

Улсын бүртгэлийн
дугаар

Нууцын зэрэглэл: Б

Аравтын бүрэн
ангиллын код

Төсөл хэрэгжүүлэх гэрээний
дугаар: ШуСс-2019/34

ШИНЖЛЭХ УХААНЫ АКАДЕМИ ХИМИ, ХИМИЙН ТЕХНОЛОГИЙН ХҮРЭЭЛЭН

НАНО БҮТЭЦТЭЙ ФУНКЦИОНАЛЬ МАТЕРИАЛЫГ ЭРДЭС ТҮҮХИЙ ЭДЭЭС НИЙЛЭГЖҮҮЛЭХ СУДАЛГАА БОЛОН ХЭРЭГЛЭЭ

Суурь судалгааны төсөлт ажлын тайлан
2019-2022

Сэдвийн удирдагч:	Ж.ТЭМҮҮЖИН, Академич
Санхүүжүүлэгч байгууллага:	Шинжлэх ухаан технологийн сан
Захиалагч байгууллага:	Боловсрол, соёл, шинжлэх ухаан, спортын яам
Тайлан өмчлөгч:	Хими, химийн технологийн хүрээлэн, Энхтайван өргөн чөлөө, ШУА-ийн IV байр, Баянзүрх дүүрэг, 13330 Улаанбаатар Э-хаяг: icct@mas.ac.mn Утас: 976-480858 Факс: (976-11) 453133

РЕФЕРАТ

Монгол улс ашигт малтмалын арвин баялаг нөөцтэй бөгөөд энэхүү баялаг нь манай орны эдийн засгийн өсөлтийг хангах үндэс суурь болж байна. Манай оронд ашигт малтмалын 80 гаруй эрдсийн 6000 гаруй орд, илэрцүүд (үүнээс 80 орчим шаварлаг чулуулгийн орд) тэмдэглэгдсэн бөгөөд эдгээр илэрсэн эрдэс түүхий эдийг хаягдал багатай өвөрмөц технологийн дагуу боловсруулан шинэ төрлийн материал, хэрэглээ бий болгох, хаягдал дайвар бүтээгдэхүүнийг бүрэн боловсруулан байгаль орчинд үүсэх ачааллыг багасган улмаар эдийн засгийн өсөлтийг цаашид хангах шаардлага гарч байна.

Суурь судалгааны ажлын хүрээнд Монгол орны шаварлаг эрдэс болох каолинит, монтмориллонит, гялтгануурын шаврын эрдэс бүрдэл, химийн найрлагыг тогтоох, шавар болон олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойд (ОХННХ) суурилсан нано композит (нано бүтэцтэй функциональ) материалыг нийлэгжүүлэн гарган авах туршилт судалгааны ажлуудыг гүйцэтгэх, гарган авсан шинэ материалын химийн найрлага, бүтэц, шинж чанарыг тодорхойлох, хэрэглээний чиглэлийг тодорхойлох зорилго тавьж, туршилт судалгааны ажлыг хийж гүйцэтгэв.

Лабораторийн нөхцөлд ОХННХ гарган авах зорилгоор химийн ууршуулалт явуулах хийн оролт (Ar , C_2H_2) бүхий корунд, кварцан хоолой бүхий өндөр температурын шатаалт явуулах реактор болон энгийн хялбар хийцтэй, өртөг хямд, усан орчинд нүүрстөрөгчийн нано хоолой (ННХ) гарган авах реакторыг угсарч, технологийн горимыг тогтоов. Байгалийн монтмориллонит шавраас нийлэгжүүлэн гарган авсан $Fe-SiO_2$ катализаторын тусламжтайгаар аргон хийн (50 мл/мин) орчинд ацетилен хийнээс (25 мл/мин) химийн ууршуулалтын аргаар ($750^\circ C$, 120 мин), мөн нуман цахилалтын аргаар (өдөөх хүчдэл 16V, тусгаарлах зай 1мм, тогтмол хүчдэл 80A) графитаас ННХ-г гарган авч, шинж чанарыг тодорхойлоход, хоолой хэлбэрийн, ханын зузаан 16-17нм бүхий ОХННХ үүссэн байна.

Судалгаанд авсан 5 ордын 3 төрлийн шаврын химийн болон эрдсийн найрлага, шинж чанарыг тодорхойлсон. Үүнээс сонгосон Хонгор-Овоогийн каолинит шаврыг дулааны ($700^\circ C$, 4 цаг), механохимийн (5-30 мин), хүчлийн уусалтын аргаар (20% H_2SO_4 , $90^\circ C$, 30-240 мин), харин Хөмүүлтийн монтмориллонит шаврыг урьдчилан боловсруулсны (нунтаглах, шигших /47 мкм/, хүнд хөнгөний аргаар ялгах) дараа хүчил, шүлтийн уусгалт хийж (36% HCl , 36% $NaOH$, $120^\circ C$, 10 цаг), технологийн оновчтой горимыг тогтоон сүвэрхэг нано композит материалыг гарган авсан. Энэхүү боловсруулсан каолинит шаврыг олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойтой (0.5%) хольж, механохимийн аргаар боловсруулсны дараа хүчлийн

уусгалт хийн композит материалыг гарган авсан. Монтмориллонитын шаврын хувьд ОХННХ-той химийн аргаар нийлэгжүүлж нано композит материал гарган авч, шинж чанарыг тодорхойлсноос гадна монтмориллонитыг тунадасжуулах аргаар боловсруулж, эрдсийн гаралтай хувийн гадаргуугийн талбай нь $796 \text{ м}^2/\text{г}$, 2 нм нүхний радиустай мезо сүвэрхэг цахиурын ислийг гарган авч, химийн ууршуулалтын аргаар ННХ гарган авах катализаторын (Fe-SiO_2) суурь материал болгон ашигласан.

Худалдааны ОХННХ-н гадаргууг концентрацтай азотын хүчлээр исэлдүүлж (80°C , 48 цаг), полиэтиленгликол (PEG) болон төмрийн ислийн нано жижиг хэсэгтэй нийлэгжүүлэн хоёр төрлийн нано композит материалуудыг химийн аргаар гарган авч, талст бүтэц, гадаргуугийн шинж чанар, химийн найрлагыг тодорхойлов. Гарган авсан нано композит материалуудыг адсорбент болгон ашиглах судалгааг явуулахад, метилен хөхийн шингээлтийн багтаамж $197.24\text{-}224.2 \text{ мг/г}$, зэсийн (II) ионы хувьд $95.79\text{-}107.7 \text{ мг/г}$ байсан бөгөөд шингээгч материал болох боломжтойг тогтоов.

Туршилт судалгааны ажлын үр дүнгээр нийт 8 эрдэм шинжилгээний өгүүлэл хэвлүүлснээс мэргэжлийн олон улсын сэтгүүлд (Scopus indexed) 2, олон улсын хурлын эмхэтгэлд 1, дотоодын эрдэм шинжилгээний сэтгүүлд 5 өгүүлэл хэвлүүлсэн. Эрдэм шинжилгээний илтгэл нийт 10-ыг хэлэлцүүлснээс олон улсын хуралд 6, дотоодын хуралд 4 илтгэл хэлэлцүүлж, технологийн заавар 1, лавлах материал (товхимол) 1-ийг боловсруулж, батлуулсан.

Энэхүү тайлан нь 6 бүлэг хэвлэмэл 101 хуудас, 54 зураг, 19 хүснэгтээс тогтох бөгөөд Нэгдүгээр бүлэгт шаварлаг чулуулгийн үндсэн шинж чанар, Монгол орны шаварлаг чулуулгийн тархалт, нөөц, нүүрстөрөгчийн нано хоолойн талаарх судалгаа, шаварлаг чулуулгийг боловсруулах аргууд болон хэрэглээний талаарх хэвлэлийн тойм, Хоёрдугаар бүлэгт судалгааны материал, арга зүй, Гуравдугаар бүлэгт Нүүрстөрөгчийн нано хоолой гарган авах туршилт, судалгаа, Дөрөвдүгээр бүлэгт Шаварлаг эрдсээс нүх сүвэрхэг материал гарган авах судалгаа, Тавдугаар бүлэгт Шаварт суурилсан нано бүтэцтэй функциональ материал гарган авах судалгаа, хэрэглэх боломж, Зургаадугаар бүлэгт Нүүрстөрөгчийн нано хоолойд суурилсан нано бүтэцтэй функциональ материал гарган авах судалгаа, хэрэглэх боломжийг, төгсгөлд нь судалгааны ажлын ерөнхий дүгнэлт, тайланд багтсан зураг, хүснэгтийн тайлбар, ашигласан материал, суурь судалгааны төсөлт ажлын хүрээнд хийгдсэн бүтээлийн жагсаалтыг оруулан бичсэн болно.

Түлхүүр үг: шавар, шаварлаг чулуулаг, нуман цахилалт, химийн ууршуулалт, шингээгч материал, нүүрстөрөгчийн нано хоолой.

Гүйцэтгэгчдийн нэрийн жагсаалт

1. Батмөнхийн Даваабал, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, магистр (MSc)
2. Бүрэнхангайн Дархижав, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, доктор (Ph.D)
3. Гэндэнжамцын Оюун-Эрдэнэ, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, доктор (Ph.D)
4. Долгормаагийн Анударь, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, магистр (MSc)
5. Лувсандагвын Мандахсайхан, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, магистр (MSc)
6. Очирхуягийн Алтантуяа, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, доктор (Ph.D)
7. Рэнцэнноровын Уламбаяр, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, магистр (MSc)
8. Уяатын Баярзул, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, магистр (MSc)
9. Цоодолын Золзаяа, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, доктор (Ph.D)

ГАРЧИГ

РЕФЕРАТ	1
НЭР ТОМЬЁО, ТОВЧИЛСОН ҮГИЙН ТАЙЛБАР ЖАГСААЛТ	7
ОРШИЛ	8
НЭГДҮГЭЭР БҮЛЭГ. СУДАЛГААНЫ АЖЛЫН ТОЙМ	10
1.1. Шаварлаг чулуулгийн үндсэн шинж чанар	10
1.1.1. Бүтэц ба ангилал	10
1.1.2. Эрдсийн болон химийн найрлага, солилцлын ион	14
1.2. Монгол орны шаварлаг чулуулгийн тархалт	18
1.3. Нүүрстөрөгчийн нано хоолой, ангилал, шинж чанар, гарган авах арга	22
1.4. Шаварлаг чулуулгийг боловсруулах, ашиглах арга	26
ХОЁРДУГААР БҮЛЭГ. СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ	30
2.1. Судалгааны материал	30
2.2. Судалгааны арга зүй	30
2.2.1. Рентген флюоресценцын спектрометр	31
2.2.2. Рентген дифрактометр	31
2.2.3. Нил улаан туяаны спектрометр	32
2.2.4. Раман спектроскоп	33
2.2.5. Электрон микроскоп	34
2.2.6. Термогравиметр	36
2.2.7. Индукцын холбоост плазмын спектрометр	37
2.2.8. Хувийн гадаргуугийн талбай тодорхойлох арга	37
2.2.9. Нунтаг материалын нягт тодорхойлох пикнометрийн арга	38
ГУРАВДУГААР БҮЛЭГ. НҮҮРСТӨРӨГЧИЙН НАНО ХООЛОЙ ГАРГАН АВАХ ТУРШИЛТ, СУДАЛГАА	39
3.1. Судалгааны материал, арга зүй	39
3.2. Судалгааны ажлын үр дүн, хэлэлцүүлэг	42
3.2.1. Химийн ууршуулалтын аргаар нүүрстөрөгчийн нано хоолой гарган авах судалгаа	42
3.2.2. Нуман цахилалтын аргаар нүүрстөрөгчийн нано хоолой гарган авах судалгаа	44
3.3. Бүлгийн дүгнэлт	46

ДӨРӨВДҮГЭЭР БҮЛЭГ. ШАВАРЛАГ ЭРДСЭЭС НҮХ СҮВЭРХЭГ	
МАТЕРИАЛ ГАРГАН АВАХ СУДАЛГАА	46
4.1. Каолинитын судалгаа	46
4.1.1. Судалгааны материал, арга зүй	48
4.1.2. Судалгааны ажлын үр дүн, хэлэлцүүлэг	49
4.2. Монтмориллонитын судалгаа	53
4.2.1. Судалгааны материал, арга зүй	54
4.2.2. Судалгааны ажлын үр дүн, хэлэлцүүлэг	54
4.3. Гялтгануурын судалгаа	58
4.3.1. Судалгааны материал, арга зүй	58
4.3.2. Судалгааны ажлын үр дүн, хэлэлцүүлэг	59
4.4. Бүлгийн дүгнэлт	64
ТАВДУГААР БҮЛЭГ. ШАВАРТ СУУРИЛСАН НАНО БҮТЭЦТЭЙ ФУНКЦИОНАЛЬ	
МАТЕРИАЛ ГАРГАН АВАХ СУДАЛГАА, ХЭРЭГЛЭХ БОЛОМЖ	65
5.1. Каолинит шаварт суурилсан нано композит материал гарган авах судалгаа	65
5.1.1. Судалгааны материал, арга зүй	66
5.1.2. Судалгааны ажлын үр дүн, хэлэлцүүлэг	66
5.2. Монтмориллонит шаварт суурилсан нано композит материал гарган авах судалгаа	71
5.2.1. Судалгааны материал, арга зүй	72
5.2.2. Судалгааны ажлын үр дүн, хэлэлцүүлэг	73
5.3. Бүлгийн дүгнэлт	77
ЗУРГААДУГААР БҮЛЭГ. НҮҮРСТӨРӨГЧИЙН НАНО ХООЛОЙД СУУРИЛСАН	
НАНО БҮТЭЦТЭЙ ФУНКЦИОНАЛЬ МАТЕРИАЛ ГАРГАН АВАХ СУДАЛГАА,	
ХЭРЭГЛЭХ БОЛОМЖ	78
6.1. Судалгааны материал, арга зүй	79
6.2. Судалгааны ажлын үр дүн, хэлэлцүүлэг	81
6.3. Бүлгийн дүгнэлт	84

ЕРӨНХИЙ ДҮГНЭЛТ	85
ХҮСНЭГГИЙН ЖАГСААЛТ	87
ЗУРГИЙН ЖАГСААЛТ	88
АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ	91
БҮТЭЭЛИЙН ЖАГСААЛТ	99-101

НЭР ТОМЬЁО, ТОВЧИЛСОН ҮГИЙН ТАЙЛБАР ЖАГСААЛТ

BET – “Брунауэр-Эммет-Теллер”-ын арга
CEC - Катион солилцлын багтаамж
СТАВ – Цетримон бромид
CVD – Химийн ууршуулалтын арга
DTA – Дифференциал дулааны шинжилгээ
DMF – Диметилформаид
FTIR – Нил улаан туяаны спектрометр
HMDA - Гексаметилдиамин
ICP-OES - Индукцын холбоост плазмын спектрометр
OPC – Энгийн портланд цемент
PEG - Полиэтилен гликол
SEM – Сканинг электрон микроскоп
SEM-EDS – Сканинг электрон микроскоп - энергийн тархалтын спектрометр
SSA – Хувийн гадаргуугийн талбай
TEM – Трансмиссын электрон микроскоп
TG/DTA – Термогравиметр/Дифференциал дулааны шинжилгээ
XRD – Рентген дифрактометр
XRF – Рентген флюоресценцийн спектрометр
ДТГ – Дифференциал термогравиметрийн муруй
ДХННХ – Давхар ханат нүүрстөрөгчийн nano хоолой
МК – Метакаолин
ННХ – Нүүрстөрөгчийн nano хоолой
НУТ – Нил улаан туяа
НХННХ – Нэг ханат нүүрстөрөгчийн nano хоолой
ОХННХ – Олон ханат нүүрстөрөгчийн nano хоолой
ТГ – Термогравиметрийн муруй
Ш.Г.А – Шатаахад гарах алдагдал
мкм – микрометр (10^{-6} метр)
нм – нанометр (10^{-9} метр)
мкмоль – микромоль (10^{-6} моль)
мг – миллиграмм (10^{-6} кг)
экв. - эквивалент

ОРШИЛ

Статистикийн 2022 оны эхний 9 сарын байдлаар Монгол улсын дотоодын нийт бүтээгдэхүүний 22.8% нь уул уурхайн салбартай холбоотой байна^[1]. Тухайлбал, 2022 оны эхний 7 сарын байдлаар чулуун нүүрс, зэсийн баяжмал, төмрийн хүдэр, цайрын баяжмал, хайлуур жонш, молибдены баяжмал, боловсруулаагүй нефть, боловсруулаагүй буюу хагас боловсруулсан алт, мөнгө, тунгаасан зэс ба хайлш зэрэг уул уурхайн бүтээгдэхүүн манай улсын нийт экспортын 93.9 хувийг эзэлж байна^[2].

Монгол улсын эдийн засгийн төрөлжилтийг нэмэгдүүлж, тэргүүлэх салбаруудыг бодлогоор дэмжүүлэн хөгжүүлэх, экспортын шат дараалсан өсөлтийг хангах, нэмүү өртөг шингэсэн үйлдвэржилтийн бодлогыг урт хугацаанд тогтвортой барих суурь зарчимд тулгуурлан боловсруулагдсан “Алсын хараа-2050” Монгол улсын урт хугацааны хөгжлийн бодлого (МУ-ын Их Хурлын 2020 оны 5 дугаар сарын 13-ны өдрийн 52 дугаар тогтоолоор батлагдсан^[3]), “Шинэ сэргэлтийн бодлого”-д (МУ-ын Их Хурлын 2021 оны 12 дугаар сарын 30-ны өдрийн 106 дугаар тогтоолоор батлагдсан^[4]) нэмүү өртөг шингэсэн уул уурхайн бүтээгдэхүүний хэмжээг дээшлүүлэх зорилт тавьсан. Тиймээс уул уурхайн анхдагч бүтээгдэхүүнээс гадна мэдлэг шингэсэн бүтээгдэхүүний үйлдвэрлэлийг хөгжүүлэх нь одоогийн их өрсөлдөөнт зах зээлд тухайн улс хөгжлийнхөө байр суурийг олоход чухал үүрэг гүйцэтгэнэ гэж үзэж байна.

Монгол оронд шаварлаг чулуулгийн судалгааны ажил 1947 оноос ЗХУ болон бусад социалист орнуудын геологичдын оролцоотойгоор хийгдэж эхэлсэн бөгөөд үүний үр дүнд 133130 орчим мян.м³ нөөцтэй 80 орчим шаварлаг чулуулгийн орд газрын талаарх геологи хайгуулын ажил, 1990-ээд оны үед томоохонд тооцогдох шаврын 20 ордын чулуулагт нарийвчилсан шинжилгээ туршилтын ажлыг хийж гүйцэтгэсэн байна^[5].

20-р зууны сүүлийн арван жилд анх нийлэгжсэн боловч маш хурдтайгаар үйлдвэрлэл практикт шилжсэний дээр гарган авсан материалын хими, физик, механик, цахилгаан, дулааны шинж чанарыг сайжруулж буй бүтээгдэхүүн нь нүүрстөрөгчийн нано хоолой юм. Элсэвиер (Elsevier) компанийн Скопус (Scopus) хайлтын системээр шалгахад гарчигт нь Нүүрстөрөгчийн нано хоолой (Carbon nano tube) гэсэн үг орсон өгүүлэл 2017 онд 275, 2022 оны байдлаар 3334 хэвлэгдсэнээс үзэхэд, нүүрстөрөгчийн нано хоолойн шинэ хэрэглээ түүний функциональ шинж чанарыг сайжруулах нь хамгийн эрэлттэй судалгааны нэг болох нь харагдаж байна.

Нано бүтэцтэй материалуудыг урьд нь химийн өндөр үнэтэй урвалж, багаж төхөөрөмжийг ашиглан лабораторийн нөхцөлд нийлэгжүүлдэг байсан бол ижил болон давуу шинж чанартай бүтээгдэхүүнийг байгалийн түүхий эд болох шаврыг ашиглан хялбар аргаар нийлэгжүүлэх боломжийг энэхүү судалгааны ажил олгож байна.

СУДАЛГААНЫ АЖЛЫН ЗОРИЛГО

Энэхүү судалгааны ажлын хүрээнд химийн ууршуулалт болон нуман цахилалтын аргаар нүүрстөрөгчийн нано хоолой гарган авах, нүүрстөрөгчийн нано хоолойг нүх сүвэрхэгжүүлсэн шаварлаг эрдэс дээр суулгаж, мөн нүүрстөрөгчийн нано хоолойг нийлэгжүүлэн функциональ шинж чанартай болгон гадаргуугийн талбай өндөртэй, хэрэглээний шинжийг нь сайжруулсан шинэ төрлийн материал гарган авч, бүтэц, шинж чанарыг трансмиссын электрон микроскоп (TEM), сканнинг электрон микроскоп (SEM) ба рентген дифрактометр (XRD), нил улаан туяаны спектрометр (FTIR) зэрэг орчин үеийн дэвшилтэт багаж тоног төхөөрөмж ашиглан судалж тогтоох зорилгыг тавьсан болно.

ЗОРИЛТ

Дээр дэвшүүлсэн зорилгын хүрээнд дараах зорилтыг дэвшүүлэв:

1. Нүүрстөрөгчийн нано хоолойг химийн ууршилтын аргаар суулган нийлэгжүүлэх туршилтыг явуулах реакторыг угсарч, технологийн горимыг тогтоох,
2. Нүүрстөрөгчийн нано хоолойг нуман цахилалтын аргаар гарган авах реакторыг угсарч, туршилтыг явуулах, горимыг тогтоох,
3. Эх орны эрдэс түүхий эд, шаварлаг эрдсийг (каолинит, монтмориллонит, гялтгануурын төрлийн) уусган нүх сүвэрхэг материал гарган авах технологийн параметрыг тогтоох,
4. Эрдэс түүхий эдээс уусгах аргаар гаргасан сүвэрхэг шаврыг суурь материал болгон нүүрстөрөгчийн нано хоолойтой нийлэгжүүлэн нано бүтэцтэй композит (функциональ) материал гарган авч шинж чанарыг тодорхойлох,
5. Нүүрстөрөгчийн нано хоолойд суурилсан нано бүтэцтэй композит (функциональ) материал гарган авч шинж чанарыг тодорхойлох.

НЭГДҮГЭЭР БҮЛЭГ. СУДАЛГААНЫ АЖЛЫН ТОЙМ

1.1. Шаварлаг чулуулгийн үндсэн шинж чанар

Байгалийн янз бүрийн хүчин зүйлийн нөлөөллөөр уулын чулуулаг өгөршин задарч хувирсны үр дүнд шавар үүснэ. Шавар нь түүнийг үүсгэгч шаварлаг эрдсээс голлон бүрдэх ба төрөл бүрийн уулын чулуулаг, органик нэгдэл зэргийг хольц байдлаар агуулсан олон найрлагатай систем юм^[5]. Шаврын шинж чанар нь хими, эрдсийн найрлага, ширхэглэлийн бүрэлдэхүүн, үүсгэгч эрдсүүдийн талст бүтцийн онцлогоор голлон тодорхойлогдоно.

1.1.1. Бүтэц ба ангилал

Шавар нь 0.005 мм-ээс бага диаметртэй, зөөлөн, сул холбоогоор холбогдсон, нарийн ширхэгтэй байгалийн чулуулаг эсвэл шороон материал юм. Шавар нь хөрс, керамик шавар, шаварлаг занар, мөстлөгийн шавар, эрдсийн бүлгийн хээрийн жонш агуулсан чулуулгийн өгөршил болон элэгдлийн улмаас үүсдэг. Өгөршлийн үед хээрийн жоншны агууламж гидролизын процессын үр дүнд гажуудаж, каолинит (каолин шавар дахь анхдагч эрдэс) болон монтмориллонит (бентонит шавар дахь анхдагч эрдэс) зэрэг шаварлаг эрдсүүд үүсдэг^[6].

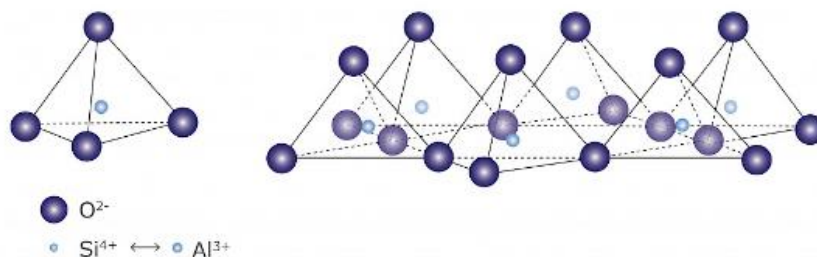
Шавар гэдэг нэр томъёог ерөнхийдөө уян налархай шинж чанартай, маш жижиг хэмжээтэй тоосонцор (ердийн үед <2 мкм-ээс бага хэмжээтэй), магни, төмөр агуулдаг, хөнгөнцагааны гидрат үе бүхий силикатаас бүрдсэн эрдэс бодисын хэсгүүд эсвэл тоосонцор гэж тодорхойлдог^[7]. Шаварлаг эрдэс нь цахиур, хөнгөнцагаан, устөрөгч, хүчилтөрөгчийн атомоос бүрдэх бөгөөд усыг шингээхдээ сайн, устай үед уян зөөлөн, хатсаны дараа эсвэл шатаахад хатуурдгаараа бусад чулуулгаас ялгагддаг эрдэс юм^[8].

Шаварлаг эрдсийн хамгийн чухал төлөөлөгч нь үелсэн бүтэцтэй силикатын (цахиурлаг) төрлийн эрдэс (каолинит, монтмориллонит) юм. Монтмориллонитын эрдсийг агуулсан шаврыг бентонит гэж ерөнхий нэрээр нэрлэдэг. Шаварлаг эрдсийг ерөнхийд нь анхдагч болон хоёрдогч гэсэн 2 бүлэгт хуваан үзэж болно. Чулуулгийн эвдрэлээс эхэлж үүссэнийг нь анхдагч, цаашид усаар угаагдан зөөгдөж нэг газар хуримтлагдсаныг нь хоёрдогч гэж ангилдаг.

Мөн шаварлаг эрдсийн хольц, химийн найрлага, талст бүтцийн онцлогоос нь шалтгаалан галд тэсвэртэй, тэсвэрлэг, амархан хайламтгай гэж ангилдаг. Энэхүү шинж чанараас шалтгаалан хэрэглээ нь өөр байна. Тухайлбал, бентонит шаврын 24% нь үйлдвэрлэлд холбогч, 23% нь шингээгч материал, 15% нь төмрийн хүдрийг боловсруулах зорилгоор, харин каолинитын 66% нь цаас хийхэд, үлдэх хувь нь шаазан ваар болон бусад зорилгоор ашиглагддаг. Харин элбэг тохиолддог холимог

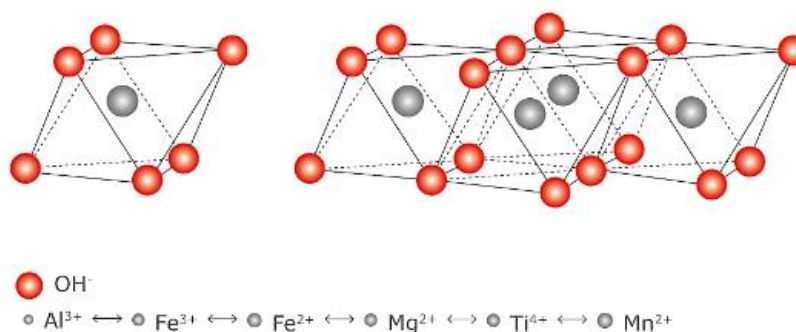
шаврын 54% нь тоосго, 17 нь цемент, 15% нь хөнгөн жинтэй эдлэл хийхэд хэрэглэгддэг бол галд тэсвэртэй шаврын 50% нь галд тэсвэртэй материал үйлдвэрлэхэд хэрэглэгдэж байна^[13].

Шаварлаг эрдсийн талст бүтэц нь тетраэдр ба октаэдр давхаргаас бүрдэх ба тетраэдр давхарга нь гол дундаа цахиурын атом агуулсан, дөрвөн оройдоо хүчилтөрөгчийн атом агуулах бөгөөд тэдгээр нь хүчилтөрөгчөөрөө хоорондоо холбогдож тетраэдр давхаргыг үүсгэдэг (Зураг 1).



Зураг 1. Тетраэдрин загвар^[14]

Октаэдр давхарга нь гол дундаа хөнгөнцагааны атом агуулсан зургаан өнцөгтөө хүчилтөрөгчийн атом бүхий октаэдр байх бөгөөд тэдгээр нь хоорондоо хүчилтөрөгчийн атомуудаар холбогдон давхаргыг үүсгэнэ (Зураг 2).



Зураг 2. Октаэдрин загвар^[14]

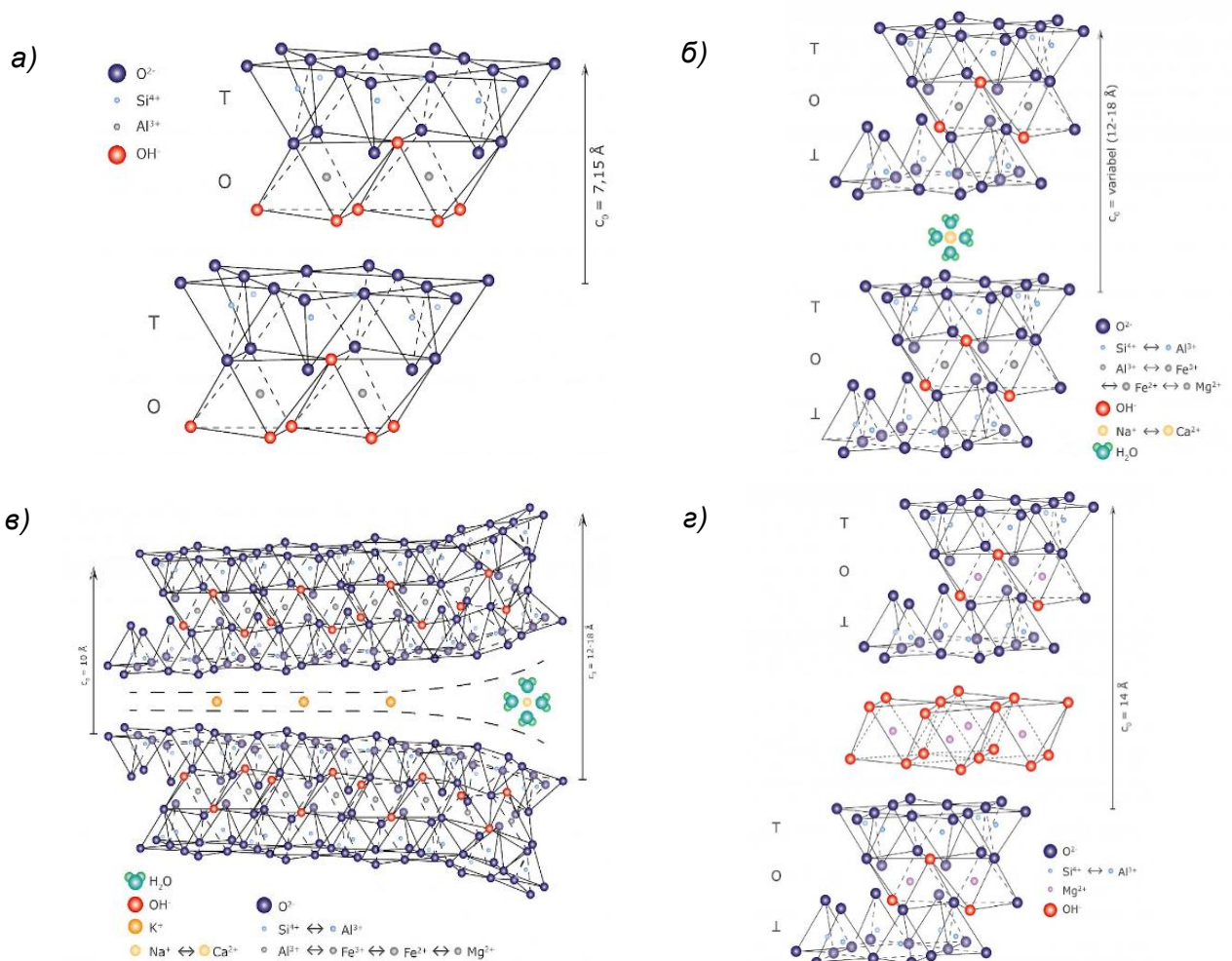
Шаварлаг эрдсүүд голдуу хоёр эсвэл гурвалсан бүтцийн элементүүд ээлжлэн байрласан үеүдээс тогтсон давхарлаг бүтэцтэй байна.

Хүснэгт 1. Шаварлаг эрдсийн бүлгүүдийн физик шинж чанар

Бүлэг	Каолин	Монтморил-лонит	Гялтгануур	Хлорит
Бүтэц	(1:1)	(2:1)	(2:1)	(2:2)
Давхаргын цэнэг	<0.01	0.5-1.2	1.4-2	
Хавтгай хоорондын зайн утга	7Å	14-17Å	10Å	14Å
Катион солилцлын багтаамж (СЕС), мг-экв/100г	1-10	80-150	10-40	<10
Хувийн гадаргуугийн талбай (SSA), м ² /г (ВЕТ-н аргаар)	5-40	40-800	10-250	10-55

Хүснэгт 2. Эрдсийн бүлэг дээр суурилсан нийтлэг шаварлаг эрдсийн томьёо

Бүлэг	Эрдэс	Томьёо
Каолин	Каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	Серпентин	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Монтмориллонитын бүлэг	Пирофиллит	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
	Тальк	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Монтмориллонит	$(Na, Ca)_{0.33}(Mg, Al)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$
	Сапонит	$Ca_{0.25}(Mg, Fe)_3((Al, Si)_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$
	Гекторит	$Na_{0.3}(Mg, Li)_3(Si_4O_{10})(F, OH)_2$
	Бейделлит	$(Na, Ca_{0.5})_{0.3}Al_2((Si, Al)_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$
Гялтгануур	Мусковит	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Флогопит	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Парагонит	$NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Хлорит	Клинохлор	$Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$
	Шамозит	$(Fe^{2+}, Mg, Al, Fe^{3+})_6((Al, Si)_4O_{10})(OH, O)_8$



Зураг 3. Шаварлаг эрдсийн орон зайн дүрслэл, загвар^[9] (а) каолинит, б) смектит /монтмориллонит/, в) гялтгануур /мусковит/, г) хлорит)

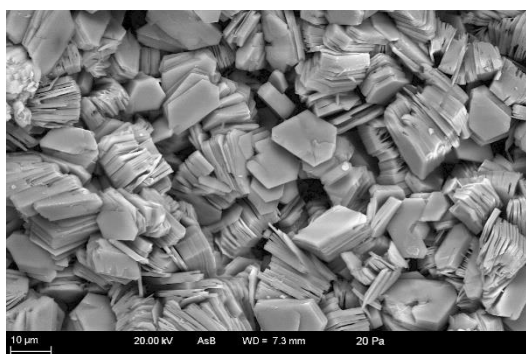
Үелэг бүтцийн онцлогоос хамааран шаварлаг эрдсийг тетраэдр ба октаэдрин Т-О (1:1) үетэй каолин бүлгийн эрдсүүд, мөн хамгийн түгээмэл бүлэг болох хоёр

тетраэдр болон нэг октаэдрээс тогтох Т-О-Т (2:1) гурван үетэй монтмориллонитын бүлгийн эрдсүүд болон гялтгануурын бүлгийн эрдсүүд, нэг октаэдр ба тетраэдрин Т-О-Т (О) (2:2) гурван давхар үет хлоритын бүлгийн эрдсүүд гэж ангилна^[15,16]. Шаврын үндсэн бүлгийн физик шинж чанаруудыг хүснэгт 1-ээр, бүлэг тус бүрийн шаварлаг эрдэс бодисын химийн томъёог хүснэгт 2-т, орон зайн дүрслэлийг зураг 3-т үзүүлэв.

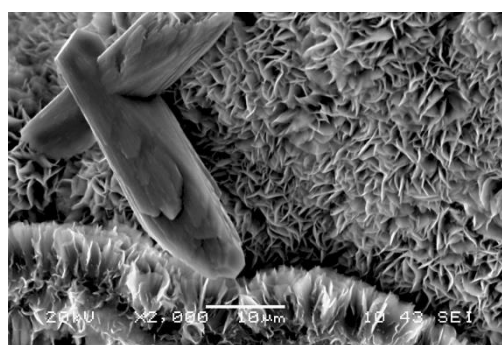
Байгаль дахь шаварлаг эрдэс нь янз бүрийн ширхэг бүхий хэсгүүдээс тогтох бөгөөд ширхгийн хэмжээгээр нь шаварлаг (<0.001мм), алеврит (0.1-0.001мм), элсэрхэг (1-0.1мм) гэж ангилна. Шаврын механик хольц ихэвчлэн алеврит, элсэрхэг хэсэгт байдаг тул энэ хэсгийг ялган, шаварлаг хэсэгт шинжилгээ хийн ширхгийн бүрэлдэхүүнийг тодорхойлдог байна^[12].

Бентонит (монтмориллонит) төрлийн шавар нь 0.02-0.1мкм, каолинит төрлийн шавар нь 0.1-1мкм хэмжээ бүхий байна^[4]. Шаврын ширхгийг зөвхөн электрон микроскопоор 10-20 мянга дахин өсгөж харж болох бөгөөд 0.05-2мкм зузаантай, тунгалаг, хагас тунгалаг хайрслал хавтгайнууд ажиглагддаг.

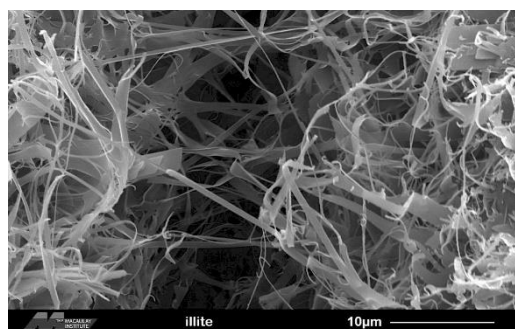
Байгаль дээр мэдэгдэж байгаа эрдэс чулуулгаас хамгийн нарийн ширхэгтэй эрдэс нь монтмориллонит бөгөөд электрон микроскопоор харвал тодорхой хавтгай, нимгэн хайрслал, өнцөг бүхий хэлбэртэй харагддаг (Зураг 4).



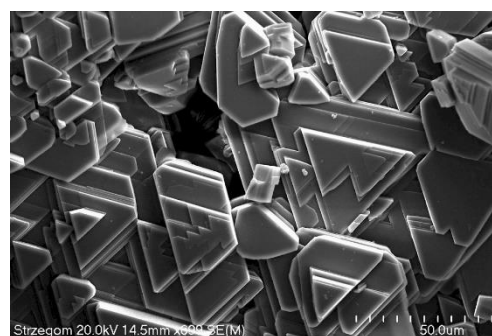
а) Каолинит төрлийн эрдэс



б) Монтмориллонит төрлийн эрдэс



в) Гялтгануурын төрлийн эрдэс



г) Хлоритын төрлийн эрдэс

Зураг 4. Электрон микроскопоор харагдах шаврын бүтэц^[17]

Ийм хэлбэр бүхий шавар нь хувийн гадаргуугийн талбай өндөр байдаг. Хувийн гадаргуу гэдэг нь нэгж масс ($\text{м}^2/\text{г}$, $\text{см}^2/\text{г}$, $\text{м}^2/\text{кг}$) болон нэгж эзлэхүүний ($\text{м}^2/\text{см}^3$) гадаргуугийн хэмжээг хэлнэ. Шаврын хувийн гадаргуугийн хэмжээ хэр их байна тэр хэрээр гадаргуу дээрх цахилгаан статик цэнэгийн хэмжээ их байдаг байна. Цахилгаан цэнэг их байх нь устай харилцан үйлчлэлд эерэг нөлөөтэй төдийгүй уусмалын зууралдлага болон тайван байх үеийн шаврын бүтэц үүсэлтэд чухал нөлөө үзүүлдэг. Каолинит шавар нь электрон микроскопоор харвал ширхэг томтой, нимгэн хайрслал хавтгай хэлбэр бүхий харагддаг.

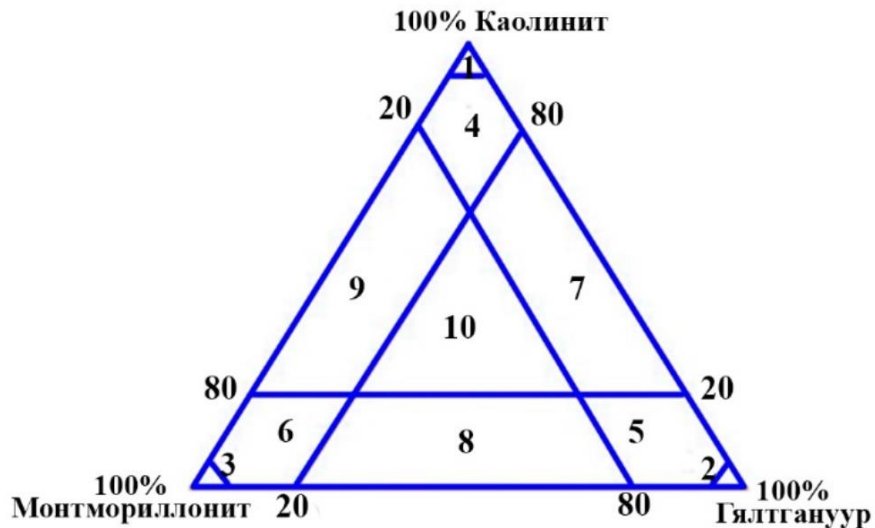
Зарим шаварлаг эрдсийг дараах байдлаар хамгийн тохиромжтой химийн томъёогоор илэрхийлж болно. Үүнд: $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (каолинит), $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (пирофиллит), $4\text{SiO}_2 \cdot 3\text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (тальк), $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{FeO} (4\text{H})$ (шамозит). Томъёоны SiO_2 харьцаа нь шаварлаг эрдсийн төрлийг тодорхойлох гол хүчин зүйл юм. Эдгээр эрдсийг химийн найрлага, атомын бүтэц дээр нь үндэслэн үндсэн есөн бүлэгт ангилж болно. Үүнд:

- (1) каолин-серпентин (каолинит, галлоизит, гүрвэл, хризотил)
- (2) пирофиллит-тальк
- (3) гялтгануур (иллит, глауконит, селадонит)
- (4) вермикулит
- (5) бентонит (монтмориллонит, нонтронит, сапонит)
- (6) хлорит (судоит, клинохлор, шамозит)
- (7) сепиолит-палигорскит
- (8) давхарласан шаварлаг эрдсүүд (ректорит, корренит, тосудит)
- (9) аллофан-имоголит^[7].

1.1.2. Эрдсийн болон химийн найрлага, солилцлын ион

Байгалийн шавар нь гарал үүсэл, байгууламж, химийн найрлага, физик-химийн шинж чанараараа харилцан адилгүй шаварлаг эрдсүүдээс тогтохоос гадна кварц, талын аргай, карбонат, гипс, сульфид, төмөр, органик нэгдэл зэрэг янз бүрийн хольцуудыг агуулсан байдаг. Иймд шаврын эрдэс бүрэлдэхүүн, хольцыг тогтооход эрдсийн судалгаа чухал үүргийг гүйцэтгэдэг.

Шаварлаг эрдсийг эрдсийн бүрэлдэхүүнээр нь каолиниттэй, монтмориллониттой, иллиттэй ба холимог найрлагатай шаврын төрлүүдийг дараах бүдүүвчийн дагуу ялгадаг байна (Зураг 5)^[18].



Зураг 5. Шаварлаг чулуулгийн ангилал

(1-каолинит, 2-иллит, 3-монтмориллонит-завсрын найрлагатай, 4-иллит-каолиниттэй, 5-каолинит-иллиттэй, 6-иллит-монтмориллонитттой, 7-монтмориллонит-иллит-каолиниттэй, 8-каолинит-иллит-монтмориллонитттой, 9-иллит-каолинит-монтмориллонитттой, 10-бүрдүүлэгч нэгдлүүд бүр 20%-аас их агуулгатай холимог найрлагатай шавар)

Монгол орны нутаг дэвсгэр дээрх байгалийн шавруудад хийсэн судалгаагаар манай орны шаврууд нь ихэвчлэн каолинит, монтмориллонит, иллитийн төрлийн холимог эрдсээс тогтсон байна (Хүснэгт 3)^[19-21].

Шаврын химийн найрлага нь түүнийг бүрдүүлж байгаа эрдэс, хольцуудаас хамаарч өөр өөр байдаг. Химийн найрлагыг судалж тогтоох нь тухайн ордын шаврын төрөл ангийг тогтоох, мөн хэрэглээний чиглэлийг тогтоох гол үндсэн үзүүлэлт болж өгдөг. Дээр дурдсаны дагуу шаврын төрлөөс хамааран түүнд агуулагдах химийн элементүүд болон ислийн агуулгын хэмжээ янз бүр байдаг байна (Хүснэгт 3)^[7]. Мөн түүнчлэн шаврын найрлага дахь $\text{SiO}_2/\text{R}_2\text{O}_3$ (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2) гэсэн молекул харьцаа нь шавар эрдсийн тэлэх чадвар болон устай харилцан үйлчлэлийг тодорхойлох гол үзүүлэлт болж өгдөг бөгөөд энэ харьцаа нь монтмориллонит эрдэст 4-7, каолинит эрдэст 2-3, иллит эрдэст 3-4 гэсэн хязгаарт тус тус байдаг^[8]. Шаврын химийн найрлагаас шалтгаалан өнгө өөрчлөгдөх ба хар, хар хүрэн, бор өнгийн шавруудад төмөр болон органик нэгдлийн хэмжээ их байдаг байна. Монтмориллонит төрлийн шавар нь шаврын бусад төрлийг бодвол шатаалтын хорогдол бага, чөлөөт ус их байдаг^[19,20]. Байгаль дээр шавар нь органик нэгдлүүдээс гадна усанд уусдаг давс болох хлорид (NaCl , MgCl_2 , CaCl_2), сульфат (Na_2SO_4 , Mg_2SO_4), гидрокарбонат (NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$) болон магнийн карбонат (MgCO_3) зэргийг агуулдаг^[19,21].

Хүснэгт 3. Монгол орны шаврын эрдсийн найрлага

№	Шаврын ордууд	Ордын байршил	Эрдсийн найрлага
1	Цогт-Овоо	Өмнөговь аймгийн Цогт-Овоо сумын Баян-Улааны бууц гэдэг газар	Кварц, иллитын хольцтой каолинит
2	Өнгөн шороо	Говь-Алтай аймгийн Баян-уул сумын нутгаас урагш 8 км	Кварц, каолинит, иллит, монтмориллонитоос тогтох нийлмэл
3	Бумбат	Өвөрхангай аймгийн Бага эрэн уулнаас баруун тийш бага нуурын баруун талд 3 км	Кварц, каолинитын хольцтой доломит
4	Цагаан-Овоо	Дундговь аймгийн Луус сумын нутгаас баруун урагш 5 км	Кварцын хольц бүхий каолинит
5	Мандал-Овоо	Өмнөговь аймгийн Мандал-Овоо сумаас зүүн урагшаа 4 км	Кварцын хольц бүхий иллит
6	Таван толгой	Өмнөговь аймгийн Цогтцэций сумын нутагт Даланзадгад хотоос зүүн тийш 100 км	Каолинит давамгайлсан монтмориллонит
7	Зүүнбаян	Дорноговь аймгийн Сайхандулаан суманд, Сайншанд хотоос урагшаа 50 км	Монтмориллонит, иллит
8	Рашаант	Сүхбаатар аймгийн Дарьганга сумаас баруун хойшоо 23 км	Нарийн ширхэгтэй кварц, бага хэмжээний талын аргайн хольцтой монтмориллонит
9	Хүмэлтэй (Хөмүүлт)	Төв аймгийн Баянжаргалан сумаас зүүн урагшаа 50 км	Монтмориллонит
10	Улаан нуур	Дундговь аймгийн Баянжаргалан сум	Монтмориллонит
11	Хунт нуур	Булган аймгийн Сайхан сумын нутагт сумаасаа урагшаа 20 км	Монтмориллонит
12	Хар тойром	Дундговь аймгийн Өндөршил сумын нутагт сумын төвөөс зүүн урагш 18-20 км, Бор-Өндөр бригадын төвөөс баруун урагш 25-28 км	Монтмориллонит, усан гялтгануур, каолинит
13	Ногоон толгой	Говь-Алтай аймгийн Алтай хотын Хантайшир балгасын ойролцоо	Бага зэргийн карбонат, талын аргайн хольцтой сапонит (монтмориллонит), хлорит эрдсээс тогтсон
14	Урьд голын овоо	Говь-Алтай аймагт	Нийлмэл эрдсүүдээс бүрдэх монтмориллонит
15	Бүрдэн	Баянхонгор аймагт	Хээрийн хонш, кальцитын хольц бүхий иллит
16	Цагаан нуур	-	Монтмориллонит
17	Элэгний шавар	Баянхонгор аймгийн Баян-Өндөр сумын нутагт, Элгэн уулын бэлд	Монтмориллонит
18	Туулант	Архангай аймгийн Цэцэрлэг сумаас зүүн хойш 37 км зайд Туулант бригад	Монтмориллонит

Хүснэгт 4. Шаврын эрдсүүдийн химийн найрлага, %

Элементүүд		Эрдсүүд			
		Монтмориллонит	Каолинит	Гялтгануур	Хлорит
Натри	Na	0.84			0.37
	Na ₂ O	1.13			0.51
Кальци	Ca	0.73			1.96
	CaO	1.02			2.74
Хөнгөнцагаан	Al	9.83	20.90	9.01	6.60
	Al ₂ O ₃	18.57	39.55	17.02	12.46
Цахиур	Si	20.46	21.76	25.25	13.73
	SiO ₂	43.77	46.55	54.01	29.38
Устөрөгч	H	4.04	1.56	1.35	2.30
	H ₂ O	36.09	13.96	12.03	20.55
Хүчилтөрөгч	O	64.11	55.78	55.06	50.85
Кали	K			6.03	0.64
	K ₂ O			7.26	0.77
Магни	Mg			1.87	9.90
	MgO			3.11	16.42
Төмөр	Fe			1.43	13.65
	FeO			1.85	17.56

Байгаль дээрх шавар нь изоморф солилцолд орсон байдаг нь тетраэдр давхаргад байгаа Si⁺⁴ ион нь Al⁺³, Fe⁺³ ионоор солигдсонтой холбоотой. Октаэдр давхаргад байгаа Al⁺³ ионыг Mg⁺², Fe⁺² ионоор халснаар эрдсийн гадаргуу дээр илүүдэл сөрөг цахилгаан цэнэг гарна. Энэхүү сөрөг цэнэг бүхий цэгүүдийг идэвхтэй төв гэж нэрлэдэг. Идэвхтэй төвүүдийн зарим хэсгүүдийг солилцлын ион саармагжуулж байдаг. Идэвхтэй төвөөс гадна хажуугийн идэвхтэй төв гэж байна. Хажуугийн идэвхтэй төв нь шаварлаг эрдсийн эвдрэлээс ихэвчлэн үүсэж, шаварлаг эрдсийн талстын хажууд цахиур хөнгөнцагааны илүүдэл валент гардаг. Үүнийг талстын хажуугийн идэвхтэй төв гэж нэрлэнэ. Хажуугийн идэвхтэй төв байгаль дээр голдуу ОН бүлгүүдээр саармагждаг. Дээрх бүхнээс үзэхэд шавар нь дөрвөн идэвхтэй төвтэй (цахилгаан цэнэг, хөнгөнцагаан болон цахиурын хажуугийн төв, солилцлын ион) байдаг байна. Монтмориллонит эрдсийн октаэдр давхаргад изоморф солилцол идэвхтэй явагдана. Учир нь ионы үйлчлэл их байдаг байна. Монтмориллонит эрдсийн октаэдрт байгаа хөнгөнцагаан бараг 100% төмрийн ионоор солигдсоныг нонтронит, магнигаар солигдсоныг сапонит гэнэ. Солилцлын ионы бүрэлдэхүүнд калийн ион давамгайлж байвал гялтгануур, иллит гэж нэрлэнэ. Иллитийн талст бүтэц монтмориллониттой адил байдаг. Шаварлаг эрдсийн талстын гадаргуу дээр гарсан цахилгаан цэнэгийг Na, K, Mg, Ca-ийн нэмэх цэнэг бүхий катионууд саармагжуулж байдаг. Эдгээр катионууд нь шаврын гадаргуутай цахилгаан статик хүчээр (нэмэх, хасах цэнэгийн таталцал) сул холбогдсон байдаг. Шаврын гадаргууд ийнхүү солигдох чадвартай байгаа ионыг солилцлын ион гэнэ.

