, богино долгионы уртын гэрэл цацруулагч төхөөрөмж, хөх лазер, хавтгай дэлгэцийн тунгалаг дамжуулагч бүрээс, нарны зайн үүсгүүр, гадаргуугийн акустик долгионы төхөөрөмж зэрэг олон зүйлд хэрэглэдэг. Энэхүү металын оксидын онцгой физик шинж чанар нь фотокатализийн, химийн ба биологийн төрөл зүйлийн эсрэг фото исэлдэгч шинж чанар болно. Иймээс ZnO-ийг биологийн хэрэглээнд бактерийн эсрэг материал болгон ашигладаг [1].

Өндөр энергийн бөмбөлөгт тээрмийг нанокристалл ба аморф материал болох металын нунтгийн хайлш, композит, металын хольц ба керамикийг гаргах зорилгоор сүүлийн 30 жилд ашиглаж ирсэн [2].

Энэхүү ажлын зорилго нь өндөр энергийн бөмбөгөн тээрмээр микрон хэмжээтэй цайрын исэл (ZnO)-ийг нунтаглахад үүсэх бүтцийн өөрчлөлт, бөөмийн ба талстын хэмжээс зэргийг рентген дифрактометр, фотоны хөндлөн корреляцийн спекроскоп (PCCS) зэрэг багажуудаар судлахад оршино.

ТУРШИЛТ

Судалгааны дээж болгож 99.0% найрлагатай цэвэр цайрын ислийг сонгож авсан (Union Lab). Дээжүүдийг тээрэмдэхэд АНУ-д үйлдвэрлсэн Across International VQ-N High Speed High Energy Ball Mill (220V)-ийг ашигласан. Тээрэмдэх процессийг 1, 5, 8 цагийн туршид дараахь нөхцөлтэйгээр гүйцэтгэсэн: эргэлтийн

хурд 1200rpm, бөмбөг ба нунтагийн массын харьцаа 1:30, 20мм-ийн диаметртэй гурван бөмбөг ашигласан. Нунтаглах процессийг агаарт 80мл-ийн ган болд саванд гүйцэтгэсэн.

Нэгэн төрлийн суспензийг Хэт авианы үүсгүүр KS-900F–аар 10 минутын турш үйлчилж бэлтгэсэн. Бэлтгэсэн суспензийн бөөмийн хэмжээ ба хэмжээсийн түгэлтийг Фотоны хөндлөн корреляцийн спекроскопоор (Sympatec GmbH, Germany) тодорхойлов. Эхлээд 2 мл дээжийг (uvette) үвэтэд хийж түүнийгээ термостаттай 0,2 мкм шүүлтүүрээр шүүсэн цэвэр устай ваннанд хийсэн. Энэ дээжээ 632,8 нм долгионы урттай лазерын цацрагийн замд ортогональ байхаар байрлуулна. Усны түвшин ванны өндрийн ¾ байх ёстой. Үр дүнг WINDOX 5 програмаар боловсруулав [3].

Рентген дифракцийн спектруудийг боловсруулахад олон улсын стандарт <Crystal Impact Match!> болон FullProf. 2012 зэрэг программ хангамжуудыг ашигласан [4].

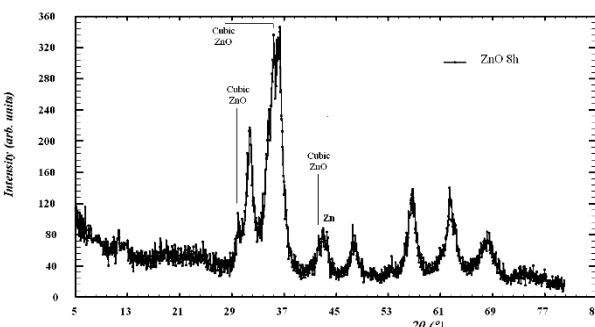
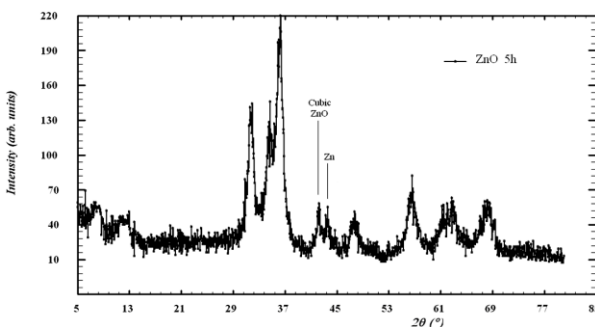
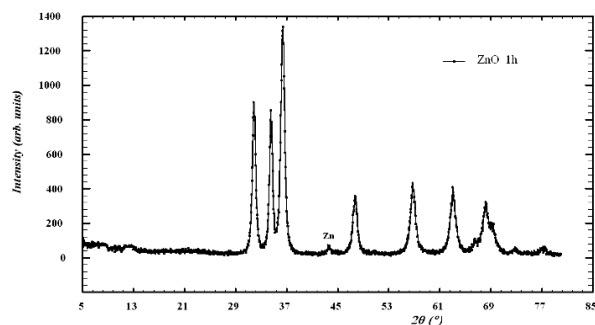
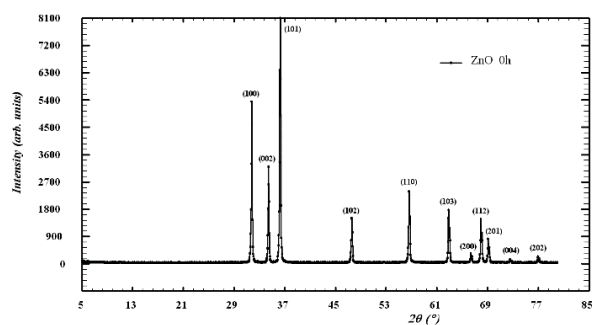
ҮР ДҮН