Солилцлын ионы багтаамж гэдэг нь шаварт байгаа солилцлын ионы нийлбэр хэмжээг хэлэх бөгөөд мг-экв/г нэгжээр илэрхийлэгдэнэ. Идэвхтэй төвийн хэмжээ ихсэхэд солилцлын ионы багтаамж ихэсдэг байна. Р.Е.Гримийн тодорхойлсноос үзэхэд, монтмориллонит төрлийн шаврын солилцлын ионы багтаамжийн хэмжээ 40-100 мг-экв/г, каолинит төрлийн шаварт 20 мг-экв/г хүртэл байдаг байна^[22].

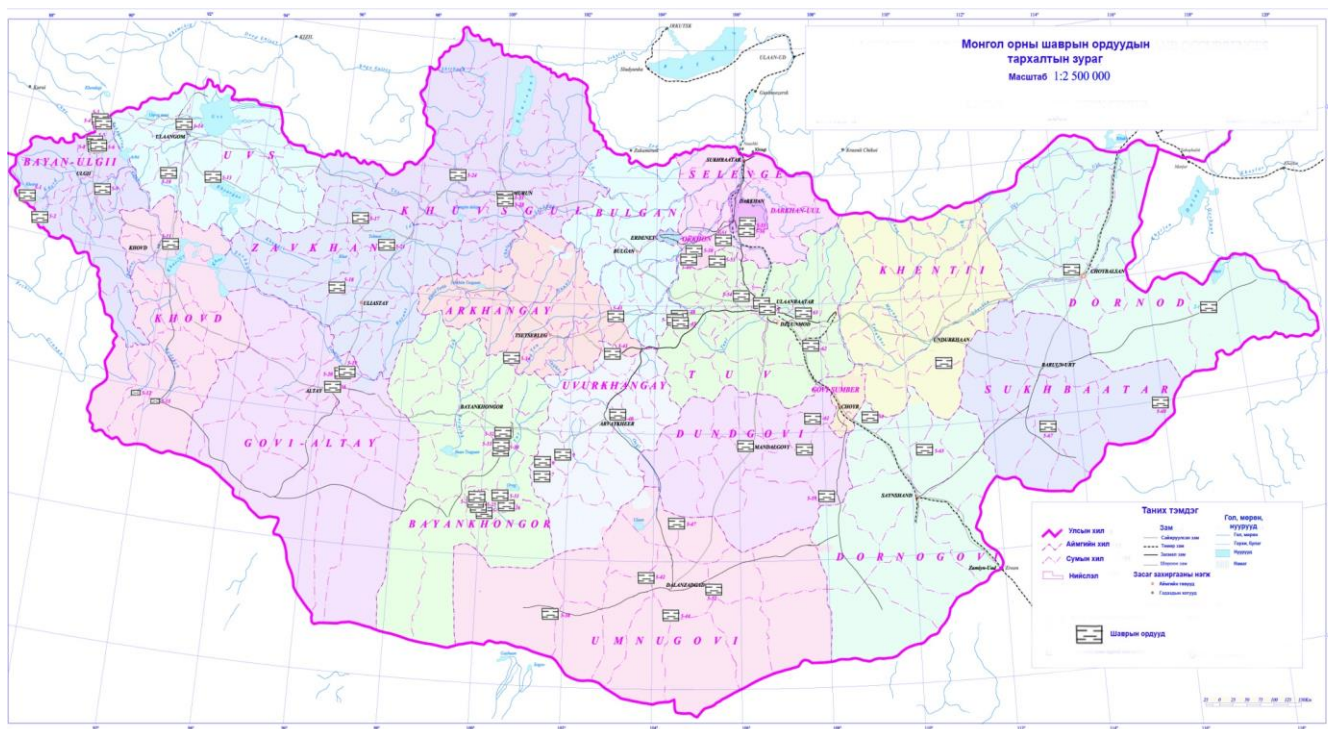
1.2. Монгол орны шаварлаг чулуулгийн тархалт

Монгол оронд шаварлаг чулуулгийн судалгааны ажил 1947 оноос ЗХУ болон бусад социалист орнуудын геологичдын оролцоотойгоор хийгдэж эхэлсэн бөгөөд үүний үр дүнд 133130 орчим мянган м³ нөөцтэй 80 орчим шаварлаг чулуулгийн орд газрын талаарх геологи хайгуулын ажлын дүгнэлтийг эрдэм шинжилгээний ажлын лаборатори технологийн туршилтын үр дүнгээр баяжуулан судалгаа хийсэн байна. Харин 1990-ээд оны үед томоохонд тооцогдох шаврын 20 ордын шаварлаг чулуулагт нарийвчилсан шинжилгээ туршилтын ажил хийсэн нь урьд өмнө төдийлөн анхаарч судлагдаггүй байсан шаварлаг түүхий эдийг эрдсийн найрлага, микробүтцийн түвшинд судалж өөрийн орны шаврыг 4 бүлэгт хуваан ангилсан нь шинэлэг ажил болсон юм^[1].

Шаварлаг чулуулаг нь түгээмэл тархацтай байгалийн эрдэс түүхий эдийн ангилалд багтах ба түүний эрдэс зүй болон физик химийн шинж чанараас хамааруулж керамик болон шаазан эдлэл, галд тэсвэртэй, тусгаарлагч болон барьцалдуулагч материалын үйлдвэрлэл, цаасны үйлдвэрлэл, гоо сайхны үйлчилгээ, үйлдвэрлэл, био-анагаах, хүнсний нэмэлт, шаврын эмчилгээ, тосолгооны материал, сонгомол шингээгч, ион солилцогч, катализатор, катализаторын суурь, цөмийн хаягдал устгах, хүрээлэн буй орчны нөхөн сэргээлт, тоосго, геополимер бетон, ОРС бетон зэрэг үйлдвэрлэлийн бүхий л салбарт ашиглаж байна^[5,14-17].

Шаврын эрэл хайгуул, түүний шинж чанарын судалгааны ажил нь 1961 онд ШУА-ын Байгалийн ухааны хүрээлэнгийн Ерөнхий химийн тасгийн Силикат, нуур судлалын групп, мөн тус онд Байгалийн ухааны хүрээлэнгийн (хуучин нэрээр) Ерөнхий химийн тасгийн силикат нэгдлийг судлах групп байгуулагдсанаар эхэлсэн бөгөөд Монгол орны перлит, шаврын эрдэс бүрэлдэхүүн, химийн найрлага, физик-химийн шинж чанарын талаарх суурь судалгаануудыг явуулж эхэлсэн байна. Мөн урьдчилсан хайгуул, судалгааны ажлууд хийгдсэнээр 100 гаруй шаврын орд, илрэлийг нээн улмаар тухайн орд, илэрлийн түүхий эдийг судалснаар үйлдвэр аж ахуйд одоо ашиглагдаж байгаа Цогт-Овоо, Хонгор-Овоогийн каолинит,

Тавантолгой, Мандал-Овоо, Цагаан-Овоо, Улааннуурын галд тэсвэртэй шавар, Зүүнбаян, Хөмүүлт, Рашаантын бентонит төрлийн ордууд нээгдсэн юм (Зураг 6).



Зураг 6. Монгол орны шаврын ордын тархалт

Судалгааны ажлуудаас харахад, манай орны шаврын эрэл хайгуулын ажил нь ихэвчлэн барилгын материалын болон керамик эдлэлийн үйлдвэрийн түүхий эд хайх зорилгоор явагдаж байсан ба өрөмдлөгт хэрэглэх шаврын судалгааны ажлууд ч тодорхой хүрээнд хийгдэж байсан.

Мөн түүнчлэн Монгол орны геологийн өвөрмөц зүй тогтлоос хамааран нутгийн зүүн хэсэгт бентонит, өмнөд хэсэгт каолинит, баруун хэсэгт холимог найрлагатай наанги шавар тархсан зүй тогтол ажиглагдаж байгаа бөгөөд энэ нь цаашид эрэл хайгуулын ажил явуулах, үйлдвэрийн газар байгуулахад хэрэглэгдэх үндсэн тулгуур материал болж байна^[19,21,23].

Манай орны уул тайгын ширэгт хөрсөнд иллит-монтмориллонит, уулын хар, хүрэн хөрсөнд иллит, монтмориллонит, ам хөндийн хар шороон хүрэн хөрсөнд монтмориллонит-иллит, говийн бор хөрсөнд иллит-монтмориллонит, цөлийн бор саарал хөрсөнд каолинит, иллит эрдэс зонхилж хангайгаас говь руу шилжихэд (жилийн дундаж хэм ихсэхэд) хөрсөн дахь шаварлаг эрдэс иллит-монтмориллонит-каолин гэсэн дарааллаар хувирч байгааг тогтоосноор манай орон сайн чанарын каолинит, монтмориллонит, иллит зэрэг олон төрлийн эрдэс шавраар баялаг болох нь тогтоогдсон.

Шаварлаг эрдсийн химийн найрлага нь үйлдвэрлэлийн зориулалт болон дулааны шинж чанарыг тодорхойлогч чухал үзүүлэлтийн нэг юм. Шаврын химийн найрлагыг бүрдүүлэгч үндсэн ислүүд нь SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , TiO_2 , K_2O , Na_2O юм. Эдгээр ислүүдийн тухайн шаварт агуулагдах хэмжээнээс хамааран ямар эдлэл хийхэд тохирохыг тодорхойлж болно.

Шаварлаг чулуулгийн зонхилох исэл нь цахиурын исэл бөгөөд чөлөөт байдлаар хольц болон шаварлаг, бусад эрдсүүдийн найрлагад химийн холбоотойгоор шаварт агуулагдана. Шаварт агуулагдах цахиурын ислийн нийт хэмжээ гол төлөв 60-85% байна. Хөнгөнцагааны исэл нь шаварлаг ба хольц эрдсүүдийн найрлагад мөн адил холбоост байдлаар агуулагдана. Шаварлаг эрдэст агуулагдах хөнгөнцагааны ислийн хэмжээ нэмэгдэхэд уян налархай чанар, галын тэсвэрлэлт, шатаалтын температур, хайлмагжих температурын хязгаар зэрэг шинж чанарууд болон шатаасан эдлэлийн физик механик үзүүлэлтүүд дээшилдэг байна. Кальци ба магнийн ислүүд нь голдуу шохойн чулуу, доломит байдлаар шаварт агуулагдах бөгөөд кальцийн исэл нь зарим шаварт 20-25% хүртэл байх тохиолдол ажиглагддаг. Харин магнийн исэл нь 2-3%-аас хэтэрдэггүй байна. Шаварт агуулагдах төмрийн ислийн хувьд гол төлөв шаварт хольц хэлбэрээр агуулагдах ба төмрийн исэл, гидроксид, люмонит, пирит, төмрийн карбонат зэрэг төлөв байдалд оршино. Төмрийн исэл нь шаврын хайлмагжих температурыг мэдэгдэхүйц бууруулах, шатаалтын дараа керамик эдлэлийг улаан өнгөтэй болгох зэрэг нөлөө үзүүлдэг бөгөөд шавар агуулагдах хэмжээ нь 1-8% орчим байна. Харин титаны ислийн хувьд шаврын хольцод 1.5%-аас ихгүй хэмжээгээр агуулагдах бөгөөд шатаалтын дараа керамик материалын өнгийг ногоовтор болгодог байна. Шүлтийн ислүүд нь зарим нэг шаварлаг эрдсийн найрлагад орох боловч гол төлөв хольцод хамаарах хээрийн жонш болон уусамтгай давс хэлбэрээр шаварт агуулагдана. Эдгээр ислүүдийн агууламж 5-6% хүртэл байх бөгөөд төмрийн ба титаны ислийн будагч чадварыг бууруулах нөлөө үзүүлэхийн зэрэгцээ шаврын хайлмагжих температурыг бууруулна^[1].

Үйлдвэрлэлийн ач холбогдол болон эрдсийн найрлага зэргээс хамааруулан сонгож судалгаа хийсэн Монгол орны зонхилох шаварлаг чулуулгуудын орд газруудын дээжид хийсэн хийсэн химийн шинжилгээний дүнг хүснэгт 5-д үзүүлэв^[1,24]. Шаврын химийн найрлага нь түүнийг бүрдүүлж байгаа эрдэс, хольцуудаас хамаарч янз бүр байдаг. Химийн найрлагыг судалж тогтоох нь тухайн ордын шаврын төрөл ангийг тогтоох, мөн хэрэглээний чиглэлийг тогтоох гол үндсэн үзүүлэлт болж өгдөг.

Хүснэгт 5. Шаварлаг чулуулгийн орд газрын дээжүүдийн дундаж химийн найрлага

№	Ордын нэр	Ислийн агууламж, жингийн хувиар (%)							
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ш.г.а
1	Баяндүүрэх	69.69	18.11	1.91	0.70	0.76	1.94	2.45	4.18
2	Хамар даваа	63.86	16.25	1.63	2.07	2.8	2.40	0.21	8.6
3	Цогт-Овоо	65.48	20.86	1.08	1.06	0.31	0.35	4.49	6.06
4	Орлогын гол	58.86	19.69	6.58	3.15	2.75	2.68	2.67	7.62
5	Найрамдал	60.61	19.13	4.38	3.28	1.11	2.42	1.61	7.56
6	Их хайрхан	55.07	15.03	3,78	7.05	2,14	2.04	2.16	12.39
7	Туулант	54.30	16.62	3.98	6.43	3.78	2.50	1.46	10.9
8	Уран хайрхан	52.71	16.11	6.58	2.80	4,28	1.77	2.33	9.81
9	Улаан хужир	56.20	17.29	6.38	3.06	2.36	2.66	2.49	8.58
10	Мянгад	55.18	17.5	2.57	5.26	6.57	2.81	1.46	8.66
11	Сондуултын дов	65.85	17.23	5.77	0.35	1.01	1.31	2.83	5.66
12	Шарын гол	52.65	18.77	7.16	1.25	2.52	1.92	2.21	12.13
13	Бор эрэг	68.51	14.43	4.39	1.23	0.63	2,17	1.22	10.44
14	Хавцлын ам	58.96	15.33	5.37	5.25	3.40	1.86	1.39	8.38
15	Мандал-Овоо	65.72	19.76	5.03	0.54	0.52	0.76	2.59	5.47
16	Өвдөг худаг	64.58	14.71	6.95	2.82	1.95	1.33	1.51	5.95
17	Хайрхан	55.19	16.28	6.35	7.88	2.58	1.41	3.48	11.25
18	Бор тээг	53.98	14.77	5.99	5.34	2.52	1.61	2.22	11.69
19	Сүхийн хоолой	50.32	15.11	5.37	7.71	4.16	1.67	2.44	13.16
20	Адгийн шанд	55.87	14.8	7.47	3.51	3.40	0.87	2.61	11.86

Дээр дурдсаны дагуу шаврын төрлөөс хамааран түүнд агуулагдах химийн элементүүд болон ислийн агуулгын хэмжээ янз бүр байдаг. Манай орны шаварт хийсэн химийн найрлагын судалгаануудаас үзэхэд, дан эрдсээс биш холимог, хэд хэдэн эрдсээс тогтсон болох нь харагддаг. Жишээ нь, химийн найрлагын шинжилгээнээс үзэхэд, нийт ордын шавруудад цахиурын исэл (SiO₂) нь 50.32-69.69%-ийн агуулгатай байгаа бөгөөд энэ нь кварцын хольцтойг харуулж байна.

Монгол орны баруун бүсийн шаврын галын тэсвэрлэлтийг 1970-аад оны үед судалсан бөгөөд энэхүү судалгаагаар Говь-Алтай аймгийн “Өнгөн шороо”-г өндөр температурын галд тэсвэртэй материал, шаазан хийхэд, Баянхонгор аймгийн Борын даваа, Говь-Алтай аймгийн Ногоон толгой, Баянбулаг, Шавар толгой, Бумбат, Зостын ам, Ховд аймгийн Хар ус нуур, Баян-Өлгий аймгийн Боортын ганга, Булган аймгийн Сайхан-Овоо, Архангай аймгийн Овоот нуурын шаврыг нам температурт хайлмагждаг шавар эдлэл болон барилгын материал үйлдвэрлэхэд ашиглаж болно гэж дүгнэжээ. Шаварлаг эрдсээс усыг зайлуулж дараа нь хүчил шүлтээр үйлчилснээр түүний нүх сүвэрхэг шинж чанар сайжирдаг ба ингэснээр шингээгч, шүүгч композит материал гарган авах боломжтой гэж үздэг. Сүвэрхэг материал бэлтгэх энэхүү технологийн дагуу Архангай аймгийн Туулантын монтмориллонит агуулсан шаврыг бэлтгэж, гүүний саамын тосыг цэвэршүүлэхэд ашиглах боломжтой нь тогтоогдсон. Мөн цеолитын эрдсээр АПУ ХХК-ний шил

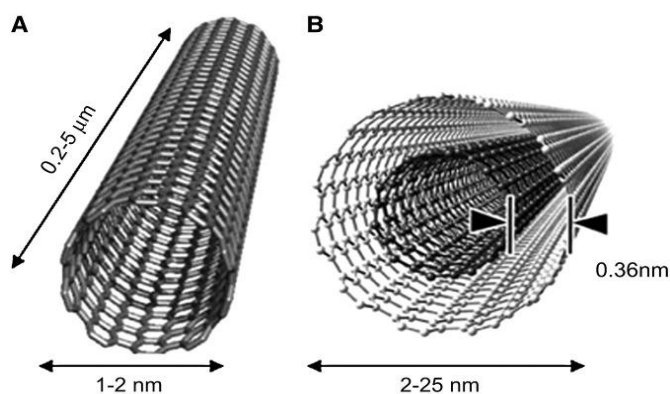
угаагч машинаас гарч буй хаягдал усыг шүүж, дахин ноосны үйлдвэрт ашиглах боломжтой гэдгийг тогтоосон байдаг. Цагаан цавын клиноптилолит агуулсан цеолитыг шувуун фабрик (хуучнаар) буюу одоогийн “Бөхөг” компанид нэмэгдэл тэжээл болгон хэрэглэж байсан бол Туул голд нийлүүлж буй бохир усыг цэвэрлэх байгууламжид шүүгч материал болгон хэрэглэх боломжтой гэсэн судалгаа хийгдсэн боловч үйлдвэрлэлд нэвтрүүлэхэд нэмэлт судалгаа шаардлагатай гэж үзсэн байдаг^[13]. Дорноговь аймгийн Үнэгт уулын гөлтгөнийг ашиглан барьцалдуулагч гарган авсан судалгаа мөн хийгдсэн байдаг. Гөлтгөнийг портландцементийн хатуурах процессыг зохицуулах зорилгоор хүхрийн (VI) исэлд (SO_3) шилжүүлэн жингийн 1.5-3%-иар тооцон чулуунцарт нэмдэг уламжлалт технологи байдаг^[1]. Мөн манай оронд каолинитын геологийн судалгааг 1963 оноос эхлэн хийж улмаар илрүүлсэн каолинитыг шаазан ваарны үйлдвэр, хаягдал тос боловсруулах үйлдвэр, баримлын шавар зэргийг үйлдвэрлэхэд ашиглаж байсан^[25-28].

1.3. Нүүрстөрөгчийн нано хоолой, ангилал, шинж чанар, гарган авах арга

Нүүрстөрөгчийн нано хоолой нь (ННХ) өвөрмөц шинж чанартай материалуудын нэг бөгөөд түүний цахилгаан дамжуулалт болон физик механик онцгой шинж чанаруудад нь түшиглэн техник технологийн олон янзын салбарт ашиглаж байна^[29]. Бүүр 1952 онд Радушкевич, Луканович^[30] нар судалж байсан баримт байдаг бөгөөд 1991 онд Сумио Ижима нуман цахилгалтын арга ашиглан^[31] ННХ-г нийлэгжүүлэн гарган авсан.

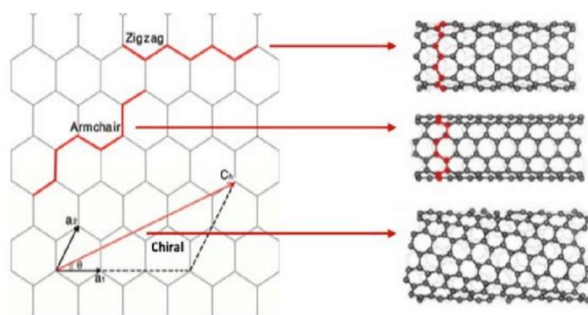
ННХ гэдэг нь зургаан өнцөгт нүүрстөрөгчийн молекулаас тогтсон, 1 буюу хэд хэдэн давхаргаас бүрдсэн, ойролцоогоор 0.7-50нм диаметртэй, 10-100мкм (0.01-0.1мм) урттай, цилиндр хэлбэртэй хоолойг хэлнэ. ННХ нь зөвхөн нүүрстөрөгчийн атомоос бүтсэн хөндий цилиндр юм^[32]. Эдгээр нүүрстөрөгчийн атомууд нь зөвхөн sp^2 холбоогоор холбогдон зөгийн үүрэн бүтцийг бий болгодог^[33]. Графен дахь sp^2 холбоо нь химийн хамгийн хүчтэй холбоо боловч тус тусдаа хуудаснууд хоорондоо харилцан үйлчлэл багатай тул материалыг бүхэлд нь сул болгон харагдуулдаг. ННХ-н хувьд энэ нь асуудал биш бөгөөд тус тусдаа маш хүчтэй Ван дер Ваальс хоорондын харилцан үйлчлэлтэй байдаг^[34]. ННХ-г нано хэмжээний графитын цилиндр гэж тодорхойлж болно (графен гэж нэрлэгддэг нэг атомын зузаантай графитын өнхрүүлсэн хуудаснаас үүссэн), хоёр талдаа фуллерений молекулаар хаалттай бол хоёр төрлийн бүтэцтэй, зөвхөн нэг цилиндрээс бүрдэх бүтцийг дан гэж нэрлэдэг. Нэг ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойг анх 1993 онд Ижима, Ичихаши нар^[32] ажигласан бол хоёр ба түүнээс дээш төвлөрсөн графен цилиндр агуулсан бүтцийг олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой гэж нэрлэдэг^[35].

Нийлэгжүүлэлтийн аргаас хамаарч нэг ханат (НХННХ), давхар ханат (ДХННХ) болон олон ханат (ОХННХ) бүхий нүүрстөрөгчийн нано хоолойнууд үүсдэг^[36]. ННХ нь диаметр болон уртаасаа хамаарч хоорондоо ялгаатай байдаг. ННХ-г ихэвчлэн нэг ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой ба олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой гэж хуваадаг (Зураг 7).



Зураг 7. а) НХННХ
б) ОХННХ-н бүтэц ^[39]

НХННХ нь ойролцоогоор нэг нанометрийн диаметртэй байдаг ба тэдгээрийн чанар, хэмжээнээс хамааран дамжуулагч ба хагас дамжуулагч хийдэг байна^[38]. ОХННХ-г олон давхар давхарлаж ороосон нүүрстөрөгчийн атомоос гаргаж авдаг^[35]. НХННХ-ийг графены нүүрстөрөгчийн 6 талт холбооны симметрийн тэнхлэгтэй ямар өнцгөөр хуйлав гэдгээс хамаарч эрс тэс өөр шинж чанартай хоолойнууд үүсдэг бөгөөд гурван төрлийн ялгаатай байрлалыг түшлэгтэй сандал шиг хэлбэртэй (Armchair), зигзаг шиг хэлбэртэй (Zig Zag), чирал хэлбэртэй (Chiral)) үүсгэснийг зураг 8-т үзүүлэв.



Зураг 8. Графены хуудасны хуйлалтаас хамаарсан ННХ-н 3 төрлийн хэлбэрийг харуулсан хоолойн бүдүүвч ^[39]

Зигзаг хэлбэрийн хувьд зургаан өнцөгт бүрийн эсрэг талын хоёр С-С холбоо нь хоолойн тэнхлэгтэй параллель байдаг бол түшлэгтэй сандлын хэлбэрийн хувьд С-С холбоо нь тэнхлэгт перпендикуляр, бусад бүх зохицуулалтад эсрэг талын С-С холбоо нь тэнхлэгт байрладаг ба хоолойн тэнхлэгтэй өнцөг үүсгэснээр мушгиа нано хоолой гэж нэрлэгддэг чирал хэлбэртэй байдаг.

ННХ-н шинж чанарууд нь тэдгээрийн бүтцээс ихээхэн хамаардаг, тухайлбал, ердийн диаметрийн хувьд түшлэг хэлбэрийн болон зигзаг нано хоолойнуудын

гуравны нэг нь металлын, үлдсэн хэсэг нь хагас дамжуулагч болгоход тохиромжтой байдаг^[40].

Цахилгаан дамжуулах шинж чанар. Нүүрстөрөгчийн хоолойнууд нь гүйдлийг сайн дамжуулдаг бөгөөд зарим судалгаагаар 109А/см²-ийн хэмжээтэй байдаг нь ихэнх хэт дамжуулагчаас өндөр байдаг^[38]. ННХ нь Майснерын (Meissner) нөлөөг илэрхийлдэггүй бөгөөд энэ нь хэт дамжуулагч биш юм.

Дулааны дамжуулах шинж чанар. Онцгой цахилгаан шинжтэйгээс гадна бүтэц шинж чанарын хувьд маш сайн дулаан дамжуулагч чанартай. Дан ННХ-н хувьд туршилтын утга нь хамгийн ихдээ 3500 Вт/мК-ээс их байгаа нь зэсээс бараг арав дахин их гэсэн мэдээлэл байдаг^[41].

Хоруу шинж чанар. ННХ-н талаар дор хаяж зарим эрсдэлийг дурдахгүй байж болохгүй юм. ННХ-н хамгийн том бэрхшээл бол хүний эрүүл мэндэд сөргөөр нөлөөлж болзошгүй асуудал юм. Хуурай ННХ-н судалгааг хөдөлмөр хамгааллын хяналтын дор хийх шаардлагатай байгаа бөгөөд энэ нь зохих хүндрэл авчирдаг байна. ННХ-ууд нь хорт хавдар үүсгэдэг гэгддэг асбесттай зарим талаар төстэй байдаг. Хэрвээ ННХ агаараар дамжиж уушгинд орвол уушгины цагаан эсүүд ННХ-г задлах гэж оролдсоноор амьсгалахад хэцүү болдог гэж үздэг^[42]. Гэсэн хэдий ч ННХ нь нэгдэж бөөгнөрөл үүсгэснээр бөөмүүдийг эсээс хамаагүй том болгож, улмаар фагоцитоз үүсгэдэггүй байна^[43].

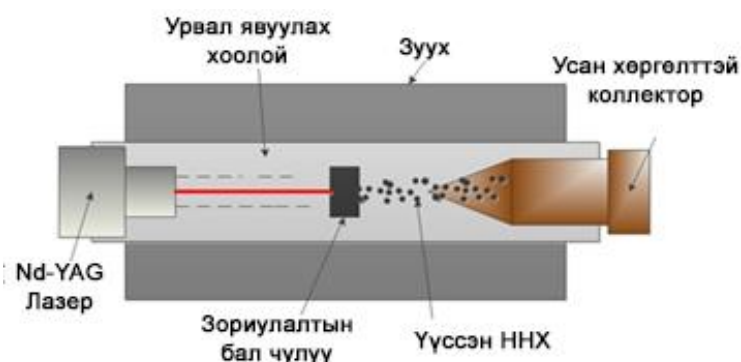
ННХ-н хэрэглээ нь цахилгаан соронзон болон богино долгион шингээгч^[44], дулааны дамжуулах материал^[45], идэвхжүүлэгч^[46], супер конденсатор^[47], батарей^[48], утас^[49] зэрэг ионы болон электрон хэрэгсэл, мэдрэгч^[50], эрчим хүч хадгалах болон эрчим хүч хувиргах төхөөрөмж^[51], рентген эх үүсвэр ба нанометрийн хэмжээтэй хагас дамжуулагч төхөөрөмж^[52], цахилгаан дамжуулагч утас^[53], рентген хоолой^[54], микроскоп ба литографийн электрон эх үүсвэрүүд^[55], хий ялгаруулах хоолой^[56], вакуум бичил долгионы өсгөгч^[57], мөн ус цэвэршүүлэх, хий ялгахад мембран болгон ашигладаг байна^[58]. Дээр дурдсан хэрэглээнд маш их хэмжээний өндөр цэвэршилттэй материалыг гарган авахад цэвэршил өндөртэй, найдвартай нийлэгжүүлэлтийн төхөөрөмж шаардлагатай.

Нүүрстөрөгчийн нано хоолойг гарган авах аргууд

Өндөр чанарын ННХ-г лазер зүсэлт^[59], нуман цахилалт^[60,61], химийн ууршуулалтаар суулгах (CVD) гэсэн үндсэн гурван аргаар гарган авдаг^[62,63]. Лазер зүсэлт ба нуман цахилалтын аргаар гарган авахад их хэмжээний энерги зарцуулдаг, тоног төхөөрөмжид тавигдах шаардлага өндөр учраас ихэвчлэн лабораторийн

судалгаанд, харин үйлдвэрлэлийн нөхцөлд химийн ууршуулалтаар суулгах арга нь илүү тохиромжтой байдаг.

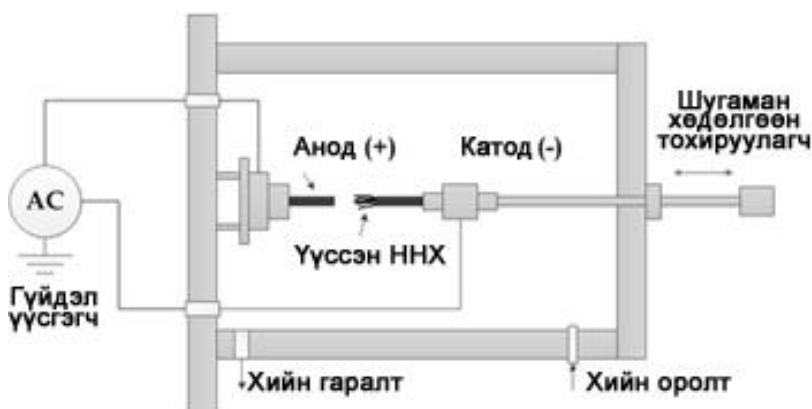
Лазер зүсэлтийн арга. Лазерын зүсэлт нь ННХ хийх анхны амжилттай аргуудын нэг юм (Зураг 9). Энэ аргын физик шинж чанараас шалтгаалан үйлдвэрлэсэн ННХ нь бараг бүхэлдээ нэг ханат, жижиг (1-1.6 нм) диаметртэй байдаг^[64].



Зураг 9. Лазер зүсэлтийн аргаар ННХ гарган авах бүдүүвч

Урвалын камерыг халааж, тоосонцрыг зөөхөд инерцийн хийн урсгал нэмэгддэг. ННХ нь усан хөргөлттэй коллектор дээр үүсдэг^[65].

Нуман цахилалтын арга. Өндөр чанартай ННХ гарган авахад вакуум орчинд нуман цахилалтын аргыг (Зураг 10) ашигладаг^[66]. Сүүлийн үед ННХ-г шингэн азот болон ионгүйжүүлсэн усан орчинд нуман цахилалтын аргаар гарган авах нь судлаачдын анхаарлыг ихээр татаж байна^[67]. Усан орчинд нуман цахилалтын аргаар ННХ гарган авах нь эдийн засгийн хувьд хэмнэлттэй, хялбар арга юм. Мөн үйлдвэрлэлийн өртөг зардлыг хямдруулах нэг арга бол үнэтэй графит, бал чулууны оронд байгалийн нүүрс хэрэглэх юм. Энэ нь энгийн бөгөөд лазерын зүсэлттэй харьцуулахад харьцангуй өндөр үр ашигтай тул лабораторид ихэвчлэн ашигладаг.



Зураг 10. Нуман цахилалтын аргаар ННХ гарган авах бүдүүвч^[68]

Химийн ууршуулалтын арга (CVD). ННХ-г химийн ууршуулалтаар суулгах (ургуулах) арга нь үйлдвэрлэлд хамгийн тохиромжтой арга юм (Зураг 11). Энэхүү арга нь гетероген химийн урвалыг дамжин нэг болон олон төрлийн хийн хольцоос үүссэн хатуу бодисын хуримтлал юм. Энэ урвал нь хийн хатуу субстратын

интерфейс дээр явагддаг бөгөөд тунадасны нөхцөлөөс хамааран ургуулах явцыг диффузын эсвэл гадаргуугийн кинетикийн аргаар удирдаж болно. Мөн металлын нимгэн үе, тусгаарлагч, хагас дамжуулагч бүхий янз бүрийн гадаргуу дээр ургуулж болдгоороо технологийн хувьд давуу талтай юм^[69-71]. Энэ аргыг аж үйлдвэрийн салбарт хялбархан нэвтрүүлж бас өргөжүүлж болно. CVD нь тасралтгүй үргэлжлэх процесс бөгөөд одоогоор дунд зэргийн температурт их хэмжээгээр ургуулж болох ба цэвэршилт өндөртэй ННХ үйлдвэрлэх хамгийн тохиромжтой арга техник юм. Энэ нь химийн урвалын тэнцвэр тогтох шинж чанараас шалтгаалан ургалтыг сайжруулж, хянаж болдог. Нэмж дурдахад, энэхүү арга нь субстратын гадаргуу дээрх катализаторыг сайтар боловсруулах замаар нано хоолойн хэлбэр, хэмжээг тохируулах боломжтой байдгаас гадна метан, этилен, ацетилен, бензол, нүүрстөрөгчийн дутуу исэл, этанолаг ашигладаг. Энэ процесс нь ихэвчлэн катализатор дээр өндөр температурт нүүрсустөрөгч нь задарч, устөрөгч нь хатуу субстрат дээр хадгалагддаг.

Түүнчлэн, хийн үе дэх нүүрстөрөгчийн концентрацыг илүү сайн хянахын тулд устөрөгч ба аргоныг хийн хольцод нэмнэ. Дээж баригч нь гадаргуу дээр катализатор бүхий субстратыг байрлуулдаг. Fe, Co, Ni зэрэг шилжилтийн металлуудыг катализатор болгон ашигладаг. Субстрат ба катализаторыг сонгох, бэлтгэх нь нано хоолойн ургац, нийлэгжүүлэлтийн бүтээгдэхүүнийг цэвэршүүлэх чадварт нөлөөлдөг чухал асуудал юм.



Зураг 11. ННХ ургуулж буй химийн ууршуулалтын реакторын ерөнхий бүдүүвч

1.4. Шаварлаг чулуулгийг боловсруулах, ашиглах арга

Ихэнх хэрэглээний хувьд шаврыг бутлах, нунтаглах, шигших зэрэг механик аргаар боловсруулдаг бөгөөд энэ нь материалын химийн болон эрдэс бодисын шинж чанарыг мэдэгдэхүйц өөрчилдөггүй. Гэсэн хэдий ч шавар нь маш өргөн хүрээний хэрэглээнд ашиглагддаг тул материалыг ашиглахад бэлтгэхийн тулд хатаах, шохойжуулах, цайруулах,

шахах зэрэг бусад механик болон химийн процессуудыг ашиглах шаардлагатай байдаг. Шаварлаг эрдсийг зориулалтаар дараах хэлбэрээр ашиглаж болно. Үүнд:

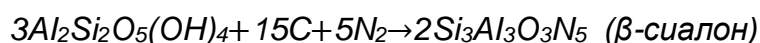
1. Химийн найрлагын дагуу ашиглах (ислийн, ислийн биш керамик муллит сиалон)
2. Химийн идэвхжилтийн дагуу боловсруулах (геополимер материал)
3. Талст бүтцийг нь ашиглах (нано хэмжээст нүх сүвтэй адсорбент, катализ)

Шаварлаг эрдсийг химийн найрлагаас нь хамааруулан ашиглах

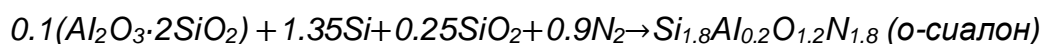
Агаар болон сансрын хөлгийн үйлдвэрлэлд ашигладаг Whirox® нэртэй муллит мяндсаар хийсэн исэл-матрицан материал зах зээлд нийлүүлэгддэг байна. Ийм материалаар хийгдсэн онгоцны моторын шаталтын хэсгийн доторлогоог хийхэд халалтын температурыг ихэсгэж түлшний зарцуулалт, NO_x –ялгаруулалт, жин болон дуу чимээг багасгах боломжтой болдог байна.

Сиалон керамик нь олон төрөл байдаг ба хамгийн өргөн хэрэглэгддэг нь α, β болон о-сиалон юм. Өндөр хурдтайгаар металл зүсдэг машины хутгыг маш бэх, хатуу α-сиалонгоор хийдэг байна. Мөн α болон β сиалоны хоорондох хатуу уусмал нь үрэлтэд тэсвэртэй техникийн материал үйлдвэрлэхэд ашигладаг. Сиалонон материал нь өөртөө азот агуулдаг учир өндөр температурт азотын нүүрстөрөгч, эсвэл цахиураар (карботермал, силикатермал) ангижруулах урвалын дагуу түүхий эдийн хольцыг бэлтгэдэг. Эдгээр урвалыг дараах байдлаар илэрхийлж болно. Үүнд:

1. Шаварлаг эрдэс, карбоны хольцыг азотын хийн орчинд >1400°C-д шатаах карботермалын урвал



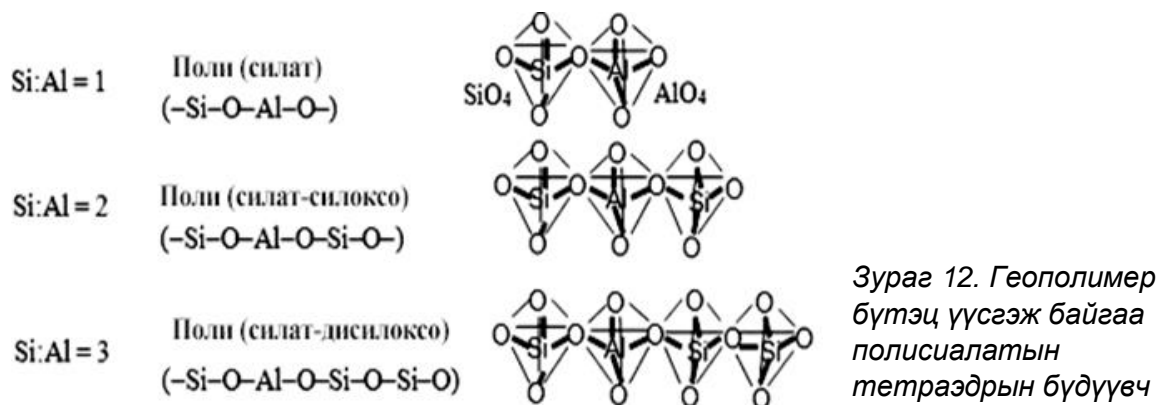
2. Шаварлаг эрдэс, силиконы хольцыг азотын хийн орчинд >1400°C-д шатаах силикотермалын урвал



Шаварлаг эрдсийг геополимер материалын үйлдвэрлэлд ашиглах

Шаварлаг эрдсийг ашиглаж болох өөр нэг салбар нь геополимер материалын үйлдвэрлэл юм. Бараг бүх төрлийн шаврыг геополимер материалын үйлдвэрлэлд ашиглаж болно. Шаварлаг эрдсийн хувьд геополимержих урвал нь дегидроксилацид оруулсан (усгүйжүүлсэн) шаврын, хөнгөнцагаан ба цахиурын ислүүд нь өндөр шүлтлэг орчин ба усны агуулгыг сайтар хянасан нөхцөлд харилцан поликонденсацид орсноор явагдана^[13]. Өөрөөр хэлбэл, хөнгөнцагаант цахиурын исэл нь шүлтийн полисиликаттай урвалд орон полимержсэн гурван хязгаарт Si-O-Al холбоо үүсдэг. Тетраэдр бүтэц бүхий хөнгөнцагаант цахиурын бүтцийн хэсгийг сиалат (sialate) бүтэц гэж нэрлэдэг ба тэдгээр нь хоорондоо хэрхэн полимержиж

холбогдсоноос шалтгаалан хэд хэдэн төрлийн полимер бүтэц үүсэх боломжтой юм. Геополимерын 3-н төрлийн бүтцийг зураг 12-т харуулав.



Геополимер тоосгыг үйлдвэрлэхэд шүлтээр холбосон шаварлаг эрдсийг ашиглахаас гадна үйлдвэрлэлийн зориулалтаар бэлтгэсэн урвалжийг хэрэглэх боломжтой. Геополимер нь цеолит хэлбэрийн матрицаас тогтдог учраас өөрөө “амьсгалах” чадвартай бөгөөд энэ нь байшингийн дотор талын чийгшлийг тогтмол түвшинд хадгалах, дулаан тусгаарлах шинж чанартай. Геополимер тоосго нь шөнийн цагт усны уур шингээгээд, өдөр түүнийгээ агаарт ялгаруулах тул чийгшил харьцангуй тогтвортой байна. Шаварлаг эрдсийг ашиглан, барилгын материал үйлдвэрлэх аргад 900-1000°C температурт шатаах, геополимержих процессоос гадна цементтэй хольж, усаар зууран бэхжүүлэх технологи бас хамаардаг.

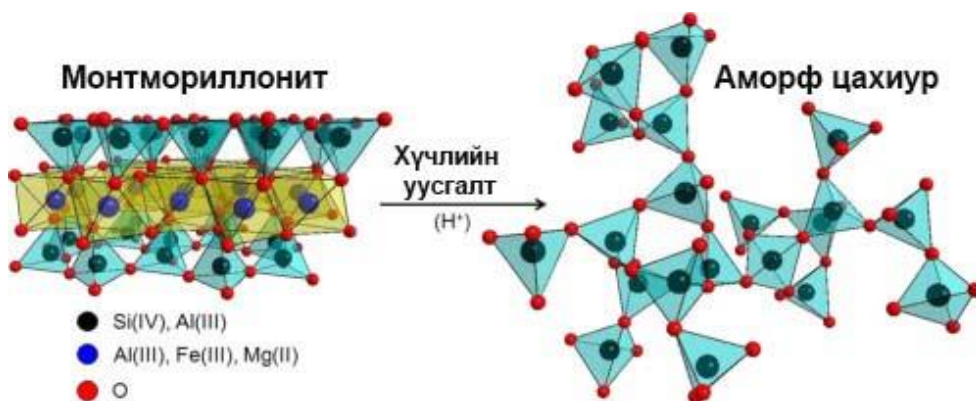
Шаварлаг эрдсийг талст бүтцийнх онцлогт тохирсон аргаар боловсруулан, нүх сүвэрхэг материал болон катализад ашиглах

Шаврыг боловсруулан нүх сүвэрхэг материалыг 2 төрлийн аргаар гарган авч болно. Үүнд:

1. Шаврыг зохиомлоор дулааны боловсруулалтад оруулан (шатаалт) шинэ бүтэц үүсгээд цааш нь боловсруулан сүвэрхэг материал гарган авах,
2. Шаврын өөрийнх нь талст бүтцэд тулгуурлан боловсруулалтад оруулан сүвэрхэг материал гарган авах.

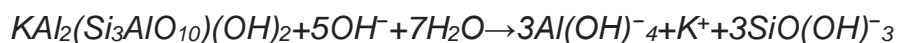
Нүх сүв үүсгэх үндсэн боловсруулалтын үед нь хүчил болон шүлтийн уусмалаар үйлчлэх процесс багтана. Шаврын талст бүтцийг өөрчлөх хамгийн түгээмэл арга нь дулааны боловсруулалтын арга юм. Каолинитын шаврыг дулааны аргаар буюу шатаан нүх сүвэрхэг бүтэцтэй γ -хөнгөнцагааны исэл агуулсан материалыг 1990-ээд оны дундуур Сайто, Окада нар анх гарган авчээ. Окада нар каолинитыг 1000°C-д шатаан γ -Al₂O₃ болон аморф цахирын исэл бүхий шпинель фаз эхлээд үүсгэсэн байна. Дараа нь энэхүү гамма хөнгөнцагааны исэл болон цахиурын аморф шилэн

фаз бүхий бүтцээс шүлтээр сонголттой уусгах аргыг (2-4М КОН, NaOH, 90°C, 2-4цаг) ашиглаж, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ агуулсан нүх сүвэрхэг материал гарган авсан^[72, 73]. Дээрх химийн боловсруулалтын арга (хүчил, шүлт буюу органик бус хүчил, металлын давс) нь орчин үед шаварлаг эрдсийн боловсруулалтад өргөн хэрэглэгдэж байна. Харин хүчлийн идэвхжүүлэлт буюу уусалтын дүнд шаврын бүтэц дэх Al^{3+} , Fe^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} катионууд H^+ -р солигдсоноор гадаргуугийн хүчиллэг нэмэгдэнэ. Өөрөөр хэлбэл, хүчил нь эхлээд шаврын оронт тор дахь бүтцээс Al_2O_3 , CaO , MgO -ыг уусгаад, оронт торын дотор орон зайг үүсгэн, гадаргуугийн талбайг нэмэгдүүлдэг (Зураг 13). Мөн оронт торын гадаргуу дээр байрлах Ca^{2+} , Mg^{2+} ионууд аажмаар H^+ солилцож, хүчтэй хүчиллэг шинж чанартай болдог. Хүчлийн идэвхжүүлэлтэд хамгийн түгээмэл хэрэглэдэг хүчил бол давсны (HCl) болон хүхрийн хүчлийн уусмал (H_2SO_4) юм.



Зураг 13. Шаварлаг эрдсийн (монтмориллонит) хүчлийн уусалтын ерөнхий механизм^[74]

Уусгалтын процесст тухайн уусгагчийн концентрац, уусгах температур, хугацаа нь уусах чадварыг нэмэгдүүлдэг. Шаварлаг эрдсийг (мусковитын төрлийн серицит) шүлтээр идэвхжүүлж уусгахад эхлээд шүлтийн уусмалд бүрэн уусаж, дараа нь ууссан силикат болон алюминат нь өөр хоорондоо урвалд орж, шинэ алюмосиликат фазуудыг үүсгэдэг байна^[75].



Түгээмэл тархацтай шаварлаг эрдсийг физик, химийн боловсруулалтад оруулан бүтэц, шинж чанарыг нь сайжруулснаар хэрэглээний салбар нь улам нэмэгдэж байна. Манай орны хувьд сайн чанарын шаврын орд одоогоор нээгдээгүй нь шаврыг боловсруулах технологийг шууд авч ашиглахад саад учруулж, хүндрэлтэй байгаа тул тухайн ордын шаврын найрлага, шинж чанарт тулгуурласан өвөрмөц технологийг боловсруулах нь манай судлаачдын анхаарах асуудлын нэг болж байна.

ХОЁРДУГААР БҮЛЭГ. СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ

2.1. Судалгааны материал

Судалгааны ажлын үндсэн түүхий эд, суурь материалаар Монгол орны 3 төрлийн шаврын төлөөлөх дээж болох Дорноговь аймгийн Айраг суманд орших Хонгор-Овоо, Дундговь аймгийн Сайнцагаан суманд орших Их Хайрханы ордын каолинит, Төв аймгийн Баянжаргалан суманд орших Хөмүүлт болон Сүхбаатар аймгийн Дарьганга суманд орших Рашаантын ордын бентонит, Ховд аймгийн Алтай суманд орших Бодонч голын ордын гялтгануурын нийт 5 шаврын эрдсийн дээжийг сонгон авч, туршилт судалгааны ажлыг хийж гүйцэтгэв.

Мөн туршилтад зах зээлд худалдагддаг олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой (CAS№305068-56-6, 8–15 нм диаметртай, 3-12 мкм урттай, хувийн гадаргуугийн талбай 250 м²/г, 97% цэвэршилттэй, Хятад), полиэтилен гликол (PEG) (CAS№25322-68-3, (C₂H₄O)_nH₂O, /20,000 молекул масстай/, цэвэршилт 98%, Хятад), төмрийн исэл (CAS№1317-61-9, Fe₃O₄, цэвэршилт 98%, Хятад), гексаметилендиамин (HMDA) (CAS№124-09-4, NH₂(CH₂)₆NH₂, цэвэршилт 98%, Хятад), диметилформаид (DMF) (CAS№68-12-2, х.ч, Орос), аргон хий, даралтад савласан (CAS№7440-37-1, Ar, цэвэршилт 99.9%, Глобал Ацетилен ХХК), ацетилен хий, даралтад савласан (CAS№74-86-2, C₂H₂, цэвэршилт 99.9%, Монгаз Сервис ХХК), цетримон бромид (СТАВ) (CAS№57-09-0, [(C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃]Br, цэвэршилт ≥98%, Хятад), төмрийн хлорид (CAS№7705-08-0, FeCl₃, цэвэршилт ≥97%, Хятад), зэсийн сульфат, устай (CAS№:7758-98-7, CuSO₄·5H₂O, цэвэршилт ≥99%, Хятад), хромын хлорид, устай (CAS№:10060-12-5, CrCl₃·5H₂O, цэвэршилт ≥99%, Хятад), хүхрийн хүчил (CAS№:7664-93-9, H₂SO₄, 93.6-95.6%, ГОСТ 4204-77 (ч.д.а), Сигма Тек, Орос), давсны хүчил (CAS№:7647-01-0, HCl, 35-38%, ГОСТ 3118-77, Орос), натрийн шүлт (CAS№:1310-73-2, NaOH, цэвэршилт ≥96%, Хятад) зэрэг химийн бодисыг судалгаанд ашигласан.

2.2. Судалгааны арга зүй

Туршилтад хэрэглэж буй шаварлаг чулуулаг ба гарган авсан материалын найрлага, физик, химийн шинж чанарыг рентген флюоресценцын спектрометр (PANalytical AxiosmAX, PW4400 spectrometer), рентген дифрактометр (Maxima-X XRD-7000, Япон; Rigaku Miniflex II powder XRD, Япон, Enraf Nonius Defelt Diffractis 583, Голланд), нил улаан туяаны спектрометр (FTIR) (ALPHA II, Bruker, Герман; IRPrestige-21 Shimadzu, Япон), Раман спектроскоп (Senterra II, Bruker, Герман; RENISHAW In Via Raman Microscope, Энэтхэг), электрон микроскоп (TEM, Tecnai G2 20 S-TWIN, FEI company, АНУ; SEM-EDS, Hitachi, S-4800, Япон; Quantax SEM-EDS,

Bruker, Герман; SEM, JSM-6390, JEOL, Япон), термогравиметр (TG/DTA, STA 7300, Hitachi, Япон), индукцын холбоост плазмын оптик цацаргалтын спектрометр (ICP-OES. iCAP 7000, Thermo Scientific, АНУ) нунтгийн хувийн гадаргуугийн талбай тодорхойлох арга (Blaine, FBT-9, Хятад; BET, SA-9600, Horiba, АНУ) болон нягт тодорхойлох пикнометрийн аргуудыг ашиглав.

2.2.1. Рентген флюоресценцийн спектрометр

Рентген флюоресценцийн спектрометр (XRF) нь материалын элементийн найрлагыг чанарын болон тоон байдлаар тодорхойлох оптикийн шинжилгээний нэгэн төрөл бөгөөд цахилгаан соронзон туяаны цацаргалт, шингээлт, хугаралт, флюоресценц болон дифракцын хэмжилтүүд дээр тулгуурлана. Шинжилгээний дээж нь хатуу, шингэн, нунтаг болон эмульс хэлбэртэй байж болно. Энэхүү арга нь биологи, геологи, хүнс, барилгын үйлдвэрийн технологийн процессыг хянахад өргөн хэрэглэгддэг. Рентген хоолой эсвэл цацраг идэвхт үүсгүүрээс гарсан рентген туяаг дээжин дээр тусгахад дээжид агуулагдах элементүүд анхдагч туяаг шингээн улмаар өөрийн тодорхойлогч рентген флюоресценцийн туяаг цацаргана. Энэ үйл ажиллагааг рентген флюоресценц буюу цацаргалт гэнэ. Спектрийн багажийн ялгах чадвар урт долгионы мужид илүү сайн тул долгионы задаргаатай спектрийн багажууд зэрэгцээ орших шугамуудыг ялгаж таних боломжоороо сайн байна^[76].

2.2.2. Рентген дифрактометр

Рентген дифрактометр (XRD) нь материал судлалын салбарт голчлон материалын эрдсийн шинжилгээний фазын анализ, талст бүтцийн төрөл, талсжилт зэргийг тодорхойлоход өргөн хэрэглэдэг багажит шинжилгээний аргын нэг юм. Адил найрлагатай талст доторх атомуудын байрлал нь өөр өөр байдаг бөгөөд рентген туяа атомууд дээр тусахад долгионы урт болон талст хавтгайн зай (d) нь адил буюу ойролцоо үед атомын давхарга дотор тархсан рентген туяа долгионы давтамжийг үүсгэдэг. Энэ долгионы үйлчлэл нь Брэггийн хуулийн дагуу явагддаг^[77].

Брэггийн хуулийн тэгшитгэл:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

Үүнд: λ - рентген туяаны долгионы урт, n - бүхэл тоо, d – дифракц хоорондын зай, θ – дифракцын өнцөг.

Брэггийн хуулийн дагуу цацраг мэдрэгч нь дээжийн гадаргуутай зэрэгцээ үүссэн долгионы түгэлтийг мэдэрдэг. Талст дээр θ өнцгөөр туссан цацраг сарнихдаа ижил θ өнцгөөр сарнина. Туссан болон сарнисан цацрагийн хэмжээ $2d \sin \theta$ -тэй тэнцүү байна. Энэ нөхцөлд дифракцын үзэгдэл ажиглагдана. Үүний улмаас тархалтын эрчим илрэх бөгөөд талст бүрд өөр өөр эрчим илэрдэг. Энэ нь

талст бүр өөр бүтэцтэй, өөр өөрсдийн өвөрмөц шинж чанартай болохыг илтгэдэг. Хэмжилтээс гарсан эрчмүүдийг стандарт эрчимтэй харьцуулах замаар нэгдлийн талст бүтцийн шинжилгээг хийдэг.

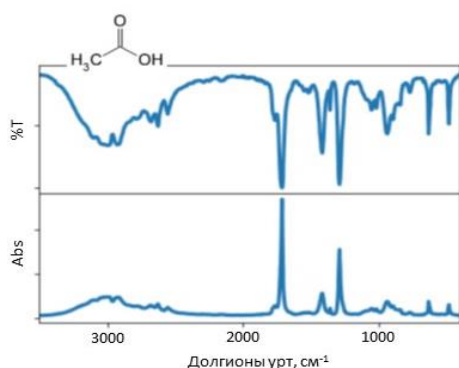
2.2.3. Нил улаан туяаны спектрометр

Нил улаан туяа (НУТ)-ны спектрометр нь цахилгаан соронзон долгионы НУТ-ны мужийн (голлон $4000-400\text{см}^{-1}$ долгионы тоотой буюу $2.5-25\mu\text{м}$ долгионы урттай) шингээлтийн ба цацаргалтын спектрийг судалдаг молекулын спектроскопын салбар юм. Молекул дахь атомуудыг холбосон химийн холбоо болон олон хэлбэрээр байнга агшиж, сунах буюу хэлбэлзэж байдаг. Бодисыг НУТ-аар үйлчлэхэд уг бодис нь өөрийн бүтцэд онцлог долгионы урттай цацрагуудыг шингээж бусад цацрагийг нэвтрүүлдэг^[78]. Энэхүү шингээсэн (A) болон нэвтэрсэн цацрагууд (%T) нь спектр байдлаар дүрслэгдэх ба зөвхөн тухайн бодисын төрөл болон түүнд агуулагдах функциональ бүлгийг тодорхойлдог (Зураг 14). Валентын болон деформацийн гэсэн хоёр төрлийн хэлбэлзэл үзүүлдэг^[79]. Нэвтрүүлэлт (%T) болон шингээлт (Abs) нь дараах хамааралтай.

$$\%T = \frac{I_1}{I_0} \times 100 = 10^{-\epsilon CL} \times 100$$

$$\text{Abs} = \text{Log}_{10} \frac{I_1}{I_0} = \text{Log}_{10} 10^{-\epsilon CL} = -\epsilon CL$$

Харин шингээлт (Abs) нь дээжийн концентрацтай пропорциональ хамааралтай байна. Энэхүү экспоненциал функц нь нэвтрүүлэлт, концентрацийн хамаарлыг илэрхийлдэг. Ямар нэгэн шингээж буй систем руу тодорхой эрчимтэй монохромат гэрэл тусгахад тодорхой зузаантай систем дундуур гэрэл нэвтрэн өнгөрөхөд шингээлтийн улмаас гэрлийн эрчим буурна.



Зураг 14. Цууны хүчлийн НУТ-ны спектрийг нэвтрүүлэлт (%T) болон шингээлтээр (Abs) харуулсан зураг

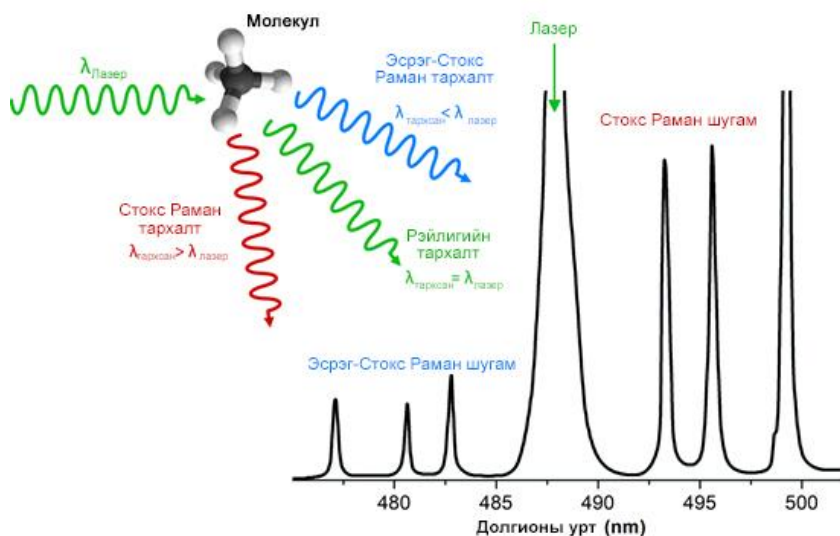
НУТ нь үзэгдэх гэрэл болон богино долгионы завсарт байдаг. НУТ-г ойр, дунд, холын гэсэн 3 бүлэгт хуваадаг. Дунд хэсэг нь чанарын шинжилгээнд чухал үүргийг гүйцэтгэдэг (3×10^{-4} , 3×10^{-3} см долгионы уртуудад байдаг) ба долгионы тоо нь $4000-400\text{см}^{-1}$ мужид байдаг. Долгионы тоо ихсэх тутам энерги ихэснэ. Фурье хувиргалттай

нил улаан туяаны спектроскопын (FTIR) аргаар органик ба органик бус, байгалийн болон нийлэг, хатуу, шингэн, хийн төлөв байдалтай олон төрлийн дээжийг шинжлэх боломжтой. НУТ-ны спектрт Фурье хувиргалт хийж өгснөөр спектрийн үзүүлэлтийг улам сайжруулан илүү нарийн мэдээлэл авах боломжтой болсон.

2.2.4. Раман спектроскоп

Раман спектроскоп нь химийн бүтэц, фаз, талст чанар, молекулын хоорондын харилцан үйлчлэлийн талаар дэлгэрэнгүй мэдээлэл өгдөг химийн шинжилгээний арга юм. Энэхүү арга нь материалын доторх химийн холбоо болон гэрлийн харилцан үйлчлэлд үндэслэдэг. Шинжилгээнд дээжийг үзэгдэх гэрлийн, хэт улаан туяаны эсвэл хэт ягаан туяаны мужид монохромат гэрлийн хүчтэй туяа (ихэвчлэн лазер туяа)-аар үйлчилдэг бөгөөд тухайн бодистой харилцан үйлчлэх цахилгаан соронзон цацраг нь дамжих (transmitted), шингээх (absorbed), тархах (scattered) боломжтой. Монохроматик цацраг молекулуудаар тархахад цацрагийн ихэнх хэсэг нь өөрчлөгдөхгүйгээр (давтамж, долгионы урт өөрчлөгдөөгүй) Рэйлийн тархалтад ордог. Харин тархсан цацрагийн маш бага хэсгийн давтамж нь эх цацрагийнхаас өөрчлөгдсөн байдаг. Үүнийг Раман тархалт гэж нэрлэдэг байна^[80].

Раманы шугамууд ихэвчлэн хосоороо харагдана. Давамгайлсан шугамууд (Stoke) нь эх цацрагаас ихэвчлэн бага давтамжтай (урт долгионы мужид) илэрдэг бол сул (anti-stoke) шугамууд өндөр давтамжид (богино долгионы уртад) илэрнэ. Давтамжийн шилжилт нь өдөөх долгионы уртаас бараг хамааралгүй бөгөөд тухайн бодис/молекулын онцлог шинж чанараас хамаардаг. Ихэвчлэн зөвхөн нэг харьцангуй хүчтэй Стоксын шугамыг үүсгэдэг тул эерэг давтамжийн шилжилттэй холбоотой байдаг. Ийм давтамжийн шилжилтийг Раман шилжилт гэж нэрлэдэг бөгөөд долгионы урт (cm^{-1}) хэмжиж, Раман спектрийн X тэнхлэг дээр тэмдэглэдэг (Зураг 14). Раман спектроскопын шинжилгээний дүнгээс параметрууд (Раман шифт, эрчмийн өндөр)-ийг ашиглан материалын эрчмийн харьцаа (I_D/I_G), ароматик хавтгайн диаметр (L_a), Витринитийн ойлт (ν_{Ro}) зэргийг тооцож олдог. Эрчмүүдийн өндрийн харьцаа (I_D/I_G) нь кластерын хэмжээ, тархалтаас хамаардаг бөгөөд кластеруудын ирмэгүүдийн хэмжээг илэрхийлдэг. Хэрэв, эрчмийн өндрийн харьцаа (I_D/I_G) нь тэг рүү ойртож байвал энэ нь sp^2 нүүрстөрөгчийн хэлхээн дэх графитик кластерын зөв дараалсан мужуудын өсөлтийг илэрхийлдэг бөгөөд уг эрчмийг “G band” гэж нэрлэдэг. Харин эмх цэгцгүй бүс буюу аморф бүтэцтэй хэсэгт I_D/I_G харьцаа ихэвчлэн тэгээс дээш өндөр байдаг ба уг эрчмийг “D band” гэж нэрлэдэг^[81,82].



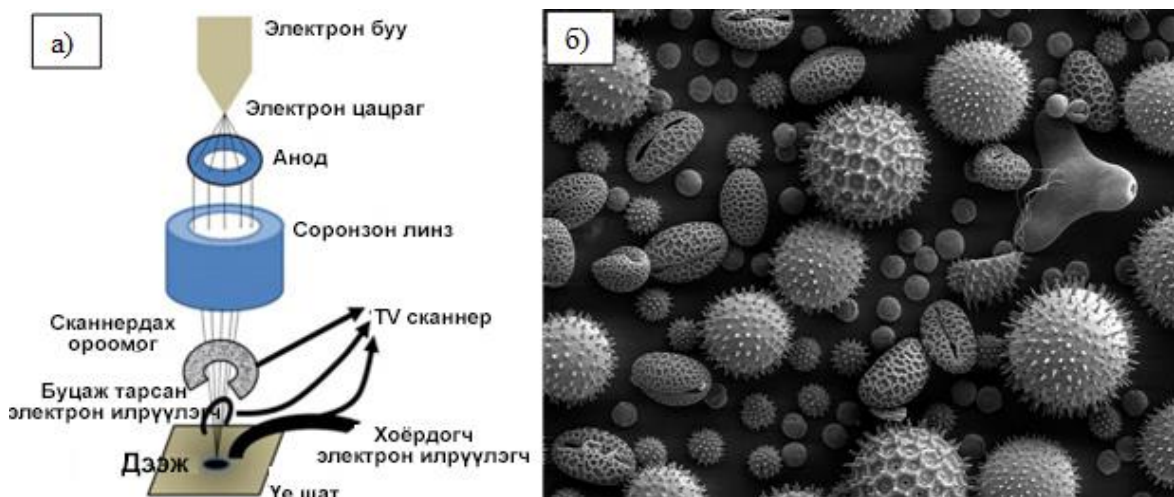
Зураг 15. Раман тархалтын бүдүүвч

2.2.5. Электрон микроскоп

Микроскопын шинжилгээ гэдэг нь микроскоп ашиглан төрөл бүрийн объектыг судлах багажит шинжилгээний аргын нэг төрөл юм. Микроскопын шинжилгээг дээжийн өгөгдсөн дүрсийг харах болон бүртгэх аргаар нь оптик, электрон, фотон, рентген, лазерын гэсэн хэд хэдэн төрлүүдэд хуваана. Харин дээжийн гадаргууг тэмтэрч бүртгэх электрон микроскопын аргуудыг сканнинг (scanning) болон трансмиссын (transmission) электрон микроскоп гэсэн төрөлд хуваан үздэг^[76].

Сканнинг электрон микроскоп

Сканнинг электрон микроскоп (SEM) төхөөрөмжийг тухайн материалын гадаргуугийн шинж чанар, жижиг хэсгийн хэмжээг тодорхойлоход маш өргөн ашигладаг. Гэрлийн микроскоп нь харагдах гэрлийг ашигладагтай адил SEM нь дүрслэлд электрон ашигладаг. SEM-ийн гэрлийн микроскопоос давуу тал нь илүү томруулдаг (өсгөлт 100,000x). Дээжийг электрон цацрагаар үйлчлэхэд тухайн дээжийн химийн найрлага, гадаргуугийн бүтэц зэргээс хамааран янз бүрийн дохиог үүсгэдэг бөгөөд үүнийг детекторууд цуглуулдаг. Эцэст нь детекторуудаас олж авсан мэдээлэл нь 0.4-20 нм-ийн өндөр нарийвчлалтай дүрсийг бий болгон хувиргадаг. Зураг 16(а)-д SEM-ын бүрдэл хэсгүүдийг харууллаа. Тухайлбал хоёрдогч электрон детектор (secondary electron detector) нь тухайн дээжийн гадаргуугийн хэлбэр, шинж чанарын талаарх мэдээллийг өндөр нарийвчлалтай өгдөг бол эргэн тархсан электрон детектор (backscattered electron detector (BSE)) нь тухайн дээжийн найрлагын талаарх мэдээлэлд илүү тохиромжтой. Зураг 16(б)-д материалын SEM-ын жишээ болгож, цэцгийн үрийн SEM-ын зургийг харууллаа.



Зураг 16. Сканинг электрон микроскопын бүрдэл хэсгүүд (а),
цэцгийн үрийн SEM-ын зураг (б)

Богино долгионы уртаар илэрхийлэгддэг электрон микроскопод хурдасгасан электрон цацрагийг ашиглах нь дифракцын эффектийг харьцангуй бага физик хэмжээсээр илэрхийлэхэд нөлөөлдөг бөгөөд уг аргаар микрометрээс нанометр хүртэлх хэмжээтэй атомын гадаргууг харах боломжтой болдог. Өөрөөр хэлбэл, оптик микроскопоор харах боломжгүй нарийн ширхэгтэй жижиг хэсгийг уг багажаар томруулан харж чадна. Ажиллах зарчмын хувьд оптик микроскоптой ижилхэн ч, гэрлийн эх үүсвэр нь ялгаатай юм^[76]. SEM-д электрон буу хэмээх хэсэг байдаг бөгөөд энэ нь электрон цацраг үүсгэдэг ба уг багаж нь вакуум орчин үүсгэн ажилладаг. Линзийг нь солихгүйгээр томруулан харах чадвартай ба барзгар гадаргууг ч хэмжих боломжтой. Дээжийн гадаргуугаас сарнисан электронуудыг хэмжих замаар ажилладаг. Дээжийн морфологи, найрлага, кристаллографын мэдээлэл зэргийн утгыг олох боломжтой юм. Морфологи нь хэлбэр, хэмжээг илтгэдэг бол топограф нь объектын гадаргуугийн шинж чанар эсвэл "яаж харагдах" бүтэц болон гөлгөр, барзгар байдлыг заана. Хэдийгээр SEM нь зөвхөн гадаргуугийн зургийг дүрслэхэд ашиглагддаг бөгөөд ямар ч дотоод мэдээлэл өгдөггүй ч энэ нь тухайн дээжийн талст, соронзон, цахилгаан шинж чанарыг тодорхойлох, ашиглах боломжтой хүчирхэг хэрэгсэл гэж тооцогддог^[83].

Трансмиссын электрон микроскоп

Трансмиссын электрон микроскоп (TEM) нь SEM-той харьцуулахад нарийвчлал өндөртэй, томруулах хүчин чадал сайтай. Хоёр хэмжээст хар ба цагаан дүрсүүдийг гаргадаг. Морфологи, талстжилт зэргийг зөвхөн гадаргуугийн түвшинд биш мөн дотоод хэсгийг нь ч харуулдаг. Электронуудын хоорондох зай байхгүй бол зураг илүү тод, электронууд хоорондоо хэрхэн харьцаж, дээжээр тараагдахаас

хамаарч хоорондоо ялгаатай өнгөтэй байдаг. 1,000,000х-аас дээш хэмжээгээр өсгөж, 1 нм-ээс жижиг хэмжээтэй хэсгийг харах боломжтой гэдэг нь хамгийн том давуу тал нь юм. Өндөр нарийвчлалтайгаар жижиг хэсгийн хэмжээг тодорхойлж болохоос гадна, бүтцийн мэдээллийг тодорхой хэмжээгээр авах, элементийн шинжилгээг хийх процессуудыг ТЕМ-ээр хийж болно. Ердийн ТЕМ нь электрон буу, электрон багана, цахилгаан соронзон линз систем, илрүүлэгч, усны хөргөлтийн систем, сорьц/дээжийн танхим, үндсэн удирдлагын самбар, үйлдлийн хяналт, зураг авах хэсгээс бүрдэнэ. Өндөр энергитэй цацраг туяа нь нимгэн үе үүсгэн дээжээр нэвтэрч өнгөрдөг бөгөөд электрон ба атомуудын хоорондын харилцан үйлчлэл нь талст бүтцийн талаарх мэдээллийг өгдөг^[84].

2.2.6. Термогравиметр

Нунтаг материалын дулаан задралын судалгааг гүйцэтгэдэг чухал аргын нэг бол Термогравиметр/Дифференциал дулааны шинжилгээ (TG/DTA) юм. Дулааны шинжилгээ нь тухайн багажийн тусламжтайгаар туршилтыг явуулан халаах болон хөргөх үед бодисын шинж чанар, түүний дотор явагдах дулаан шингээх юмуу ялгаруулах процессыг судлахад ашиглагддаг. Термогравиметрийн арга нь үечлэн халаах-жинлэх аргад үндэслэн хөгжиж ирсэн гэж үзэж болно. Аргын мөн чанар нь зохих температурт хүртэл халаасны дараа хөргөсөн дээжийн жинг аналитик нарийвчлалтай хэмжихэд тулгуурлагдана. Тухайн температур бүрд хэмжсэн жинлэлтийн үр дүнг (температур-жин) координатын системд буулган цэгүүдийг холбон термогравиметрийн муруйг гарган авна. Ийм арга нь нарийвчлал багатай, удаан хугацаанд үргэлжилнэ. Хэмжилтийг хурдан бөгөөд нарийвчлал өндөртэй хийхэд сорьцын жинг тасралтгүй бүртгэж хэмжих дулааны жинг ашиглаж болдог. Энэхүү багажийн тусламжтайгаар гарган авсан үр дүн нь дулааны муруй болох термограмм (TG) бөгөөд энэ нь гол төлөв судалж буй объектын химийн найрлага, бүтцээс хамаардаг.

Дифференциал дулааны шинжилгээ(DTA) нь эдгээр өөрчлөлтийг дагалдсан дулааны эффектээр бодис дотор халаах, хөргөх үед тохиолддог фазын өөрчлөлт ба химийн урвал тодорхойлох, судлах боломжийг олгодог. Дулааны шинжилгээг хийдэг тоног төхөөрөмж нь халаагч буюу зуух, тигель, зуухны температур хэмжигч, өгөгдсөн программаар халаалтыг хангасан тохируулагч, дулааны муруйг бүртгэгч зэргээс бүрдэнэ. Халаагч зууханд өгөгдсөн температур хүртэл процессыг явуулахын тулд гүйдлийн эсэргүүцэгч элементүүдийг ашигладаг. Температуруас хамааран температур хэмжигч багажаар термопар болон эсэргүүцэгч элементүүдийг ашигладаг^[85].

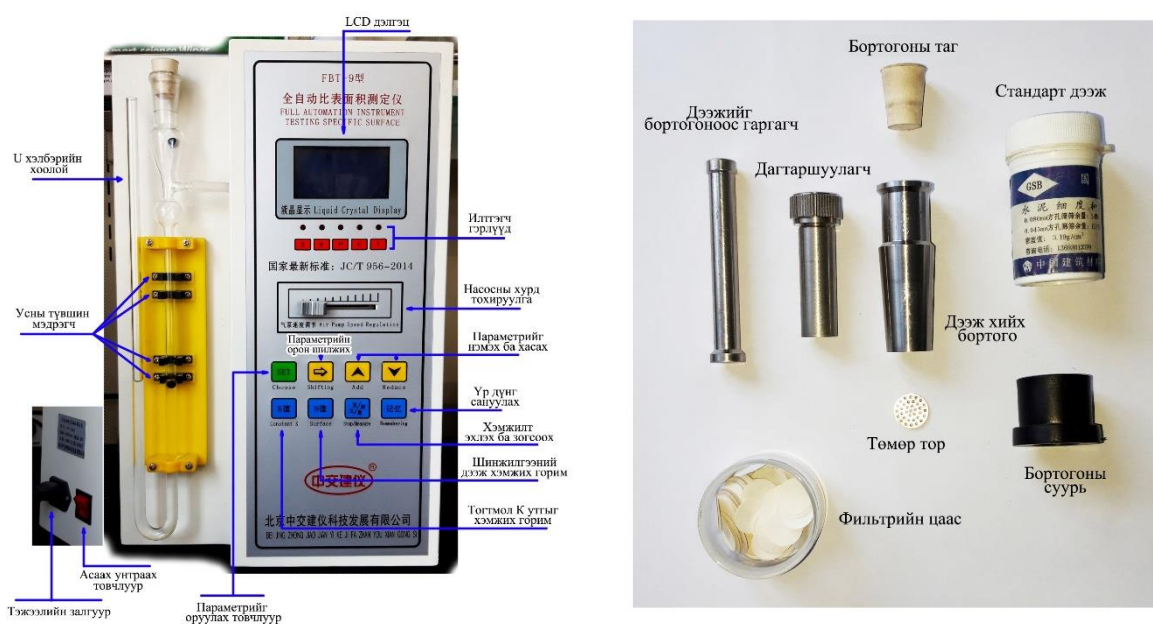
2.2.7. Индукцын холбоост плазмын спектрометр

Атом, ионууд өдөөгдсөн төлөв байдалд шилжээд буцан хэвийн төлөвт орохдоо оптик цацаргалтыг өгнө. Элемент бүр тодорхой долгионы урттай өөрийн онцлог цацаргалттай байх ба цацаргалтын эрчим нь тухайн элементийн агуулгатай шууд хамааралтай болно. ICP-OES багаж нь үндсэн 2 бүрдэл хэсгээс тогтох ба Индукцын холбоост плазм нь ионжуулагч эх үүсвэр бөгөөд өндөр температурын тусламжтайгаар (6,000-10,000K) молекулыг бүрэн задалж, атом, ионд хувиргадаг. Харин оптик цацаргалтын спектрометр нь өдөөгдсөн төлөв байдалд шилжсэн ионы цацаргалтыг хэмжих зориулалттай детектор юм. Энэхүү багаж нь байгалийн болон үйлдвэрийн аргаар гарган авсан олон төрлийн бүтээгдэхүүнд үелэх системийн 70 гаруй элементийн шинжилгээг нэгэн зэрэг гүйцэтгэх боломжтой юм. Багаж нь дээжийн усан уусмалыг аэрозоль байдлаар өндөр температуртай аргоны плазмд оруулж шинжилдэг.

2.2.8. Хувийн гадаргуугийн талбай тодорхойлох арга

Блэйний чанарын арга

Нунтаг материалын хувийн гадаргуугийн талбай (SSA) тодорхойлох аргуудын нэг нь түүний агаар нэвтрүүлэх чадвар дээр үндэслэгдсэн Блейний арга (Blaine's method) байдаг^[86,87]. Хувийн гадаргуугийн талбай тодорхойлох энэ аргын хэмжилтийн үндэс нь нунтгийн сүвэрхэг давхаргаар дамжин нэвтрэх агаарын (бусад хий) урсгалын хурд болон хугацаанаас хамааруулан тооцоолон гаргадаг бөгөөд гадаргуугийн нийт талбайг $\text{см}^2/\text{г}$ эсвэл $\text{м}^2/\text{кг}$ -ээр илэрхийлнэ. Хэмжилтийн багажийн бүтцийг Зураг 17-д үзүүлэв.



Зураг 17. FBT-9 загварын Блейний аргаар хувийн гадаргуугийн талбай хэмжигч бүрэн автомат багаж, дагалдах хэрэгслийн хамт

Хувийн гадаргуугийн талбай тодорхойлогч багажаар (FBT-9) нунтаг материалын хувийн гадаргуугийн талбай тодорхойлж, тооцоолохын тулд тухайн нунтаг дээжийн нягтыг тодорхойлсон байх шаардлагатай байдаг. Өөрөөр хэлбэл, нунтгийн нягт хувийн гадаргуугийн талбайд шууд хамааралтай байдаг.

Брунауэр-Эммет-Теллер (ВЕТ)-ын арга

Брунауэр-Эммет-Теллер (ВЕТ) онол нь хатуу гадаргуу дээрх хийн молекулуудын физик шингээлтийг тайлбарлах зорилготой бөгөөд материалын тодорхой гадаргуугийн хэмжээг хэмжих чухал шинжилгээний аргачлалын үндэс суурь болдог. ВЕТ онол нь олон үе давхаргат адсорбцын системд ашиглагддаг. Энэ нь шингээгчтэй химийн урвалд ордоггүй, үүний үр дүнд хувийн гадаргуугийн талбайг тооцоолно. Азот нь хувийн гадаргуугийн талбайг тооцоолоход хамгийн түгээмэл хэрэглэгддэг хий юм. Мөн аргон, нүүрстөрөгчийн давхар исэл болон усыг ашиглаж болно. Хувийн гадаргуугийн талбай нь масштабаас хамааралтай шинж чанартай бөгөөд цорын ганц үнэн утгыг тодорхойлох боломжгүй тул ВЕТ онолоор тодорхойлсон гадаргуугийн талбайн хэмжээ нь ашигласан шингээгчийн молекул болон түүний шингээлтийн хөндлөн огтлолоос хамаарна^[88].

2.2.9. Нунтаг материалын нягт тодорхойлох пикнометрийн аргаар

Нунтаг материалын хувийн гадаргуугийн талбай тооцоолоход материалын нягт шууд нөлөөлдөг. Туршилтад нягтыг нарийвчлан тодорхойлохын тулд шилэн пикнометрийн аргыг ашигласан^[86]. Дээжийг 105-110°C-т тогтмол жинтэй болтол хатааж, хөргөнө. Хөргөсөн дээжээс 60-80г дээж авч 100см³ эзлэхүүнтэй пикнометрт хийн жинг нь тэмдэглэж авна. Үүний дараа нунтагтай пикнометр дээр дээжийг далд ортол нэрмэл ус нэмж 15-20 минут усан халаагуур дээр халааж доторх агаарыг гаргаж, хөргөнө. Хөргөсний дараа хэмжээс хүртэл нэрмэл ус жинг хэмжиж авсны дараа нягт ρ (г/см³)-г дараах томъёогоор тооцно.

$$\rho \text{ [г/см}^3\text{]} = \frac{(m1 - m2)}{(m1 - m2) - (m3 - m4)} * \rho_{ш}$$

Үүнд: $m1$ – нунтаг материал бүхий пикнометрийн жин, г

$m2$ – хоосон пикнометрийн жин, г

$m3$ – нунтаг материал, шингэн бүхий пикнометрийн жин, г

$m4$ – хэмжээс хүртэлх дан шингэнтэй пикнометрийн жин, г

$\rho_{ш}$ – шингэний нягт ≈ 1 (г/см³)

ГУРАВДУГААР БҮЛЭГ. НҮҮРСТӨРӨГЧИЙН НАНО ХООЛОЙ ГАРГАН АВАХ ТУРШИЛТ, СУДАЛГАА

3.1. Судалгааны материал, арга зүй

Химийн ууршуулалтын аргаар ацетилен (C_2H_2) хийнээс төмөр агуулсан цахиурын давхар ислийн ($Fe-SiO_2$) катализатор ашиглан зуухан реакторт (Зураг 18) нүүрстөрөгчийн нано хоолойг нийлэгжүүлэн гарган авсан. ННХ гарган авахад ашиглах катализаторыг эх орны эрдэс түүхий эдээс (суурь материал) ($Fe-SiO_2$) бэлтгэсэн дарааллыг доор дурдав. 0.5 г $Fe-SiO_2$ холимог катализатор агуулсан жижиг шаазан завийг зуухны төвд байрлуулсан. Зуухны температурыг нэмэгдүүлэх явцад катализаторын металлын исэлдэлтээс урьдчилан сэргийлэхийн тулд аргон (Ar) хийг химийн ууршуулалтын реактор орчин болгон өгсөн. Зуухны реакторын корунд хоолой нь 80 мм диаметртай, 80 см урттай байв.



Зураг 18. CVD аргаар ННХ гаргах авах туршилтын реактор буюу зуух (ерөнхий гадаад байдал (а), аргон хийн болон ацетилен хийн холболт (б), хийн урсгалын хурд хэмжигч болон дотоод даралт хэмжигч (в), ялгарах хийг шүүх усан шүүлтүүр (г))

Туршилтыг $750^{\circ}C$ температурт 30-120 минутын турш аргон (Ar) хийг 50 мл/мин, ацетилен хийг 25 мл/мин урсгалын хурдтайгаар, корунд хоолойн дотоод даралт 0.25 бар байхаар тохируулан ННХ-г ургуулсан. ННХ ургалтыг явуулж дуусгасны дараа реакторыг Ar хийн орчинд тасалгааны температур хүртэл хөргөсөн. Гарган авсан ННХ-д сканнинг электрон микроскоп (SEM-EDS) (HITACHI S-4800), TEM (FEI TECNAI G2 20 X-TWIN) болон рентген дифрактометр (XRD) (Maxima_X-7000 дифрактометр Japan, Shimadzu) багаж, нил улаан туяаны спектрометр (FTIR) (IRPrestige-21 Shimadzu, Japan) Раман спектроскоп (Renishaw micro-Raman 2000)-ын багажаар шинжлэн зах зээлд борлуулагддаг худалдааны ОХННХ-той (Tanfang Tech.Inc China) харьцуулан судлав.

ННХ авахад ашиглах катализаторыг (суурь материал) (Fe-SiO₂) бэлтгэх арга:

1. Нунтаглаж, шигшсэн (0.075мм) монтмориллонит шавраас 10г, NaOH 3М уусмалаас 100мл авч холиод тасалгааны температурт 300 эрг/мин хурдтайгаар 4 цаг хутгав.
2. Уусмалыг шүүж, шүүгдсэнээс 50мл-ийг нь таслан авч дээр нь 2г СТАВ (Cetrimonium bromide [(C₁₆H₃₃)N(CH₃)₃]Br) болон 0.5г FeCl₃ давсыг 40мл нэрмэл усанд уусгаж бэлтгэн, энэ уусмалаа нэмнэ. Ийнхүү 90мл холимгоо тасалгааны температурт 300 эрг/мин хурдтайгаар дахин 4 цаг хутгасан.
3. Үүний дараа хутгаж байгаа уусмал дээрээсээ давсны хүчлийн 3М уусмалыг дусал дуслаар нэмэх бөгөөд рН-г 6-7 хүртэл нэмж өгнө. Энэ үед шүлтийн уусмалд ууссан байсан цахиур нь СТАВ болон Fe агуулсан аморф цахиурын давхар исэл болон тунадасжина.
4. Тунадасжсан уусмалаа илүү бат бөх, бүрэн гүйцэд явуулахын тулд автоклавт 100°C-д 24 цаг байлгасан.
5. Үүний дараа уусмалаа хөргөн тунадсаа шүүж авч, нэрмэл усаар 3 удаа зайлсны дараа хатаах шүүгээнд 110°C-д 2 цаг хатааж усыг зайлуулна.
6. Дараа нь дээжээ шатаах зууханд 550°C-д 4 цаг шатааж органик хольц буюу СТАВ-ыг зайлуулна. Ингэснээр нүх сүвэрхэг бүтэцтэй төмөр агуулсан цахиурын давхар исэл (Fe-SiO₂) үүссэн.
7. Гарган авсан төмөр агуулсан нүх сүвэрхэг цахиурын давхар ислээ ННХ-г химийн ууршуулалтаар суулгах аргаар гарган авахад катализатор болон суурь материал болгон давхар ашигласан.

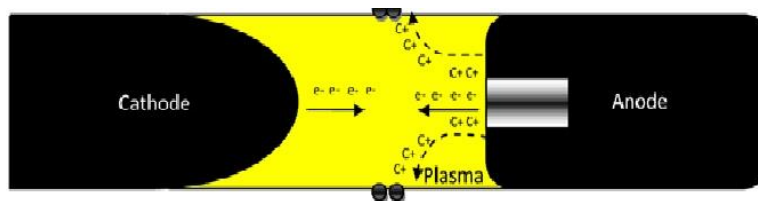
Нуман цахилгалтын аргаар ННХ гарган авах туршилтад 100 мм урттай, 8 мм болон 10 мм диаметртэй графит савааг ашигласан. Графит савааны физик шинж чанарын үзүүлэлтийг Хүснэгт 6-д үзүүлэв.

Хүснэгт 6. Графит савааны физик үзүүлэлт

Эзлэхүүн жин	Хувийн эсэргүүцэл	Дулаан дамжуулалт (100°C)	Дулаан тэлэлтийн коэффициент (Т/температур-600°C)	Хатуулаг	Шахалтын бат бөх	Уян харимхайн модуль	Нүх сүвний хэмжээ	Үнс	Цэвэр үнс	Мөхлөгийн хэмжээ
г/см ³	Мил Ом	W/m.k	10 ⁻⁶ /°C	HSD	МПа	ГПа	%	мг/г	мг/г	МКМ
1.82	8-11	121.1	5.46	50	65	9	17	0.5	0.05	13-15

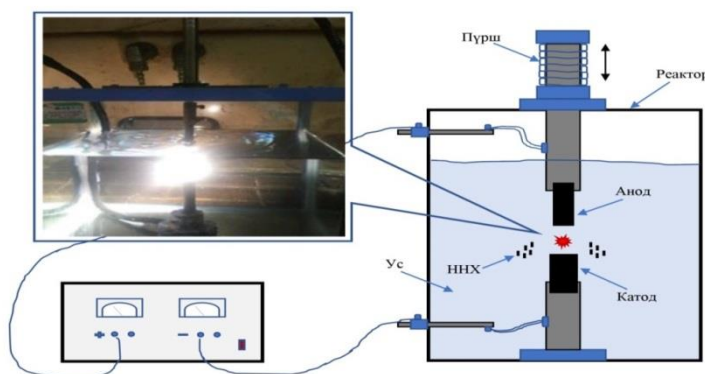
Катодоос тасралтгүй ялгарах электрон нь анодыг их хурдтайгаар бөмбөгддөг. Катодын гүйдлийн нягт анодынхоос бага байдаг тул катодын диаметр нь ихэвчлэн анодын диаметрээс их байдаг. Электродууд дээрх температур өсөхөд нүүрстөрөгч нь хуурай нэрэгдэх ба үүний үр дүнд ННХ үүсдэг. Хувьсах гүйдлийн цахилгаан нуман

цахилалтын үед электрод дээрх гүйдэл нь үе үе өөрчлөгдөх ба электродууд дээр илтэд тунадас үүсэх нь ажиглагддаггүй. Нүүрстөрөгчийн уур нь плазм дахь дулааны нөлөөгөөр дэгдэж савны хананд ННХ үүсдэг (Зураг 19) байна.



Зураг 19. Хувьсах гүйдлийн нуман цахилалтаар ННХ үүсэх нь^[89]

Туршилтад графит катод болон анодыг зузаан тунгалаг хуванцар саванд босоо хэлбэртэй байрлуулан тогтоогоод, нэрсэн усаар савыг тодорхой түвшинд дүүргэн хувьсах гүйдлийн нуман аппаратад холбосон. Аппаратыг асааж анодыг дээрээс нь пүршээр шахах замаар нуман гүйдлийг үүсгэхийн тулд ойролцоогоор 1мм-ийн зайтай байрлуулж туршилтыг явуулсан (Зураг 20). Анод, катодын хооронд өдөөх хүчдэл нь 16V байв. Хоёр электродын хооронд нуман цахилалт үүсэх үед хар өнгийн хөө тортог нь урвалын саванд байгаа усанд бүх чиглэлд цацагдана.



Зураг 20. Нуман цахилалтын аргаар усан орчинд ОХННХ гарган авах туршилтын реакторын бүдүүвч

Катод болон анодыг ойролцоогоор 1 мм-ийн зайд тусгаарлах үед 80А тогтмол гүйдлээр туршилтыг гүйцэтгэсэн. Үүссэн бүтээгдэхүүнийг ялган авахдаа 1.8л эзлэхүүнтэй усыг нь кварцан гэрлээр 7 хоногийн туршид шарж ууршуулж, 100°C-д 24 цаг хатаан 500°C-д дулааны боловсруулалт хийж ННХ-н дээж бэлтгэсэн. Гарган авсан бүтээгдэхүүнд рентгендифракцын (XRD) шинжилгээг (Maxima_X-7000 дифрактометр Japan, Shimadzu) багаж, нил улаан туяаны спектрийн (FTIR) шинжилгээг (IRPrestige-21 Shimadzu, Japan) багажаар хийхдээ худалдааны ОХННХ (Tanfang Tech.Inc China) –той харьцуулан судалсан. Нано хоолойн гарц нь 82% хувь байв.

3.2. Судалгааны ажлын үр дүн, хэлэлцүүлэг

3.2.1. Химийн ууршуулалтын аргаар нүүрстөрөгчийн nano хоолой гарган авах судалгаа

Туршилтын дүнд нүүрстөрөгчийн nano хоолойг төмөр агуулсан цахиурын давхар ислийн (Fe-SiO_2) катализаторын тусламжтайгаар реакторт ургуулсан (Зураг 21, 22).



Зураг 21. Реакторын дотор ННХ ургасан байдал

Зураг 21-ээс үзэхэд зуухны төвд байрлуулсан катализатор болон шаазан завийг бүрхэн ННХ ургаснаас гадна эргэн тойронд нь нэлээдгүй тархан ургасан байгаа нь ажиглагдаж байна.

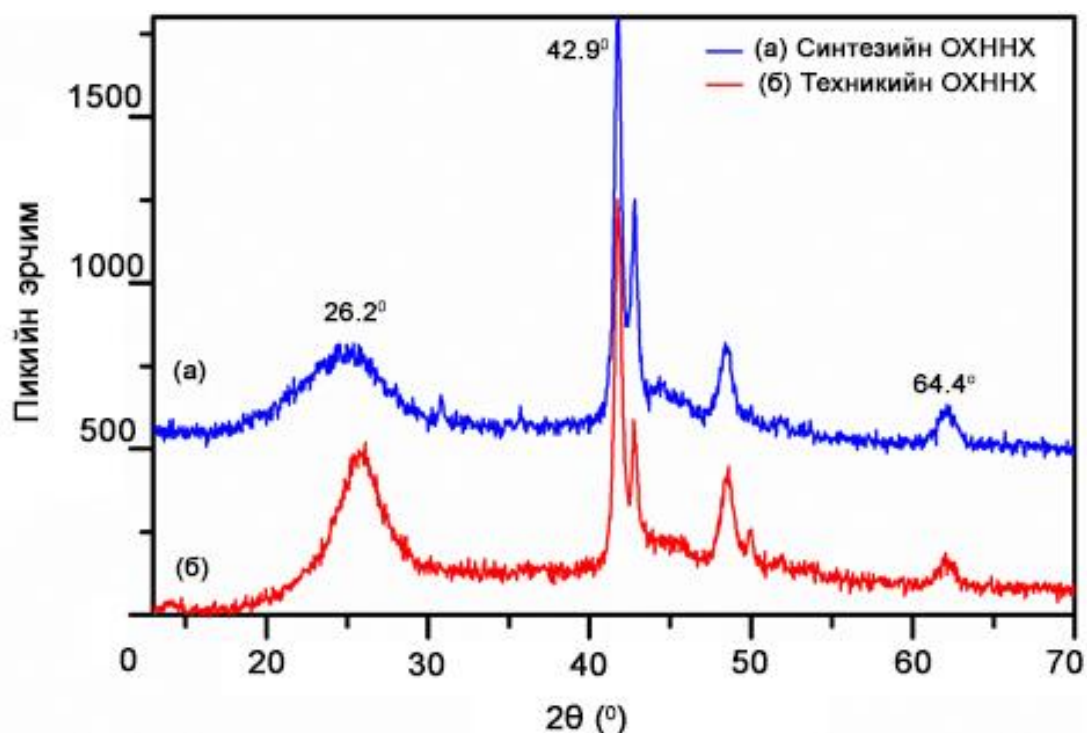


Зураг 22. Гарган авсан Fe-SiO_2 катализатор (a) болон ННХ-н (b) гадаад байдал

Химийн ууршуулалтын арга нь тасралтгүй үргэлжлэх процесс бөгөөд дунд зэргийн температурт их хэмжээгээр ургуулж болох ба цэвэршилт өндөртэй ННХ үйлдвэрлэх хамгийн тохиромжтой арга гэж үздэг. Энэ нь химийн урвалын тэнцвэр тогтох шинж чанараас шалтгаалан ургалтыг сайжруулж хянаж болдгоор давуу талтай байдаг. Нэмж дурдахад, катализаторын сонголтоо зөв хийж сайтар боловсруулж чадсан тохиолдолд nano хоолойн хэлбэр, хэмжээг тохируулах боломжтой байдаг. Энэ процесс нь ихэвчлэн катализаторын оролцоотой өндөр температурт нүүрсустөрөгч нь задралд орж нүүрстөрөгч хатуу субстрат дээр ННХ бүтцийг үзүүлэн хадгалагдан үлддэг. Химийн ууршуулалтын аргаар гарган авсан

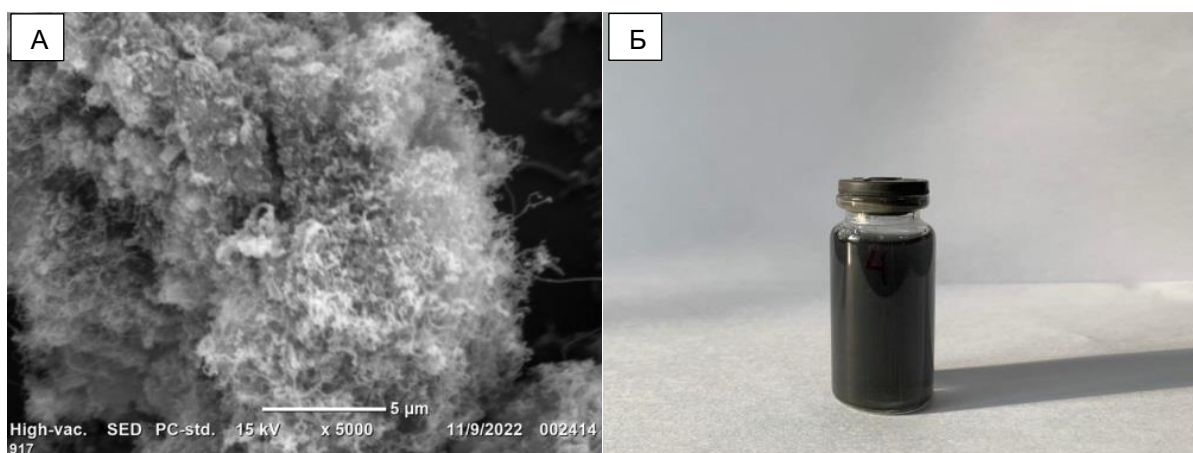
бүтээгдэхүүнд металл катализатор, керамик тоосонцор, аморф нүүрстөрөгч, графитын nano хэсгүүд дагалдан үүсэж ННХ-ийг бохирдуулдаг талтай.

Гарган авсан ННХ болон худалдааны ОХННХ-н дээжтэй харьцуулсан рентгенграммыг (XRD) үзүүлэв (Зураг 23).



Зураг 23. Гарган авсан синтезийн ННХ болон худалдааны (техникийн) ОХННХ дээжний рентгенграмм

Рентгенграммаас харахад, худалдааны ОХННХ-н эрчимтэй төстэй байв. XRD-ийн бичлэгт (Зураг 23) $2\theta=26.22^\circ$, 42.92° илэрсэн эрчим нь нийлэгжүүлж гарган авсан материалын хувьд зургаан өнцөгт графит буюу нүүрстөрөгчийн фаз үүссэн болохыг харуулж байна^[90,91].



Зураг 24. Гарган авсан ННХ-н SEM-ын зураг (а), усан орчинд дисперс үүсгэж буй ННХ (б)

Энэхүү үр дүн нь нийлэгжүүлэлтийн гол бүтээгдэхүүн болох ННХ болохыг нотолж байна. Гарган авсан ННХ-н рентгенграммын эрчмүүд нь худалдааны (техникийн) ОХННХ-н рентгенграммын эрчмүүдтэй давхцаж байгаа нь тухайн бүтээгдэхүүнийг гарган авсныг батлан харуулж байна. Гарган авсан материалын бүтэц, гадаргуугийн шинж чанарыг сканнинг электрон микроскоп ашиглан тодорхойлсон (Зураг 24).