Тээрэмдээгүй эх дээж болон 1, 3, 8 цагийн туршид тээрэмдсэн дээжүүдийн рентген дифракцийн спектрийг 1-р зураг дээр үзүүлэв.

Рентген фазын анализын дүнд анхдагч дээж (ZnO for 0h) нь гексагональ тэгш хэмтэй байсан. Тус дээжийг 1 цагийн турш бөмбөгөн тээрмээр тээрэмдэхэд үндсэн фазын хажуугаар цэвэр цайр үүсч байсан. Энэхүү дээжийг 5 цагийн турш бөмбөгөн тээрмээр нунтаглахад дээрх хоёр фазын

* Electronic address: gerel0124@yahoo.com

зэрэгцээгээр куб тэгш хэмтэй цайрын исэл үүсч байв.



1-р зураг. Эх дээж болон 1, 5, 8 цагийн тушид тээрэмдсэн дээжүүдийн харьцуулсан рентген дифрактограмм.

Дээжийг улмаар цааш нь 8 цаг хүртэл тээрэмдэхэд дээрх 3 фаз ажиглагдахын зэрэгцээгээр куб тэгш хэмтэй фазын үүсэх тоо хэмжээ нэмэгдэж байсан. Туршлагаар хэмжсэн дээжүүдийн рентген дифрактограмаас харахад дифракцийн пикүүдийн эрчим буурч, пикүүдийн өргөн нэмэгдэж байсан. Тээрэмдэх хугацаа нэмэгдэх тусам рентген дифрактограммын фонын хэмжээ ихэсч байсан. Энэ нь дээж тус бүрийн кристалл фазын

тодорхой хувь хэмжээ аморф фаз руу хувирч байгааг илтгэнэ[5].

Дээж тус бүрийн рентген дифрактограмм дээр орших (101) гэсэн Миллерийн индекс бүхий өндөр эрчимтэй пикийн өргөнөөс талстын хэмжээг Шеррерийн тэгшитгэлийг ашиглан тодорхойлсон. Шеррерийн тэгшитгэлийг дараах байдлаар бичиж болно:

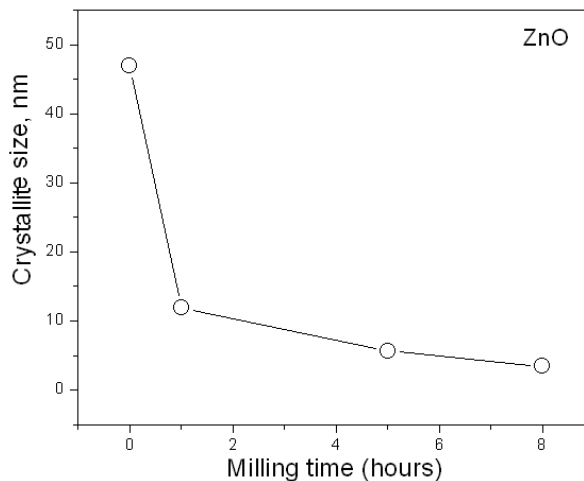
$$D_c = \frac{K \cdot \lambda}{\cos(\Theta_0) \cdot B(2\Theta_0)} \quad (1)$$

Үүнд: K -тогтмол тоо бөгөөд бөмбөлөг тэгш хэмтэй бөөмийн хувьд 0.94 гэсэн утга авдаг. λ – рентген цацрагийн долгионы урт (0.154нм), Θ_0 – Брэггийн өнцөг, B – дифракцийн пикийн өндрийн хагас дээрх харгалзах өргөний хэмжээ. Дээж тус бүрийн хувьд (1) тэгшитгэлээр талстын хэмжээг бодож 1-р хүснэгт дээр үзүүлэв.