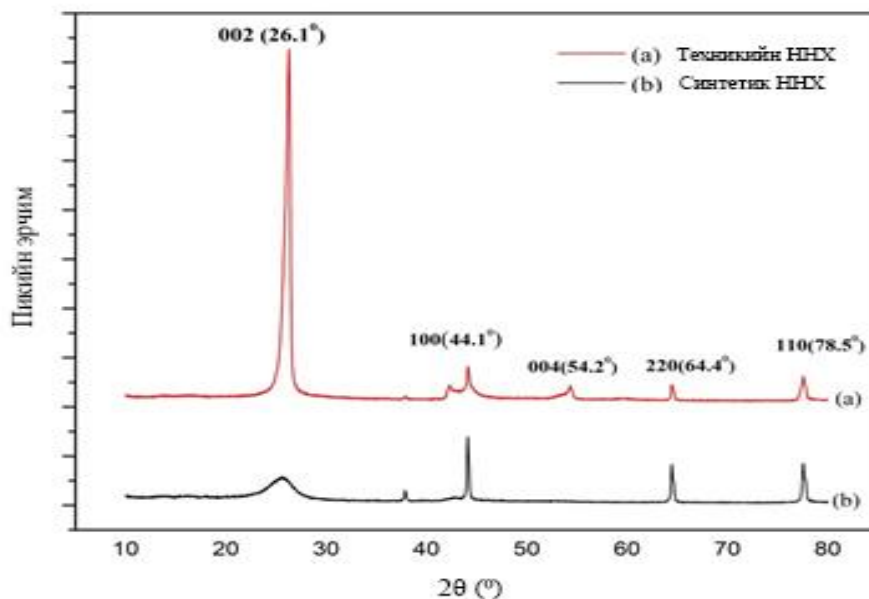
Үүсгэсэн нано хоолойнууд урт, гэмтэл багатай, жигд байна. Зарим жижиг хэсгүүд катализатораас үлдсэн хэсгийг үзүүлж байна. ННХ-н хана харьцангуй зузаан (16-17нм) тул материал нь ОХННХ байж болно. Мөн ННХ үүссэн эсэхийг нүүрстөрөгчийн бусад төрлийн нэгдлээс ялгаж таних арга нь гарган авсан материалын усан орчинд дисперс үүсгэх чанар буюу гидрофил шинж чанарыг шалгах юм. Ингэхдээ 0.001г ННХ-г 10мл усанд хийж 10-30 минутын хугацаанд хэв авиан багажаар үйлчилж усан орчинд хэр зэрэг жигд тархаж байгааг ажиглаж болно. Хэрвээ гарган авсан материал нь ННХ мөн бол бусад нүүрстөрөгчит материалууд болох нүүрстөрөгчийн наносфер (carbon nanosphere), карбон хар (carbon black), графен (graphene) зэрэгтэй харьцуулах юм бол усан орчинд сайн тархаж, жигд дисперс уусмал үүсгэдэг. Энэхүү түргэвчилсэн, чанарын шинжилгээний аргаар тодорхойлоход бидний гарган авсан ННХ усан орчинд жигд дисперс үүсгэснийг Зураг 24(б)-д үзүүлэв.

3.3.2. Нуман цахилалтын аргаар нүүрстөрөгчийн нано хоолой гарган авах судалгаа

Рентгендифракцын (XRD) шинжилгээ

Зураг 25-д нуман цахилалтын аргаар гарган авсан ННХ болон худалдааны ОХННХ-н рентген дифрактограммын зургийг харьцуулан үзүүлэв. Зургаас харахад, нуман цахилалтын аргаар гарган авсан ННХ-н дифрактограмм нь худалдааны ОХННХ-н дифрактограммын зурагтай адил төстэй байна. ННХ нь $2\theta=26.1^\circ$, 44.1° , 54.2° , 64.4° , 78.8° өнцгүүдэд дифракцын хурц эрчмүүдийг үзүүлэх ба харгалзах ойлтын талбай нь 002, 100, 004, 220, 110 бөгөөд энэ нь зургаан өнцөгт графитад ажиглагддаг. ОХННХ-н рентген дифрактограммын 26.1° -т үзүүлэх эрчим нь зэргэлдээх бал чулуун үеүдийн хоорондох (002) ойлтын талбай буюу үе хоорондын зайг илэрхийлнэ гэж үздэг. Бидний нийлэгжүүлэн гаргасан олон ханат нүүрстөрөгчийн хоолойн бал чулууны үе хоорондын 002 ойлтын талбай эрчим султай байгаа нь нүүрстөрөгчийн үеүд жигд нэг тал руу харсны баталгаа юм^[92]. Нийлэгжүүлэн гарган авсан ННХ-н рентген дифрактограммын эрчмүүд нь

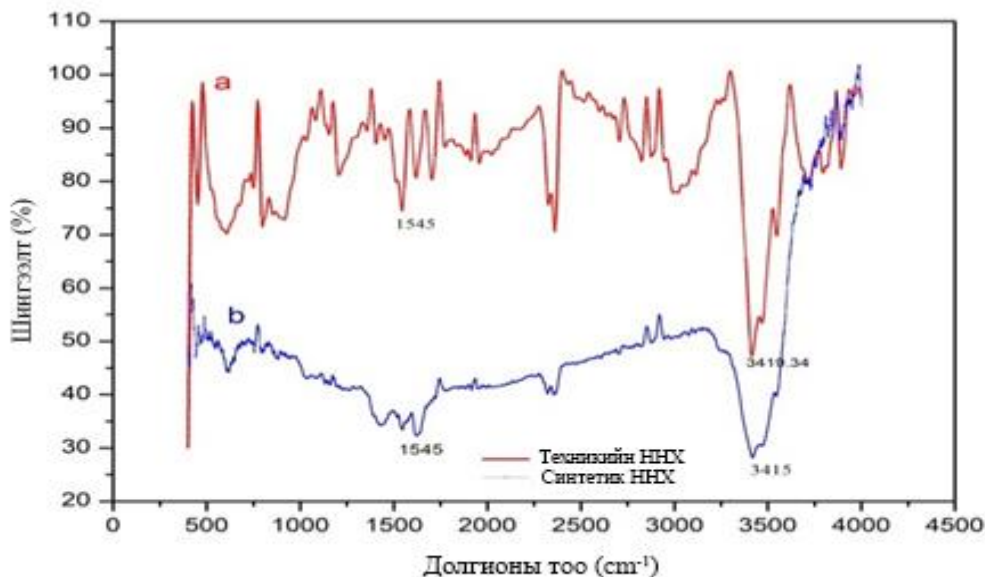
худалдааны олон ханат ННХ-н диффрактограммын эрчмүүдтэй давхцаж байгаа нь тухайн бүтээгдэхүүнийг гарган авсныг батлан харуулж байна.



Зураг 25. Рентген диффрактограмм: (a) Худалдааны (техникийн) ННХ, (b) нуман цахилалтын аргаар усан орчинд нийлэгжүүлэн гарган авсан ННХ

Нил улаан туяаны спектрийн шинжилгээ

Нийлэгжүүлэн гарган авсан ННХ болон худалдааны ННХ-н нил улаан туяаны шингээлтийн спектрууд нь мөн төстэй байв (Зураг 26).



Зураг 26. Нил улаан туяаны спектрограмм: (a) Худалдааны (техникийн) ННХ, (b) нуман цахилалтын аргаар усан орчинд нийлэгжүүлэн гарган авсан ННХ

ННХ-н гол эрчимтэй эрчим нь 1545см^{-1} долгионы орчим $\text{C}=\text{C}$ холбооны хэлбэлзэл байдаг. Энэ нь нүүрстөрөгчийн sp^2 эрлийзжилтээс гаралтай юм. Мөн түүнчлэн 3415см^{-1} мужид шингээлтийн өргөн эрчим үзүүлэх ба энэ нь CH группүүдэд хамаардаг бөгөөд стандарт болгон харьцуулсан худалдааны нано хоолой болон бидний нийлэгжүүлсэн нано хоолойд ижилхэн мужид шингээлт өгч байгаа нь энэхүү 2 нано хоолой хоорондоо бүтцийн хувьд адилхан болохыг илтгэж байна.

3.3. Бүлгийн дүгнэлт

Химийн ууршуулалт явуулахын тулд хийн оролт бүхий корунд болон кварцан хоолой бүхий өндөр температурын шатаалт явуулах реакторыг угсарч ажиллагаанд оруулж туршилтыг явуулав.

Байгалийн монтмориллонит шаврыг FeCl_3 давстай нийлэгжүүлэн боловсруулсны дүнд нүх сүвэрхэг бүтэцтэй төмөр агуулсан цахиурын давхар исэл (Fe-SiO_2) бүхий катализаторыг гарган авсан бөгөөд энэхүү катализаторыг ашиглан реакторт 750°C температурт аргон хийн орчинд ацетилен хийнээс ННХ-г химийн ууршуулалтаар суулгах аргаар ургуулан гарган авч, SEM, XRD шинжилгээгээр үр дүнг баталгаажууллаа.

Рентгендифракцын (XRD) болон нил улаан туяаны спектрийн (FTIR) шинжилгээний үр дүн нь нийлэгжүүлэлтийн явцад олон ханат нано хоолой үүссэн болохыг харуулж байна.

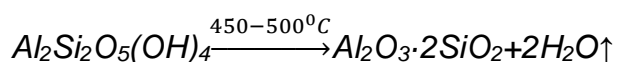
Усан орчинд цахилгаан нуман цахилгалтын аргаар ННХ гарган авахад үнэтэй шатаах зуух, вакум битүүмжлэл бүхий сав шаардлагагүй тул үйл ажиллагааны зардлыг бууруулдаг. Энэхүү судалгаанд ашигласан арга техник нь ННХ гарган авахад хямд өртөгтэй, энгийн хялбар хийцтэй бөгөөд манай оронд лабораторийн нөхцөлд анх удаа уг 2 аргаар ННХ нийлэгжүүлэх боломжтойг тогтоолоо.

ДӨРӨВДҮГЭЭР БҮЛЭГ. ШАВАРЛАГ ЭРДСЭЭС НҮХ СҮВЭРХЭГ МАТЕРИАЛ ГАРГАН АВАХ СУДАЛГАА

4.1. КАОЛИНИТЫН СУДАЛГАА

Каолинит нь байгаль дээр ихэвчлэн нарийн ширхэгт, мөхлөгт агрегат хэлбэртэй тохиолдоно. Каолинит цайвар, эсвэл цагаан өнгөтэй, бүдэг гялбаатай хувийн гадаргуу дээрээ танан гялбаатай ажиглагдана. Каолинит нь электрон саармаг давхаргын бүтэцтэй, давхаргын хооронд катион байхгүй гэдгээрээ онцлогтой, катион солилцлын багтаамж маш бага буюу $(3-15) \cdot 10^{-2}$ моль/кг, давхарга хоорондын зузаан 7Å , хувийн гадаргуугийн талбай $5-40\text{м}^2/\text{г}$, хатуулаг 2.5-3, нягт

2.58-2.62г/см³, 1:1 төрлийн шаврын бүтцийн ангилал үүсгэдэг, тетраэдр ба октаэдр хуудаснууд усны молекулуудаар холбогддог (устөрөгчийн холбоо), онолын хувьд 2Al₂O₃·4SiO₂·4H₂O буюу Al₄(OH)₈[Si₄O₁₀] химийн ерөнхий томъёогоор тодорхойлогддог^[93], цахиур хүчилтөрөгчийн харьцаа 1:2.5 буюу 2:5, найрлагадаа SiO₂ (46.55%), Al₂O₃ (39.50%), H₂O (13.96%), бага хэмжээний Mg, K, Fe, Ti гэх мэт нь ислүүд бүхий алюмосиликат хамгийн их хэмжээгээр агуулдаг шаварлаг эрдэс юм. Каолинитын термографын судалгаагаар 525°C-д гадаргууд шингээгдсэн (адсорбцын) усаа алдаж, хүчтэй эндотерм эрчим үүсгэж байгаа нь түүний бүтцийн эвдрэлтэй холбоотой ба 760°C дэх жижиг эндотерм пик нь карбонатын задралтай, харин 950°C дэх хүчтэй экзотерм пикийг муллитын (шпинель) фазын үүсэлттэй тус тус холбон тайлбарласан байдаг^[94]. Каолинитыг 500-600°C мужид дегидратацид оруулахад тэрээр өөрийн химийн холбоот буюу конституцын усаа ялгаруулж улмаар молекулын талст торын бүтэц эвдэрч, Al₂O₃ ба SiO₂-ын аморф ислүүдийг үүсгэнэ гэж үзсэн байдаг^[95]. Рентгендифракц болон НУТ-ны спектроскопын судалгааны дүнд тулгуурлан доорх химийн хувирлыг томъёолж болно. Үүнд:



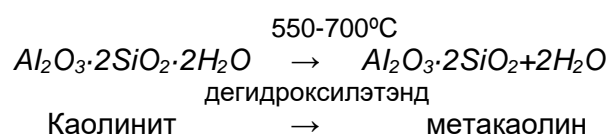
Каолинит нь жижиг дөрвөлжин хэлбэрийн, бөөгнөрсөн псевдо зургаан өнцөгт ялтас хэлбэрээр харагддаг (Зураг 4(а)). Давхарга бүр нь хүчтэй дипольтой гэж үздэг бөгөөд силоксан гадаргуу нь сөрөг цэнэгтэй, алюминолын гадаргуу нь эерэг цэнэгтэй байдаг. Иймээс каолинитын давхаргууд нь устөрөгч болон диполяр харилцан үйлчлэлээр хүчтэй холбогддог. Эдгээр давхаргыг O атом ба OH бүлгүүд хүрээлдэг^[96]. Зарим судлаачид каолинит дахь октаэдр хэлбэртэй Al³⁺ нь Fe²⁺, Ti⁴⁺-ээр солигддог болохыг судалсан байна^[97]. Каолинит нь уст хөнгөнцагаант силикат бөгөөд үйлдвэрлэлийн олон төрлийн хэрэглээтэй байдаг^[98]. Каолинитыг механик идэвхжүүлэлтэнд оруулах, баяжуулах, шатаах, химийн процесст оруулах зэргээр боловсруулан төрөл бүрийн материалыг бэлтгэхэд ашиглах боломжтой юм^[99]. Каолинитын агуулга өндөртэй сайн чанарын каолин нь цагаан өнгөтэй байдаг боловч анатаза (TiO₂), гялтгануур, төмрийн исэл (Fe₂O₃) зэрэг хольцыг янз бүрийн хэмжээгээр агуулсан тохиолдолд эрчим багатай, чанар муутай байдаг^[98]. Каолиныг ихэвчлэн цаасны үйлдвэрлэлд (цагаан өнгөтэй хэвлэх чадварыг сайжруулах зорилгоор дүүргэгч, цаасны гадаргуу дээр бүрэх хэлбэрээр), целлюлозын утаснуудын хооронд дүүргэгч, цагаан торгомсог өнгөлгөөний гадаргуугийн бүрээс болгох, будаг, резин хуванцрын үйлдвэрүүдэд дүүргэгч, өндөр температурт тэсвэртэй керамик болон галд тэсвэртэй тоосго үйлдвэрлэх зэрэгт ашигладаг^[100]. Каолинитын байгалийн шаварлаг эрдсүүдийг хүчил, шүлтийн уусмалаар

үйлчлэн^[101], Al, Si, Mg, Fe зэрэг катионуудыг уусгах аргаар нүх сүвэрхэг материалыг бэлтгэдэг. Түүнчлэн хүчлийн боловсруулалтаар тетраэдр болон октаэдр байрлалд Al^{3+} болон H^+ ионууд катион солилцоонд орсноор шингээлтийн багтаамж нэмэгддэг^[102]. Тухайлбал, каолинитын эрдсийг хүчлийн уусмалаар үйлчилж, тетраэдр бүтэцтэй Si_2O_5 хуудсыг үлдээн $Al_2(OH)_4$ октаэдр хуудсыг уусган, нүх сүвэрхэг цахиурын исэл гарган авах боломжтой юм^[103]. Мөн шаварлаг эрдсийг хүчлээр уусгах замаар бэлтгэсэн сүвэрхэг материалыг химийн үйлдвэрлэл, биоанагаах, биотехнологи, микроэлектроник, химийн үйлдвэрлэлийн салбарт шингээгч, мембран тусгаарлах процессуудад катализатораар ашиглах боломжтой ашиглах боломжтой. Мөн ургамлын болон амьтны гаралтай хүнсний тосны өнгө, үнэрийг арилгах, бохир ус цэвэрлэхэд шингээгч болгон ашиглахаас гадна гадаргуугийн талбай өндөртэй, био нийцтэй байдал зэргээс нь хамааруулж хорт хавдрын эмчилгээнд эмийн идэвхтэй бүрэлдэхүүн хэсгүүдийг байнд нь хүргэх гол зөөгч материал болгон ашиглах, полимер дээр суурилсан материалын хими, трибологи, термомеханик шинж чанарыг сайжруулахад нэмэлт материал болгон өргөн хэрэглэгддэг. Мөн хүрээлэн буй орчныг хамгаалах зориулалтаар өргөн хэрэглэж байна. Хамгийн түгээмэл энгийн хэрэглээ нь хаягдал усанд дахь хүнд металлын ионыг шингээх учир хэрэглээний туршилтыг дээрх нөхцөлд туршив.

4.1.1 Судалгааны материал, арга зүй

Судалгааны анхны дээжээр Хонгор-Овоо болон Их Хайрханы ордын каолинит шаврыг (цагаан өнгийн шаварлаг чулуулаг) түүхий эдээр сонгон авсан. Хонгор-Овоогийн каолинитын орд нь Монгол улсын зүүн өмнөд хэсэгт, Улаанбаатар хотоос 330км, Сайншанд хотоос 130км, төмөр замын Бор-Өндөр өртөөнөөс 60 км зайд ($45^{\circ}47'58''N$, $109^{\circ}18'48''E$) Дорноговь аймгийн Айраг сумын нутагт оршдог. Их Хайрханы орд нь Дундговь аймгийн төв Мандалговь хотоос урагш 8км зайд, Улаанбаатар хотоос 278км ($45^{\circ}76'42''N$, $106^{\circ}26'85''E$) зайд оршдог.

Каолинитыг $550-700^{\circ}C$ -д дулааны боловсруулалтад оруулахад талст торын усаа алдаж аморф бүтэцтэй метакаолинитэд шилждэг бөгөөд хөнгөнцагааны атомын сул холбоос үүсгэдэг^[104]. Бид дулааны боловсруулалтыг хийхдээ цахилгаан халаалттай зуух ашиглан каолинитыг $700^{\circ}C$ -т 4 цаг шатааж метакаолин (МК) бэлтгэсэн.



МК-ыг (2г) 100 мл, 20%-ийн хүхрийн хүчилд 90°C температурт 30, 120, 240 минут уусгалт хийсэн бол мөн МК-д (2г) массын 0.5 %-д ОХННХ нэмэн, 100 мл, 20%-ийн хүхрийн хүчилд 90°C температурт 30, 60, 90, 120, 240 минут уусгалт хийж боловсруулсан. Дээжүүдийн химийн найрлага, эрдсийн бүрдэл, халаалтын дулааны эффект, материалын нүх сүвний микро бүтэц, хувийн гадаргуугийн талбай (Блейний арга), бүтцийн холбооны судалгаа, микро бүтцийг судлан тодорхойлсон.

4.1.2 Судалгааны үр дүн, хэлэлцүүлэг

Химийн найрлага нь шаврын зориулалт болон шинж чанарыг тодорхойлогч чухал үзүүлэлтүүдийн нэг юм. Шаврыг хөнгөнцагааны ислийн агуулагдах хэмжээгээр (Al_2O_3) нь хөнгөнцагаант ($\geq 45\%$), их суурилаг (38-45%), суурилаг (28-38%), хагас хүчиллэг (14-28%), хүчиллэг ($\leq 14\%$) гэж таван бүлэгт ангилна^[5].

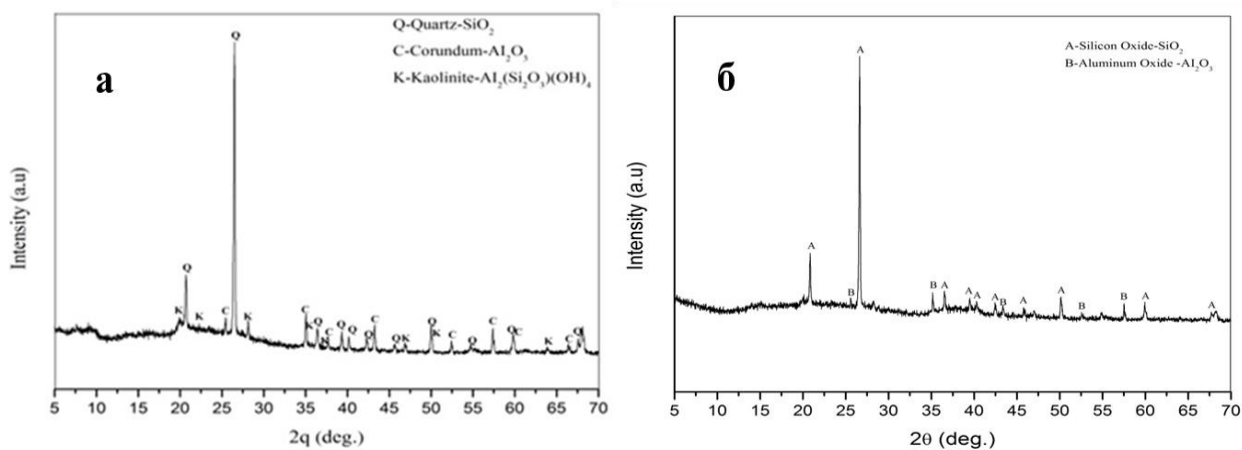
Хонгор-Овоо болон Их Хайрханы каолинитын химийн найрлагад үндсэн катионууд болох Al_2O_3 , SiO_2 агуулга нь тус тус 26.96%, 56.5% болон 13.14%, 78.81% бүхий харьцангуй цэвэршилт сайтай байсан (Хүснэгт 7).

Хүснэгт 7. Байгалийн каолинит шаврын химийн найрлага, % (XRF)

Дээжийн нэр	SiO_2	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	CaO	K_2O	Na_2O	Ш.Г.А
Хонгор-Овоо	56.5	26.96	1.72	0.72	0.13	<0.01	<0.01	11.8
Их Хайрхан	78.81	13.14	1.85	2.14	0.66	2.44	-	5.8

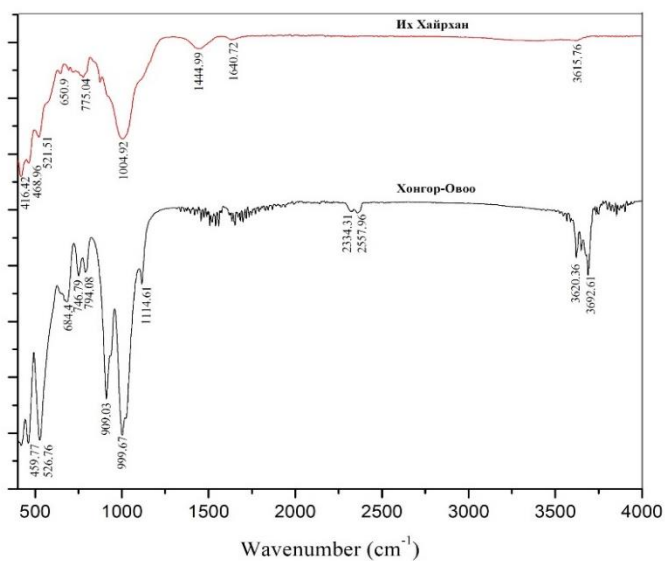
Хөнгөнцагааны ислийн агуулгын хувьд Их Хайрханы каолинит шавар нь хүчиллэг, Хонгор-Овоогийн каолинит нь суурилаг шаврын ангилалд хамаарч байна. Мөн бага хэмжээний кальци, магни, кали агуулсан байгааг тогтоолоо. Шаварлаг эрдсийг бүрдүүлэгч хөнгөнцагаант цахиурын уст нэгдлүүд нь түүний найрлагад орох үндсэн гурван бүрдүүлэгч элементүүдийг янз бүрийн харьцаагаар агуулсан байдлаар байгальд элбэг тохиолдоно. Эдгээрт $\text{Al}_2\text{O}_3(0.3-8)\text{SiO}_2(0.5-19)\text{H}_2\text{O}$ илэрхийллээр химийн найрлага нь тодорхойлогдох эрдсүүд хамаарагдана.

Хонгор-Овоог каолинитын эрдсийн найрлагыг рентген дифрактометрийн аргаар судлахад каолинит (18.8%, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), кварц (43%, SiO_2), корундын (16.36%, Al_2O_3) эрдсүүдээс бүрдэж байсан бол Их Хайрханы каолинит нь кварц (51.86%, SiO_2) болон корундын (13.1%, Al_2O_3) эрдэс голлон агуулж, дагалдах хольц байдлаар альбит ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$), микроклин (KAlSi_3O_8) илэрсэн (Зураг 27).



Зураг 27. Каолинитын шаврын рентгенграмм (а.Хонгор-Овоо, б.Их Хайрхан)

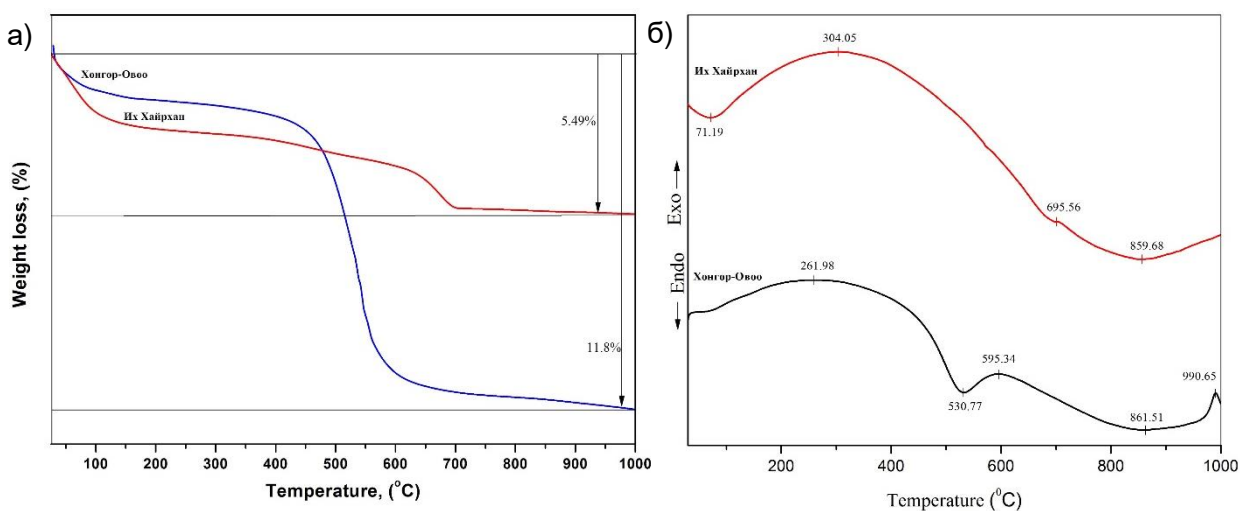
НУТ-ны спектроскопын аргаар тухайн бодисын төлөв байдал, хэмжээнээс үл хамааран бүтцийн нэгжүүд, функциональ бүлгүүдийг тодорхойлох боломжтой байдаг. Хэвлэлийн материалаас үзэхэд, $3700-3000\text{cm}^{-1}$ мужид байгаа эрчим өндөртэй шингээлтийн зурвасууд ОН бүлгийн валентын хэлбэлзэлд харгалзана. Спектрийн мужийн $1200-700$, $600-400\text{cm}^{-1}$ давтамжийн хэсэг дэх зурвас нь цахиурын бүлгийг (Si-O) заана. Хүчилтөрөгчийн атомууд хоёр цахиурын атомын хооронд гүүрэн Si-O-Si холбоосоор эсвэл нэг атомтой төгсгөлийн Si-O холбоосоор холбогдсон байж болно. Тухайлбал, $1200-900\text{cm}^{-1}$ долгионы тоонд харгалзах зурвасууд нь Si-O-Si(Al) гүүрэн холбоосны валентын хэлбэлзлийг илэрхийлнэ. $750-550\text{cm}^{-1}$ долгионы тоонд харгалзах сул шингээлтийн зурвас нь тетраэдр ба октаэдр бүтэцтэй Si-O-Si(Al) холбоос буйг үзүүлнэ^[105]. Судалгаанд авсан каолинитын шаварлаг эрдсүүдийн НУТ-ны нэвтрүүлэлтийн эрчмийн үр дүнг Зураг 28-т үзүүлээ.



Зураг 28. Байгалийн каолинит шаврын НУТ-ны спектрограмм

28-р зургаас харахад, $1111-1004\text{см}^{-1}$ долгионы тооны мужид илэрсэн шингээлтийн зурвасууд нь төрөл бүрийн силикат ба алюмосиликатын болон аморф фазын ердийн орто ба диортосиликатын анионуудын Si-O гүүрэн бус холбоосны валентын хэлбэлзлийг үзүүлж байна. $794-416\text{см}^{-1}$ долгионы тооны мужид үүссэн шингээлтийн зурвасууд нь кварц болон Si-O-Si(Al) холбоос байгааг илэрхийлж байна. $3692-3615\text{см}^{-1}$ долгионы тооны мужийн шингээлтүүд нь OH бүлгийн валентын хэлбэлзэлд хамаарах бөгөөд усны молекулын хэлбэлзлийг сайн илэрхийлдэг.

Термогравиметрийн аргаар янз бүрийн хийн урсгалын орчинд төрөл бүрийн материалыг өндөр температурт халааж халууны задралд оруулан үүссэн хатуу, шингэн ба хийн бүтээгдэхүүнүүдийн гарц хэмжээг тодорхойлох, халуун задралын зүй тогтол механизмыг тогтооно. Туршилтад хэрэглэсэн каолинит шаврын TG/DTA шинжилгээний үр дүнг Зураг 29-д үзүүлэв.



Зураг 29. Хонгор-Овоогийн каолинитын шаврын термогравиметр (а) болон дифференциал термогравиметрийн муруй (б)

Дулааны үйлчлэлээр тухайн эрдсүүдэд явагдах хувирал $420-600^\circ\text{C}$ температурт мужид явагдах эндотерм, 900°C температураас аажмаар явагдах экзотерм эффект нь каолинитын төрлийн эрдэс байгааг илтгэж байна^[106,107]. Мөн 990°C температур хүртэл халаахад жингийн нийт алдагдал нь 5.49-11.8% байв. Шаврын дээжүүдийн хувьд $20-200^\circ\text{C}$ -ийн хооронд эхний жингийн бууралт явагдаж эхэлж байгаа нь шаврын гадаргууд шингэсэн уснаас хамаарч байна. Харин 400°C хүртэлх жингийн бууралт нь гидроксил уснаас хамаарч байна. Өөрөөр хэлбэл, Хонгор-Овоогийн шавар дахь каолинитын $(\text{Al}_2(\text{Si}_2\text{O}_3)(\text{OH}))$ задралтай холбоотой байна. 400°C дээших халаалтын үе дэх жингийн бууралт нь шаврын задрал болон гидроксилын бүлэг халагдсантай холбоотой^[108]. Өндөр температурт явагдах шаврын талст бүтцийн гидроксилын бүлэг устөрөгчөөр халагдах урвалыг

$2(\text{OH})^{-1} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$ гэж томъёолж болно. Шаврын нийт жингийн хорогдол (TG, %) нь шатаахад гарах алдагдлын хэмжээтэй (Хүснэгт 7) ойролцоо дүнг харуулж байна.

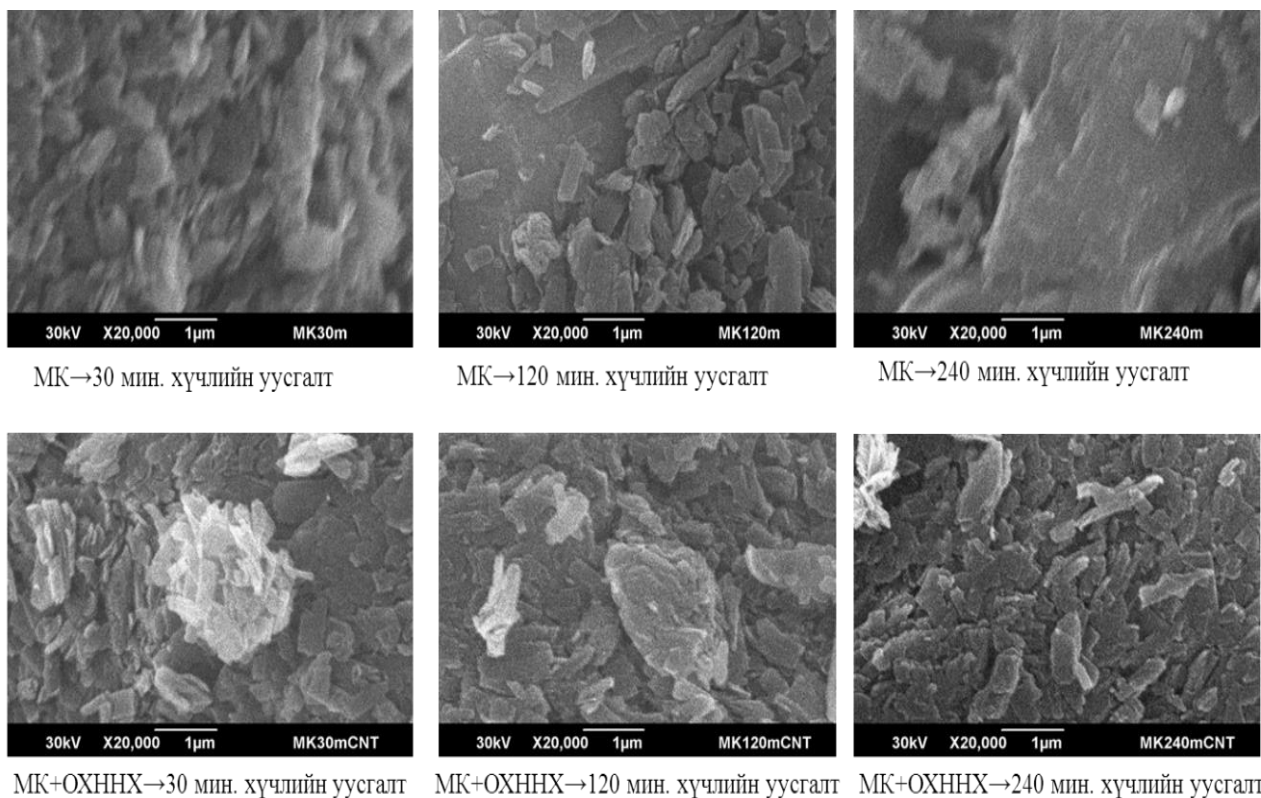
Каолинитын шаврын химийн болон эрдсийн найрлагын шинжилгээний дүнгүүдийг харьцуулан үзэхэд, Их Хайрханы шавар нь кварцын эрдэс зонхилсон эрдэс байгаа тул цаашдын уусгалтын судалгаанд Хонгор-Овоогийн каолинит агуулсан шаврыг сонгон авч туршилтыг гүйцэтгэлээ.

Каолинит болон метакаолинит (МК), метакаолинит дээр ОХННХ (МК+ОХННХ) нэмэн хүчлийн боловсруулалт хийсэн дээжүүдийн химийн найрлага, хувийн гадаргуугийн талбайн дүнгээс (Хүснэгт 8) харахад, хүчлийн уусгалтаар химийн найрлага өөрчлөгдөж, SiO₂-ийн агууламж нэмэгдэж, Al₂O₃, CaO, MgO агууламж буурсан байгаа нь уусгалт явагдаж, сүвэрхэг материал үүссэн болохыг харуулж байна. Хувийн гадаргуугийн талбай (SSA) тодорхойлсон дүнгээс үзэхэд, МК дээр ОХННХ нэмж хүчлийн уусгалт хийсэн дээжүүдэд МК-ыг хүчилд уусгасан дээжүүдээс бага байна. Боловсруулалт хийсэн дээжүүдийн бүтцээс харахад (Зураг 30), МК+ОХННХ-г хүчлийн уусгалт явуулсан дээжүүд нь ОХННХ нэмээгүй хүчилд уусгасан дээжүүдээс илүү аморф хэлбэртэй болсон. Уусгалтын хугацааг ихэсгэхэд бүтэц төдийлөн өөрчлөгдөөгүй болох SEM-н гадаад морфологийн бүтцийн зургаас харагдаж байна.

Хүснэгт 8. Байгалийн каолинит ба боловсруулалт хийсэн дээжүүдийн туршилтын нөхцөл болон боловсруулалтын дараах химийн найрлага

№	Дээж	Туршилтын нөхцөл			Химийн найрлага, % (XRF)					SSA*, см ² /г
		H ₂ SO ₄ , конц. %	Температур °C	Хугацаа, МИН.	Si	Al	Mg	Fe	Ca	
1	Каолинит	-	-	-	26.36	14.27	1.03	0.72	1.72	558.8
2	МК	-	-	-	29.04	18.73	0.96	0.38	0.09	-
3	МК	20	90	30	38.75	7.88	0.98	0.17	-	573
4	МК+ОХННХ	20	90	30	38.68	7.58	0.99	0.02	2.6	438.3
5	МК	20	90	120	38.95	7.48	1.04	0.2	-	581.1
6	МК+ОХННХ	20	90	120	39	7.42	0.98	0.17	0.59	515.9
7	МК	20	90	240	38.42	8.15	1.04	0.14	-	630.6
8	МК+ОХННХ	20	90	240	39.52	6.94	1.02	0.15	0.74	528.3

Тайлбар: *-Блейний аргаар тодорхойлсон дүн



Зураг 30. Хүчлийн боловсруулалт каолинитын дээжүүдийн SEM-ын зураг

4.2. МОНТМОРИЛЛОНИТЫН СУДАЛГАА

Байгаль дээр мэдэгдэж байгаа эрдэс чулуулгаас хамгийн нарийн ширхэгтэй эрдэс нь монтмориллонит бөгөөд электрон микроскопоор харвал тодорхой хавтгай, нимгэн хайрслал, өнцөг бүхий хавтага хэлбэртэй харагддаг (Зураг 4(б)). Ийм хэлбэр бүхий шавар нь ихээхэн хэмжээний хувийн гадаргуугийн талбайтай байдаг.

Монтмориллонит нь маш зөөлөн филлосиликатын бүлэг эрдэс юм. Монтмориллонит нь 2:1 харьцаатай шавар бөгөөд энэ нь хоёр тетраэдр хуудас цахиуртай гэсэн үг бөгөөд төвдөө октаэдр хэлбэрийн хөнгөн цагааны исэл бүхий сэндвичин бүтэцтэй байна. Ширхэглэл нь дунджаар 1 мкм орчим диаметртай, 0.96 нм зузаантай хавтан хэлбэртэй. Монтмориллонит шаврын бие даасан талстууд хоорондоо нягт холбогддоггүй тул ус хөндлөнгөөс оролцож, шаврыг тэлэхэд хүргэдэг тул хөөдөг онцлог шинж чанартай байдаг. Монтмориллонитын усны агууламж хувьсах бөгөөд ус шингээх үед эзлэхүүн нь ихээхэн нэмэгддэг. Химийн хувьд энэ нь гидратлаг натрийн кальцийн хөнгөнцагаан магнийн силикат гидроксид $(\text{Na,Ca})_{0.33}(\text{Al,Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ юм. Кали, төмөр болон бусад катионууд нь нийтлэг солилцогчид бөгөөд катионуудын харьцаа нь эх үүсвэрээс хамаарч өөр өөр байдаг.

4.2.1. Судалгааны материал, арга зүй

Бид судалгаандаа монтмориллонит шаврын дээжээр Төв аймгийн Баянжаргалан сумаас зүүн урагшаа 50 км зайд оршдог (47°16'57.8"N,108°26'17.3"E) Хөмүүлтийн шавар, Сүхбаатар аймгийн Дарьганга сумаас хойш 23 км зайд оршдог (45°31'18.0"N, 113°83'39.2"E) Рашаантын шаврыг дээжийг ашиглав.

Шаварлаг эрдсийн болон боловсруулалт хийсэн шаврын шинж чанарыг химийн найрлага, эрдсийн агуулга, нягт, шатаалтын хорогдол болон чийгийн агуулга, хувийн гадаргуугийн талбайн (Блэйний арга) хэмжилтээр тус тус тодорхойлов.

Байгалийн шаврын шинж чанарыг сайжруулах зорилгоор хүчил, шүлтийн болон механик боловсруулалтуудыг хийсэн. Механик боловсруулалтыг хийхдээ байгалийн шаврыг чичиргээт тээрмээр 5 минут нунтаглаж, 47мкм шигшүүрээр шигшиж, 500мл-ийн цилиндр ашиглан хүнд хөнгөний аргаар ялгаж 3 цагийн турш 105°C-т хатааж дээжийг бэлтгэсэн. Хүчлийн боловсруулалтыг хийхдээ механик боловсруулалт хийсэн 6г шаврыг жигнэн авч 80мл эзлэхүүнтэй автоклавт хийж, дээр нь 60мл 36% HCl хийнэ. Үүний дараа 120°C-т 10 цагийн турш автоклавт хүчлийн боловсруулалтыг хийсэн. Шүлтийн боловсруулалтыг хийхдээ 36%-н NaOH уусмал ашиглан хүчлийн боловсруулалтын арга зүйн дагуу туршилтыг явуулсан.

4.2.2. Судалгааны ажлын үр дүн, хэлэлцүүлэг

Байгалийн шаврын дээжүүдийн химийн найрлагыг Хүснэгт 9-д, физик шинж чанарын зарим үзүүлэлтийг Хүснэгт 10-т, гадаад морфологийг Зураг 31-д тус тус үзүүлэв.

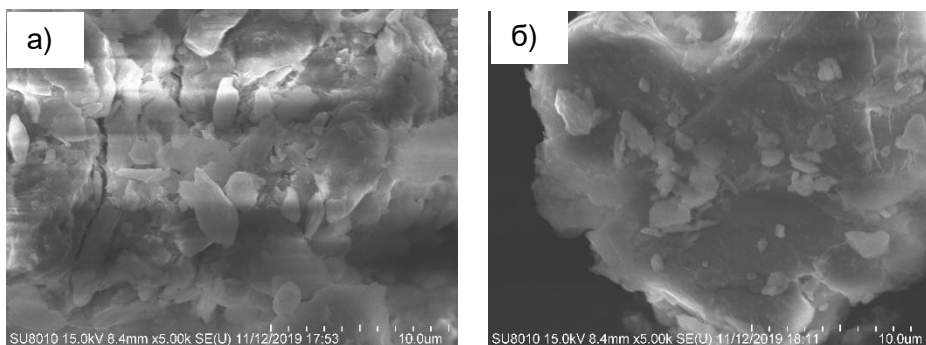
Хүснэгт 9. Байгалийн монтмориллонит шаврын химийн найрлага

Дээж	Химийн найрлага, %									
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
Хөмүүлтийн байгалийн шавар	52.36	0.936	20.58	8.28	1.01	1.35	1.06	2.53	0.221	1.023
Рашаантын байгалийн шавар	62.53	0.76	17.51	3.16	2.01	0.9	2.31	2.84	0.04	-

Хүснэгт 9-аас харахад, шаврын химийн найрлагыг бүрдүүлэгч цахиурын исэл (SiO₂) нь хамгийн их буюу 52.36-62.53%-ын агуулгатай, харин хөнгөнцагааны исэл (Al₂O₃) 17.51-20.58%, төмрийн исэл (Fe₂O₃) 3.16-8.28% агуулгатай байгаа нь уг шаврууд анхдагч хурдасны гаралтай болохыг баталж байна. Хөнгөнцагааны ислийн агуулгын хувьд Рашаант, Хөмүүлтийн бентонит шавар нь хагас хүчиллэг шаврын ангилалд хамаарч байна. Мөн бага хэмжээний кальци, магни, натри, кали, манган агуулсан байгааг тогтоолоо.

Хүснэгт 10. Байгалийн монтмориллонит шаврын физик шинж чанарын үзүүлэлт

Дээж	Нягт, г/см ³	Ш.Г.А, %	Чийг, %	SSA, см ² /г	Гадаад байдал
Хөмүүлтийн байгалийн шавар	2.72	9.58	4.01	1939	Хар саарал өнгөтэй, барьцалдсан хатуу бүхэллэг
Рашаантын байгалийн шавар	2.58	8.5	-	-	Цайвар өнгөтэй, нунтаг

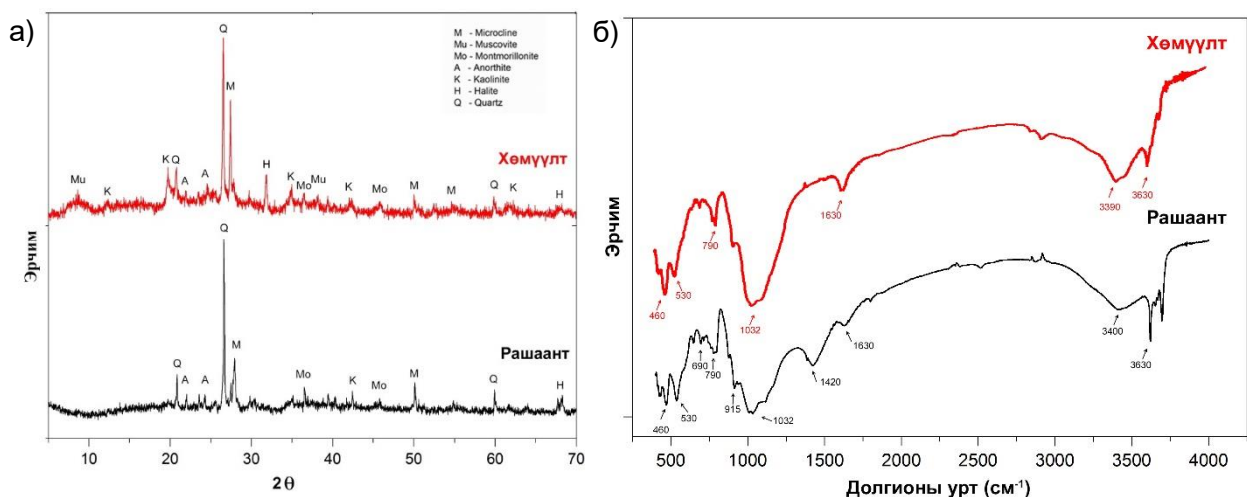


Зураг 31. Байгалийн монтмориллонит шаврын гадаад морфологийн зураг (SEM, x5,000), (а)-Хөмүүлт, (б)-Рашаант

Электрон микроскопын зургаас харахад, шавар нь тодорхой хавтгай, нимгэн хайрслал, өнцөг бүхий хэлбэртэй нь харагдаж байна.

НУТ-ны спектрометрийн шинжилгээний дүнгээс үзэхэд, 1032см⁻¹ долгионы тооны мужид илэрсэн шингээлтийн зурвас нь төрөл бүрийн силикат ба алюмосиликатын болон аморф фазын ердийн орто ба диортосиликатын анионуудын Si-O гүүрэн бус холбоосын валентын хэлбэлзлийг, 790-460см⁻¹ долгионы тооны мужид үүссэн шингээлтийн зурвасууд нь кварц болон Si-O-Si(Al) холбоос байгааг илэрхийлж байна. 3630-3340см⁻¹ долгионы тооны мужийн шингээлтүүд нь OH бүлгийн валентын хэлбэлзэлд хамаарч байна (Зураг 32(б)).

Рентгендифракцын судалгааны үр дүнд (Зураг 32(а)), Хөмүүлтийн байгалийн шаварт кварц (SiO₂, 23.07%), микроклин (KAlSi₃O₈, 31.07%, мусковит (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂, 8.79%), каолинит (Al₂Si₂O₅(OH)₄, 8.06%), анортит (CaAl₂Si₂O₈, 13.81%), монтмориллонит (Ca_{0.5}Al₂Si₄O₁₀(OH)₂·H₂O, 13.1%), галит (NaCl, 2.1%) зэрэг эрдсүүд илэрсэн бол Рашаантын байгалийн шаварт кварц (53.61%), альбит (NaAlSi₂O₈, 23.04%), микроклин (KAlSi₃O₈, 23.35%) зэрэг эрдсүүд голлон илэрсэн.



Зураг 32. Байгалийн монтмориллонит шаврын рентгенграмм (а) болон НУТ-ны спектрограмм (б)

Судалгааны дүнгээс харьцуулан үзэхэд, Рашаантын шаварт кварцын эрдэс голлон, монтмориллонитын эрдэс дагалдаж бага хэмжээгээр агуулагдаж байгаа тул цаашдын судалгаанд Хөмүүлтийн шаврыг сонгон авч ашиглалаа. Хөмүүлтийн байгалийн болон боловсруулалт хийсэн шаврын дээжүүдийн химийн шинжилгээний дүнгээс үзэхэд, хүчлийн уусгалт (боловсруулалт) хийсэн шаврын химийн найрлагыг үзэхэд, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , MgO , CaO , TiO_2 зэрэг ислүүдийн хэмжээ байгалийн шаврынхаас буурсан бол шүлтийн уусгалтын дараа SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O , MgO , CaO , TiO_2 уусгалт явагдсан болох нь Хүснэгт 11-ээс харагдаж байна.

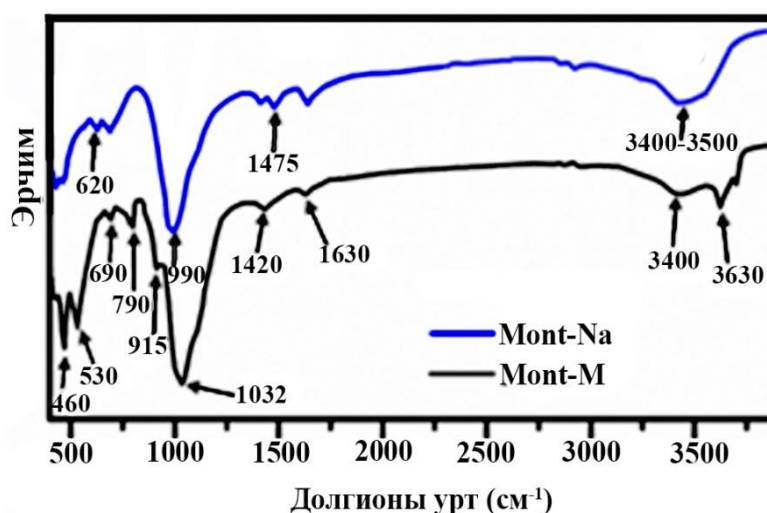
Хүснэгт 11. Хөмүүлтийн байгалийн болон хүчлийн уусгалт хийсэн шаврын химийн найрлага, %

№	Дээж	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	K_2O	Na_2O	MgO	CaO	TiO_2
1	Эх шавар (байгалийн)	52.36	20.58	8.28	2.53	1.06	1.35	1.01	0.936
2	Хүчлийн уусгалтын дараах шавар	64.1	11.31	1.32	2.16	0.65	0.3	0.05	0.93
3	Шүлтийн уусгалтын дараах шавар	50.45	30.81	5.25	2.08	0.55	0.19	0.05	0.88

Хөмүүлтийн байгалийн болон боловсруулалт хийсэн шаврын дээжүүдийн химийн шинжилгээний дүнгээс үзэхэд, хүчлийн уусгалт (боловсруулалт) хийсэн шаврын химийн найрлагыг үзэхэд, Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Na_2O , MgO , CaO , TiO_2 зэрэг ислүүдийн хэмжээ байгалийн шаврынхаас буурсан бол шүлтийн уусгалтын дараа SiO_2 , Fe_2O_3 , Na_2O , MgO , CaO , TiO_2 уусгалт явагдсан болох нь Хүснэгт 11-ээс харагдаж байна. Мөн байгалийн болон хүчил, шүлтийн боловсруулалт хийсэн шаварт Блейний аргаар хувийн гадаргуугийн талбайг тодорхойлоход, SSA нь

байгалийн шаврын хувьд $1939\text{см}^2/\text{г}$, хүчлийн уусгалт хийсэн шавар $3073\text{см}^2/\text{г}$, шүлтийн уусгалт хийсэн шавар $5208\text{см}^2/\text{г}$ болж нэмэгдсэн байна.

Монтмориллонит байгалийн шаврыг механик боловсруулалтад оруулж шүлтийн уусмалаар үйлчилсний дараах дээжүүдийн НУТ-ны спектрийн (FTIR) шинжилгээний дүнг харьцуулан Зураг 33-д харууллаа. Шинжилгээний дүнгээс харахад, байгалийн шаварт талст бүтцийн давхарга хоорондын усны молекулуудын валентын хэлбэлзлийн эрчим 3400см^{-1} долгионы уртад илэрсэн бол үүний деформацийн хэлбэлзлийн эрчим нь 1639см^{-1} дээр илэрч байсан. Мөн октаэдр давхаргын Al–OH–Al бүлгийн валентын хэлбэлзлийн эрчим нь 3630см^{-1} , үүний деформацийн хэлбэлзлийн эрчим нь 915см^{-1} дээр илэрсэн^[109]. Харин шүлтээр боловсруулсны дараах дээжид 620см^{-1} болон 1475см^{-1} дээр шинээр эрчим үүссэн нь шүлтийн уусмалаар үйлчилснээс үүдэлтэй аморф цахиурын деформацийн хэлбэлзэл болон тэгш бус валентын хэлбэлзлийг илэрхийлж байна.



Зураг 33. Эх шавар (Mont-M) болон шүлтээр боловсруулсан (Mont-Na) шаврын НУТ-ны спектрограмм

Мөн 1032см^{-1} долгионы тооны мужид илэрсэн шингээлтийн зурвас нь төрөл бүрийн силикат ба алюмосиликатын болон аморф фазын ердийн орто ба диортосиликатын анионуудын Si-O гүүрэн бус холбоосны валентын хэлбэлзлийг үзүүлж байна. $790-460\text{см}^{-1}$ долгионы тооны мужид үүссэн шингээлтийн зурвасууд нь кварц болон Si-O-Si(Al) холбоос байгааг илэрхийлж байна. $3630-3400\text{см}^{-1}$ долгионы тооны мужийн шингээлтүүд нь OH бүлгийн валентын хэлбэлзэлд хамаарч байна. Эдгээр шингээлтийн зурвасуудаар дээжид шингээсэн болон капилляр ус байгааг тогтоодог.

4.3. ГЯЛТГАНУУРЫН СУДАЛГАА

Гялтгануур шавар нь байгаль дээр талст байдлаар нэлээд элбэг тохиолдоно. Гялтгануурын бүлэгт байгаль дээр тархсан төрөл бүрийн найрлагатай шавар орно. Үүнд, кали ба натриг гялтгануур (мусковит) $KAl_2(OH)_2[AlSi_3O_{10}]$, төмөр, магнитай гялтгануур $K(Mg,Fe)_3(OH,F)_2$, лититэй гялтгануур (лепидолит) $KLi_{1.5}(F,OH)_2[AlSi_3O_{10}]$, цинвальдит $KLiFeAl(AlSi_3O_{10})$ зэрэг багтдаг^[5]. Гялтгануурын талст бүтэц нь монтмориллониттэй төстэй боловч силикатын үеүд эмх замбараагүй байрласан, үеүдийн завсар хооронд бага хэмжээний ус агуулагдсан байдгаараа ялгаатай юм^[110]. Эрдсийн химийн найрлага нь түүний бүтэц болон цаашлаад хүчилтэй урвалд орох чанарыг тодорхойлдог. Гялтгануурын үелсэн бүтэц буюу 2:1 харьцаатай байдаг ба 2:1 үелсэн торон бүтэцтэй эрдсүүд ерөнхийдөө гадаргуугийн талбай их цахиурын ислийг үүсгэдэг. Учир нь тетраэдр үеийн цахиурын исэл хүчлийн уусалтад илүү тэсвэртэй байдаг^[111]. Мусковит нь ерөнхийдөө хуудаслаг үелсэн бүтэцэдээ кали агуулсан байдлаар ихэвчлэн тохиолддог^[5].

4.3.1 Судалгааны материал, арга зүй

Ховд аймгийн Алтай сумын Бодонч голын гялтгануурын шаврыг ($45^{\circ}76'70.73''N, 92^{\circ}19'03.45''E$) судалгаанд ашиглалаа (Зураг 34). Бодонч голын гялтгануурын ордын геологийн судалгааг анх 1972 онд хийж байсан бөгөөд энэхүү судалгаагаар гялтгануурын найрлага дахь мусковитын эзлэх хувь зэргээс хамааран 4 бүлэгт хуваасан байна. Үүнд: мусковит (80-100%), биотит-мусковит (50-80%), мусковит-биотит (20-50%), биотит (0-20%)^[112].



Зураг 34. Бодонч голын гялтгануурын шаврын дээжийн гадаад байдал (А.ил газраас авсан дээж (гялтгануур-1), Б. 10м гүнээс авсан дээж (гялтгануур-2))

Гялтгануурын ордын дээжийн хими, эрдсийн найрлага, шинж чанарыг рентген флюоросценц, рентген диффрактометр, нил улаан туяаны спектрометр, ВЕТ-н аргаар тус тус тодорхойлсон. Гялтгануурын эрдэс нь хуудаслаг үелсэн бүтэцтэй байдаг тул чичиргээт тээрэмд (ВМЦ-3) нунтаглаж, 1мм шигшүүрээрээ нэвтэрсэн дээжийг судалгаанд ашиглалаа.

4.3.2 Судалгааны ажлын үр дүн, хэлэлцүүлэг

Гялтгануурын эрдсүүдийг химийн найрлагаар нь дотор нь 6 бүлэгт хуваадаг бөгөөд энэхүү ангиллыг Хүснэгт 11-д^[5], Бодонч голын гялтгануурын шаврын эх (Гялтгануур-1 болон 2) дээжийн химийн найрлагын дүнг Хүснэгт 12-т тус тус үзүүлэв.

Хүснэгт 12-оос харахад, Гялтгануур-1 дээжид цахиурын исэл (SiO_2) 45.68%, хөнгөнцагааны исэл (Al_2O_3) 31.22% тус тус агуулагдаж байна. Мөн бага хэмжээний төмөр болон магни агуулсан бол Гялтгануур-2 дээжид цахиурын исэл (SiO_2) 45.2%, хөнгөнцагааны исэл (Al_2O_3) 38.5% тус тус агуулагдаж байна. Хөнгөнцагааны ислийн агуулгын хувьд Бодонч голын гялтгануур нь суурилаг шаврын ангилалд^[5] хамаарч байна.

Хүснэгт 12. Гялтгануурын төрлийн эрдсийн химийн найрлага, %

№	Эрдсүүд	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O
1	Мусковит	45.2	38.5	-	-	11.8
2	Парагонит	47.1	40.1	-	-	-
3	Биотит	32.83-44.94	9.43-31.69	0.13-27.6	0.28-28.34	6.18-11.43
4	Депидолит	46.9-60.6	11.33-28.8	-	-	4.82-13.85
5	Цинвальдит	41.6-46.74	19.61-25.7	-	-	2.86-4.55
6	Росколит	49.88	9.61	-	-	-

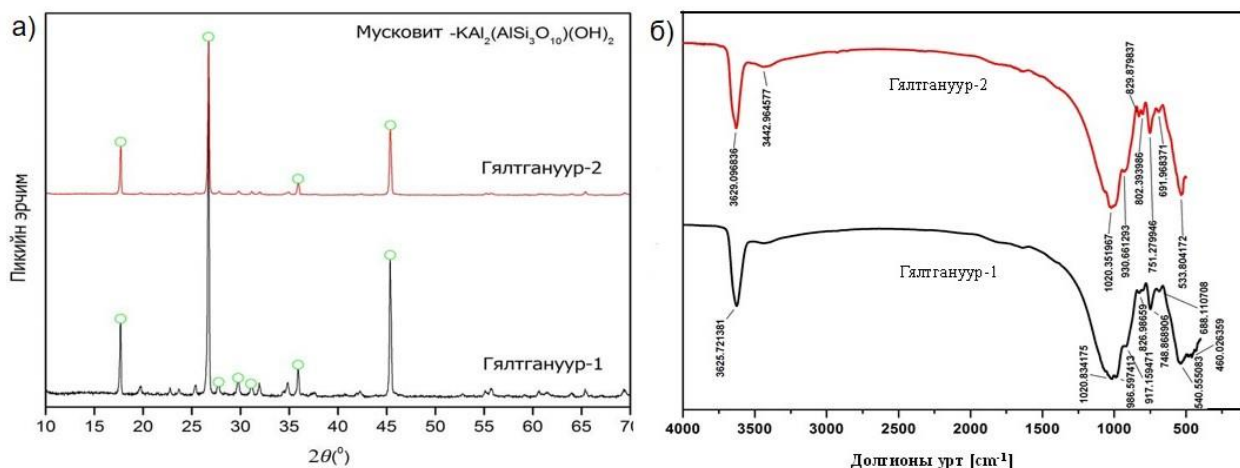
Хүснэгт 13. Туршилтад ашигласан гялтгануурын химийн найрлага болон хувийн гадаргуугийн талбай

Дээж	Элементийн агуулга, %					SSA, м ² /г
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	K_2O	
Гялтгануур-1	45.68	31.22	4.16	1.27	10.51	14.65
Гялтгануур -2	44.8	38.5	3.17	0.31	10.31	13.11

Хүснэгт 12-тэй шаврын үр дүнг харьцуулан үзэхэд, бидний сонгож авсан 2 дээж мусковитын төрлийн гялтгануурын төрөлд багтаж байна. Нүх сүвэрхэг материалын шингээлтийн багтаамжийг үнэлэх чухал үзүүлэлт бол хувийн гадаргуугийн талбай юм^[113]. Гялтгануурын дээжүүдэд урвалын идэвхтэй хэсгийн хэмжээ ямар хэмжээнд байгааг гаргах зорилгоор нунтаглаж бэлтгэсэн дээжийн хувьд хувийн гадаргуугийн талбайг BET аргаар тодорхойлоход (Хүснэгт 13), 13.11- 14.65м²/г байна.

Гялтгануурын эрдсийн найрлагыг тогтоох зорилгоор рентгендифракцын судалгааг хийхэд голлох эрдэс нь мусковит ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$) эрдэс болохыг

тогтоолоо (Зураг 35(а)). Мусковитын эрчмүүд нь $2\theta = 20.856, 26.638, 36.541, 39.466, 45.79^\circ$ шугамууд дээр голлон илэрдэг байна^[114]. Судалгаанд ашигласан 2 дээжийн хувьд мусковитын эрчмүүд нь $2\theta = 17.76, 19.65, 19.87, 22.79, 23.65, 26.79, 45.42^\circ$ өнцгийн шугамууд дээр тодоор илэрсэн. Өөрөөр хэлбэл, Бодонч голын ордын гялтгануурын дээжийн химийн болон эрдсийн найрлагын шинжилгээний дүнгүүдээс үзэхэд, уг судалгаанд авсан дээж нь мусковитын эрдэс зонхилсон, цахиурын ислийн агууламж багатай шаварлаг эрдэс болох нь харагдаж байна.



Зураг 35. Гялтгануурын шаврын дээжийн рентгенграмм (а) болон НУТ-ны спектрограмм (б)

НУТ-ны спектроскопын аргын хувьд цахиурын бүлэг нь $1100-900, 830-740, 500-400cm^{-1}$, карбонатын бүлэг нь $1500-1400cm^{-1}$, гидроксилын бүлэг нь $3450, 1650cm^{-1}$ мужуудад тод илэрдэг байна (Хүснэгт 14)^[105]. Гялтгануурын нил улаан туяаны нэвтрүүлэлтийн эрчмийн үр дүнг Зураг 35(б)-д үзүүлээ. Хүснэгт 13-аас үзэхэд, ОН бүлгээс үүсэх шингээлтийн зурвас нь зөвхөн валентын хэлбэлзэлд хамаарах ба $3500-3200cm^{-1}$ долгионы тооны мужид илэрнэ. Усны молекул нь $3500-3200cm^{-1}$ ба $1650-1620cm^{-1}$ долгионы тоонд харгалзах мужид шингээлтийн зурвас ажиглагдана. Хүчилтөрөгчийн атомууд хоёр цахиурын атомын хооронд гүүрэн Si-O-Si холбоосоор эсвэл нэг атомтой төгсгөлийн Si-O холбоосоор холбогдсон байж болно. Тухайлбал, $1090-990cm^{-1}$ долгионы тоонд харгалзах зурвасууд нь Si-O-Si(Al) гүүрэн холбоосны валентын хэлбэлзлийг илэрхийлнэ. $750-550cm^{-1}$ долгионы тоонд харгалзах сул шингээлтийн зурвас нь тетраэдр ба октаэдр бүтэцтэй Si-O-Si(Al) холбоос буйг үзүүлнэ. Al-O холбоосыг Si-O холбоостой харьцуулахад илүү урт, зурвасын үзүүлэлтүүд сул тул түүний бат бэх 1.5-1.7 дахин бага байна.

Хүснэгт 14. Шаврын НУТ-ны спектрийн зурвасын үзүүлэлтүүд^[114]

Давтамж (см ⁻¹)	Хэлбэлзлийн төрөл
3500-3000	Валентын хэлбэлзэл (-ОН, НОН)
1650-1620	Деформацын хэлбэлзэл (НОН)
1090-900	Тэгш хэмгүй валентын хэлбэлзэл (Т-О-Si, Т=Si эсвэл Al)
750-550	Тэгш хэмтэй валентын хэлбэлзэл (Si-O-Si, Al-O-Si)
470-430	Деформацын хэлбэлзэл(Si-O-Si, Si-O-Si)

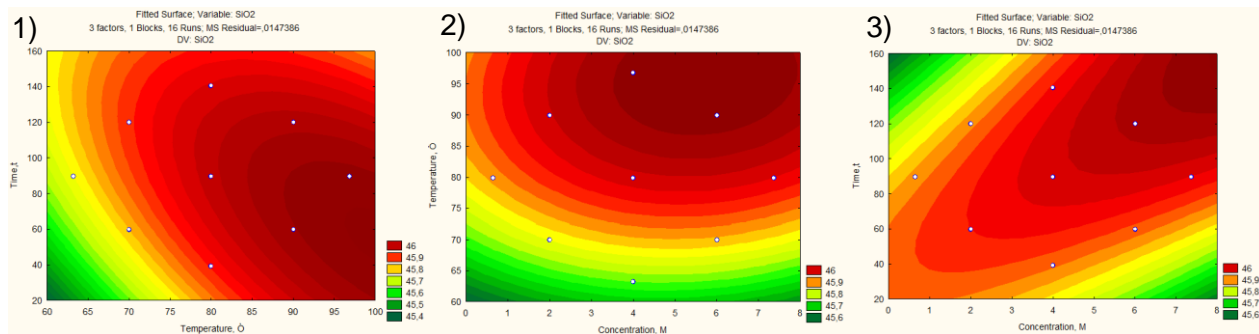
Si-O бүлгийн НУТ-ны шингээлтэд 1090-900см⁻¹ долгионы тооны мужид орших валентын хэлбэлзлийн зурвасууд хамаарна. Зураг 35(б)-аас харахад, Гялтгануур-1 болон Гялтгануур-2 дээжийн хувьд 986, 1020см⁻¹ болон 930, 1020см⁻¹ долгионы тооны мужид илэрсэн шингээлтийн зурвасууд нь төрөл бүрийн силикат ба алюмосиликатын болон аморф фазын ердийн орто ба диортосиликатын анионуудын Si-O гүүрэн бус холбоосны валентын хэлбэлзлийг үзүүлж байна. Мөн (450, 476, 533, 540, 668, 671, 748см⁻¹) кварц болон Si-O-Si(Al) холбоос байгааг илэрхийлж байна. 3625 болон 3620см⁻¹ долгионы тооны мужийн шингээлтүүд нь ОН бүлгийн валентын хэлбэлзэлд хамаарч байна.

Орчин үед судалгаанд туршилтын төлөвлөлтийн математик-статистикийн аргыг өргөн хэрэглэх болсон. Тиймээс бид бүхэн гялтгануурын шаврын (Гялтгануур-1) хүчлийн уусгалтыг явуулахдаа олон хүчин зүйлт орон зайн орчны хэсгийг судлах үед хэрэглэгддэг бүрэн хүчин чадлын туршилтын аргачлалын дагуу (олон хүчин зүйлт регрессийн загвар)^[5] стандартын программ (*STATISTICA 6.0, TIBCO Software Inc.*) ашиглан тооцоолон бодох машин дээр гүйцэтгэн (Зураг 36-38), технологийн туршилтыг хүхрийн хүчлийн уусмалын концентрац (X_1), уусгалт явуулах температур (X_2), уусгалт явуулах хугацаа (X_3)-аас хамааруулан дараах хязгаарын дотор өөрчлөн явуулж (Хүснэгт 15), уусгалтын дараах дээжийн SiO₂, Al₂O₃, SSA тодорхойлж, үзүүлэлтүүдийн өөрчлөлтийг хүснэгтээр үзүүлэв (Хүснэгт 16).

Хүснэгт 15. Бүрэн хүчин зүйлт туршилтын нөхцөл

№	Хүчин зүйлүүд	- X_α	X_i доод	X_{10}	X_i дээд	+ X_α	J_i
		-1.682	-1	0	+1	+1.682	
1	Уусмалын концентрац (X_1), %	0.636	2	4	6	7.364	2
2	Температур (X_2), °C	63.18	70	80	90	96.82	10
3	Хугацаа (X_3), мин	39.54	60	90	120	140.46	30

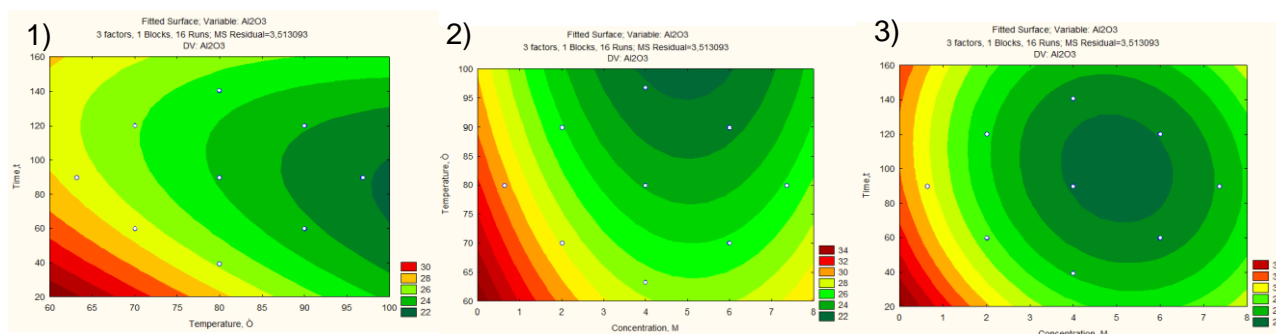
Тайлбар: - X_α , X_i доод, X_{10} , X_i дээд, + X_α - хүчин зүйлүүдийн түвшин; J_i – өөрчлөлтийн завсрын утга;



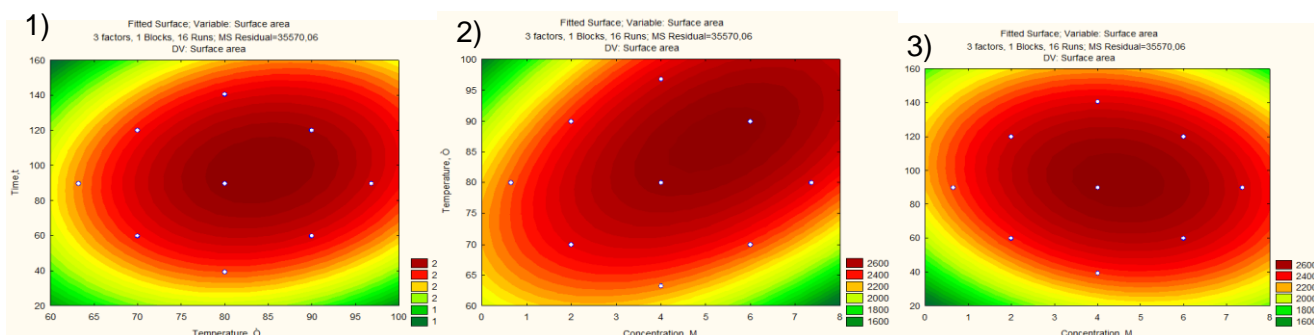
Зураг 36. SiO₂ агуулгын хамаарал (1. хугацаа, температур, 2. температур, концентрац, 3. хугацаа, концентрац)

Хүснэгт 16. Туршилтын (гурван хүчин зүйлт, M=3) матриц, үр дүн

n	u	Хүчин зүйлүүдийн утга						SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	SSA, см ² /г
		Кодчилсон			Бодит					
		X ₁	X ₂	X ₃	X ₁	X ₂	X ₃			
n _e	1	+	+	+	2	70	60	45.85	29.5	2271
	2	+	+	-	2	70	120	45.9	27.2	2405.2
	3	+	-	+	2	90	60	46.05	24	2271
	4	+	-	-	2	90	120	46.05	24.18	2480.6
	5	-	+	+	6	70	60	45.7	27.25	2327.4
	6	-	+	-	6	70	120	46	26.94	2286.2
	7	-	-	+	6	90	60	46	23.26	2679
	8	-	-	-	6	90	120	46.1	22.96	2837.7
n _α	9	-1.68	0	0	0.636	80	90	45.75	31.11	2271
	10	1.68	0	0	7.364	80	90	46	23.5	2271
	11	0	-1.68	0	4	63.18	90	45.7	24.8	2271
	12	0	1.68	0	4	96.82	90	46	23.89	2271
	13	0	0	-1.68	4	80	39.54	45.95	26	2271
	14	0	0	1.68	4	80	140.46	45.8	24.4	2271
n ₀	15	0	0	0	4	80	90	46	23.88	2679.7
	16	0	0	0	4	80	90	46	23.88	2679.7
	17	0	0	0	4	80	90	46	23.88	2679.7
	18	0	0	0	4	80	90	46	23.88	2679.7
	19	0	0	0	4	80	90	46	23.88	2679.7
	20	0	0	0	4	80	90	46	23.88	2679.7



Зураг 37. Al₂O₃ агуулгын хамаарал (1. хугацаа, температур, 2. температур, концентрац, 3. хугацаа, концентрац)



Зураг 38. Хувийн гадаргуугийн талбайн (SSA) хамаарал (1. хугацаа, температур, 2. температур, концентрац, 3. хугацаа, концентрац)

Статистикийн тооцооллоос үзэхэд, цахиурын ислийн агуулга нь хүчлийн уусгалт явуулах температур, хугацаа болон уусмалын концентрацтай шууд хамааралтай байх зүй тогтол ажиглагдаж байна. Өөрөөр хэлбэл, байгалийн шавраас нүх сүвэрхэг цахиурлаг суурь материалыг хүчлийн уусгалтаар гарган авахад уусгалтын нөхцөл хамгийн чухал параметр юм. Хүчлийн уусгалтын 2 төрлийн уусгагч (4M H₂SO₄, 10% HCl) ашиглан 2 өөр горимоор (90°C, 120 мин, 2г/ ; 120°C, 10 цаг /автоклав/, 1 г/10 мл) явуулж, үр дүнг хүснэгт 17-д үзүүллээ.

Хүснэгт 17. Гялтгануур шаврын хүчлийн уусгалт хийсний дараах найрлага, шинж чанар

№	Дээжийн нэр	SiO ₂ , %	Al ₂ O ₃ , %	SSA*, см ² /г
1	Байгалийн гялтгануур-1 шавар	45.68	31.22	1519.1
2	Хүхрийн хүчлийн уусгалт хийсэн дээж	46.2	30.49	2271
3	Давсны хүчлийн уусгалт хийсэн дээж	48.74	30.3	2473.3

Тайлбар: *-Блейний аргаар тодорхойлсон дүн

Шинжилгээний дүнгээс үзэхэд, хүчлийн уусгалтын дараа хөнгөнцагааны ислийн агуулга 0.73-0.92%-аар буурч, цахиурын ислийн агуулга 0.52-3.06%-аар өсөж, сүвэрхэг бүтэцтэй болж, хувийн гадаргуугийн талбай бага зэрэг өссөн нь харагдаж байна. Гэвч судалгаанд авсан каолинит болон монтмориллонит шаврын уусгалттай харьцуулахад маш бага уусалт явагдсан байгаа нь түүнийг уусгалтын өмнө урьдчилсан нэмэлт боловсруулалт хийх шаардлагатайг харуулж байна. Тиймээс цаашид гялтгануурын шаврыг композит материалын нийлэгжүүлэлтэд ашиглах шаардлагагүй гэж үзлээ.

4.4. БҮЛГИЙН ДҮГНЭЛТ

Шаварлаг эрдсээс нүх сүвэрхэг материал гарган авах судалгааны ажлын хүрээнд Монгол орны томоохонд тооцогдох 3 төрлийн 5 ордын каолинит, монтмориллонит, гялтгануурын дээжийг ашиглан судалгааны ажил хийсэн.

Каолинитын дээжийн хувьд Дорноговь аймгийн Айраг сумын төв Хар-Айрагт орших Хонгор-Овоогийн шавар нь 26.96% (Al_2O_3), 56.6% (SiO_2) бүхий харьцангуй цэвэршилт сайтай дээж байсан тул цаашдын судалгаанд ашиглахаар тогтов. Эрдсийн найрлагын хувьд каолинит ($Al_2(Si_2O_3)(OH)$), кварц (SiO_2), корундын (Al_2O_3) эрдсүүд илэрсэн. Дулааны үйлчлэлээр тухайн эрдсүүдэд явагдах хувирал 420-600°C температурт мужид явагдах эндотерм, 900°C температураас аажмаар явагдах экзотерм эффект нь каолинитын төрлийн эрдэс байгааг илтгэж байна. Каолинит болон метакаолинит, метакаолинит дээр ОХННХ нэмэн хүчлийн боловсруулалт хийсэн дээжүүдийн химийн найрлага, хувийн гадаргуугийн талбайн дүнгээс харахад хүчлийн уусгалтаар химийн найрлага өөрчлөгдөж, SiO_2 -ийн агууламж нэмэгдэж, Al_2O_3 , CaO , MgO агууламж буурч уусгалт явагдсанаар хувийн гадаргуугийн талбайн хэмжээнд өөрчлөлт орж байгаа боловсруулсан шаврыг нано композит гарган авах суурь материал болох боломжтой гэж үзлээ.

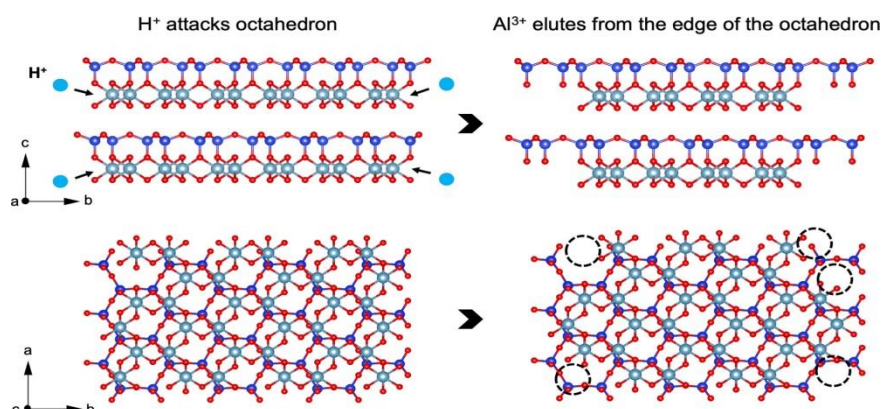
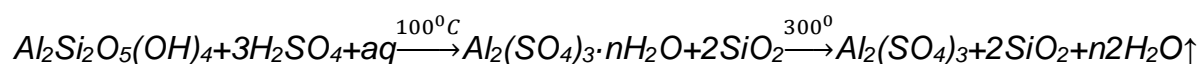
Монтмориллонитын дээжийн хувьд Төв аймгийн Баянжаргалан суманд орших Хөмүүлтийн ордын монтмориллонитын дээжийг сонгон хүчил, шүлтийн болон механик боловсруулалтуудыг хийсэн. Хөмүүлтийн байгалийн эх шавар эрдсийн найрлагын хувьд монтмориллонит-13.1% байснаа хүчлийн уусгалт хийсний дараа 20.69% болж нэмэгдсэнээс гадна SSA нь $1939\text{см}^2/\text{г}$ -аас хүчлийн уусгалт хийхэд $3073\text{см}^2/\text{г}$, шүлтийн уусгалт хийхэд $5208\text{см}^2/\text{г}$ болж нэмэгдэв. Тиймээс цаашид шүлт ($NaOH$)-ээр боловсруулсан монтмориллонитын төрлийн шавар нь нано композит материал гарган авахад суурь материал болох боломжтой гэж үзэж байна.

Гялтгануурын дээжийн хувьд Бодонч голын гялтгануурын шаврын дээж нь цахиурын исэл (SiO_2) 45.2-45.68 %, хөнгөнцагааны исэл (Al_2O_3) 31.22-38.5%, калийн исэл (K_2O) 10.31-10.51% агуулагдаж байгаа бөгөөд гялтгануурын төрлийн эрдсийн химийн найрлагатай харьцуулж үзэхэд мусковитын төрлийн шавар болохыг тогтоов. Хүхрийн хүчлийн уусгалтыг явуулах төлөвлөлтийн математик-статистикийн тооцооллыг туршилтын үр дүнгээс тооцоолж үзэхэд, цахиурын ислийн агуулгын өсөлт нь хүчлийн уусгалт явуулах температур, хугацаа болон уусмалын концентрацтай шууд хамааралтай байх зүй тогтлыг илрүүлж, харьцуулсан хүчлийн (H_2SO_4 , HCl) уусгалт хийхэд уусгалт сайн явагдаагүй тул цаашид композит материалын туршилтад ашиглах шаардлагагүй гэж үзлээ.

ТАВДУГААР БҮЛЭГ. ШАВАРТ СУУРИЛСАН НАНО БҮТЭЦТЭЙ ФУНКЦИОНАЛЬ МАТЕРИАЛ ГАРГАН АВАХ СУДАЛГАА, ХЭРЭГЛЭХ БОЛОМЖ

5.1. Каолинит шаварт суурилсан нано композит материал гарган авах судалгаа

Байгалийн каолинитыг шатааж гаргаж авсан метакаолинит нь хүчлийн үйлчлэлд илүү ордог^[115]. Хүчлийн уусгалтын үед метакаолинитын талст бүтэц аморф фаз болж хувирч, гаднах давхарга дахь хольцууд хэсэгчилэн уусч, октаэдр Al^{3+} нь шаварлаг бүтцээс илүү уусдаг^[116,117]. Метакаолинитыг (шатаасан каолинитыг) (шатаалтын $T=600^{\circ}C$, шатаалтын үргэлжлэх хугацааг 30 минут) сульфатжуулахдаа $102-104^{\circ}C$ температурт, хүхрийн хүчлээр үйлчлүүлэн, хүчлийн үйлчлэлийн үргэлжлэх хугацааг 30-60 минут, хүхрийн хүчлийн уусмалын концентрацыг 15-20% байх нь зүйтэй гэж үзсэн байдаг. Каолинитын хүхрийн хүчилтэй үйлчлэх урвалыг дараах байдлаар илэрхийлэгдэнэ.



Зураг 39. Каолинит шаврын хүчилд уусах механизм

Хүчилд уусгахын өмнө шаврыг эхлээд механик болон дулааны боловсруулалтад оруулж цахиур хөнгөнцагааныг идэвхжүүлдэг^[118-123]. Энэ процесс нь каолинитын сайн талсжсан бүтцийг аморфжилтод оруулсан хөнгөнцагааны уусалтын хэмжээг нэмэгдүүлдэг. Өөрөөр хэлбэл, октаэдр хуудсыг каолинитын бүтцээс зайлуулан дан тетраэдр үе үлдэн микро бүтцүүдийн давхаргуудын хооронд ууссан октаэдр үеийн зай бүхий нүх сүв үүсэж гадаргуугийн талбай нэмэгдэх^[118] бөгөөд идэвхтэй хэсгүүдийг бий болгодог^[124,125]. Шаварлаг эрдсийг хүчлээр уусгах замаар бэлтгэсэн сүвэрхэг материалыг химийн үйлдвэрлэл, биоанагаах, биотехнологи, микроэлектроник, химийн үйлдвэрлэлийн салбарт шингээгч,

мембран тусгаарлах процессуудад катализатораар ашиглах боломжтой. Мөн ургамлын болон амьтны гаралтай хүнсний тосны өнгө, үнэрийг арилгах^[111], бохир ус цэвэрлэхэд шингээгч болгон ашиглахаас гадна гадаргуугийн талбай өндөртэй, био нийцтэй байдал зэргээс нь хамааруулж хорт хавдрын эмчилгээнд эмийн идэвхтэй бүрэлдэхүүн хэсгүүдийг байнд нь хүргэх гол зөөгч материал болгон ашиглах, полимер дээр суурилсан материалын хими, трибологи, термомеханик шинж чанарыг сайжруулахад нэмэлт материал болгон өргөн хэрэглэж байна.

5.1.1 Судалгааны материал, арга зүй

Судалгаанд Хонгор-Овоогийн ордын каолинит шаврыг түүхий эдээр сонгон авсан бөгөөд каолинитыг 700°C-т 4 цаг шатааж метакаолинит (МК) бэлтгэсэн. МК-д (2г) массын 0.5%-д шинж чанарыг сайжруулах зорилгоор олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой (ОХННХ) нэмэн, 5, 10, 20, 30 минут механохимийн идэвхжүүлэлт хийн, 100 мл, 20%-ийн хүхрийн хүчилд 90°C температурт 30 минут уусгалт хийсэн. Уусгалт бүрийн дараа хатуу үлдэгдлийг шүүж, нэрмэл усаар сайтар угаасны дараа 105°C-д 30 минут хатаасан. Хүнд металлын шингээлтийг нэрмэл усанд $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ урвалжийг уусган (Cu^{2+} , ион 0.1г/л) усан уусмал бэлтгэсэн. Бэлтгэсэн дээжүүдээс тус бүр 0.2г авч, 25мл, Cu^{2+} ион агуулсан уусмалд хийж, 150 эрг/мин хутгалтын хурдтайгаар 2 цаг сэгсэрч шингээлт явуулсны дараа хатуу шингэнийг ялган центрифугдсэн.

Дээжүүдийн химийн найрлагыг рентгенфлюоресценц, эрдсийн бүрдлийг рентгендиффрактометр, дулааны боловсруулалтын шинжилгээг термогравиметрийн багажаар, нунтаг материалын гадаргуугийн талбайг Блэйний аргаар, бүтцийн судалгааг нил улаан туяаны спектроскопоор, микро бүтцийг сканнинг электрон микроскопоор хэмжин тодорхойлсон. ICP-OES спектрометр ашиглан шингээлтийн дараах шингэн дэх хүнд металлын катионы агуулгыг хэмжсэн.

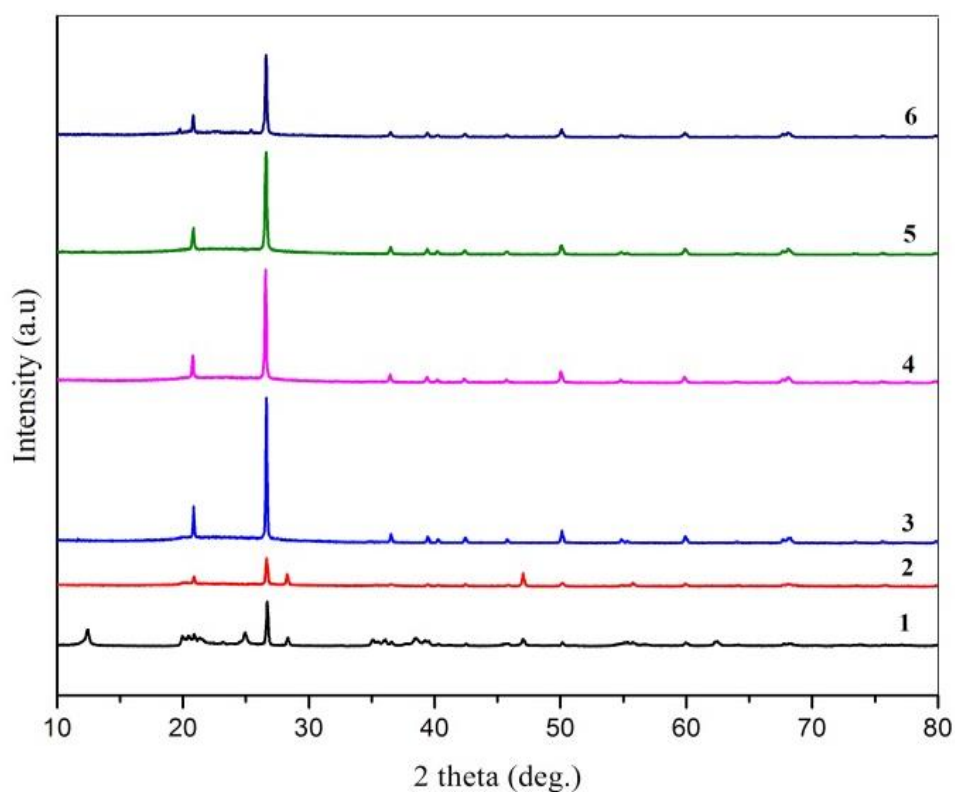
5.1.2. Судалгааны үр дүн, хэлэлцүүлэг

Каолинитын эх шавар болон дулааны, механик боловсруулалт хийсэн дээжүүдийн химийн найрлага болон гадаргуугийн талбайн дүнгээс (Хүснэгт 18) харахад, каолинитын хөнгөнцагаан болон цахиурын нийлбэр хэмжээ 83.46%, хувийн гадаргуугийн талбайн нь 558.8см²/г байсан. МК дээр ОХННХ нэмэн 5, 10, 20, 30 минут механохимийн идэвхжүүлэлтэд оруулан, хүчилд уусгахад 30 минут механохимийн идэвхжүүлэлтэд оруулсан дээжийн Al_2O_3 -ны агуулга 94.2%-аар буурч, хувийн гадаргуугийн талбай 3 дахин нэмэгдсэн.

Хүснэгт 18. Каолинитын эх шавар болон боловсруулалт хийсэн дээжүүдийн химийн найрлага (%), нягт (г/см³) болон хувийн гадаргуугийн талбай, SSA (см²/г)

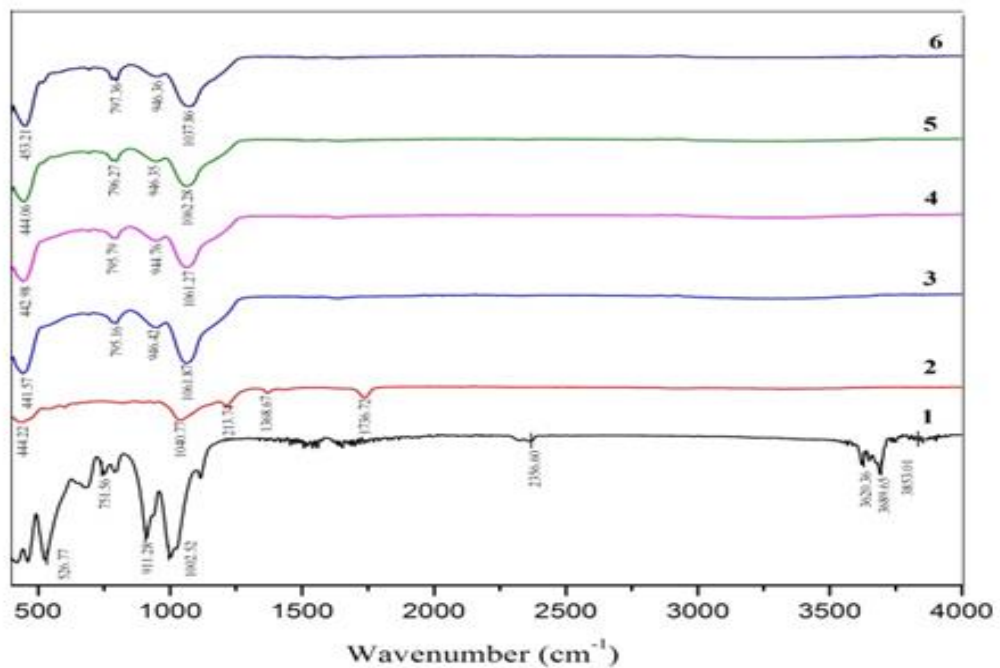
№	Дээжний нэр	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Нягт	SSA
1	Каолинит	56.5	26.96	1.72	0.72	0.13	<0.01	0.03	1.85	558.8
2	МК→ хүчлийн уусгалт	62.22	35.39	1.6	0.38	-	<0.01	0.04	1.05	573.0
3	МК+ОХННХ → 5 мин.мех. идэвх. → хүчлийн уусгалт	57.64	31.2	0.36	0.5	3.37	0.28	0.03	3.56	980.6
4	МК+ОХННХ → 10 мин.мех. идэвх. → хүчлийн уусгалт	56.92	31.01	0.34	0.49	3.37	0.26	0.03	3.02	779.8
5	МК+ОХННХ → 20 мин. мех. идэвх. → хүчлийн уусгалт	57.01	31.08	0.32	0.6	3.73	0.26	0.03	2.92	664.6
6	МК+ОХННХ → 30 мин.мех. идэвх. → хүчлийн уусгалт	83.16	2.54	-	0.11	0.03	0.19	0.05	1.39	1872.0

Рентгенграммын эрчмээс харахад кварц (26.64, 20.59, 50.13), корунд (25.58, 35.13, 43.46, 57.51), каолинитын (12.33, 24.85, 62.3)^[113] эрдэс зонхилон илэрсэн бөгөөд МК дээр ОХННХ нэмэн хүчилд уусгасан дээжид шингээлтийн эрчим буурсан байгаа нь ажиглагдсан. Харин механохимийн идэвхжүүлэлт нэмж хийсэн дээжид зөвхөн кварцын эрчмүүд тод илэрч байсан (Зураг 40). Мөн шаварлаг эрдсийг хүчлийн боловсруулалтад оруулахад эрдсийн байгууламж дахь холбоот ус, гидрокселийн бүлэг алга болж ханаагүй валентын холбоо бий болдог. Каолинитын эрдсийн хүчлийн боловсруулалтаар октаэдр давхарга дахь хөнгөнцагаан, төмөр, магнийн ионууд катион солилцоонд орж, зайлуулагдан, октаэдр давхарга эвдэрч, давхаргын хооронд 10А^o-ын хэмжээ бүхий нүх сүвнүүд үүссэн. Улмаар тетраэдр давхарга эвдэрч, изоморф солилцол явагдаж цахиурын ислийн хэмжээ ихэссэнээр аморф кварцын хэмжээ нэмэгдэж, талст торын завсар орж суусан болохыг батлан харуулж байна. Өөрөөр хэлбэл, каолинитын эрдсийн нүх сүвэрхэг чанар ихсэж, шингээх чадвар нэмэгдэх боломжтойг харуулж байна.

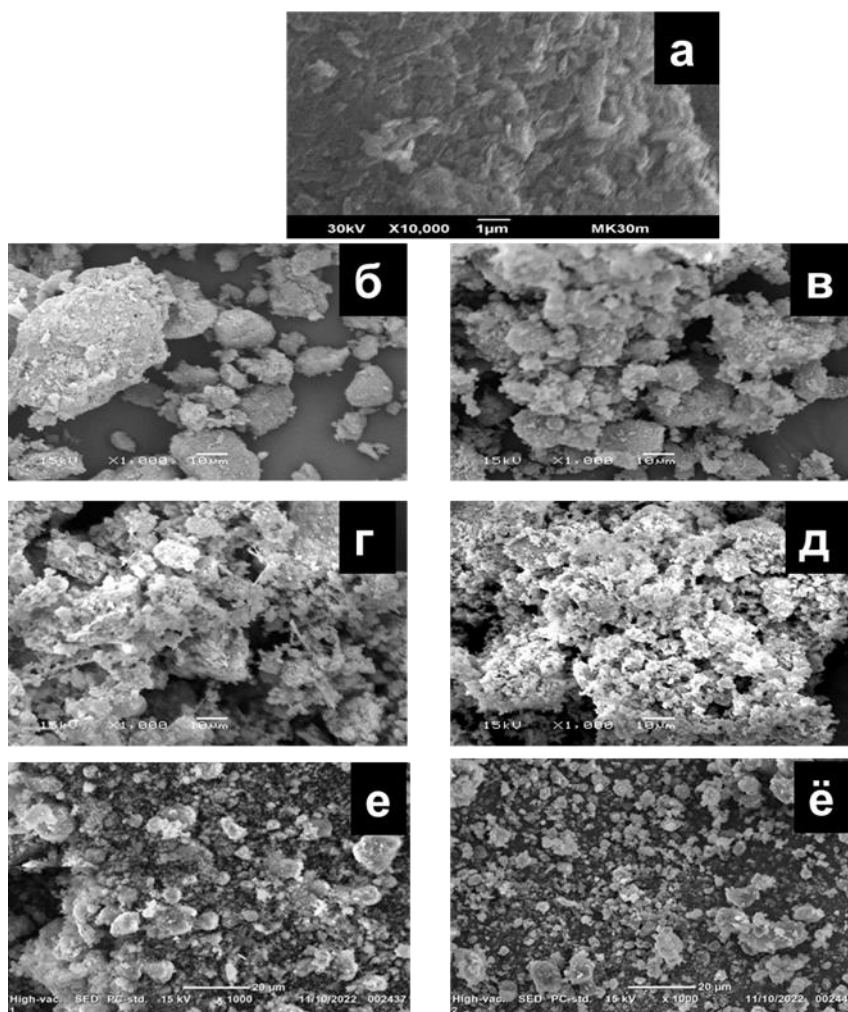


Зураг 40. Боловсруулалт хийсэн каолинит шаврын рентгенграмм

Дээжүүдийн нил улаан туяаны спектр (Зураг 41)-аас харахад, каолинитын $3620, 3689, 3853\text{cm}^{-1}$ шингээлтийн зурвасаар илэрсэн Al-OH холбоо МК болон ОХННХ-н нэмэлттэй метакаолинитад механохимийн боловсруулалт хийж хүчилд уусгасан дээжүүдэд алга болсон байна. Улмаар ОХННХ-н нэмэлттэй метакаолинитад механохимийн боловсруулалт хийж, хүчилд уусгасан дээжүүдийн нил улаан туяаны спектрээс харахад 5, 10, 20, 30 минутын турш механохимийн идэвхжүүлэлт хийсэн дээжүүдэд илэрсэн $1061, 1061, 1062, 1073\text{cm}^{-1}$ шингээлтийн зурвасууд тетраэдр үеь силикат $[\text{Si}_2\text{O}_5]$ -ын хүчтэй шингээлтийг, $946, 944\text{cm}^{-1}$ шингээлтийн зурвасууд нь силанолын бүлгүүдийн үүсэлтээр илэрдэг^[126] бөгөөд дөрвөн хэмжээст цахиурын ислийн шингээлтийг харуулсан. Мөн ОХННХ-н нэмэлттэй метакаолинитад 30 минут механохимийн боловсруулалт хийж хүчилд уусгасан дээж дэх 453cm^{-1} шингээлтийн зурвас Si-O-Si холбоос байгааг баталж байна.