1-р хүснэгт. Дээжийг тээрэмдсэн хугацаа ба талстын хэмжээ.

Дээж (ZnO)	Талстын хэмжээ D_c , нм
0h	46.64
1h	11.96
5h	5.66
8h	3.44

Талстын хэмжээг тээрэмдэх хугацаанаас хамааруулж 2-р зураг үзүүлэв.



2-р зураг. ZnO-ийн талстын хэмжээ тээрэмдэх хугацаанаас хамаарах нь.

1-р хүснэгтээс харахад дээжийг тээрэмдсэн хугацаа ихсэхэд талстын хэмжээ 46.64 нм-ээс 3.44 нм хүртэл буурч байгаа нь ажиглагдаж байна. Ритвельдийн аргаар дээж тус бүрийн үндсэн фаз болох гексагональ тэгш хэмтэй цайрын ислийн хувьд кристалл торын параметруудийг тооцоолсон. Торын a , c

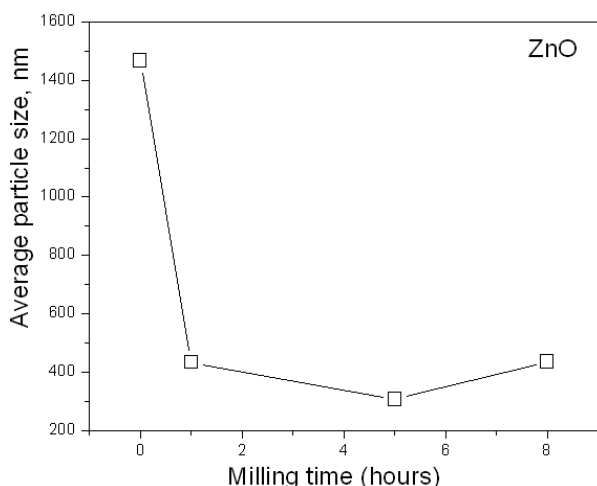
параметрууд 0 цагаас 1 цаг хүртэл буураад, 5 цаг хүртэл тээрэмдэхэд ихэсч байсан ба 5 цагаас 8 цаг хүртэл тээрэмдэхэд a , c параметрууд буурч байсан. Тус хамаарлыг 2-р хүснэгт дээр харуулав.

Цааш нь Фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскопийн аргаар дээж тус бүрийн бөөмийн дундаж хэмжээ (x_{50} , nm), бөөмүүдийн хэмжээсийн тархалтын муж (PSD, nm), хувийн гадаргуугийн талбай (S_v , m^2/cm^3) зэрэг хэмжигдэхүүнүүдийн утгуудыг тодорхойлсон.

3-р хүснэгт. Дээжийг тээрэмдсэн хугацаа ба бөөмийн дундаж хэмжээ, бөөмийн хэмжээсийн тархалт, хувийн гадаргуугийн талбай.

Дээж (ZnO)	Бөөмийн дундаж хэмжээ x_{50} , nm	Бөөмийн хэмжээсийн тархалт (PSD), nm	Хувийн гадаргуугийн талбай, m^2/cm^3
0h	1468	107—2431	4.14
1h	433	319—612	13.94
5h	306	60—426	19.70
8h	435	343—612	13.84

3-р хүснэгтээс ZnO-ийн нунтгийг 5 цаг хүртэл тээрэмдэхэд бөөмийн дундаж хэмжээ 306 nm хүртэл буураад 8 цаг хүртэл бөөмийн дундаж хэмжээ 435 nm хүрч томорч байсан. Өөрөөр хэлбэл, 5 цагаас эхлэн агломерацийн процесс явагдаж эхэлсэн. Харин энэ үед дээж тус бүрийн хувьд талстын хэмжээ 46 nm-ээс 3 nm хүртэл багасч байв (3-р зураг).



3-р зураг. ZnO-ийн бөөмийн дундаж хэмжээ тээрэмдэх хугацаанаас хамаарах нь.