Зураг 41. Боловсруулалт хийсэн каолинит шаврын НУТ-ны спектрограмм

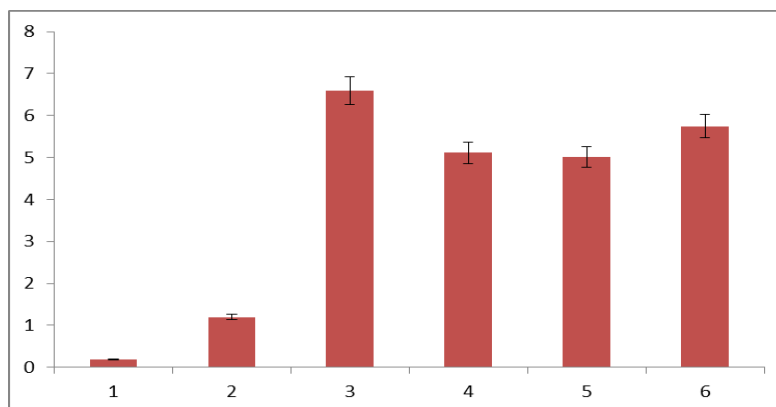


Зураг 42. Боловсруулалт хийсэн каолинит шаврын SEM-ын зураг

(а) МК→20% H₂SO₄, (б) МК+0.5% ОХННХ→20% H₂SO₄, (в) МК+0.5% ОХННХ→10 мин. мех.уд, (г) МК+0.5% ОХННХ→ 5 мин. мех.уд → 20% H₂SO₄, (д) МК+0.5% ОХННХ→ 10 мин. мех.уд → 20% H₂SO₄, (е) МК+0.5% ОХННХ→ 20 мин. мех.уд → 20% H₂SO₄, (ё) МК+0.5% ОХННХ→ 30 мин. мех.уд → 20% H₂SO₄

Зураг 42-оос харахад, МК дээр 0.5% ОХННХ нэмэн хүчлийн уусгалт /б/ хийхэд бүтэц нь МК-д хүчлийн уусгалт хийсэн дээж /а/-ээс бага зэргийн сийрэг болсон бол механохимийн идэвхжүүлэлт хийсэн дээжүүд /г,д,е,ё/ идэвхжүүлэлтийн хугацаа ихсэх тусам илүү сийрэг бүтэцтэй жижиг хэсгийн хэмжээ нэмэгдэж байгаа нь харагдсан. Өөрөөр хэлбэл, механохимийн идэвхжүүлэлтийн хугацаа ихсэхэд материалын бүтэц илүү сийрэг нүх сүвэрхэг болж, нүх сүвэрхэг хэсгийн тоо олширч байна. Каолинитын талстын бүтэц нь тетраэдр Si_2O_5 хуудас нь октаэдр $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ хуудастай дундын хүчилтөрөгчийн атомоор нягт холбогдож давхарга үүсгэн тогтсон байдаг бөгөөд энгийн каолинитын талст нь 70-100 давхарга бүхий зузаантай байдаг^[127]. Дээрх үүсэж буй нүх сүвний хэмжээ нь 10 гаруй цахиурын давхарга конденсацид ороход үүсэх боломжтой байдаг. Өөрөөр хэлбэл механохимийн идэвхжүүлэлт нь цахиурын давхаргуудыг салгахад нөлөөлснөөр нүх сүв үүсдэг болохыг илтгэж байна.

Гарган авсан каолинит шаварт суурилсан нүх сүвэрхэг цахиурт материалын адсорбцын судалгааг хийхдээ хүнд металлын шингээлт (Cu^{2+}) –ийг тодорхойлов (Зураг 43).



Зураг 43. Боловсруулалт хийсэн каолинит шаврын Cu^{2+} ионыг шингээх чадвар

Сүвэрхэг цахиурт материалын хувьд Cu^{2+} ионыг шингээх чадвар механохимийн идэвхжүүлэлт хийхэд ихсэж байгаа буюу 5, 10, 20, 30 минутын механохимийн идэвхжүүлэлт хийсэн дээжүүдэд тус тус 6.6мг/г, 5.11мг/г, 5.01мг/г, 5.75мг/г байсан. Байгалийн шаврын хувьд зэсийн (II) ионыг шингээх чадвар маш бага буюу 0.18мг/г байсан. Байгалийн шавартай харьцуулахад механохимийн аргаар гарган авсан композит материалын хувьд зэсийн (II) ионыг шингээх чадвар огцом нэмэгдэж байгаа боловч, зайлуулалтын хэмжээг тооцоолж үзэхэд, 5.01-6.6% байгаа нь зэс шингээгч материал болгон ашиглахад тохиромжгүйг харуулж байна.

5.2. МОНТМОРИЛЛОНИТ ШАВАРТ СУУРИЛСАН НАНОКОМПОЗИТ МАТЕРИАЛ ГАРГАН АВАХ СУДАЛГАА

Шаварлаг эрдсүүд нь байгалийн болон синтетик байж болох ба эдгээр нь гидрофил шинж чанартай. Шаврын гадаргууг органофил болгохдоо тодорхой арга хэрэглэж болох бөгөөд ингэснээр шаварлаг чулуулаг дахь эрдэс бодис органик полимеруудтай адсорбцлохдоо сонгомол ба сонгомол бус гэсэн хоёр хэлбэрээр уг процесс явагдаж болно^[128]. Сүүлийн жилүүдэд шаварлаг чулуулаг болох монтмориллонит, вермикулит, каолинит, гялтгануурууд нь олон төрлийн үйлдвэрлэлийн процесс, эмийн үйлдвэр, гоо сайхны бүтээгдэхүүн, органик синтез, хүрээлэн буй орчны нөхөн сэргээлтэд ашиглагдаж байна^[129].

Нүүрстөрөгчийн нано хоолой (ННХ)-г анх 1991 онд Ижима нар нээсэн^[30]. Үүнээс хойш физик-химийн шинж чанар дээр нь тулгуурласан судалгааны ажлууд маш ихээр хийгдэж байна. Олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой (ОХННХ)-г 21-р зууны материал гэж нэрлэсэн бөгөөд тэдгээрийн механик, дулааны, цахилгаан дамжуулах, электроник шинж чанар нь атомын орон зайн бүтэц байгуулалтаас хамаардаг, диаметртэйгээ харьцуулахад харьцангуй урт, нано бүтэцтэй материал юм^[130,131]. ОХННХ-г төрөл бүрийн материалуудтай нийлэгжүүлэн шинэ төрлийн, хэрэглээ ихтэй материал гарган авахыг зорьж байна. ОХННХ нь харьцангуй шинэ адсорбент бөгөөд олон шалтгааны улмаас нүүрстөрөгчид суурилсан шингээгч материал сонирхолтой судлагдахуун юм^[32]. Шаварт суурилсан нано композит материалыг эпокси дүүргэгч материал болгон сансар огторгуй, батлан хамгаалах, автомашин гэх мэт маш олон салбарт өргөн хэрэглэж байна^[132].

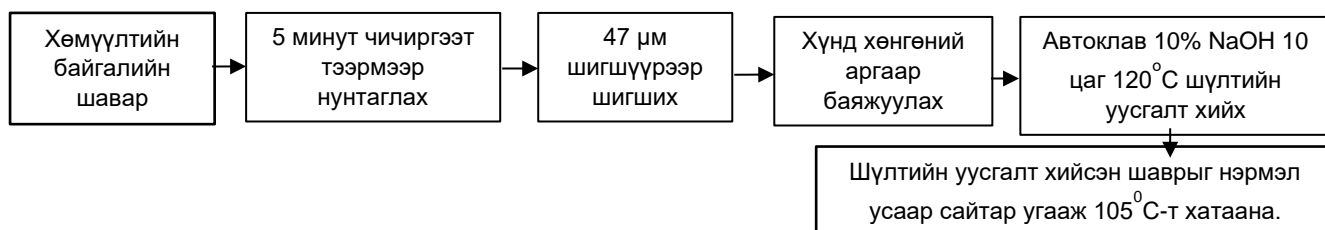
Нийт гадаргуугийн талбай биш харин гадаргуугийн функционал бүлгийн нягтрал нь органик бус бохирдуулагчийг адсорбцлох чадварыг тодорхойлох гол хүчин зүйл болдог. Мөн дан ОХННХ нь гидрофоб шинж чанартай тул цаашдын боловсруулалт, композит бэлтгэхэд хүндрэл учирдаг. Тиймээс ОХННХ-н гадаргууг гидрофилжүүлэх болон карбоксил бүлэг суулгах арга түгээмэл ашиглагддаг. ОХННХ-г идэвхжүүлж гадаргуугийн морфолог болон функционал бүлэгт өөрчлөлт оруулснаар шингээлтийн багтаамжийг нэмэгдүүлэхэд чухал үүрэг гүйцэтгэдэг. ОХННХ-г HNO_3 , KMnO_4 , H_2O_2 , NaClO , H_2SO_4 , KOH , NaOH зэрэг химийн бодисоор идэвхжүүлсэн тухай дурдсан байдаг^[133]. Идэвхжүүлсний дараа металлын хольц, аморф нүүрстөрөгч, катализаторыг дэмжих материалууд нь зайлуулагдах ба гадаргуугийн шинж чанар шинэ функционал бүлгүүдтэй болж өөрчлөгдөнө.

5.2.1. Судалгааны материал, арга зүй

Энэ бүлэгт ашигласан материалын хувьд 4.2-р бүлэгт дурдсан механик болон шүлт (NaOH)-ийн боловсруулалт хийсэн Хөмүүлтийн шавар мөн худалдааны олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой (ОХННХ)-г судалгааны ажлын гол түүхий эд болгон ашигласан.

Шаврын суурь материал бэлтгэх

Байгалийн шаврыг 5 минутын турш чичиргээт тээрмээр нунтаглан, 47 мкм шигшүүрээр шигшсэн. Үүний дараа шаврыг механик боловсруулалт болох хүнд, хөнгөний аргаар ялган монтмориллонитын төрлийн эрдсийг баяжуулсан. Баяжуулсан дээж (Mont-M)-ээс 6 г жигнэн авч 36% NaOH -ийн 60 мл уусмал нэмэн хатаах шүүгээнд 120°C-т 24 цагийн турш автоклавын аргаар боловсруулснаар шаварт агуулагдах цахиур уусаж зайлуулагдан суурь материал болох сүвэрхэг бүтэцтэй (Mont-Na) монтмориллонитын шавар бэлэн болсон^[134]. Шүлтийн боловсруулалтын ерөнхий бүдүүвчийг Зураг 44-д харуулав.



Зураг 44. Байгалийн монтмориллонит шаврын урьдчилсан боловсруулалтын бүдүүвч

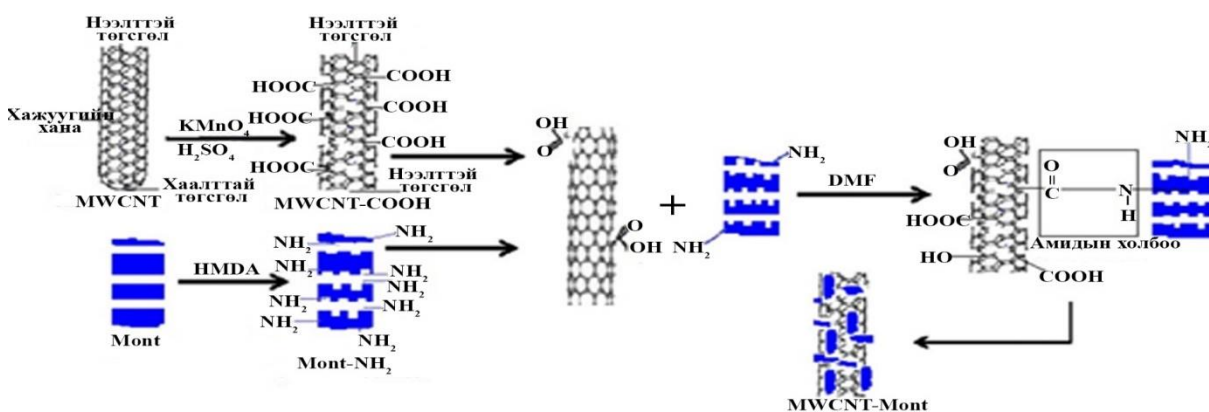
ОХННХ-г исэлдүүлэх (карбоксилын бүлэг суулгах)

Олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой (ОХННХ)-г калийн перманганат болон хүхрийн хүчил ашиглан исэлдүүлсэн. 5г ОХННХ дээр 1.58г KMnO_4 болон 0.5М H_2SO_4 -ийн 100мл уусмал нэмэн 2 цагийн турш хэт авиагаар боловсруулж, 2 цагийн турш исэлдүүлж, ОХННХ- COOH бэлтгэв.

Монт-ОХНН нано композит материал гарган авах

Монтмориллонит болон олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой бүхий (MWCNT-mont) композит материал гарган авахдаа урьдчилан автоклавын аргаар шүлтээр боловсруулсан монтмориллонитын (Mont-Na) шавраас 3г таслан авч 120 мл ионгүйжүүлсэн ус хийн 120 эрг/минут хурдтайгаар халаагчтай соронзон хутгуур дээр 80°C-т 30 минутын турш, цааш үргэлжлүүлэн 0.12г гексаметилендиамин (HMDA) нэмж 2 цагийн турш халааж, модификацлан сүвэрхэг бүтэцтэй монтмориллонитын шаврыг амин бүлгээр функционалжуулсан (Mont-NH₂). Үүний дараа pH орчинг бууруулах зорилгоор 2.5 мкмоль HCl 150 мл нэмж 80°C-т 12 цагийн

турш соронзон хутгуур бүхий халаагуурт боловсруулав. Боловсруулалт дууссаны дараа дээжийг шүүн авч орчныг саармаг болтол ионгүйжүүлсэн усаар угаана. Монтмориллонитын шаврын гексаметилендиаминаар (Mont-NH₂) боловсруулсан дээжээс 2г дээж таслан авч 50мл диметилформаид (DMF) нэмж 40 минутын турш хэт авиагаар боловсруулан 600 эрг/мин хурдтайгаар 90°C хүртэл халаасны дараа 0.2г карбоксилжүүлсэн ОХННХ-СООН нэмж 28 цагийн турш химийн нийлэгжүүлэлтийг явуулснаар^[135] амидын холбоогоор холбогдон Зураг 45-т үзүүлсэн механизмын дагуу урвал явагдан нано композит материалыг (MWCNT-mont) гарган авсан.



Зураг 45. Нано композит материал (MWCNT-Mont) нийлэгжүүлэн гарган авах урвалын ерөнхий механизм

Шинжилгээнд ашигласан тоног төхөөрөмж, шинжилгээний нөхцөл

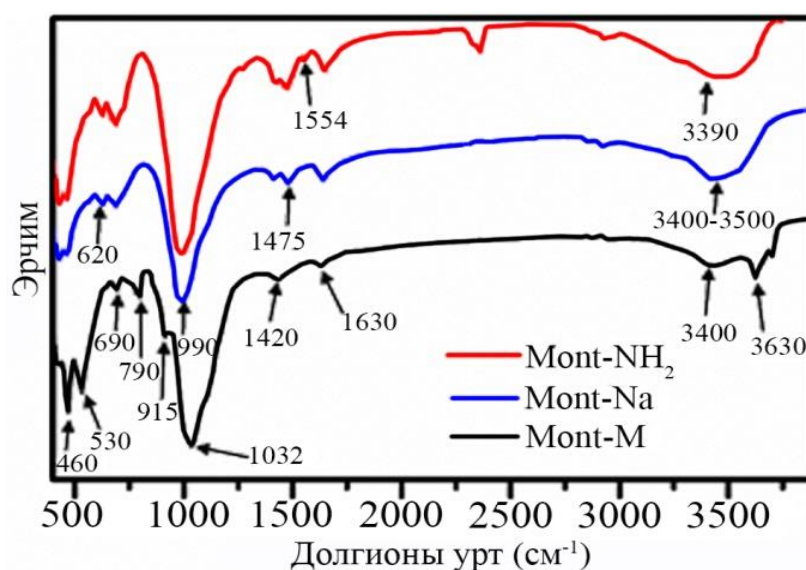
Дээжийг натрийн бораттай хайлш үүсгэх замаар рентген флюоресценцийн спектрометр, нунтгийн рентген дифрактометр, нил улаан туяаны шингээлтийн спектрометр, нунтгийн гадаргуугийн талбай хэмжигч, 532нм лазер, 10000 мс-ийн интеграцийн хугацаа, 5х нэмэлт, 4х объектив, 12.5 мВт лазерын хугацаа гэсэн нөхцөлд Раман спектрометр болон сканнинг электрон микроскоп-энергийн тархалтын спектрометр-ийн багаж тоног төхөөрөмжийг ашиглан хэмжилтийг гүйцэтгэв.

5.2.2. Судалгааны ажлын үр дүн, хэлэлцүүлэг

Урьдчилан боловсруулалт

Монтмориллонит байгалийн шаврыг (Mont-M) урьдчилан боловсруулалтад оруулж шүлтийн уусмалаар үйлчилсний дараа (Mont-Na) болон амин бүлэг суулгасан (Mont-NH₂) дээжүүдийн нил улаан туяаны (НУТ) спектрийн (FTIR) шинжилгээний дүнг харьцуулан Зураг 46-т харууллаа. НУТ-ны шинжилгээний дүнгээс харахад Mont-M дээжид талст бүтцийн давхарга хоорондын усны

молекулуудын валентын хэлбэлзлийн эрчим 3400см^{-1} долгионы уртад илэрсэн бол үүний деформацийн хэлбэлзлийн эрчим нь 1639см^{-1} дээр илэрч байсан. Мөн октаэдр давхаргын Al–OH–Al бүлгийн валентын хэлбэлзлийн эрчим нь 3630см^{-1} , үүний деформацийн хэлбэлзлийн эрчим нь 915см^{-1} дээр илэрсэн^[134]. Харин шүлтээр боловсруулсны дараа үүссэн Mont-Na дээжид 620см^{-1} болон 1475см^{-1} дээр шинээр эрчим үүссэн нь шүлтийн уусмалаар үйлчилснээс үүдэлтэй аморф цахиурын деформацийн хэлбэлзэл болон тэгш бус валентын хэлбэлзлийг илэрхийлж байна. Харин Mont-NH₂ буюу амин бүлэг суулгасан монтмориллонит дээжид шинээр 1554см^{-1} дээр эрчим үүссэн нь амин бүлэг NH деформацийн хэлбэлзэл^[135,136], 3390см^{-1} дээр илэрсэн эрчим нь N–H бүлгийн валентын хэлбэлзлийг тус бүр илэрхийлж байгаа бөгөөд энэ нь Mont-NH₂ дээжид амин бүлгийн ковалент холбоо үүссэн гэдгийг илтгэж байна^[137]. Сонирхолтой нь 2356см^{-1} дээр эрчим илэрсэн нь O=C=O бүлгийн валентын хэлбэлзэл бөгөөд хэмжилтийн явцад тухайн дээж гаднах агаарын орчноос CO₂-г шингээсэн тохиолдолд ихэвчлэн илэрдэг. Хэдийгээр үүнийг хэмжилтийн алдаа гэж үзэж болох ч нөгөө талаар монтмориллонитыг тодорхой нэмэлт бүлэг суулгаснаар энгийн тасалгааны температур болон даралтын доор ч агаараас CO₂-ийг маш хурдтай адсорбцлох боломжтой болдог^[138] Иймээс Mont-NH₂ дээжийн FTIR шинжилгээнд CO₂-н валентын хэлбэлзлийн эрчим илэрсэн нь монтмориллонит дээжид амин бүлгийн идэвхтэй функционал бүлэг суусан гэдгийг давхар батлах үр дүн гэж үзэж байна. Монтмориллонит шаврын гадаргууд амин бүлэг суулгаснаар нано композит гарган авахад шаардлагатай идэвхт, нүх сүвэрхэг, суурь материал бэлэн болж цаашид судалгаандаа амин бүлэгжүүлсэн монтмориллонитын дээжээ ашигласан.

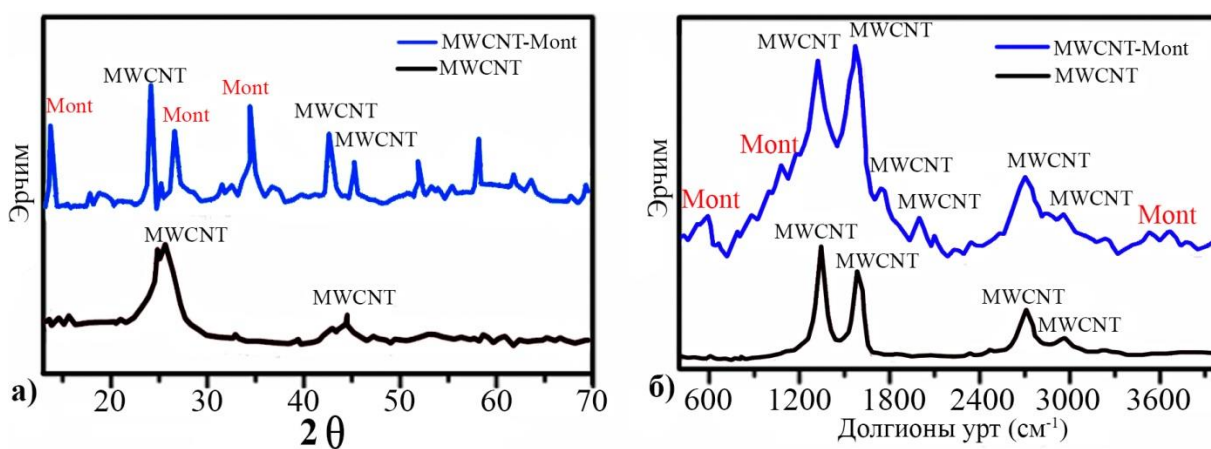


Зураг 46. Байгалийн болон боловсруулсан монтмориллонит шаврын НУТ-ны спектрограмм

Шинэ төрлийн нано композит материалын шинж чанарын судалгаа

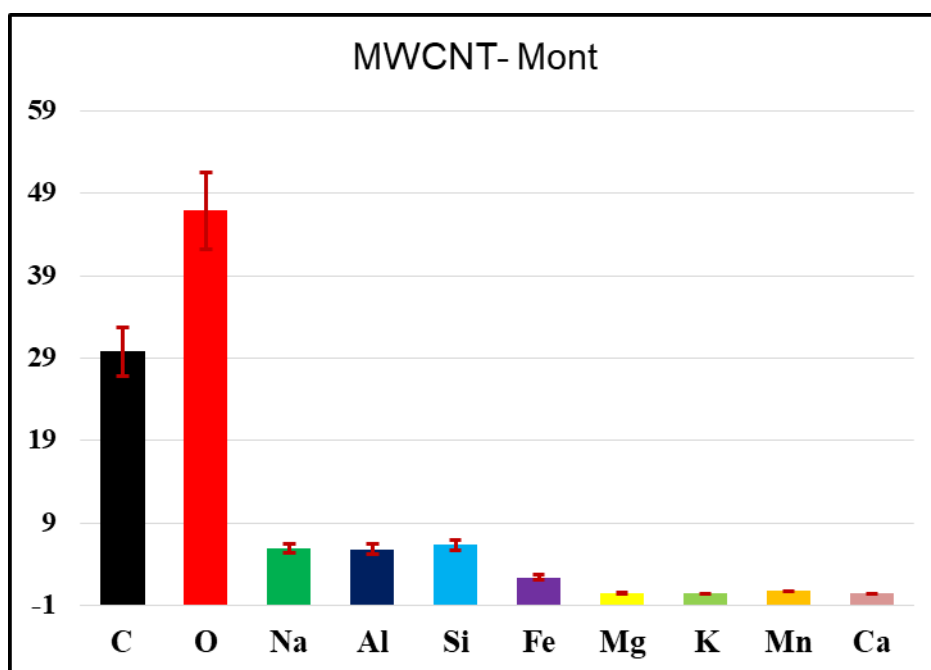
Гарган авсан шинэ төрлийн нано композит материалын (MWCNT-mont) талст бүтцийн шинж чанарыг рентген дифрактометрын (XRD) аргаар дан ОХННХ (MWCNT)-н дээжтэй харьцуулан Зураг 47(а)-д харууллаа. Рентгендифрактометрын үр дүнгээс харахад, ОХННХ нь $2\theta=25^\circ, 42^\circ, 45^\circ$ шугамууд дээр шингээлт өгсөн^[139] бол композит материалын хувьд мөн $2\theta=24^\circ, 42^\circ, 45^\circ$ шугамууд дээр ОХННХ-н, $2\theta=13^\circ, 26^\circ, 34^\circ$ шугамууд дээр монтмориллонит шаврын (Mont)^[140] эрдсийн шингээлтийг өгсөн. Энэ нь бидний гарган авсан нано композит материал нь эх материал болох монтмориллонит шаврын онцлог октаэдр бүтэц болон олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойн сүвэрхэг бүтцийг эвдэлгүйгээр гадаргууг нь идэвхжүүлэх замаар нийлэгжин композит материал гарган авсныг илтгэн харуулж байна.

MWCNT (ОХННХ) болон MWCNT-Mont композит материалын Раман спектрийг Зураг 47(б)-д харуулсан байна. Спектрээс харахад, ОХННХ-н талст торын гажилт, мурийлтаас үүдэлтэй эмх замбараагүй байдлаас үүсэх D эрчим 1330см^{-1} , C-C холбооны чичиргээний G-эрчим 1590см^{-1} долгионы мужид илэрсэн^[141]. Композит материалд ОХННХ-н онцлог 4 эрчим ($1330, 1700, 2690, 2930\text{см}^{-1}$) бүгд илэрсэн бөгөөд нэмэлтээр монтмориллонит дээжид харгалзах эрчмүүд болох тетраэдр талст торын SiO_4 -ийн гажуудлаас үүдэлтэй хэлбэлзлийн эрчим 461см^{-1} , Al-OH деформацийн хэлбэлзэл 795см^{-1} , Si-O валентын хэлбэлзэл 1090см^{-1} долгионы мужид илэрсэн байна^[142]. Мөн талст торын октаэдр талын Al^{3+} ($(\text{AlO}_2(\text{OH})_4$)-тай холбогдсон OH^- бүлгийн хэлбэлзлийн эрчим нь $3500\text{-}3600\text{см}^{-1}$ дээр өргөн мөр үүсгэж байгаа нь тогтоогдсон^[143].



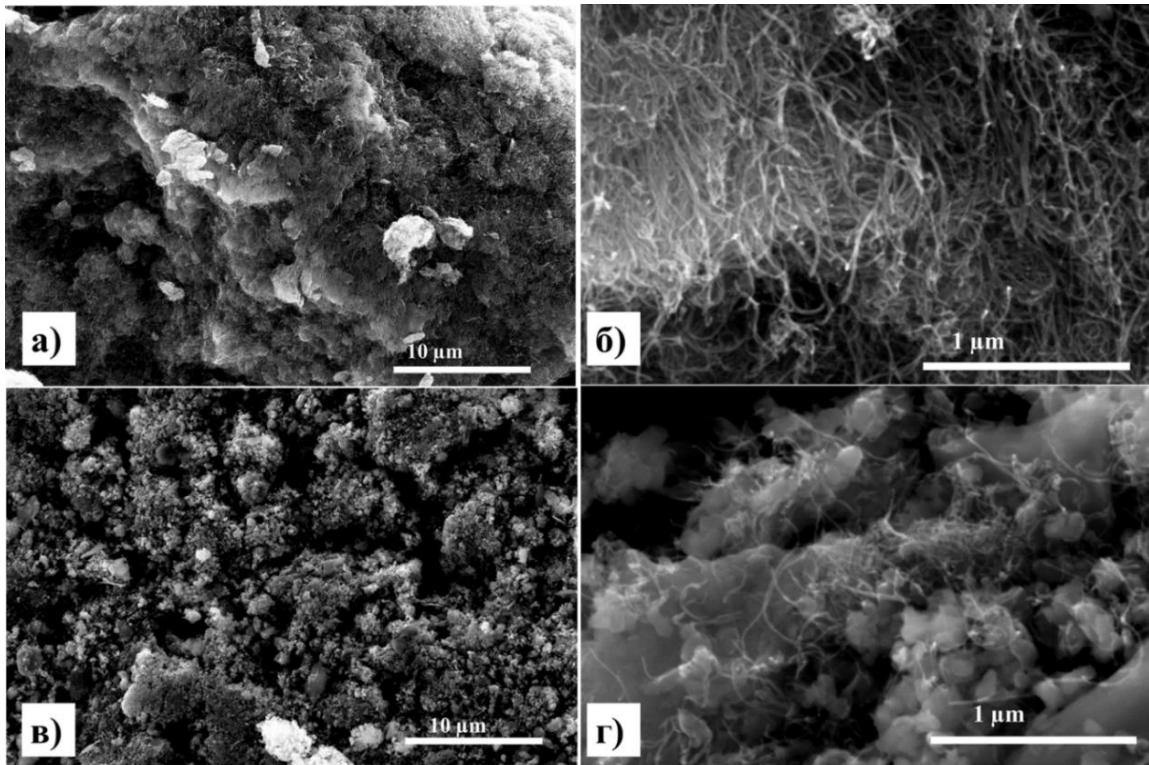
Зураг 47. Олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой (MWCNT) болон монт-ОХННХ бүхий (MWCNT-mont) нано композит материалын рентгенграмм (а) болон раман спектрограмм (б)

Гарган авсан нано композит (MWCNT-Mont) дээжийн хувьд элементийн агуулгыг энергийн тархалтын спектрометрийн аргаар (EDS) тодорхойлж, үр дүнг Зураг 48-т үзүүлэв. Шинжилгээний дүнгээс харахад, тухайн дээжинд агуулагдах элементүүдийг атомын эзлэх хувиар (at.%) илэрхийлбэл нүүрстөрөгч 29.8%, хүчилтөрөгч 46.9%, цахиур 6.3%, хөнгөнцагаан 5.9%, натри 5.9% болон төмөр 2.5% байна. Мөн маш бага хэмжээгээр магни 0.5%, кали 0.4%, манган 0.7% болон кальци 0.4% илэрсэн. Нүүрстөрөгчийн нано хоолой болон байгалийн шавар ашигласан ижил төстэй судалгааны үр дүнтэй харьцуулж үзэхэд, нүүрстөрөгч болон цахиур, хөнгөнцагааны атомын эзлэх хувь дундажтай ойролцоо байгаа нь бидний бэлтгэсэн композит материалын холимгийн бүрэлдэхүүн хэсгүүд зохистой хэмжээгээр орсон гэдгийг илтгэж байна^[144].



Зураг 48. Нано композит (MWCNT-Mont) материалын энергийн тархалтын спектрометрийн шинжилгээний дүн

ОХННХ (MWCNT) болон нано композит материалын (MWCNT-Mont) морфологийн судалгааны дүнг Зураг 49(а-г)-д харуулсан байна. Зураг 49(а,б)-д ОХННХ (MWCNT) нь дан сүвэрхэг хоолой хэлбэрийн бүтэцтэй байгааг харуулж байгаа бол Зураг 49(в,г)-д нано композит (MWCNT-Mont) нь ОХННХ болон монтмориллонит шаврын гол нэгдэл болох цахиур-хөнгөнцагаан-төмрийн ислийн нано жижиг хэсгүүдтэй жигд нэгдэж, сүвэрхэг, нийлмэл бүтэцтэй материал үүсгэснийг харуулж байна. Мөн энэхүү шинжилгээний дүнгээс харахад, гарган авсан нано композит материал нь ОХННХ болон Монтмориллонит шаврын онцлог шинж чанар болох сүвэрхэг шинж чанарыг аль алиныг эвдэлгүйгээр үүссэн болох нь харагдаж байна.



Зураг 49. Олон ханат нүүрстөрөгчийн nano хоолой (MWCNT) (а-б) болон монт ОХННХ бүхий (MWCNT-mont) (в-г) nano композит материалын SEM-ын зураг

5.3 БҮЛГИЙН ДҮГНЭЛТ

Шаварлаг эрдэст суурилсан nano композит материал гарган авах судалгааны ажлын хүрээнд Дорноговь аймгийн Хар-Айраг сумын нутагт орших Хонгор-Овоогийн каолинитын эрдсийг 700°C-ийн температурт дулааны боловсруулалтад оруулан гарган авсан метакаолин дээр нүүрстөрөгчийн nano хоолой нэмэн янз бүрийн хугацаанд механохимийн боловсруулалт хийснээр нүх сүвний хэмжээ ихсэж, шингээлтийн идэвхийг эрс нэмэгдүүлсэн. Энэхүү холимгийг хүчлээр боловсруулан шинж чанарын үзүүлэлтүүдийг тодорхойлсноор нүх сүвэрхэг материал гарган авах боломжтой болохыг тогтоолоо. Метакаолин дээр ННХ нэмэн, 30 минут механохимийн идэвхжүүлэлт хийж, 20% хүхрийн хүчлийн боловсруулалтад оруулахад хөнгөнцагааны уусалт 94.2%, хувийн гадаргуугийн талбай 3 дахин нэмэгдэн, цахиурын исэл бүхий нүх сүвэрхэг материал үүссэн.

Шавар ба олон ханат нүүрстөрөгчийн nano хоолойг нийлэгжүүлж nano композит материал бэлтгэхэд шаврыг боловсруулах шат нь хамгийн чухал бөгөөд монтмориллонит нь гидрофил шинж чанартай. НУТ-ны шинжилгээний дүнгээс харахад, шүлтээр боловсруулж, амин бүлэг суулгасан монтмориллонит дээжид шинээр 1554см^{-1} , 3390см^{-1} дээр илэрсэн эрчмүүд амин бүлгийн ковалент холбоо үүссэн болохыг харуулж байна. Рентген дифрактометрын үр дүнгээс харахад, бидний гарган авсан материал нь эх материал болох монтмориллонит шаврын

онцлог октаэдр бүтэц болон олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойн сүвэрхэг бүтцийг эвдэлгүйгээр гадаргууг нь идэвхжүүлэх замаар нэгтгэн нийлэгжүүлэн композит материал гарган авсныг илтгэн харуулж байна. Раман спектроскопын дүнгээс үзэхэд, композит материалд MWCNT-ийн онцлог 4 эрчим (1330, 1700, 2690, 2930) бүгд илэрсэн.

Эх орны шавар эрдэс болох монтмориллонит дээр суурилсан нано композит материалыг лабораторийн нөхцөлд гарган авч, бүтэц шинж чанарыг тодорхойлсон нь нүх сүвэрхэг шингээгч материал болгон хэрэглэх боломжийг бүрдүүлж байна. Мөн байгалийн монтмориллонитоос урьдчилан механик боловсруулалт хийж, шүлтээр боловсруулан гарган авсан сүвэрхэг материалыг композит материал нийлэгжүүлэн гарган авах суурь материал болгон ашиглах бүрэн боломжтойг тогтоов.

ЗУРГААДУГААР БҮЛЭГ. НҮҮРСТӨРӨГЧИЙН НАНО ХООЛОЙД СУУРИЛСАН НАНО БҮТЭЦТЭЙ ФУНКЦИОНАЛЬ МАТЕРИАЛ ГАРГАН АВАХ СУДАЛГАА, ХЭРЭГЛЭХ БОЛОМЖ

Нүүрстөрөгчийн нано хоолойд суурилсан нано бүтэцтэй композит материал гарган авах судалгаа маш өргөн хүрээнд явагдах боломжтой. Тухайлбал, нүүрстөрөгчийн нано хоолойг хүчил, шүлтийн боловсруулалтад оруулах, өөр өөр функциональ бүлэг гадаргуу дээр нь суулгах (карбоксил, амин бүлэг) гэх мэт өөрчлөлтийг хийсний дараа өөр өөр төрлийн материалтай (MnO_2 , TiO_2 , полипропилен, Al_2O_3 , графены исэл) холимог бэлтгэсэн судалгааны ажлууд түгээмэл байдаг. Эдгээрээс ННХ-г полиэтиленгликолтой (PEG) холимог бэлтгэн биохими, биологи, эмийн судалгаанд өргөн ашигласан байдаг. ННХ нь усан орчинд муу дисперс үүсгэдэг, гидрофоб шинж чанартай байдаг бол үүнийг хоргүй, гидрофил шинж чанартай полиэтиленгликолтой холбож холимог материал бэлтгэснээр гидрофил шинж чанар нь ихсэж, усан орчинд ашиглагдах боломж нь нэмэгддэг байна^[145,146].

Үүнээс гадна ННХ-г төмрийн ислээр үйлчлэн холимог материалын соронзон шинж чанарыг нэмэгдүүлэх боломжтой. Ингэснээр тухайн холимог материалыг хэрэглээнд ашиглах үед усан орчноос салгахад соронзон шинж чанарыг ашиглан маш хурдан хугацаанд, хямд өртгөөр салгах ач холбогдолтой болдог. Полиэтиленгликол (PEG) болон төмрийн исэл агуулсан соронзон шинж чанартай холимгийг уусмалаас хэрхэн салгаж байгааг Зураг 50-д харууллаа^[147].

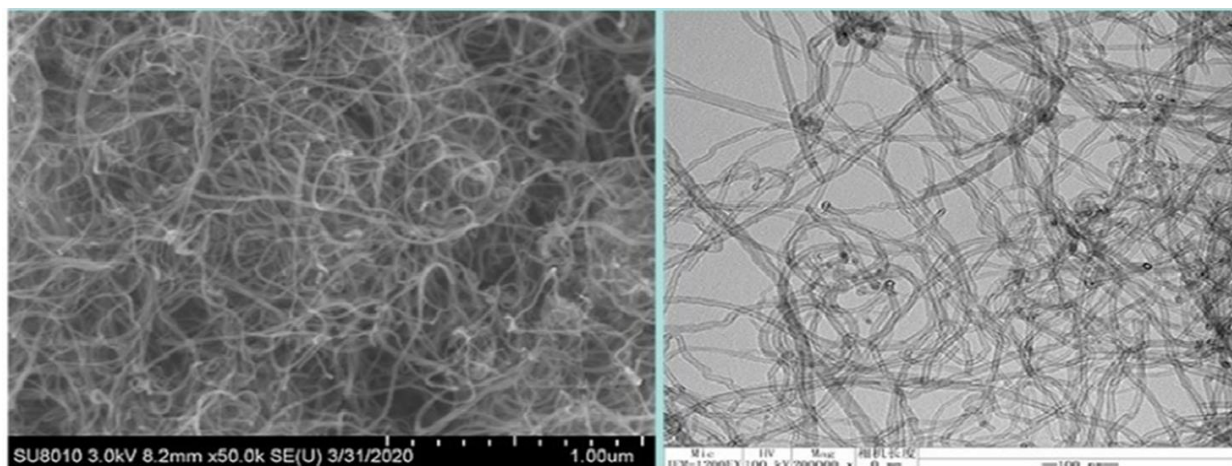


Зураг 50. Fe_3O_4 болон PEG холимгийг усан уусмалаас соронз ашиглан салгах процесс

Иймээс бид ННХ-г хүчлээр үйлчлэн гадаргууг исэлдүүлэн улмаар усан уусмалд дисперс үүсгэх шинж чанарыг сайжруулах зорилгоор полиэтиленгликолтой холбон нано композит материал гарган авсан бол, соронзон шинж чанарыг нэмэгдүүлэх зорилгоор Fe_3O_4 нэмэн соронзон чанартай нано композит материалыг тус тус гарган авсан. Үүний дараа тухайн материалуудын шинж чанарын судалгаа болон метилен хөх будагч бодис, Cu^{2+} ионыг адсорбцлох чадварын судалгааг гүйцэтгэж, дараах дэд бүлгүүдэд дэлгэрүүлэн тэмдэглэлээ.

6.1. Судалгааны материал, арга зүй

Бид судалгаандаа худалдааны олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой (ОХННХ), полиэтиленгликол, соронзон нано Fe_3O_4 -г ашиглав (2.1. дэд бүлгийг үзэх). ОХННХ-н гадаргуугийн бүтцийг сканнинг электрон микроскоп ашиглан судалсан дүнг Зураг 51-д харууллаа.



Зураг 51. Олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойн SEM болон ТЭМ-ын зураг

ОХННХ-н гадаргууг исэлдүүлэх

ОХННХ (0.5г)–г 80мл концентрацтай HNO_3 -тэй хольж, колбоны төвд эсрэг урсгал бүхий хөргөгчөөр тоногдсон гурван амтай дугуй ёроолтой 500мл колбонд хийж соронзон хутгуураар хутгасан. Урвалын хольцыг 80°C -д 48 цаг тасралтгүй хутгалттай явуулсан. Дараа нь хольцыг хөргөөд хүчлээр модификацласан ННХ бүхий уусмалыг 3мкм сүвэрхэгжилттэй цаасан шүүлтүүрээр шүүж нэрсэн усаар рН-ийг саармаг болтол угаана. Эцэст нь бүтээгдэхүүнийг вакуум хатаах шүүгээнд 60°C -д 24 цаг хатаагаад бутална.

Исэлдүүлсэн ОХННХ-г полиэтиленгликолтой холбож, нано композит (MWCNT-PEG) материал гарган авах

Полэтиленгликолыг хайлуулаад исэлдсэн ОХННХ-той жингийн 1:10 харьцаатай холино. Уусмалыг халаагаад 10мин хутгана. Энэхүү процесс дууссаны дараа 5мл хүхрийн хүчил нэмнэ. Уусмалыг хутгалттай эргэх хөргөгч бүхий төхөөрөмжид 80°C -д 6 цаг хутгана. Дараа нь хольцыг 0.25л ацетоноор угаана. Бүтээгдэхүүнийг нэрсэн усаар урвалд ороогүй полэтиленгликолыг ул мөргүй болтол мөн илүүдэл хүхрийн хүчлийг саармаг болтол сайтар угаана. Гарган авсан ОХННХ-полиэтиленгликолын композит материалыг (MWCNT/PEG) хатаах шүүгээнд 60°C -д 12 цагийн турш хатаана.

Төмрийн исэл агуулсан ОХННХ (Fe_3O_4 - MWCNT) бүхий нано композит гарган авах

Fe_3O_4 /MWCNT композит бэлтгэхдээ модификацласан ОХННХ (0.2г) дээр соронзон нано хэмжээтэй Fe_3O_4 (0.6 г) –ийн холиод 80мл нэрмэл ус нэмж механик хутгуураар 60°C 24 цаг хутгана. Жижиг хэсгийг тогтмол соронзонгоор ялгаж нэрсэн усаар шүүгээнд 60°C -д 24 цаг хатаасан.

Гарган авсан материалын шинж чанарыг тодорхойлох

Нийлэгжүүлэн гарган авсан нано композит материалуудын талст бүтцийн шинжилгээг Си К цацрагийн эх үүсгэвэртэй рентген дифрактометр ашиглан гүйцэтгэсэн бөгөөд дифрактограммыг 10 - 70° 2θ өнцгийн хооронд хэмжилт хийн гаргасан. Мөн дээжүүдийн гадаргуугийн шинж чанар, жижиг хэсгийн хэмжээ болон химийн найрлагыг сканнинг электрон микроскоп ашиглан тодорхойлсон.

Метилен хөхийн шингээлтийг тодорхойлох

Шингээлтийн туршилтыг 250мл конус колбонд 0.01г MWCNT/PEG болон Fe_3O_4 /MWCNT композит жигнэн авч дээр нь мэдэгдэж буй концентрацтай метилен хөхийн 50мл уусмал нэмж явуулсан. Метилен хөхийн уусмал бэлтгэхдээ усанд

уусгаж бэлтгэсэн. Метилен хөхийн концентрацыг 665нм долгионы мужид Unisco 1 загварын UV-Vis спектрометрийн багажаар хэмжсэн. Уусмал дахь үлдэгдэл метилен хөхийн концентрацыг UV-Vis спектрометрээр хэмжиж, адсорбцын шингээлтийг тодорхойлсон. Адсорбентын нэгж массад шингээгдсэн адсорбат бодисын хэмжээ (мг/г) болон метилен хөхийн зайлуулалтын хувийг дараах тэгшитгэлээр тодорхойлов.

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m}$$

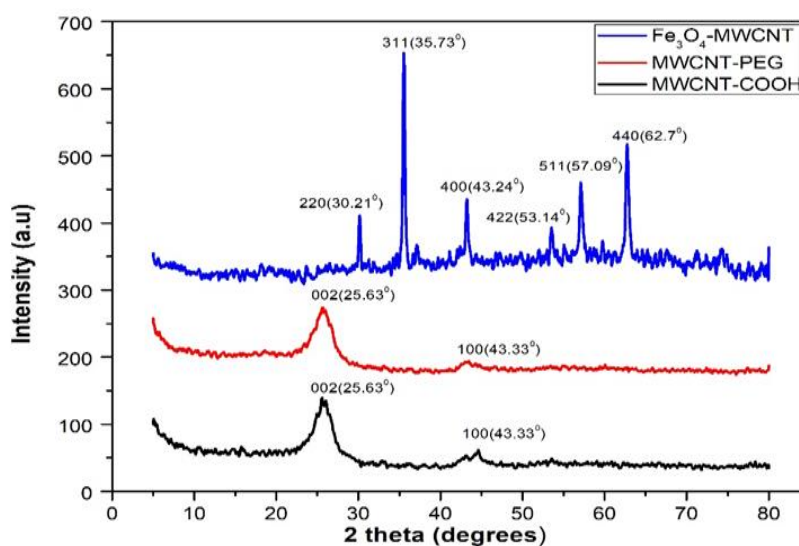
$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \cdot 100$$

Үүнд: C_0 болон C_t (мг/л) Метилен хөхийн анхны концентраци болон адсорбцын t -хугацаан дахь уусмалын үлдэгдэл концентраци, m (г) - Туршилтад ашигласан адсорбентын жин.

6.2. Судалгааны ажлын үр дүн, хэлэлцүүлэг

Рентгендифракцын (XRD) шинжилгээ

Зураг 52-д Fe_3O_4 /MWCNT нано композитын рентгендифракцыг исэлдүүлсэн MWCNT болон MWCNT- PEG холимгийн дифракцтай харьцуулан үзүүлэв.



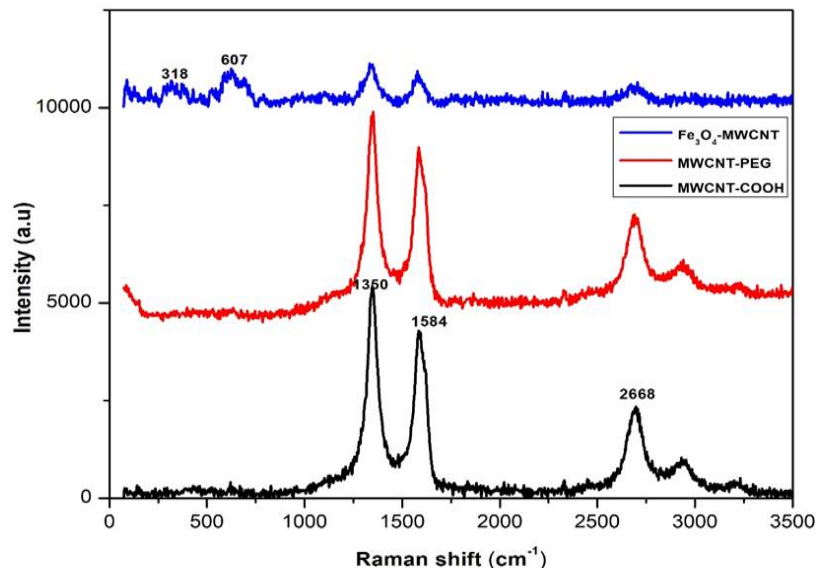
Зураг 52. Исэлдүүлсэн ОХННХ (MWCNT) болон гарган авсан нано композитын (MWCNT-PEG; Fe_3O_4 -MWCNT) рентгенграмм

Шинжилгээний дүнгээс харахад, исэлдүүлсэн дан ОХННХ (MWCNT) болон ОХННХ-полиэтиленгликол бүхий (MWCNT-PEG) холимог композитын рентгендифракцид мэдэгдэхүйц ялгаа ажиглагдахгүй байгаа нь холимог дахь PEG-ийн талст биш бүтэц ялгагдан гараагүйтэй холбоотой. Харин төмрийн исэл бүхий ОХННХ бүхий (Fe_3O_4 /MWCNT) композитын хувьд куб хэлбэрийн Fe_3O_4 ба ОХННХ-н

2 фазаас бүрдсэн байна. $2\theta=25.63, 43.33^\circ$ -ийн пикүүд нь ОХННХ-н бал чулуун бүтэц (002) ба (100) хавтгайтай холбоотой юм. Дифракцын $2\theta=30.21^\circ, 35.73^\circ, 43.24^\circ, 53.11^\circ, 57.09^\circ, 62.7^\circ$ пикүүд нь (220), (311), (400), (422), (511), (440) хавтгайнуудад харгалзах бөгөөд магнетитын (Fe_3O_4) фазтай холбоотой.

Раман спектрометрийн шинжилгээ

Зураг 53-д дээжүүдийн Раман шилжилтийг харуулсан. ОХННХ – д (G mode) 1584cm^{-1} долгионы мужид графен төст материал болон талст графит материал үүссэн болохыг зааж байна. Энэ нь ОХННХ–н бодит шинж чанарыг харуулах ба нүүрстөрөгчийн атомуудын бүх sp^2 эрлийзжилтийн хэлбэлзэлтэй нягт холбоотой байдаг. Харин 1350cm^{-1} болон 2668cm^{-1} долгионы мужид (D болон G` mode) графены хуудсуудын үндсэн тэгш хэмийн эвдрэл, гажуудлыг харуулдаг байна. Зургаас харахад исэлдүүлсэн болон PEG –той холбосон ОХННХ-д бүтцийн эвдрэл бараг явагдаагүй нь харагдаж байна. Харин $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{ОХННХ}$ композит материалд дээрх долгионы мужуудад эрчим буурсан нь талст оронт торын бүтцэд тодорхой хэмжээтэй эвдрэл явагдсаныг илэрхийлж байна. Мөн $318\text{cm}^{-1}, 607\text{cm}^{-1}$ долгионы мужуудад нэмэлт шилжилт илэрсэн нь холимог дах Fe_3O_4 молекул дах химийн холбооноос хамаарч байна.

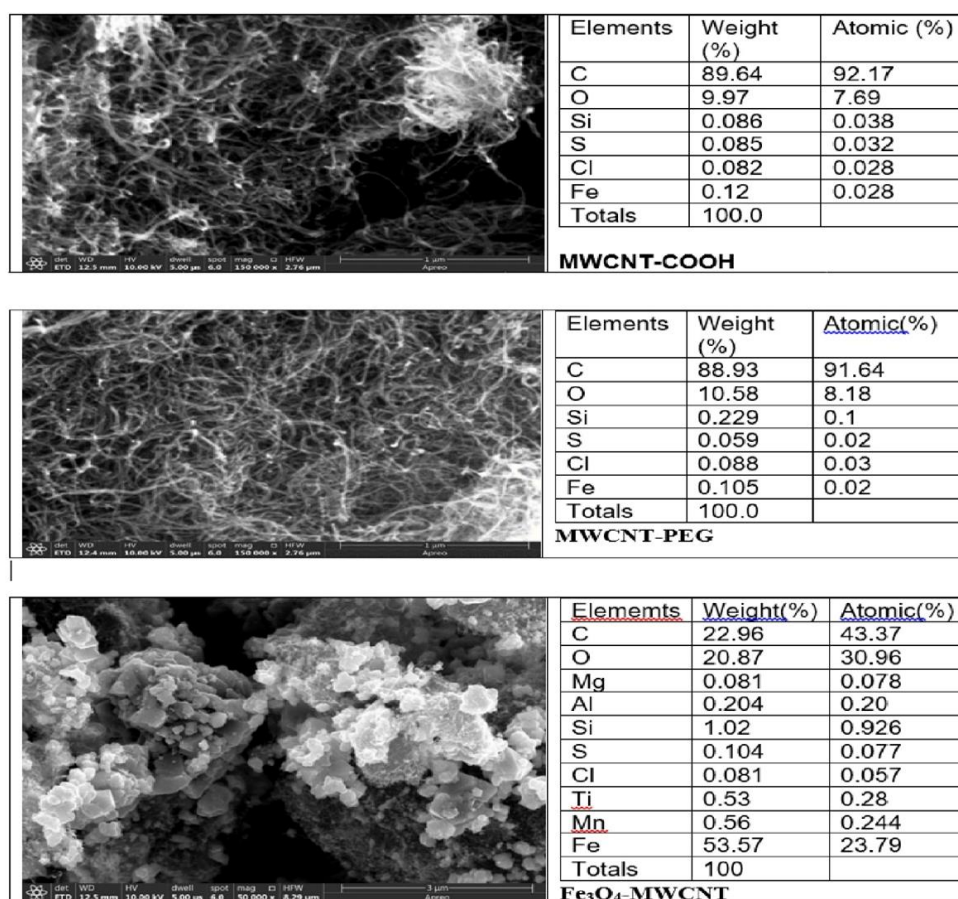


Зураг 53. Исэлдүүлсэн ОХННХ (MWCNT) болон гарган авсан нано композитын (MWCNT-PEG; Fe_3O_4 -MWCNT) раман спектрограмм

Сканнинг электрон микроскопын (SEM-EDS) шинжилгээ

Исэлдүүлсэн ОХННХ (MWNTs-COOH) болон гарган авсан нано композит материалын (MWNTs-PEG, Fe_3O_4 -MWCNT) бүтэц болон элементийн шинжилгээг SEM-EDS багаж ашиглан тодорхойлсон. Зураг 54 нь эдгээр нэгдлүүдийн

морфологи бүтцийг тодорхой харуулж байна. Исэлдүүлсэн ОХННХ (MWNTs-COOH)-н зураг нь буржгар, орооцолдсон хоолой бүхий гөлгөр гадаргууг харуулж байна. Харин MWNTs-PEG нүүрстөрөгчийн нано хоолойн гадаргуу нь барзгар байсан бөгөөд тэдгээрт наалдсан бөөгнөрөл байгааг харуулж байна. Энэ нь PEG-ийн макро молекулууд MWNTs –ийн гадаргуу дээрх гидроксил бүлгүүдтэй холбогдсон болохыг харуулж байна. Fe₃O₄-MWCNT зургаас харахад MWCNT гадаргуугийн дагуу Fe₃O₄ жижиг тодорхой хэмжээгээр тархаж байгаа бол зарим нь Fe₃O₄ нано жижиг хэсгийн бөөгнөрлөөр бүрхэгдсэн жижиг кластерүүд байсаар байгааг анзаарч болно. Элементийн химийн шинжилгээний дүнгээс харахад цэвэр MWCNT (хүчилтөрөгч 1-4%) хоолойтой харьцуулахад, исэлдүүлсэн MWCNT-COOH, MWCNT-PEG болон Fe₃O₄-MWCNT-д хүчилтөрөгчийн хувь өндөр байна. Энэ нь функционалжуулах үйл явцын улмаас илүү их хүчилтөрөгчийн бүлэгтэй болдогтой холбоотой.



Зураг 54. Исэлдүүлсэн ОХННХ (MWCNT-COOH) болон гарган авсан нано композитын (MWCNT-PEG; Fe₃O₄-MWCNT) SEM-EDS шинжилгээний дүн

Адсорбцын судалгаа

Гарган авсан нано композит адсорбентуудыг ашиглан метилен хөх (MB) болон Cu²⁺ ионыг усан уусмалаас адсорбцлох туршилт явуулсан. Уусмалын анхны

концентрац 100мг/л байсан ба адсорбцын хугацаа 2 цаг лабораторийн сэгсэрч багаж дээр туршилтыг явуулсан.

Модификацласан MWCNT –ийн зайлуулалтын хувь метилен хөх дээр 29.5% байсан бол Cu^{2+} ионы хувьд 7.69% байв. Харин Fe_3O_4 -MWCNT болон MWCNT-PEG нано композитуудын хувьд метилен хөхийн зайлуулалтын хувь 51.68 ба 58.74%, Cu^{2+} ионы зайлуулалтын хувь 30.7 ба 44.4% байв. Зайлуулалтын хувь болон адсорбцын багтаамж нь анхны материал болох идэвхжүүлсэн MWCNT–ээс ихэссэн байгаа нь илэрхий харагдаж байгаа нь нано композит адсорбентуудыг амжилттай нийлэгжүүлсэн болохыг илтгэж байна.

Хүснэгт 19. Дээжүүдийн метилен хөх болон зэсийн ионыг адсорбцлох чадвар

Адсорбент	Метилен хөх		Cu^{2+}	
	Зайлуулалтын хувь (%)	Адсорбцын багтаамж (мг/г)	Зайлуулалтын хувь (%)	Адсорбцын багтаамж (мг/г)
MWCNT	29.5	147	7.69	11.57
Fe_3O_4 - MWCNT	51.68	197.24	30.7	95.79
MWCNT-PEG	58.74	224.2	44.4	107.76

6.3. БҮЛГИЙН ДҮГНЭЛТ

ОХННХ-н гадаргууг концентрацтай азотын хүчлээр исэлдүүлж гидрофил шинж чанартай полиэтиленгликол болон соронзон шинж чанартай төмрийн ислийн нано жижиг хэсгийг холбож хоёр төрлийн нано композит (MWCNT-PEG, Fe_3O_4 -MWCNT) материалуудыг хялбар энгийн аргаар гарган авсан. Эдгээр композит материалуудын талст бүтэц, гадаргуугийн шинж чанар болон химийн найрлагыг XRD, Раман спектрометр болон SEM-EDS шинжилгээгээр тогтоож, нано композит амжилттай нийлэгжүүлсэн болохыг батлав. Гарган авсан нано композит материалуудыг адсорбент болгон ашиглах судалгааг гүйцэтгэсэн бөгөөд Fe_3O_4 -MWCNT адсорбцын багтаамж метилен хөхийн хувьд 197.24мг/г, зэсийн ионы хувьд 95.79мг/г байв. Соронзон нано композит адсорбентын гол давуу тал нь шингээлтийн дараа богино хугацаанд усан орчноос нь соронзон аргаар амархан ялгах явдал юм. Харин MWCNT-PEG нано композит адсорбентын шингээлтийн багтаамж метилен хөхийн хувьд 224.2мг/г, зэсийн ионы хувьд 107.7мг/г байв. Судалгааны үр дүнгээс харахад энэхүү хоёр төрлийн адсорбент нь метилен хөх болон зэсийн ионыг нь зайлуулахад сайн шингээгч болох нь харагдаж байна. Хүрээлэн буй орчин ялангуяа

усан орчинг хамгийн их бохирдуулагч нь органик будагч бодисууд байдаг. Иймд бид будагч бодисын төлөөлөл болгон метилен хөхийг сонгон адсорбцийн судалгааг явуулсан. Метилен хөх нь сөрөг цэнэгтэй гадаргуу дээр электростатик хүчээр амархан шингэдэг катионы идэвхтэй, хамгийн тохиромжтой хавтгай молекул бүхий будагч бодис юм.

Хүнд металлын төлөөлөл болгон Cu^{2+} ионыг сонгон авсан болно. Дээрх туршилтуудыг гурван удаагийн давтамжтайгаар явуулж дундаж утгыг авсан болно.

ЕРӨНХИЙ ДҮГНЭЛТ

1. Лабораторийн нөхцөлд химийн ууршуулалт явуулах хийн оролт (Ar , C_2H_2) бүхий корунд, кварцан хоолой бүхий өндөр температурын шатаалт явуулах реакторыг угсрав. Энэхүү реакторыг ашиглан байгалийн монтмориллонит шавраас нийлэгжүүлэн гарган авсан Fe-SiO_2 катализаторын тусламжтайгаар ацетилен хийнээс химийн ууршуулалтын аргаар нүүрстөрөгчийн нано хоолойг ургуулан гарган авах технологийн горимыг тогтоож, олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойг гарган авлаа.
2. Энгийн хялбар хийцтэй, өртөг хямд, усан орчинд нүүрстөрөгчийн нано хоолой гарган авах реакторыг угсарч, технологийн горимыг тогтоосны үндсэн дээр графитаас олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойг гарган авлаа.
3. Эх орны эрдэс түүхий эд болох 3 төрлийн, 5 ордын шаварлаг эрдсийн химийн болон эрдсийн найрлага, шинж чанарыг тодорхойлоход, Хөмүүлтийн бентонит шавар нь хагас хүчиллэг шавар бөгөөд голлох эрдэс нь кварц, монтмориллонит, Хонгор - Овоогийн каолинит шаврын хувьд сууриллаг шавар бөгөөд кварц, каолинитын эрдэс зонхилсон, Бодонч голын гялтгануур сууриллаг шавар бөгөөд голлох эрдэс нь мусковит болон кварцын эрдэс зонхилсон болохыг тогтоож, цаашдын уусалтын судалгааны дээжээр сонгов. Харин Рашаант болон Их Хайрханы шавар нь эрдсийн найрлагын хувьд монтмориллонит, каолинитын эрдэс илрээгүй тул цаашдын уусалтын судалгаанд ашиглаагүй болно.
4. Хувийн гадаргуугийн талбай ихтэй, сүвэрхэг 2 төрлийн шаврын суурь материалыг уусгалтын аргаар гарган авлаа. Үүнд: Хонгор-Овоогийн байгалийн каолинит шаврыг дулааны болон хүчлийн боловсруулалт хийсний дараа хувийн гадаргуугийн талбай байгалийн шавартай харьцуулахад 12.7%,

цахиурын агуулга 12.1%-аар нэмэгдэж, хөнгөнцагааны агуулга 6%-аар буурч уусалт явагдсан бол Хөмүүлтийн монтмориллонит шаврын хувьд механик болон шүлтийн боловсруулалт хийсний дараа хувийн гадаргуугийн талбай байгалийн шавартай харьцуулахад 2.7 дахин, хөнгөнцагааны агуулга 10.2%-аар нэмэгдэж, цахиурын агуулга 1.9%-аар буурч уусалт явагдан сүвэрхэг бүтэцтэй болсон байна.

5. Гялтгануурын эрдсийн бүтцэд өөр төрлийн катионы оролцоо бага тогтвортой байдгаас хүчил шүлтийн үйлчлэлд бага орж, нүх сүвэрхэг бүтцийн үүсэлт сул байна. Иймд уг эрдсийг нүх сүвэрхэг болон нийлмэл композит материалын нийлэгжүүлэлтэд ашиглахад тохиромжгүй юм.
6. Хонгор-Овоогийн каолинитыг ОХННХ-той механохимийн аргаар боловсруулснаар шаврын урвалжих чадвар сайжирч хүчлийн уусгалт сайн явагдан сүвэрхэг бүтэцтэй нано композит материалыг, Хөмүүлтийн монтмориллонит шаврыг суурь материал болгон химийн аргаар ОХННХ-той нийлэгжүүлэхдээ ОХННХ-н гадаргууг исэлдүүлж, сүвэрхэг бүтэцтэй шаврыг амин бүлгээр функционалжуулсны дүнд амидын холбоогоор холбогдсон нано композит материалыг тус тус гарган авч, шинж чанар, бүтцийг тодорхойлоход хувийн гадаргуугийн талбай нь байгалийн шавартай харьцуулахад 3 дахин нэмэгдэж сүвэрхэг бүтэцтэй композит материал үүссэн болохыг тогтоов. Зэсийн (II) ионыг шингээх чадварыг тодорхойлоход 5.75 мг/г болж, байгалийн шавартай харьцуулахад 31.9 дахин нэмэгдсэн хэдий ч зэсийн (II) ионы зайлуулалтын хэмжээ 5.75% байгаа нь зэс шингээгч материал болгон ашиглахад тохиромжгүй байна.
7. Олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойд суурилсан 2 төрлийн нано композит материалыг гарган авахдаа, ОХННХ-н гадаргууг исэлдүүлж полиэтиленгликол болон соронзон шинж чанартай төмрийн ислийн нано жижиг хэсгийг холбож, 2 төрлийн материалуудыг (MWCNT-PEG, Fe₃O₄-MWCNT) химийн аргаар нийлэгжүүлэн гарган авч, шинж чанар, бүтэц, шингээлтийг багтаамжийг тодорхойлоход метилен хөхийн шингээлтийн багтаамж 197.24-224.2мг/г, зэсийн (II) ионы хувьд 95.79-107.7мг/г байсан бөгөөд худалдааны олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойтой харьцуулахад шингээлтийн багтаамж нь 1.3-9.3 дахин нэмэгдэж, маш сайн шингээгч материал болох боломжтойг тогтоов.

ХҮСНЭГТИЙН ЖАГСААЛТ

Хүснэгт 1.	Шаварлаг эрдсийн бүлгүүдийн физик шинж чанар.....	11
Хүснэгт 2.	Эрдсийн бүлэг дээр суурилсан нийтлэг шаварлаг эрдсийн томьёо.....	12
Хүснэгт 3.	Монгол орны шаврын эрдсийн найрлага.....	16
Хүснэгт 4.	Шаврын эрдсүүдийн химийн найрлага.....	17
Хүснэгт 5.	Шаварлаг чулуулгийн орд газрын дээжүүдийн дундаж химийн найрлага.....	21
Хүснэгт 6.	Графит савааны физик үзүүлэлт.....	40
Хүснэгт 7.	Байгалийн каолинит шаврын химийн найрлага.....	49
Хүснэгт 8.	Байгалийн каолинит ба боловсруулалт хийсэн дээжүүдийн туршилтын нөхцөл болон боловсруулалтын дараах химийн найрлага.....	52
Хүснэгт 9.	Байгалийн монтмориллонит шаврын химийн найрлага.....	54
Хүснэгт 10.	Байгалийн монтмориллонит шаврын физик шинж чанарын үзүүлэлт.....	55
Хүснэгт 11.	Хөмүүлтийн байгалийн болон хүчлийн уусгалт хийсэн шаврын химийн найрлага.....	56
Хүснэгт 12.	Гялтгануурын төрлийн эрдсийн химийн найрлага.....	59
Хүснэгт 13.	Туршилтад ашигласан гялтгануурын химийн найрлага болон хувийн гадаргуугийн талбай.....	59
Хүснэгт 14.	Шаврын НУТ-ны спектрийн зурвасын үзүүлэлтүүд.....	61
Хүснэгт 15.	Бүрэн хүчин зүйлт туршилтын нөхцөл.....	61
Хүснэгт 16.	Туршилтын (гурван хүчин зүйлт, $M=3$) матриц, үр дүн.....	62
Хүснэгт 17.	Гялтгануур шаврын хүчлийн уусгалт хийсний дараах найрлага, шинж чанар.....	63
Хүснэгт 18.	Каолинитын эх шавар болон боловсруулалт хийсэн дээжүүдийн химийн найрлага, нягт болон хувийн гадаргуугийн талбай.....	67
Хүснэгт 19.	Дээжүүдийн метилен хөх болон зэсийн ионыг адсорбцлох чадвар....	84

ЗУРГИЙН ЖАГСААЛТ

Зураг 1.	Тетраэдрин загвар.....	11
Зураг 2.	Октаэдрин загвар.....	11
Зураг 3.	Шаварлаг эрдсийн орон зайн дүрслэл, загвар	12
Зураг 4.	Электрон микроскопоор харагдах шаврын бүтэц.....	13
Зураг 5.	Шаварлаг чулуулгийн ангилал.....	15
Зураг 6.	Монгол орны шаврын тархалт.....	19
Зураг 7.	а) Нэг ханат ННХ, б) Олон ханат ННХ-н бүтэц.....	23
Зураг 8.	Графены хуудасны хуйлалтаас хамаарсан ННХ-н 3 төрлийн хэлбэрийг харуулсан хоолойн бүдүүвч.....	23
Зураг 9.	Лазер зүсэлтийн аргаар ННХ гарган авах бүдүүвч.....	25
Зураг 10.	Нуман цахилалтын аргаар ННХ гарган авах бүдүүвч.....	25
Зураг 11.	ННХ ургуулж буй химийн ууршуулалтын реакторын ерөнхий бүдүүвч	26
Зураг 12.	Геополимер бүтэц үүсгэж байгаа полисиалатын тетраэдрин бүдүүвч	28
Зураг 13.	Шаварлаг эрдсийн (монтмориллонит) хүчлийн уусалтын ерөнхий механизм.....	29
Зураг 14.	Цууны хүчлийн НУТ-ны спектрийг нэвтрүүлэлт (%Т) болон шингээлтээр (Abs) харуулсан зураг.....	32
Зураг 15.	Раман тархалтын бүдүүвч.....	34
Зураг 16.	Сканнинг электрон микроскопын бүрдэл хэсгүүд (а), цэцгийн үрийн SEM-н зураг (б).....	35
Зураг 17.	FVT-9 загварын Блейний аргаар хувийн гадаргуугийн талбай хэмжигч бүрэн автомат багаж, дагалдах хэрэгслийн хамт.....	37
Зураг 18.	CVD аргаар ННХ гаргах авах туршилтын реактор буюу зуух	39
Зураг 19.	Хувьсах гүйдлийн нуман цахилалтаар ННХ үүсэх нь.....	41
Зураг 20.	Нуман цахилалтын аргаар усан орчинд ОХННХ гарган авах Туршилтын реакторын бүдүүвч.....	41
Зураг 21.	Реакторын дотор ННХ ургасан байдал.....	42
Зураг 22.	Гарган авсан Fe-SiO ₂ катализатор (а) болон ННХ-н (b) гадаад байдал.....	42
Зураг 23.	Гарган авсан ННХ болон худалдааны ОХННХ дээжийн рентгенграмм.....	43
Зураг 24.	Гарган авсан ННХ-н SEM-ын зураг (а), Усан орчинд дисперс үүсгэж буй ННХ(б)	43

Зураг 25. Рентген дифрактограмм: (а) Худалдааны (техникийн) ННХ, (b) нуман цахилалтын аргаар усан орчинд нийлэгжүүлэн гарган авсан ННХ.....	45
Зураг 26. Нил улаан туяаны спектрограмм:(а) Худалдааны (техникийн) ННХ, (b) нуман цахилалтын аргаар усан орчинд нийлэгжүүлэн гарган авсан ННХ.....	45
Зураг 27. Каолинитын шаврын рентгенграмм.....	50
Зураг 28. Каолинитын шаврын НУТ-ны спектрограмм.....	50
Зураг 29. Хонгор-Овоогийн каолинитын шаврын термогравиметр (а) болон дифференциал термогравиметрийн муруй (б).....	51
Зураг 30. Хүчлийн боловсруулалт каолинитын дээжүүдийн SEM-ын зураг.....	53
Зураг 31. Байгалийн монтмориллонит шаврын гадаад морфологийн зураг.....	55
Зураг 32. Байгалийн монтмориллонит шаврын рентгенграмм (а) болон НУТ-ны спектрограмм (б).....	56
Зураг 33. Эх шавар (Mont-M) болон шүлтээр боловсруулсан (Mont-Na) шаврын НУТ-ны спектрограмм.....	57
Зураг 34. Бодонч голын гялтгануурын шаврын дээжийн гадаад байдал.....	58
Зураг 35. Гялтгануурын шаврын дээжийн рентгенграмм (а) болон НУТ-ны спектрограмм (б).....	60
Зураг 36. SiO ₂ агуулгын хамаарал.....	62
Зураг 37. Al ₂ O ₃ агуулгын хамаарал.....	62
Зураг 38. Хувийн гадаргуугийн талбайн хамаарал.....	63
Зураг 39. Каолинит шаврын хүчилд уусах механизм.....	65
Зураг 40. Боловсруулалт хийсэн каолинит шаврын рентгенграмм.....	68
Зураг 41. Боловсруулалт хийсэн каолинит шаврын НУТ-ны спектрограмм.....	69
Зураг 42. Боловсруулалт хийсэн каолинит шаврын SEM-ын зураг.....	69
Зураг 43. Боловсруулалт хийсэн каолинит шаврын Cu ²⁺ ионыг шингээх чадвар.....	70
Зураг 44. Байгалийн монтмориллонит шаврын урьдчилсан боловсруулалтын бүдүүвч.....	72
Зураг 45. Нано композит материал (MWCNT-Mont) нийлэгжүүлэн гарган авах урвалын ерөнхий механизм.....	73

Зураг 46.	Байгалийн болон боловсруулсан монтмориллонит шаврын НУТ-ны спектрограмм.....	74
Зураг 47.	Олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой (MWCNT) болон монт-ОХННХ бүхий (MWCNT-mont) нано композит материалын рентген дифрактограмм (а) болон раман спектрограмм (б).....	75
Зураг 48.	Нано композит (MWCNT-Mont) материалын энергийн тархалтын спектрометрийн шинжилгээний дүн.....	76
Зураг 49.	Олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой (MWCNT) (а-б) болон монт ОХННХ бүхий (MWCNT-mont) (в-г) нано композит материалын SEM-ын зураг.....	77
Зураг 50.	Fe ₃ O ₄ болон PEG холимгийг усан уусмалаас соронз ашиглан салгах процесс.....	79
Зураг 51.	Олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойн SEM болон ТЭМ-ийн зураг.....	79
Зураг 52.	Исэлдүүлсэн ОХННХ (MWCNT) болон гарган авсан нано композитын (MWCNT-PEG; Fe ₃ O ₄ -MWCNT) рентгенграмм.....	81
Зураг 53.	Исэлдүүлсэн ОХННХ (MWCNT) болон гарган авсан нано композитын (MWCNT-PEG; Fe ₃ O ₄ -MWCNT) раман спектрограмм.....	82
Зураг 54.	Исэлдүүлсэн ОХННХ (MWCNT-COOH) болон гарган авсан нано композитын (MWCNT-PEG; Fe ₃ O ₄ -MWCNT) SEM-EDS шинжилгээний дүн.....	83

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. https://www2.1212.mn/BookLibraryDownload.ashx?url=GDP_2022_I-IX_mn.pdf&ln=Mn Статистикийн мэдээллийн нэгдсэн сан, Үндэсний статистикийн хороо, 2022 оны эхний 9 сарын дотоодыг нийт бүтээгдэхүүний урьдчилсан гүйцэтгэлийн тайлан (2022.12.30)
2. <https://montsame.mn/mn/read/301486> Монголын үндэсний мэдээллийн агентлаг, Улаанбаатар /МОНЦАМЭ/ (2022.07.31)
3. <https://legalinfo.mn/mn/detail/15406> Эрх зүйн мэдээллийн нэгдсэн систем (2020.05.13)
4. <https://legalinfo.mn/mn/detail?lawId=16390082532431&type=3> Эрх зүйн мэдээллийн нэгдсэн систем (2021.12.30)
5. Б.Намжилдорж, Монгол орны шаварлаг түүхий эдийн судалгаа, туршилт боловсруулалт. 2018, Монгол, УБ, ISBN 978-99978-3-706-6, 18.375хх
6. Neeraj Kumari and Chandra Mohan, Book of Clay and clay Minerals, Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties. Open Access Peer-Review Chapter. 2021, p30 DOI:10.5772/intechopen.97672
7. <https://www.britannica.com/science/clay-mineral> - Британника нэвтэрхий толь (2021.04.04)
8. Д.Ундармаа, Геологи, газрын тосны өрөмдлөгийн уусмалын технологийн үзүүлэлтүүд шаврын нунтаглалтаас хамаарах байдал (Хөмүүлтэйн ордын жишээн дээр). 2011, Монгол, УБ, 116х
9. <https://www.geo-ceramic-laboratory.com/geo-ceramic-laboratory/clay-mineralogy/> Dr.Krakov Rohstoffe GmbH (2021.12.30)
10. James. I. Drever, The Geochemistry of Natural Waters, Second Edition. 1988, USA, ISBN 0-13-351396-3, p437 _The geochemistry of natural waters : Drever, James I : Free Download, Borrow, and Streaming : Internet Archive
11. C. A. J. Appelo and D. Postma, Geochemistry, Groundwater and Pollution. 2005, London, p683, eBook ISBN 978-0429152320
<https://doi.org/10.1201/9781439833544>
12. www.minersoc.org/gallery.php?id=2 Mineralogical Society of the UK and Ireland
13. Ж.Тэмүүжин, Монгол орны эрдэс түүхий эд болон үйлдвэрлэлийн хаягдал, тэдгээрийг боловсруулж, нэмүү өртөг шингэсэн бүтээгдэхүүн үйлдвэрлэх нь, 2007, Монгол, УБ, ISBN 978-99929-50-74-9, 141х
14. Nakshatra Bahadur Singh, Clays and Clay Minerals in the Construction Industry, Minerals v.12, no.3 2022, p301 <https://doi.org/10.3390/min12030301>
15. C.Ma and R.A.Eggleton, Cation exchange capacity of kaolinite. Clays and Clay Minerals, Vol. 47, No.2, 1999, p174-180
<https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470207>
16. O.Zuzana, M.Annamari, D.Silvia and B.Jgroslav, Effect of thermal treatment on the bentonite properties, Arhiv za tehničke nauke, 7(1), 2012, p49-56
[DOI:10.5825/afts.2012.0407.0490](https://doi.org/10.5825/afts.2012.0407.0490)
17. T.S.Stojiljković, I.Savić, A.Došić, I.Savić, Uticaj bentonitne gline na stepen bubrenja skrobnog hidrogela, 10th Symposium “Novel technologies and economic development”, Leskovac, Book of abstracts, ОНТ - 15/ОСТ – 15, 2013, p113
18. В.Балжинням, Петрографи, 2007, Монгол, УБ
19. Г.Жанчив, Б.Цэндээ “Монголын өмнөд, зүүн өмнөд нутгийн шаврын химийн найрлага” Химийн хүрээлэнгийн бүтээл, 1972, 45-53х
20. Г.Жанчив, Гидрофильность бентонитовых и каолининовых глин МНР и структурообразование в их водных дисперсиях. 1988, Монгол, УБ

21. Б.Аръяадагва, Эрдсийн химийн найрлага, тогтоц. Химийн хүрээлэнгийн бүтээл, 1970, 14-21х
22. В.Д.Городнов, Физико-химические методы предупреждения осложнений в бурении, 2-е изд., перераб. и доп, 1977, 279с
23. Ж.Саналлхүндэв, Зүүн-өмнөд, өмнөд, баруун-өмнөд нутгийн зарим шаврын эрдсийн судалгаа. Химийн хүрээлэнгийн бүтээл, 1976, 9-23х
24. Б.Намжилдорж, Исследование химико-минералогического состава и динамики изменения главных физико-механических параметров глин Монголии при их термической обработке, Физикийн ухааны докторын зэрэг горилсон нэг сэдэвт бүтээл, 2000, Монгол, УБ
25. Г.Жанчив, Б.Аръяадагва, Ж.Саналлхүндэв Өвөрхангай, Өмнөговь, Дундговь аймгийн нутагт байгаа зарим наанги шаврын судалгаа. Судалгааны ажлын тайлан, 1964, Монгол, УБ
26. Г.Жанчив, Шаазан барилгын материалын судалгаа. Сэдэвт ажлын тайлан, 1964-1965, Монгол, УБ
27. Г.Жанчив, Д.Доржжанцан, Б.Цэвэлмаа Ясны гурил, тоосоор шаазан эдлэл хийх технологийн заавар. Сэдэвт ажлын тайлан, 1973, Монгол, УБ
28. Г.Жанчив, Д.Гансүх, Ж.Уранцэцэг Баримлын шавар үйлдвэрлэх цехийн техник-эдийн засгийн үндэслэл. Сэдэвт ажлын тайлан, 1981, Монгол, УБ
29. T.M.Whitney, J.S.Jiang, P.C.Searson, C.L.Chien Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires. Science v.261, 1993, p1316 <https://doi.org/10.1126/science.261.5126.1316>
30. S.Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, Nature v.354, 1991, p56–58 <https://doi:10.1038/354056a0>
31. Radushkevich, L.V. and Lukyanovich, V.M., The Structure of Carbon Forming in Thermal Decomposition of Carbon Monoxide on an Iron Catalyst. Russian Journal of Physical Chemistry 26, 1952, p88-95
32. Iijima S., Ichihashi T., Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. Nature volume 363, 1993, 603–605p <https://doi.org/10.1038/363603A0>
33. W.Gomulya, M.A.Loi, Conjugated polymer-wrapped carbon nanotubes: physical properties and device applications. Eur. Phys. J. B v.86, no.404, 2013, p1-13, <http://dx.doi.org/10.1140/epjb/e2013-40707-9>
34. C.A. Coulson "Valence" 1952, UK, 338p
35. Zhou L.G., Shi San-Qiang, Formation energy of Stone-Wales defects in carbon nanotubes. Applied Physics Letters v.83 no.6, 2003, p1222-1224 <http://dx.doi.org/10.1063%2F1.1599961>
36. G.Kaufmann, Y.R Sun, Production of multi-wall carbon nanotubes starting from a commercial graphite Pencil using an electric arc discharge in aqueous medium. FME Transactions v. 46, no.2, 2018, p151-156 [DOI:10.5937/FMET1802151K](https://doi.org/10.5937/FMET1802151K)
37. Andrew Penn, 2011 <http://cargocollective.com/AndrewPenn/Carbon-Nanotubes>
38. Hong Seunghun, Myung, S., Nanotube Electronics: A flexible approach to mobility. Nature Nanotechnology v.2, no.4, 2007, p207–208 [DOI: 10.1038/nnano.2007.89](https://doi.org/10.1038/nnano.2007.89)
39. M.Rahmandoust, A.Öchsner, Buckling Behaviour and Natural Frequency of Zigzag and Armchair Single-Walled Carbon Nanotubes. J Nano Res v.16, no.153, 2012, p53–160 [DOI:10.4028/www.scientific.net/JNanoR.16.153](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JNanoR.16.153)
40. N Hamada, Si Sawada, A Oshiyama, New one-dimensional conductors: graphitic microtubules. Phys. Rev. Lett. v.68, no.10, 1992, p1579–1588 [DOI: 10.1103/PhysRevLett.68.1579](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.1579)
41. Eric Pop, David Mann, Qian Wang, Kenneth Goodson, and Hongjie Dai, Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature" Nano Letters v.6, no.1, 2005, p96-100 <https://doi.org/10.1021/nl052145f>

42. Matthew S.P. Boyles, Linda C. Stoehr, Paul Schlinkert, Martin Himly and Albert Duschl, The Significance and Insignificance of Carbon Nanotube-Induced Inflammation. *Fibers* v.2, no.1, 2014, p45-74 <https://doi.org/10.3390/fib2010045>
43. Michael J. Bronikowski, Peter A. Willis, Daniel T. Colbert, K. A. Smith, and Richard E. Smalley, Gas-phase production of carbon single-walled nanotubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study. *J. Vac. Sci. Technol. A* v.19, no.4, 2001 <https://doi.org/10.1116/1.1380721>
44. J.N.Coleman, U.Khan, W.J.Blau, Y.K.Gunko, A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites, *Carbon* v.44, no.9, 2006, p1624-1652 <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.02.038>
45. B.A.Cola, P.B.Amama, X.Xu, T.S.Fisher, Effects of growth temperature on carbon nanotube array thermal interfaces, *J. Heat Transf* v.130, 2008, p114503–114509 [DOI: 10.1115/1.2969758](https://doi.org/10.1115/1.2969758)
46. K.Mukai, K.Asaka, T.Sugino, K.Kiyohara, I.Takeuchi, N.Terasava, D.N.Futaba, K.Hata, T.Fukushima, T.Aida, Highly conductive sheets from millimeter-long single-walled carbon nanotubes and ionic liquids: application to fast-moving, low-voltage electromechanical actuators operable in air, *Adv. Mater.* v.20, 2009, p1582–1585 <https://doi.org/10.1002/adma.200802817>
47. P.Simon, Y Gogotsi, Materials for electrochemical capacitors, *Nat. Mater.* v.7, 2008, p845–854.
48. A.C.Grimsdale, J.Wu, K.Mullen, New carbon-rich materials for electronics, lithium batteries, and hydrogen storage applications, *Chem. Commun.* v.41, no.17, 2005, p2197–2204 <https://doi.org/10.1039/B418172G>
49. K.L.Jiang, Q.Q.Li, S.S.Fan, Nanotechnology: spinning continuous carbon nanotube yarns. *Nature* v.419, 2002, p801
50. J.H.Liu, J.Y.Liu, L.B.Yang, X.Chen, M.Y.Zhang, F.L.Meng, T.Luo, M.Q.Li, Controlled growth and modification of vertically-aligned, *Sensors* v.9, 2009, p7343
51. H.Zhang, G.P.Cao, Y.S.Yang, Carbon nanotube arrays and their composites for electrochemical capacitors and lithium-ion batteries, *Energy Environ. Sci.* v.9, 2009, p932–943
52. Q.Cao, J.A.Rogers, Ultrathin films of single-walled carbon nanotubes for electronics and sensors: a review of fundamental and applied aspects, *Adv. Mater.* v.21, 2009, p29-53 [DOI: 10.1002/adma.200801995](https://doi.org/10.1002/adma.200801995)
53. S.S.Fan, M.G.Chapline, N.R.Franklin, T.W.Tombler, A.M.Cassell, H.J.Dai, Carbon nanotubes: synthesis, integration, and properties. *Science* v.283, no.5401, 1999, p512–520 [DOI: 10.1126/science.283.5401.512](https://doi.org/10.1126/science.283.5401.512)
54. G.Z.Yue, Q.Qiu, B.Gao, Y.Cheng, J.Zhang, H.Shimoda, S.Chang, J.P Lu, O.Zhou, Growth of multi-walled carbon nanotube arrays by chemical vapour deposition over iron catalyst and the effect of growth parameter. *Appl. Phys. Lett.* v.81, 2002, p355–362
55. N.De Jonge, Y.Lanny, K.Schoots, T.H Ooesterkamp, High brightness electron beam from a multi-walled carbon nanotube. *Nature* v.420, no., 2002, p393–395
56. R.Rosen, W.Simendinger, C.Debbault, H.Shimoda, L.Fleming, B.Stoner, O.Zhou, Application of carbon nanotubes as electrodes in gas discharge tubes, *Appl. Phys. Lett.* v.76, 2000, p1668–1670 <https://doi.org/10.1063/1.126130>
57. H.J.Dai, J.H.Hafner, A.G.Rinzler, D.T.Colbert, R.E.Smalley, Nanotubes as nanoprobe in scanning probe microscopy, *Nature* v.384, 1996, p147–150
58. E.Joselevich, H.Dai, J.Liu, K.Hata, A.H.Windle, Carbon nanotube synthesis and organization, *Top. Appl. Phys.* V.111, 2008, p101–164

59. D.S.Bethune, C.H.Kiang, M.S.De Vries, G.Gorman, R.Savoy, J.Vazquez, R.Beyers, Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* v.363, 1993, p605-607
60. C.Journet, W.K.Maser, P.Bernier, A.Loiseau, M.Lamy de la Chapelle, S.Lefrant, P.Deniard, R.Lee, J.E.Fischer, Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature* v.388, no.644, 1997, p756-758
https://econpapers.repec.org/scripts/redir.pf?u=https%3A%2F%2Fdoi.org%2F10.1038%252F41972;h=repec:nat:nature:v:388:y:1997:i:6644:d:10.1038_41972
61. A.Thess, R.Lee, P.Nikolaev, H.Dai, P.Petit, J.Robert, C.Xu, Y.H.Lee, S.G.Kim, A.G.Rinzler, D.T.Colbert, G.E.Scuseria, D.Tomanek, J.E.Fisher, R.E.Smallley, Crystalline Ropes of Metallic Carbon Nanotubes. *Science* v.273, no.5274, 1996, p483-7 [DOI: 10.1126/science.273.5274.483](https://doi.org/10.1126/science.273.5274.483)
62. M.Terrones, N.Grobert, J.Olivares, J.P.Zhang, H.Terrones, K.Kordatos, W.K.Hsu, J.P.Hare, P.D.Townsend, K.Prassides, A.K.Cheetham, H.W.Kroto, D.R.M.Walton, Controlled production of aligned-nanotube bundles. *Nature* v.388, 1997, p52-55
63. Z.F.Ren, Z.P.Huang, J.W.Xu, J.H.Wang, P.Bush, M.P.Siegal, P.N.Provencio, Synthesis of Large Arrays of Well-Aligned Carbon Nanotubes on Glass. *Science* v.282, no.5391, 1998, p1105-1107 <https://doi.org/10.1126/science.282.5391.1105>
64. T.Guo, P.Nikolaev, A.Thess, D.T.Colbert, R.E.Smallley, Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chemical Physics Letters*.v.24, no.1-2, 1995, p49-54 [https://doi.org/10.1016/0009-2614\(95\)00825-O](https://doi.org/10.1016/0009-2614(95)00825-O)
65. Mukul Kumar, Yoshinori Ando, Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. v.10, no.6, 2010, p3739-3758 <https://doi.org/10.1166/jnn.2010.2939>
66. M.Keidar, A.M.Waas, On the conditions of carbon nanotube growth in the arc discharge. *Nanotechnology* v.15, no.14, 2004, p157-159 [DOI 10.1088/0957-4484/15/11/034](https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/11/034)
67. Y.Kim, E.Nishikawa, T.Kioka, An underwater arc discharge method of CNT production using carbon electrode physical vibration. *J. Plasma Fusion Res. SERIES*. v.8, 2009, p612-614
68. Jay P.Gore, Anup Sane, Carbon Nanotubes-Synthesis, Characterization, Applications. 2011, ISBN978-953-307-497-9, p530 [DOI10.5772/978](https://doi.org/10.5772/978)
69. Smith.D, Thin-Film Deposition: Principles and Practice, 1st ed. 1995, US, New York, p616, ISBN-10 0070585024
70. Hitchman M and Jensen K., Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications, Academic Press, 1997
71. Sherman. A, Chemical Vapor Deposition for Microelectronics: Principles, Technology and Applications, Noyes Publications, 1998
72. K.Okada, H.Kawashima, Y.Saito, S.Hayashi, A.Yasumori, New preparation method for mesoporous γ -alumina by selective leaching of calcined kaolinite, *J.Mater.Chem*.v.5, 1995, p1241-1244 <https://doi.org/10.1039/JM9950501241>
73. Y.Saito, Porous properties and thermal stability of γ -Alumina. 1997, Japan, Tokyo
74. Peter Komadel, Acid activated clays: Materials in continuous demand, *Applied Clay Science*, V.131, 2016, p.84-99 <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.001>
75. Knauss, K.G., Wolery, T.J., Muscovite dissolution kinetics as a function of pH and time at 70°C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 1989, 53, 1493–1501. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(89\)90232-9](https://doi.org/10.1016/0016-7037(89)90232-9)
76. Б.Намжилдорж, Материал судлалын физик аргууд, 2014, Монгол, УБ
77. Andrei A. Bunaciu, Elena gabriela Udri știoiu & Hassan Y, X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. v.45, no.15, 2015, p289–299 <https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616>

78. Д. Монхообор, Г.Батчимэг, Молекулын бүтэц ба спектроскоп. 2009, Монгол, УБ, ISBN 978-99929-60-72-8
79. Barbara Stuart, Infrared spectroscopy- Fundamentals and application. 2004, p1-208
80. Gardiner, D.J., Practical Raman spectroscopy. 1989, Springer-Verlag. ISBN 978-0-387-50254-0 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-74040-4>
81. A.C.Ferrari, J.Robertson, Phys. Rev. B v.61, 2000, p14095-14107 <https://doi.org/10.1007/978-3-642-74040-4>
82. J.Schwan, S.Ulrich, V.Batori, H.Ehrhardt, Raman spectroscopy on amorphous carbon films. Appl. Phys. v.80, 1996, p440-447 <https://doi.org/10.1063/1.362745>
83. Kalsoom Akhtar, Shahid Ali Khan, Sher Bahadar Khan, and Abdullah M. Asiri, Scanning Electron Microscopy: Principle and Applications in Nanomaterials Characterization, 2018, p113-147 https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_4
84. Ehsan Rezvani, Transmission electron microscopy and spectroscopy of carbon-based nanomaterials, 2016, Trinity College (Dublin, Ireland). School of Chemistry
85. M.E. Brown, Introduction to Thermal Analysis: Techniques and Applications (Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry, 2004, Kluwer Academic Publishers New York, Boston, Dordrecht, London, Moscow
86. Sartorius AG, Company Manual of weighting applications. 1999, part 1, density
87. Hunger, M., Brouwers, H.J.H., Flow analysis of water-powder mixtures: Application to specific surface area and shape factor. Cem.Concr.Compos v.31, no.1, 2009, p39-59 [DOI:10.1016/J.CEMCONCOMP.2008.09.010](https://doi.org/10.1016/J.CEMCONCOMP.2008.09.010)
88. ISO 9277:2010, Determination of the specific surface area of solids by gas adsorption-BET method
89. Arora,N. and Sharma, N.N., Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. Diamond and Related Materials, v.50, 2014, p135–150 [DOI:10.1016/J.DIAMOND.2014.10.001](https://doi.org/10.1016/J.DIAMOND.2014.10.001)
90. J.Zhang, J.Li, J.Cao, and Y.Qian, Synthesis and characterization of larger diameter carbon nanotubes from catalytic pyrolysis of polypropylene. Materials Letters, v.62, no.12-13, 2008, pp.1839–1842 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2007.10.015>
91. Cao, C.Xu, J.Liand, D.Wu, and B. Wei, X-ray diffraction characterization on the alignment degree of carbon nano-tubes. Chemical Physics Letters, v344, 2011, p13–17 [DOI:10.1016/S0009-2614\(01\)00671-6](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00671-6)
92. Ahmad Aqel, Kholoud M.M. AbouEl-Nour, Reda A.A.Ammar, Abdulrahman Al Warthan, Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation, *Arabian Journal of Chemistry* v.5, no.1, 2012, p1–23 <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2010.08.022>
93. Salles,F.; Henry, M.; Douilland JM., Determination of the surface energy of kaolinite and serpentine using PACHA formalism— Comparison with immersion experiments. J Colloid Interface Sci. v.303, 2006, p617–626 [DOI:10.1016/J.JCIS.2006.07.008](https://doi.org/10.1016/J.JCIS.2006.07.008)
94. Г.Жанчив, Овчаренко Ф.Г МИ. и др. Химийн аргаар идэвхжүүлсэн шаварлаг эрдсийн байгууламжийн өөрчлөлт. ШУАХХ-ЭШБ. 1997, 6:29-37.
95. Б.Намжилдорж. Термографын аргаар шаварлаг эрдсүүдийг судалсан зарим үр дүн. ШУТИС, ЭШБ. 2(42), 2001, 205-211х. ISSN:1560-8794
96. Chun-Hui, Z., John K., Clays and clay minerals: geology, properties and uses. Appl Clay Sci. v.74, 2013, p58–65
97. Deer WA, Howie RA ZJ., An introduction to the rock-forming minerals. Longman, Harlow. Published online 1985:260–263
98. Asmatulu R., Removal of the discoloring contaminants of East Georgia kaolin clay and its dewatering. Turkish J Eng EnvironSci. v.26, 2002, p447–453

99. Mukherjee S., *The Science of Clays: Applications in Industry, Engineering and Environment*. Springer, Dordr. Published online 2013. Series E-ISSN:978-94-007-6683-9 <https://doi.org/10.1007/978-94-007-6683-9>
100. Murray H.H., Major kaolin processing developments. *Int J Miner Process.* v.7, 1980, p263–274 [https://doi.org/10.1016/0301-7516\(80\)90022-8](https://doi.org/10.1016/0301-7516(80)90022-8)
101. J.Temuujin, K.J.D.MacKenzie, Ts.Jadambaa, Preparation and properties of nanoporous materials prepared from natural clay minerals. In: *Nanoporous Materials Types, Properties and Uses*. Nova Sciences Publishers, 2010, p211-232
102. Ravichandran J., Properties and catalytic activity of acid-modified montmorillonite and vermiculite. *Clays Clay Min.* v45, 1997, p854–858
103. K.Okada, K.J.D. MacKenzie, Nanoporous materials from mineral band organic templates, in *Nanomaterials from research to applications*. In: Elsevier, 2006, p349-382 <https://doi.org/10.1016/B978-008044964-7/50012-1>
104. Maite Garcia-Valles, Pura Alfonso, Salvador Martínez NR., Mineralogical and Thermal Characterization of Kaolinitic Clays from Terra Alta (Catalonia, Spain), *Minerals*. *Minerals.* v.10, no.2, 2020, p142 [doi:https://doi.org/10.3390/min10020142](https://doi.org/10.3390/min10020142)
105. И.И.Плюснина, Инфракрасные спектры минералов, Изд-во Моск.ун-та.1977, с137-139.
106. A.E.Souza, S.R.Teixeira, G.T.A.Santos EL., Addition of sedimentary rock to kaolinitic clays: influence on sintering process. *Cerâmica.* v.59, 2013, p147-155 <https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000100017>
107. В.Ф.Павлов. Физико-Химические Основы Обжига Изделий Строительной Керамики, 1977
108. S.Guggenheim, Y.Chang, A.F.Koster van Groos, Muscovite dehydroxylation: high-temperature studies, *Am.Mineral.* v.72, 1987, p537-550
109. J.Temuujin, Ts.Jadambaa, G.Burmaa, Sh.Erdenechimeg, J.Amarsanaa, K.J.D. MacKenzie Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia). *Ceramics International.* 2004, v.30. p251-255. [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00096-8](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00096-8)
110. K.Lammers, M.M.Smith A.Carroll. (2017). Muscovite dissolution kinetics as a function of pH at elevated temperature. *Chemical Geology.* v.4. p149-158. [DOI:10.1016/S0272-8842\(03\)00096-8](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00096-8)
111. K.J.D.MacKenzie, K.Okada, J.Temuujin. (2004) Nanoporous inorganic materials from mineral templates. *Current Applied Physics.* v.4. p167-170. [DOI:10.1016/j.cap.2003.10.023](https://doi.org/10.1016/j.cap.2003.10.023)
112. Министерство общественной безопасности монгольской народная республика Геологопромышленная оценка бодончинского месторождения мусковита - Том 1. 1972 год. Уланбатор.
113. J.Luo,T.Jiang, (2017) Porous Materials from Thermally activated Kaolinite: Preparation, Characterization and Application. *Materials.* v.10. p647 [https://doi.org/10.1016/S0272-8842\(03\)00096-8](https://doi.org/10.1016/S0272-8842(03)00096-8)
114. A.V.Chichagov, Information-Calculating System on Crystal structure data of minerals (MINCRYST), *Кристаллография.* v.35, no.3,1990, p610-616
115. Carolina Belver, Miguel Angel Bañares Muñoz and MAV., Chemical Activation of a Kaolinite under Acid and Alkaline Conditions. *Chem Mater.* v.14, no.5, 2002, p2033–2043 <http://dx.doi.org/10.1021/cm0111736>
116. Kiyoshi Okada Akira Shimai Takahiro Takei Shigeo Hayashi Atsuo Yasumori Kenneth J.D.MacKenzie., Preparation of microporous silica from metakaolinite by selective leaching method. *Microporous Mesoporous Mater.* v.21, no.4-6,1998, p289-296 [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00015-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00015-8)

117. Krishna GopalBhattacharyya SS., Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review. *Adv Colloid Interface Sci.* v.40,no.2, 2008,p114-131 <https://doi.org/10.1016/j.cis.2007.12.008>
118. Okada, K., Shimai, A., Takei, T., Hayashi, S., Yasumori, A., MacKenzie KJ., Preparation of microporous silica from metakaolinite by selective leaching method. *Microporous Mesoporous Mater.* v.21, 1998, p289-296 [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00015-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00015-8)
119. Temuujin J, Okada K, MacKenzie, K.J.D, Jadambaa T., Characterization of porous silica prepared from mechanically amorphized kaolinite by selective leaching. *Powder Technol.* v.121, 2001, p259–262 <https://doi.org/10.1016/S0032>
120. Makó É, Senkár Z, Kristóf J, Vágvölgyi V., Surface modification of mechanochemically activated kaolinites by selective leaching. *J Colloid Interface Sci.* v.294, 2006, p362–370 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.07.033>
121. Cristóbal, A.G.S., Castelló, R., Luengo, M.A.M., Vizcayno C., Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins. *Mater Res Bull.* v.44, 2009, p2103–2111 <https://doi.org/10.1016%2Fj.materresbull.2009.07.016>
122. Temuujin J, Okada K, Jadambaa T, Mackenzie K.J.D, Amarsanaa J., Effect of grinding on the preparation of porous material from talc by selective leaching. *J Mater Sci Lett.*v.21, 2002,p1607–1609 <https://doi.org/10.1023/A:1020373617167>
123. Yang H, Du C, Hu Y, Jin S, Yang W, Tang A, Avvakumov EG., Preparation of porous material from talc by mechanochemical treatment and subsequent leaching. *Appl Clay Sci.* v.31, 2006, p290–297 <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.015>
124. Uddin MK., A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chem Eng J.* v.308, 2017, p438–462 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
125. Stefanova RY., Metal removal by thermally activated clay marl. *J Environ Sci Heal A.* v.36, 2001, p293–306 <https://doi.org/10.1081/ESE-100102923>
126. Maite Garcia-Valles, Pura Alfonso, Salvador Martínez NR., Mineralogical and Thermal Characterization of Kaolinitic Clays from Terra Alta (Catalonia, Spain), *Minerals.* *Minerals.* v.10, no.2, 2020, p142 <https://doi.org/10.3390/min10020142>
127. V.C. Farmer, The infrared spectra of minerals. *Miner Soc.* Published online 1974, p560 <https://doi.org/10.4236/ampc.2015.52010>
128. E. T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou., Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Compos. Sci. Technol.* v.61, no.13, 2001, p1899-1912 [https://doi.org/10.1016/S02663538\(01\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S02663538(01)00094-X)
129. Y.Zhao, J. Fraser Stoddart., Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Acc. Chem. Res.* v.42, no.8, 2009, p1161-1171 <https://doi.org/10.1021/ar900056z>
130. T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan., Large scale synthesis of carbon nanotubes. *Nature,* v.358,1976, p220-222 <https://doi.org/10.1038/358220a0>
131. A.Oberlin, M.Endo, T.Koyama., Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth.* v.32, no.3, 1976, p335-349 [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90115-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90115-9)
132. Asif AbdulAzeez, Kyong YopRhee, Soo JinPark, DavidHui., Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review. *Composites Part B: Engineering.* v.45, 2013, p308-320. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.012>
133. Kevin A.Wepasnick, Billy A.Smith, Kaitlin E.Schrote, Hannah K.Wilson, Stephen R.Diegelmann, D.Howard Fairbrother., Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon.* v.49, 2011, p24-36 <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.034>

134. Y. Kim, Y. K. Kim, J. H. Kim, M. S. Yim, D. Harbottle, J. W. Lee., Synthesis of functionalized porous montmorillonite via solid-state NaOH treatment for efficient removal of cesium and strontium ions. *Appl Surf Sci*, v.450, 2018, p404-412
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.181>
135. V. B. Yadav, R. Gadi, S. Kalra., Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review. *J. Environ. Manage.*, v.232, 2019, p803-817
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.120>
136. H. Gu et al., Study of amino-functionalized mesoporous silica nanoparticles (NH₂-MSN) and polyamide-6 nanocomposites co-incorporated with NH₂-MSN and organo-montmorillonite. *Microporous and Mesoporous Materials*, v.170, 2013, p226–234
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.12.010>
137. L.Jacque, Hand book IR. [Online]. “Chapter 17: IR Spectroscopy.”. Available. 2022
<https://orgchemboulder.com/Labs/Experiments/HandbookIR.pdf>
138. N. Mendel, D. Sîretanu, I. Sîretanu, D. W. F. Brilman, F. Mugele., Interlayer Cation-Controlled Adsorption of Carbon Dioxide in Anhydrous Montmorillonite Clay. *Journal of Physical Chemistry C*, v.125, no.49, 2021, p27159-27169
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06746>
139. P.Nie, C.Min, H.J.Song, X.Chen, Z.Zhang, K.Zhao., Preparation and tribological properties of polyimide/carboxyl-functionalized multi-walled carbon nanotube nanocomposite films under seawater lubrication. *Tribol Lett*, v.58, no.1, 2015, p1-12.
<https://doi.org/10.1007/s11249-015-0476-7>
140. B.A.Fil, C.Özmetin, M.Korkmaz, B.A.Fil, C.Özmetin, M.Korkmaz., Characterization and Electrokinetic Properties of Montmorillonite. [Online]. Available. 2014
<https://www.researchgate.net/publication/274691527>
141. S. Mohan et al., Completely green synthesis of silver nanoparticle decorated MWCNT and its antibacterial and catalytic properties. *Pure and Applied Chemistry*, v.88, no.1-2, 2016, p71-81
<https://doi.org/10.1515/pac-2015-0602>
142. R.L.Frost, L Rintoul., Lattice vibrations of montmorillonite: an FT Raman and X-ray diffraction study. *Applied Clay Science*. v.11, no.2-4, 1996, p171-183
[https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(96\)00017-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(96)00017-8)
143. A.Wang, J.J.Freeman, B.L.Jolliff ., Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates. *Journal of Raman Spectroscopy*. v.46, no.10, 2015, p829-845
<https://doi.org/10.1002/jrs.4680>
144. P.Tang et al., Layered Montmorillonite/3D Carbon Nanotube Networks for Epoxy Composites with Enhanced Mechanical Strength and Thermal Properties. *ACS Appl Nano Mater*, v.5, no.6, 2022, p8343-8352
<https://doi.org/10.1021/acsnm.2c01404>
145. Bin-Dahman, O. A., & Saleh, T. A., Synthesis of carbon nanotubes grafted with PEG and its efficiency for the removal of phenol from industrial wastewater. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*, 2020, p13
<https://doi.org/10.1016/j.enmm.2020.100286>
146. Lee, H.C., & Jiang, H.R., Directed aggregation of carbon nanotube on curved surfaces by polymer induced depletion attraction. *AIP Advances*, v.7, no.12, 2017
<https://doi.org/10.1063/1.5007777>
147. Yang, X., Yang, K., Wu, L., Yang, J., & He, Y., Fe₃O₄ nanoparticles functionalized with poly(ethylene glycol) for the selective separation and enrichment of Au(III). *New Journal of Chemistry*, v.44, no.4, 2020, p1313–1319.
<https://doi.org/10.1039/c9nj05551g>

**2019-2022 ОНЫ ХООРОНД “НАНО БҮТЭЦТЭЙ ФУНКЦИОНАЛЬ
МАТЕРИАЛЫГ ЭРДЭС ТҮҮХИЙ ЭДЭЭС НИЙЛЭГЖҮҮЛЭХ СУДАЛГАА
БОЛОН ХЭРЭГЛЭЭ” СУУРЬ СУДАЛГААНЫ ТӨСӨЛТ АЖЛЫН ХҮРЭЭНД
ХИЙГДСЭН БҮТЭЭЛИЙН ЖАГСААЛТ**

148. Эрдэм шинжилгээний өгүүлэл: 8 (гад 3/дот 5)

1.1. Олон улсын мэргэжлийн сэтгүүл, эмхэтгэлд нийтлүүлсэн өгүүлэл: 3

1.1.1. B.Darkhijav, U.Bayarzul, B.Battsetseg, G.Oyun-Erdene, J.Temuujin
“Characterization of porous materials from acid leached metakaolin” *Proceedings of the 8th International conference “Nanomaterials and Technologies”, the 8th International Conference on Material Science, the 5th Conference on Functional Materials*, p.492-495 (2019).