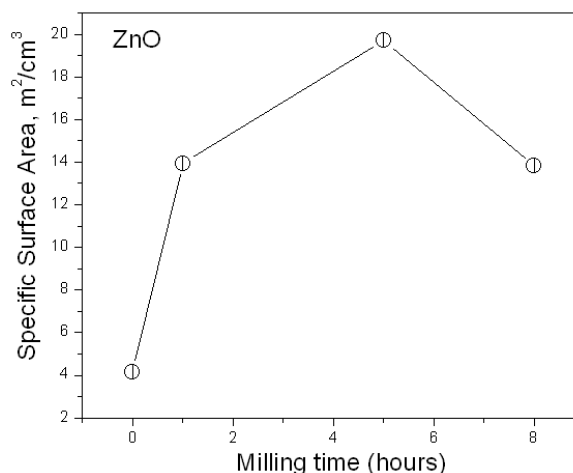
Нунтаглах хугацаанаас хамаарч бөөмийн хэмжээсийн тархалтын муж 5 цаг хүртэл буураад 8 цаг хүртэл өсч байв. 1 ба 8 цаг дээр бөөмийн хэмжээсийн тархалтийн доод хязгаар ~

2-р хүснэгт. Дээжийг тээрэмдсэн хугацаа ба кристалл торын параметр.

Дээж (ZnO)	a , Å	c , Å
0h	3.24960	5.20660
1h	3.24387	5.19580
5h	3.25864	5.21566
8h	3.25009	5.20613

Эдгээр хэмжигдэхүүнүүдийн утгуудыг 3-р хүснэгтэд үзүүлэв.

300 nm байсан бол 5 цаг дээр энэ доод хязгаар 60 nm хүрч байв. Харин 60 nm хэмжээтэй бөөмийн эзлэх хувь 0.01%-ийг эзэлж байсан. 0 цагаас 5 цаг хүртэл хувийн гадаргуугийн талбай 4.14 m^2/cm^3 -ээс 19.70 m^2/cm^3 хүртэл өсөөд 8 цаг хүртэл 13.84 m^2/cm^3 хүртэл буурч байсан (4-р зураг). Тээрэмдэх хугацаа удаан байх тусам эвдэрсэн бөөмс (агломерацид орж) бөөмнөрдөг. Энэ нь бөөмийн хэмжээ ихэсч гадаргуугийн талбай багасах шалтгаан болно (Li et al., 2008; Welham and Llewellyn, 1998).



4-р зураг. ZnO-ийн хувийн гадаргуугийн талбай тээрэмдэх хугацаанаас нь.

Дээрх зургаас харахад тээрэмдэх хугацаа ихсэхэд хувийн гадаргуугийн талбай ихсэж оргил цэгтээ хүрээд бөөмнөрөл явагдахад буурч байна.

ДҮГНЭЛТ

- Өндөр энергийн бөмбөгөн тээрэм нь цайрын ислийн нунтгийн кристалл бүтцийг өөрчлөгдөхөд хүргэсэн: анхдагч гексагональ тэгш хэмтэй цайрын ислийн хажуугаар цэвэр цайр (Zn) ба куб тэгш хэмтэй цайрын исэл (ZnO) үүсч байсан.
- Өндөр энергийн тээрмийн аргаар микрон хэмжээтэй цайрын ислийн нунтгаас 3.44 нм-ийн талстуудтай нанохэмжээт цайрын ислийн нунтгийг амжилттай гарган авсан. Харин бөөмийн хэмжээсийн хувьд нанохэмжээт бөөмүүдийг гарган авч чадаагүй. Гэсэн ч бид бөөмийн хэмжээсийн тархалтийн доод хязгаарийг 60 нм хүртэл бууруулж чадсан ч дээжийн эзэлхүүний процентийн дөнгөж 0.01%-ийг эзэлж байв.
- Механик идэвхжүүлэлтийн нөлөөгөөр дээжүүдийн хувийн гадаргуугийн талбай тодорхой хэмжээ хүртэл өсөөд буурдаг хандлага ажиглагдсан.

НОМ ЗҮЙ

- [1] Numah Salah, Sami Habib, Zishan., et al. *High-energy ball milling technique for ZnO nanoparticles as antibacterial material*. Inter. Journal of Nanomedicine. 2011; 6: 863–869.
- [2] Edval G. Araújo, Ricardo M. Leal Neto, Marina F. Pillis, Francisco Ambrózio Filho, *High-Energy Ball Mill Processing*. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares IPEN-CNEN-SP, Travessa R, n.400, Cidade Universitária - São Paulo-SP, 05508-900, Brasil.
- [3] *Nanophox Operating Instructions*. © 2008, Sympatec GmbH, System-Partikel-Technik, Am Pulverhuas 1, D-38678 Clausthal-Zellerfeld, Deutschland.
- [4] Rietveld, *Profile Matching & Integrated Intensities Refinement of x-ray and /or Neutron Data (powder and/or single-crystal)*. Version 3.5d Oct98-LLB-JRC. Juan Rodriguez-Carvajal, Laboratories Leon Brillouin (CEA-CNRS).
- [5] T. Sreckovic, N. Labus, N. Obradovic, Lj. Zivkovic, *Mat. Sci. Forum* 453-454, 435 (2004)