1.1.2. G.Oyun-Erdene, D.Anudari, L.Mandakhsaikhan, Ts.Zolzaya, J.Temuujin
“Comparative Acid Leaching Study of Mongolian Muscovite and Montmorillonite Clay Minerals” *Solid State Phenomena*, (Scopus indexed) Vol.323, p.21-27, ISSN: 1662-9779, 2021, (IF=0.663)

DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.323.21>

1.1.3. O.Altantuya, R.Ulambayar, B.Davaabal, G.Oyun-Erdene, J.Temuujin
"Preparation of catalyst from natural mineral and its application in the synthesis of carbon nanosphere" *Mong. J. Chem.* (Scopus indexed) Vol. 23 No. 49 (2022), p.32-37

DOI: <https://doi.org/10.5564/mjc.v23i49.2430>

1.2. Дотоодын эрдэм шинжилгээний мэргэжлийн сэтгүүлд нийтлүүлсэн өгүүлэл: 5

1.2.1. Ц.Золзаяа, Г.Оюун-Эрдэнэ, Ж.Тэмүүжин “Бодончийн голын гялтгануурын найрлага, шинж чанарын судалгаа” ШУА-ийн Хими, Химийн Технологийн Хүрээлэн, *Эрдэм шинжилгээний бүтээл*, 2019, №7, х.23-27

DOI: <http://doi.org/10.5564/bicct.v0i7.1269>

1.2.2. Р.Уламбаяр, Б.Даваабал, Г.Оюун-Эрдэнэ, Ж.Тэмүүжин “Нуман цахилалтын аргаар усан орчин нүүрстөрөгчийн нано хоолой гарган авах урьдчилсан судалгаа” ШУА-ийн ХХТХ-ийн *Эрдэм шинжилгээний бүтээл*, 2020, №8, х.26-30

DOI: <http://doi.org/10.5564/bicct.v0i8.1474>

1.2.3. Г.Оюун-Эрдэнэ, Б.Батцэцэг, М.Назгүл, Д.Анударь, У.Баярзул, Ж.Тэмүүжин “Монгол орны зарим ордын шаврын найрлага, шинж чанарын судалгаа”, “*Эрдэс боловсруулалт-2020*” олон улсын эрдэм шинжилгээний хурлын эмхэтгэл, х.98-103, 2020, ISBN 978-99978-3-979-4

1.2.4. Л.Мандахсайхан, Д.Анударь, О.Алтантуяа, Г.Оюун-Эрдэнэ “Монтмориллонит ба олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой бүхий нано композит материалын нийлэгжүүлэлт” *BICCT (Bulletin of the institute of chemistry and chemical technology), MAS, 2022, №10, х.100-106*

DOI: <https://doi.org/10.5564/bicct.v10i10.2601>

1.2.5. У.Баярзул, Б.Дархижав, Г.Оюун-Эрдэнэ, Ж.Тэмүүжин “Механохимийн идэвхжүүлэлтээр Хонгор-Овоогийн каолинитаас сүвэрхэг цахиурт материал гарган авах боломж” *BICCT (Bulletin of the institute of chemistry and chemical technology), MAS, 2022, №10, х.112-116*

DOI: <https://doi.org/10.5564/bicct.v10i10.2603>

2. Эрдэм шинжилгээний илтгэл: 10 (гад 6/дот 4)

2.1. Олон улсын эрдэм шинжилгээний хуралд хэлэлцүүлсэн илтгэл: 6

2.1.1. B.Darkhijav, U.Bayarzul, B.Battsetseg, G.Oyun-Erdene, J.Temuujin “Characterization of porous materials from acid leached metakaolin” The 8th International conference “Nanomaterials and Technologies”, the 8th International Conference on Material Science, the 5th Conference on Functional Materials, August 24-28, 2019, Baikal Lake, Russia (ханан)

2.1.2. G.Oyun-Erdene, L.Mandahsaikhan, B.Darkhijav, Ts.Zolzaya, U.Bayarzul, J.Temuujin “Preliminary results on preparation of porous materials from various clay minerals by acid leaching” Proceedings of International Conference “Development and Research on Advanced Technology and New Materials - 2019”, 19-21 September, 2019, Ulaanbaatar, Mongolia, 1/231, p.12 (аман)

2.1.3. G.Oyun-Erdene, D.Anudari, L.Mandakhsaikhan, Ts.Zolzaya, J.Temuujin “Preparation of porous material from Mongolian clay minerals” 9th International Conference on Material Science (ICMS2020), Sep.10-13, 2020, Ulaanbaatar, Mongolia, Mongolian journal of Physics of Mongolian Physics Society, Supplement 2, September 2020, ISSN 2414-9756, p.44 (аман)

2.1.4. U.Bayarzul, B.Darkhijav, B.Battsetseg, G.Oyun-Erdene, J.Temuujin “Comparative study of porous materials obtained from kaolinite clay by various treatment” abstract book of 5th International Conference on Chemical Investigation and Utilization of natural resources (ICCIUNR 2021), p.77, Ulaanbaatar, Mongolia, 14-15 October, 2021 (ханан)

2.1.5. L.Mandakhsaikhan, D.Anudari, G.Oyun-Erdene, J.Temuujin “Synthesis of montmorillonite clay and multi-walled carbon nanotubes for nanocomposite” abstract book of 5th International Conference on Chemical Investigation and Utilization of natural resources (ICCIUNR 2021), p.80, Ulaanbaatar, Mongolia, 14-15 October, 2021 (ханан)

2.1.6. O.Altantuya, G.Oyun-Erdene, J.Temuujin "Preparation of porous silica nanoparticles from natural minerals and its application in the catalytic synthesis of carbon nanotubes" "YOURHETCAT 2022" 1st forum of young researchers heterogeneous catalysis, Hungary, Szeged, 11-13, July, 2022 (аман)

2.2. Дотоодын эрдэм шинжилгээний хуралд хэлэлцүүлсэн илтгэл: 4

2.2.1. Ж.Оюунцэцэг, Л.Мандахсайхан, Ж.Тэмүүжин "Шаварлаг эрдсийн хүчлийн идэвхжүүлэлт харьцуулсан судалгаа" "ХИМИ-2019" эрдэм шинжилгээний бага хурал, 2019.11.15, Улаанбаатар, 2019, х.70 (ханан)

2.2.2. Л.Мандахсайхан, М.Назгүл, Г.Оюун Эрдэнэ, Ж.Тэмүүжин "Бентонитийн төрлийн шаврын боловсруулалт ба шингээлтийн судалгаа" ХХТХ-ийн "Хими-2020" эрдэм шинжилгээний бага хурал, 2020.11.23-24 (ханан илтгэл)

2.2.3. Л.Мандахсайхан, Д.Анударь, О.Алтантуяа, Г.Оюун-Эрдэнэ "Монтмориллонит ба олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой бүхий нано композит материалын нийлэгжүүлэлт" "ХИМИ-2022" Үндэсний эрдэм шинжилгээний анхдугаар хурлын илтгэлийн хураангуй, х.34, 2022.11.10-11.11 (ханан)

2.2.4. У.Баярзул, Б.Дархижав, Г.Оюун-Эрдэнэ, Ж.Тэмүүжин "Механохимийн идэвхжүүлэлтээр Хонгор-Овоогийн каолинитаас сүвэрхэг цахиурт материал гарган авах боломж", "ХИМИ-2022" Үндэсний эрдэм шинжилгээний анхдугаар хурлын илтгэлийн хураангуй, х.24, 2022.11.10-11 (ханан)

3. Технологийн заавар -1:

3.1. У.Баярзул, Б.Дархижав: "Каолинитын эрдсээс нүх сүвэрхэг цахиурт материал бэлтгэх" технологийн заавар, ШУА, ХХТХ-ийн 2022 оны 12 дугаар сарын 20-ны өдрийн Эрдмийн зөвлөлийн хурлаар хэлэлцэн батлав. (ХХТХ-ийн ЭЗХ-ын тогтоол, дугаар 36, 2022.12.20)

4. Лавлах материал (товхимол)-1:

4.1. Б.Даваабал, Р.Уламбаяр: "Нүүрстөрөгчийн нано хоолой (лавлах материал)" ШУА, ХХТХ-ийн 2022 оны 12 дугаар сарын 20-ны өдрийн Эрдмийн зөвлөлийн хурлаар хэлэлцэв. ISBN: 978-9919-0-0417-0

Министерство образования и науки Российской Федерации
Институт физического материаловедения СО РАН
Бурятский государственный университет
Восточно-Сибирский государственный университет технологий и управления

Ministry of Education and Science of Russian Federation
Institute of Physical Materials Science SB of the RAS
Buryat State University
East Siberia State University of Technology and Management

НАНОМАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ — VIII

Труды VIII Международной конференции “Наноматериалы и технологии”
VIII Международной конференции по материаловедению
V Международной конференции по функциональным материалам

24-28 августа, 2019, Улан-Удэ – оз. Байкал, Россия

NANOMATERIALS AND TECHNOLOGIES — VIII

Proceedings of the 8th International Conference “Nanomaterials and Technologies”,
the 8th International Conference on Material Science,
the 5th Conference on Functional Materials

August 24-28, 2019 – Baikal Lake, Russia



Улан-Удэ

2019

УДК 53:54
ББК 22.3:24
Н 21

Наноматериалы и технологии – VIII : труды VIII Международной конференции «Наноматериалы и технологии», VIII Международной конференции по материаловедению и V Международной конференции по функциональным материалам (Улан-Удэ, 24-28 августа 2019 г.) / науч. ред. В. В. Сызранцев. — Улан-Удэ: Издательство Бурятского госуниверситета, 2019. — 520 с.

В статьях конференции отражены проблемы и перспективы применения наноматериалов в современных технологиях. Включены результаты исследований по трем направлениям: математическое и компьютерное моделирование материалов и технологий, физика конденсированного состояния, функциональные материалы.

Nanomaterials and Technologies – VIII : Proceedings of the 8th International Conference «Nanomaterials and Technologies», the 8th International Conference on Materials Science and the 5th International Conference on Functional Materials (Ulan-Ude, August, 24-28, 2019) / sci. ed. V. V. Syzrantsev. — Ulan-Ude: Buryat State University Publishing Department, 2019. — 520 p.

Proceedings of the conference are devoted to the problems of using nanomaterials in modern technologies. It includes the results in three areas: mathematical and computer modeling of materials and technologies, condensed matter physics, functional materials.

УДК 53:54
ББК 22/3:24

ХАРАКТЕРИСТИКА ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КИСЛОТНО ВЫЩЕЛОЧЕНОГО МЕТАКАОЛИНА

Б.Дархижав^{1а}, У.Баярзул^{1б}, Б.Батцэцэг^{1в}, Г.Оюун-Эрдэнэ^{1г}, Ж.Тэмүүжин^{1д}

¹- Институт химии и химических технологий, Монгольской Академии Наук,
Пр.Мира, Улаанбаатар 13330, Монголия

^аи-мэйл: darkhia81@gmail.com

^ди-мэйл: temuujin.mgl@gmail.com

Аннотация

Пористые материалы, обладающие большой площадью поверхности, получены сернокислотным выщелачиванием метакаолина. Сами метакаолины были подготовлены путем прокаливания природного каолинита при температуре 700 °С в течение 4 часов. Метакаолины химически обрабатывали разбавленной серной кислотой при 900 °С от 30 мин до 4 часов. В качестве добавки, улучшающей функциональные свойства, были использованы многослойные углеродные нанотрубки (0,2 мас. %). Структурные изменения в материале, вызванные кислотной обработкой, анализировали методами XRD, XRF, SEM / EDAX, FTIR и BET.

Ключевые слова: пористый материал, метакаолин, кислотное выщелачивание, площадь поверхности

CHARACTERIZATION OF POROUS MATERIALS FROM ACID LEACHED METAKAOLIN

Darkhijav Burenkhangai^{1а}, Bayarzul Uyat^{1б}, Battsetseg Bat-Erdene^{1с},
Gendenjamts Oyun-Erdene^{1д}, Jadambaa Temuujin^{1е}

¹Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences
Ulaanbaatar 51, Mongolia

^аemail: darkhia81@gmail.com

^еemail: temuujin.mgl@gmail.com

Abstract

High surface area porous materials have been prepared by sulfuric acid leaching of metakaolin. The metakaolins were prepared by calcination of natural kaolinite at 700°C temperatures for 4h. Metakaolin was chemically treated with dilute sulfuric acid at 90°C for up to 4h. In order to improve functionality, the multiwalled carbon nanotube (0.2 wt.%) was used as an additive. The structural changes due to acid treatment were analyzed by XRD, XRF, SEM/EDAX, FTIR, and BET adsorption methods.

Keywords: porous material, metakaolin, acid leaching, surface area

1. Introduction

Porous silica has been prepared from clay minerals including kaolinite, montmorillonite, and vermiculite by selective leaching [1]. Kaolinite is an economically important clay mineral that is one of the most abundant aluminosilicate minerals, occurring primarily as clay-sized particles with high surface area to volume ratio. Its current market price (about US \$0.04-0.12/kg) is considered to be 20 times cheaper than that of activated carbon [2]. Acid leaching of clay minerals is a useful method for obtaining porous material with possible applications as catalysts, catalyst supports, adsorbents, filters, etc. The most widely used acid-activated clays are the bleaching earth, which is capable of removing colour, odour and other impurities from cooking oils of vegetable and animal origin [3]. In this study, we aim of the prepared porous templated materials.

2. Experimental

The kaolinite clay from Khongor-Ovoo, Mongolia. The obtained by calcining kaolinite clay within a temperature range of 650-800°C [4]. The metakaolins were prepared by calcination of natural kaolinite at 700°C temperatures for 4h. Metakaolin was chemically treated of 2g samples with 100ml dilute (20 wt.%) sulfuric acid at 90°C for 30 min up to 240 min. The crystalline phases in the samples were determined by XRD (Maxima_X7000 diffractometer, Shimadzu, Japan), the chemical compositions were measured by XRF (Skyray Instrument EXPLORER 7000), the specific surface area was measured by BET method (ASTM 204-80) and the microstructures of porous materials were characterized by SEM and TEAM/EDAX (Quantax EDS) and FTIR spectra determined using IR Prestige-21, Shimadzu, Japan.

3. Result and discussion

Table 1 shows the chemical composition and surface area of metakaolin clay as a function of leaching 30min and 4h. The chemical composition changes drastically with leaching, showing an increase in SiO₂ content and a decrease in the Al₂O₃ content. Leaching also reduces the Fe₂O₃ content, but the K₂O, CaO and MgO content remained almost unchanged. Leaching also introduces a small amount of SO₃ from H₂SO₄.

Table 1. Chemical composition and surface area kaolinite, metakaolin and leached.

Sample	Chemical composition, %						Specific Surface area (m ² /g)
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	
Kaolinite	26.96	56.5	0.13	0.72	-	1.72	55.8
MK*	35.36	62.22	-	0.38	0.26	1.62	-
MK, leached 4h	15.39	82.32	-	0.14	-	1.74	63.1
MK, leached 30min	14.89	83.04	-	0.17	-	1.63	55.4

Note: * =MK-Metakaolin

Figure 1 shows the XRD patterns of raw kaolinite, metakaolin and leached Khongor-Ovoo kaolinite clay. The quartz and corundum peaks revealed by the XRD pattern indicated mainly the presence of kaolinite, metakaolin and leached 30min and 4h, the intensity of the quartz peaks increase leaching causes 4h and metakaolin. The small amount of impurity kaolinite and zeolite peaks detected in the XRD pattern comes from the metakaolin and leached 30min.

Figure 2 shows the FTIR spectra of kaolinite and metakaolin and samples leached for 30min and 4h. After leaching 30min causes the Si-O stretching band at 1083.52 cm⁻¹, 949.95 cm⁻¹ and 791.79 cm⁻¹ and the bending vibration at 586.36 cm⁻¹, 469.67 cm⁻¹ and 434.37 cm⁻¹ to broaden, water vibrations at 3783.89 cm⁻¹, 3446.34 cm⁻¹ and 1630.34 cm⁻¹. Leached 4h causes the Si-O stretching band at 1084.97 cm⁻¹, 950.91 cm⁻¹ and 792.27 cm⁻¹ and the bending vibration at 591.19 cm⁻¹ and 454.24 cm⁻¹ to broaden, water vibrations at 3785.3 cm⁻¹, 3447.30 cm⁻¹ and 1631.79 cm⁻¹. The band at 1116.79 cm⁻¹, 1005.89 cm⁻¹, 914.75 cm⁻¹ and 794.20 cm⁻¹, 757.07 cm⁻¹ and the bending vibration at 538.63 cm⁻¹, 470.63 cm⁻¹ and 426.27 cm⁻¹ to broaden, water vibrations at 3785 cm⁻¹, 3447.30 cm⁻¹ and 1631.79 cm⁻¹ present in kaolinite. Also, metakaolin causes the Si-O stretching band at 1072.43 cm⁻¹, and 799.02 cm⁻¹ and the bending

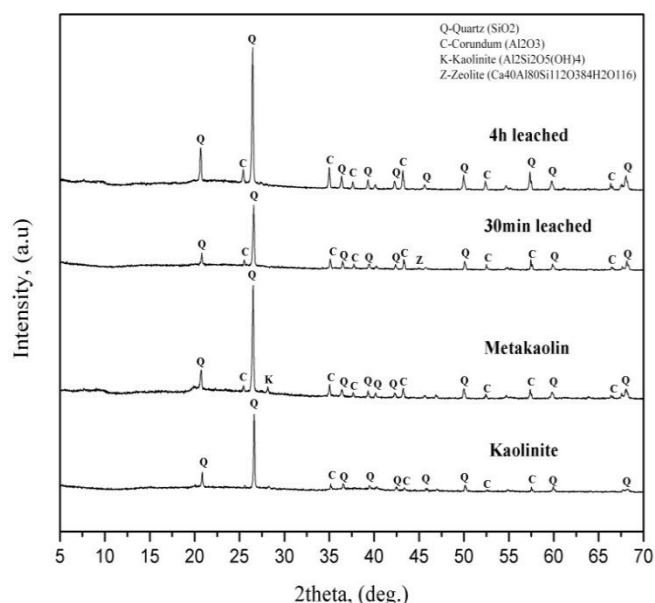


Figure 1. XRD patterns of kaolinite, metakaolin and leaching time

vibration at 584.92 cm^{-1} and 452.79 cm^{-1} to broaden, water vibrations at 3724.09 cm^{-1} , 3458.40 cm^{-1} , and 1634.68 cm^{-1} . The similarity of the FTIR spectra of leached ground kaolinite and leached metakaolinite [5] indicates similarities in their structure.

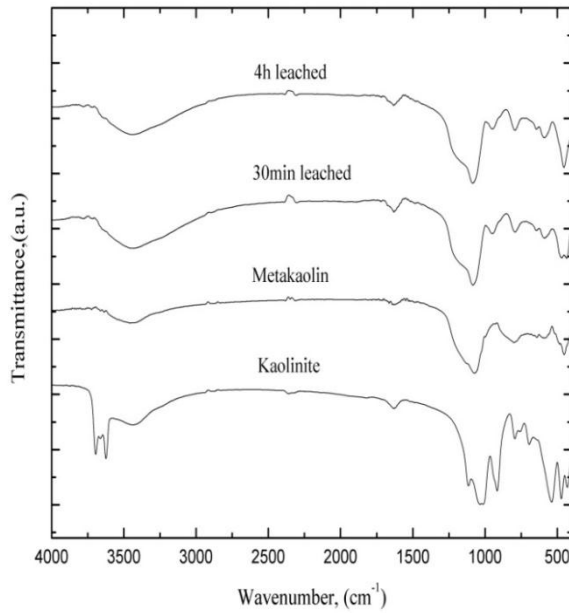


Figure 2. FTIR spectra of kaolinite, metakaolin and leached 30min and 4h

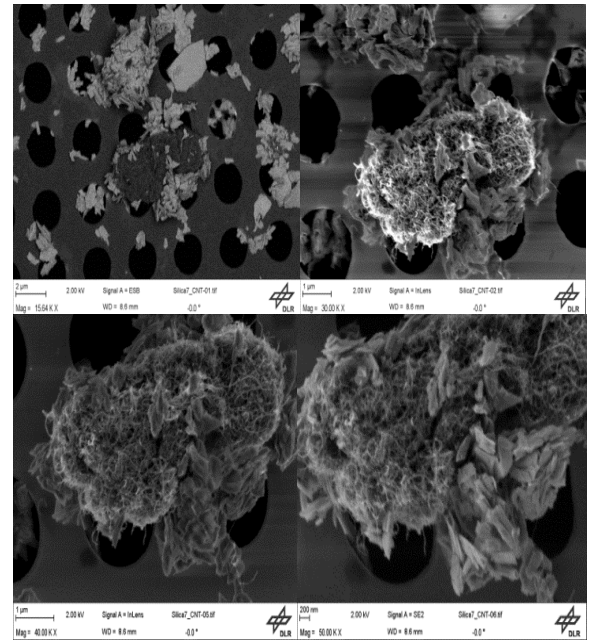


Figure 3. SEM of leached 4h Metakaolin (MK)+Carbon nanotube (CNT)

Figures 3 and 4 shows SEM observation to the characterization of the microstructural compounds of leached 4h metakaolin (MK) addition carbon nanotube (CNT) and leached 30min, 4h MK. SEM of leached 4h MK+CNT magnification 15000, 30000, 40000 and 50000 times and leached 30 min and 4h, 3000, 10000, 20000 times to directly observe the development of pore structure. Leached metakaolinite shows micropores but no macropores or mesopores [6]. Figure 3 shows that the particle shape of leached 4h MK+CNT is destroyed on leaching, forming aggregates. Therefore, for the next study, we plan to experiment with the sample activation to obtain a homogeneous mixture.

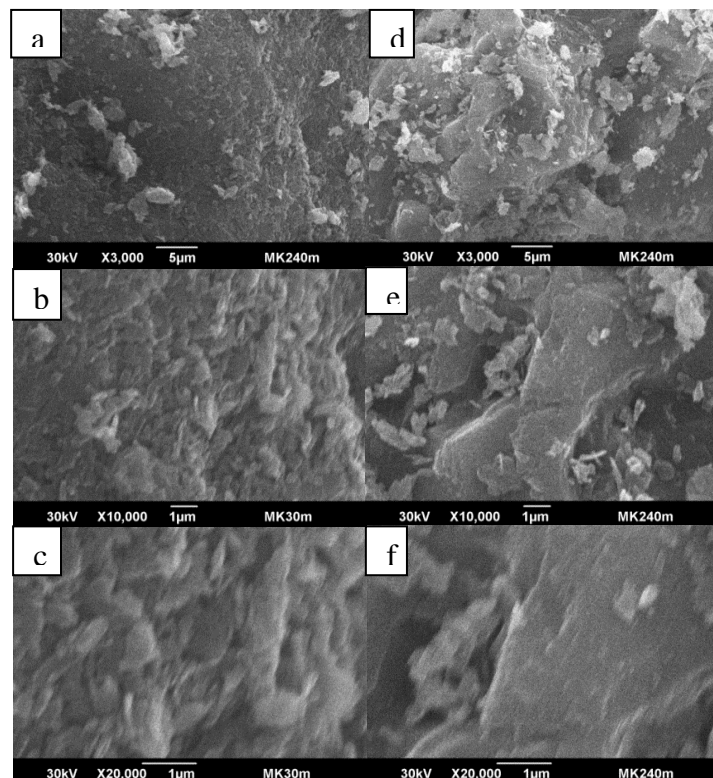


Figure 4. SEM of leached 30min (a,b,c) and 4h

Figure 4 shows that the platy particle shape of the leached 30min and 4h is destroyed on leaching, forming small agglomerates.

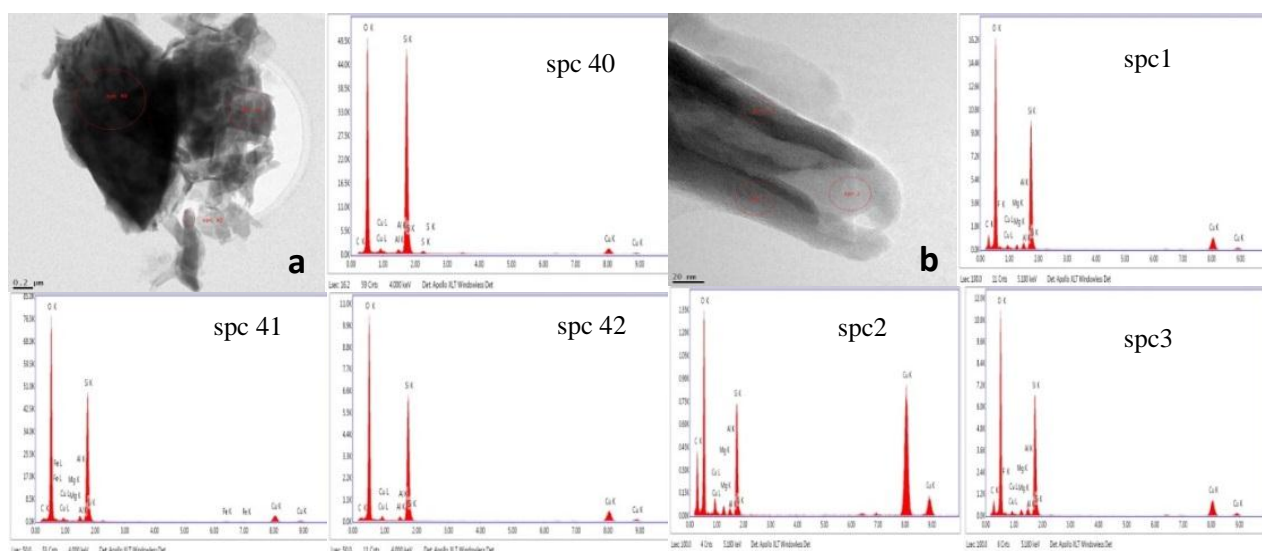


Figure 5. TEAM/EDAX of leached 30min (a) and 4h (b)

Figure 5 shows TEAM/EDAX of leached 30min and 4h. There are 3 points detected in TEAM at SPC40, 41 and 42. The leached 30min EDAX SPC40, 41, 42 was O-53.4%, Al-0.8%, Si-45.8% and S-0.1%, O-62.1%, Mg-0.1%, Al-1.4%, Si-36.3 and O-62.8%, Al-1.0%, Si-36.2% respectively, and leached 4h EDAX SPC 1, 2, 3 was O-61.8%, F-0.4%, Mg-1.05, Al-1.9%, Si-34.9% and O-62.0%, Mg-2.6%, Al-2.7%, Si-32.7% and O-61.1%, F-0.6%, Mg-1.5%, Al-2.5%, Si-34.3% respectively. We can see that the content of O, Si is high, Al and Mg content is slightly smaller than F content.

4. Conclusions

Khongor-Ovoo metakaolin clay was treated with dilute sulfuric acid at 90°C for 30 min up to 4 h to surface-active porous template materials. The quartz and corundum peaks revealed by the XRD pattern indicated mainly the presence of kaolinite, metakaolin and leached 30 min, 4h, and a small amount of impurity kaolinite and zeolite peaks detected in the XRD pattern comes from the metakaolin and leached 30 min. The maximum specific surface area achieved was about 63.1m²/g of leached 4h metakaolin. The specific surface area of the leached samples is derived from the kaolinite clay constituent of the starting material, and the presence of non-clay constituents in the original material does not result in an increase in the surface area of the leached products.

Acknowledgements

The authors thank the Mongolian Science and Technology Foundation and for support under the joint project “Nanostructured functional material research and application of mineral materials”.

References

1. J. Temuujin, K.Okada, Ts.Jadambaa, K.J.D.MacKenzie and J.Amarsanaa “Effect of grinding the preparation of porous material from talc by selective leaching”. *Journals of Material Science Letter* 21: 1607-1609, 2002
2. Bhaskar J.Saikia, Gopalakrishnarao Parthasarathy “Fourier Transform Infrared Spectroscopic Characterization of Kaolinite from Assam and Meghalay, Northeastern India”, *J.Mod.Phys.*1, 2060210, 2010
3. J. Temuujin, Ts.Jadambaa, G.Burma, Sh.Erdenechimeg, J.Amarsanaa and K.J.D.MacKenzie. “Characterization of acid activated montmorillonite clay from Tuulan (Mongolia)”. *Ceramics International* 30, 251-255, 2004

4. Tsai-Lung Weng, Wei-Ting Ling and An Cheng “Effect of Metakaolin on Strength and Efflorescence Quantity of Cement-Based Composites” *The Scientific World Journal* Volume 2013, Article ID 606524, 11 pages
5. J.Temuujin, G.Burmaa, J.Amgalan, K.Okada, Ts.Jadambaa and K.J.D.MacKENZIE “Preparation of Porous Silica from Mechanically Activated Kaolinite”. *Journal of Porous Material* 8:233-238, 2001
6. T.Shinoda, Onaka and Y.Izumi, “Proposed Models of Mesopore Structures in Sulfuric Acid-Treated Montmorillonites and K10” *Chem. Lett.*24(7), 495-496, 1995

Comparative Acid Leaching Study of Mongolian Muscovite and Montmorillonite Clay Minerals

Gendenjamts OYUN-ERDENE^{1,a}, Dolgormaa ANUDARI^{1,b},
Luvsandagva MANDAKHSAIKHAN^{1,c}, Tsoodol ZOLZAYA^{1,d},
Jadambaa TEMUUJIN^{1,e}

¹Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences
Peace Ave., 51, Ulaanbaatar 13330, Mongolia

^aoyunerdeneg@mas.ac.mn, ^banudari_d@mas.ac.mn, ^cmandakhsaikhanl@mas.ac.mn,
^dzolzayats@mas.ac.mn, ^etemuujin@mas.ac.mn

Keywords: muscovite, montmorillonite, porous materials, hydrochloric acid leaching, autoclave leaching

Abstract. Acid activation is the most commonly used method to enhance the chemical and physical properties of clay minerals. Porous structure formation behavior depends on the crystal structure of clay minerals. Within the same structure of clay minerals, their resistance to acid also varies. Acid leaching has been used to increase the surface area of clay minerals and obtain solids with high porosity and many acidic sites. This paper is focused on the results of acid leaching of Mongolian clay minerals (montmorillonite and muscovite). Both clay minerals belong to a group of phyllosilicates with the 2:1 crystal structure. The influence of acid concentration and leaching time on the porous properties of silica was studied. Initially, the montmorillonite was pre-treated by a simple physical purification methods. The montmorillonite and muscovite were acid leached by a 10% hydrochloric acid solution in an autoclave at 120°C for 10h. X-ray diffraction (XRD), X-ray fluorescence analysis (XRF), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), and the surface area used for characterization of the raw and leached samples. The surface area of leached montmorillonite increased up to 77% and muscovite up to 63%. Clay mineral's swelling character and isomorphous substitution of the octahedral layer show the main influence on porous structure formation.

Introduction

The porous materials are attractive materials for many applications such as catalyst, adsorbent material, filter, etc. Acid leaching is the most useful method for obtaining porous materials from clay minerals [1]. Acid treatment can be increased specific surface area, porosity, acidity, adsorption properties, and the clay minerals [2-4]. Acid-leached products typically show micro- or mesopores, depending on the acid treatment condition; moreover, the product consists mainly of amorphous silica [1, 5]. Most of the researchers used hydrochloric acid and sulphuric acid for acid leaching treatment. The acid attack changes the crystal structure of clay and clay minerals. During the acid treatment, exchangeable cations such as Ca²⁺, Na⁺, and K⁺ can be replaced by the protons (H⁺), penetrate the layers, and attack the structural OH groups [6]. Then cations of octahedral sheets of the clay minerals (Mg, Al, Fe) are leached out, and the non-crystalline silica with a porous structure is formed [7].

Montmorillonite is one of the smectite group members, while muscovite is a member of the illite group. Acid leached montmorillonite finds wide applications such as chemical, foodstuff, beverage, paper industry, and as known as used to catalysts or catalyst support, while muscovite used as pigments, fillers, and insulators for industries such as paint, paper, plastic, and electronic [8, 9]. The structure of montmorillonite and muscovite are constituted by two layers of the silicon-oxygen tetrahedron and one layer of aluminum-oxygen octahedron (Fig.1). Also, montmorillonite has a range of different interlayer cations such as Ca²⁺, Na⁺, Mg²⁺, K⁺, and Sr²⁺, while the muscovite has mainly Na⁺ and K⁺ [7-9]. Water molecules surround these cations in the interlayer.

Moreover, the natural muscovite has no swelling capacity due to the strong electrostatic between layers, while Na^+ of montmorillonite interlayer allows it to attain a swelling capacity of more than 35 cc [10, 11].

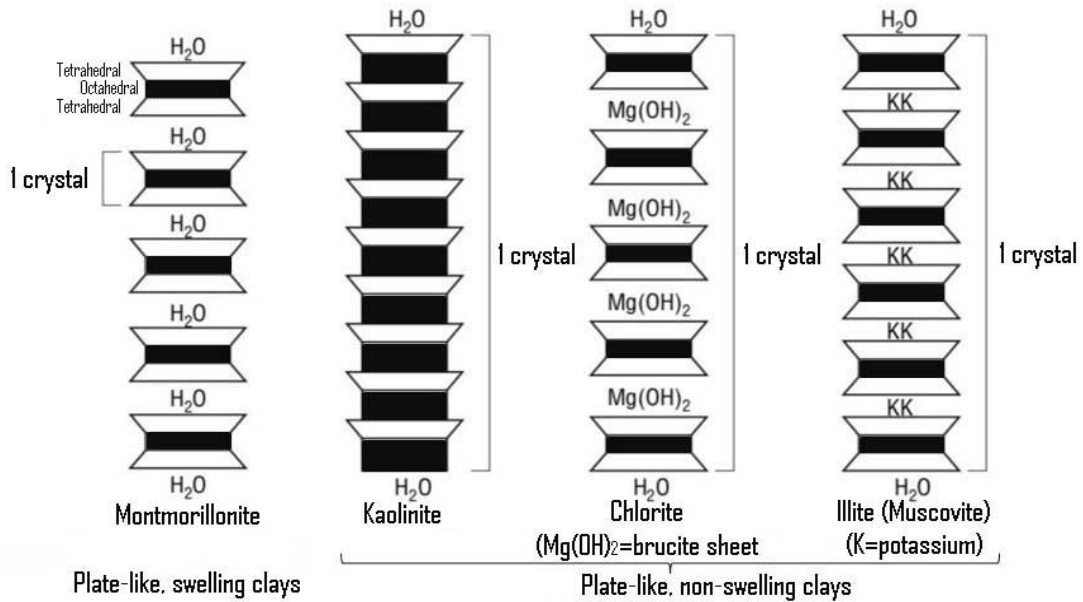


Fig.1. Schematic representation of T-O-T clay structures: smectite (montmorillonite) as a swelling clay; and muscovite (kaolinite and chlorite) as a non-swelling clay.

Muscovite is a layered clay mineral with a 2:1 structure comprising Al-O-M octahedral (O) (M=Al, or Fe, Mg) layer sandwiched between two Si-O-Al tetrahedral (T) layers. The T-O-T units are held together by electrostatic attraction via charge compensating interlayer cations such as K^+ or Na^+ , which fit closely into hexagonal holes within Si-O-Al sheets.

Previously, Temujin et al. [1] characterized the acid-activated montmorillonite from Tuulant (Mongolia). They reported that montmorillonite's specific surface area increased from 31.3 to 93.9 m^2/g after treated by 2 M hydrochloric acids at 80°C for various times. There is almost no research on obtaining porous materials from Mongolian other types of clay materials such as muscovite. On the other hand, our scientists challenge to find a suitable utilization method of muscovite minerals distributed in Mongolia's south and western parts with large reserves.

This work's main purpose was to study the leachability of Mongolian clay minerals (montmorillonite of Khumuult deposit and muscovite of Bodonch river deposit) in acid solutions, which had not been studied before, and to obtain porous materials. Since these minerals have the same type of crystal structure, their comparative study will find the influence of various structural composition on leaching character.

Experimental

The muscovite was from the Bodonch river (Khovd province, Western Mongolia) deposit, and the montmorillonite was from the Khumuult deposit (Tuv province, Central Mongolia). The acid activation experiment of two different clay materials followed the same conditions. Muscovite was milled in the vibratory mill for 5 minutes to destroy the sheet structure, while the milled sample was passed through the 1 mm diameter sieve before used for the acid leaching. The leaching was carried out in the autoclave reactor. The sieved raw muscovite with a mass of 7 g was placed in the Teflon-lined stainless-steel tank (the volume is 100 ml) 70 ml of the acid solution, providing a clay mineral: the acid ratio was 1 g to 10 ml of solution. The autoclave was closed and put in the furnace. The dissolution of muscovite was carried out with 10% hydrochloric acid at 120°C for 10 hours. The hydrochloric acid was an analytical grade. After the leaching, the autoclave was removed from the furnace and cooled down in the cold water. Then the leachate was

filtered with a vacuum pump. The solid residue was washed in distilled water, dried at 105°C in a drying oven for 30 min, and weighed. The filtrate and residue samples were subjected to analyses.

The montmorillonite was ground in the vibratory mill for 5 minutes and then was passed through the 48 µm diameter sieve. Furthermore, this sample was separated by gravity separation method (500 mm graduated glass cylinder) and then autoclaved 10% of hydrochloric acid at 120°C for 10 hours as the same in the mica autoclave leaching.

The samples' minerals were identified by X-ray diffraction (Maxima_XRD7000, Shimadzu, Japan) using a nickel filter, Cu-K α radiation ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$), a scanning interval of $2\theta=5.0-70.0^\circ$, and a scanning step size of 0.02° . The wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer PANalytical AxiosMAX (PW4400 spectrometer) fitted with a 4.0 KW Rh X-ray tube was applied to determine the samples' chemical composition. Analyses of major elements (SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O) was performed on fused-disks prepared from 1.2 g of calcined sample powder mixed with lithium-tetraborat. The loss of ignition was determined separately at 1000°C (2h). The surface area was measured by the FBT-9 Automatic Specific Area Tester. The samples' morphology was observed by ultra-high resolution scanning electron microscopy (SEM, SU8010, Hitachi).

The infrared spectra (IR) of the powder samples were obtained by Fourier transform infrared (FTIR) spectrometer ALPHA II (Bruker, Germany) in the middle – IR region. Attenuated total reflectance (ATR) has been used as a sampling technique for IR spectroscopy since it was developed for dispersive instruments. The device's sampling plate features a small round ZnSe crystal, which allows a reliable analysis of small samples in the spectral range of 4000 to 400 cm⁻¹. The powder sample was placed on the ZnSe crystal and pressed with a micrometer-controlled compression clamp.

Results and discussion

The morphology of the both raw samples was studied with SEM (Fig.2). Platy-shape particles were observed in the SEM pattern of clay minerals. Preliminary milling did not destroy the crystalline structure of the muscovite as it kept platy shape. Montmorillonite shows agglomerated character.

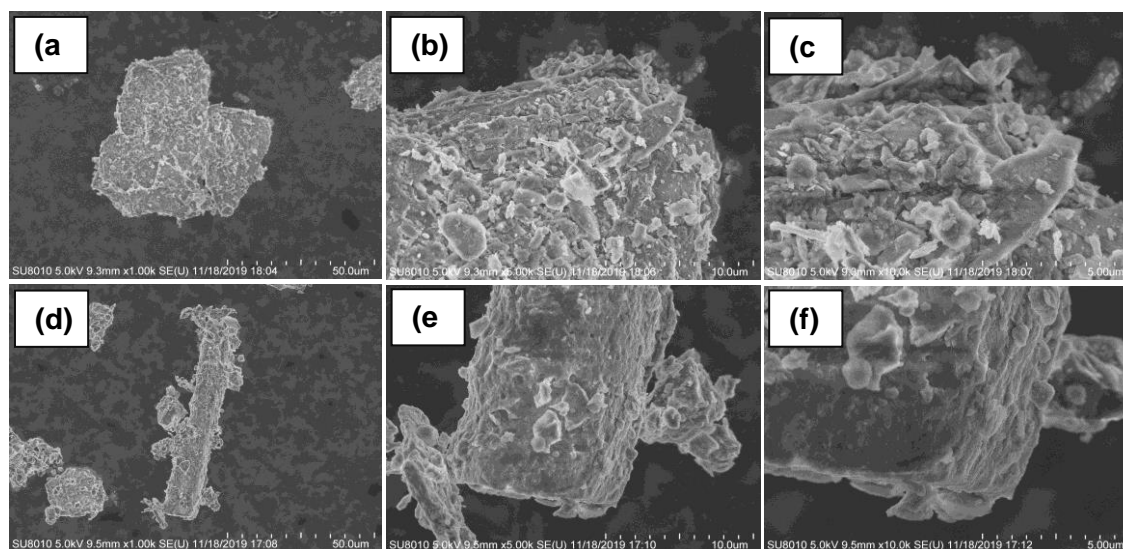


Fig.2. SEM morphologies of raw muscovite (a, b, c) and montmorillonite (d, e, f):

(a, d) magnification is 1000 times and scale bar is 50µm, (b, e) magnification is 5000 times and scale bar is 10µm and (c, f) magnification is 10000 times and scale bar is 5µm.

Table 1 shows the changes in the chemical composition and porous properties of the raw and acid leached samples. Both of clay contains alumina and silica in major quantities. The loss of ignition values indicates that both clays have lower carbonaceous matter and higher mineral matter contents.

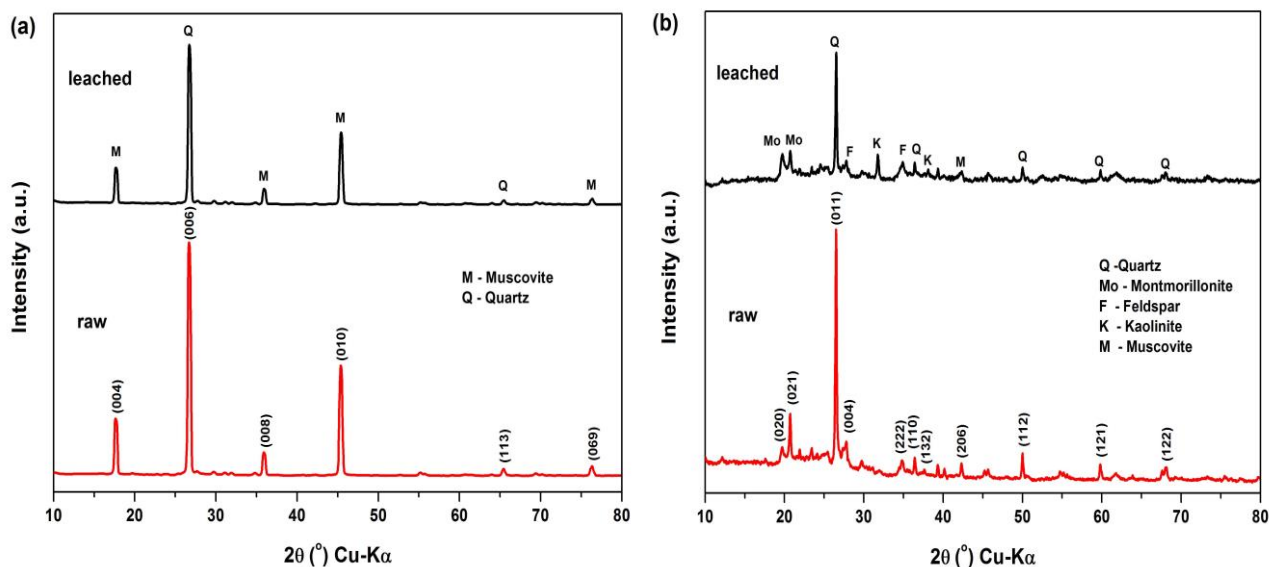
Table 1. Chemical composition and surface area of raw and autoclave acid leached samples.

Sample name	Chemical composition (dry basis, mass%)							LOI, %	Surface area (cm ² /g)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O		
Raw muscovite	45.68	31.22	4.16	0.08	10.52	1.27	0.44	4.7	1519.1
Leached muscovite	48.74	30.3	3.8	≤0.01	9.77	1.16	0.48	4.7	2473.3
Raw montmorillonite	52.36	20.58	8.28	1.01	2.53	1.35	1.06	9.58	7645
Leached montmorillonite	64.1	11.31	1.32	0.05	2.16	0.3	0.65	10.7	13525

Note: LOI-Loss of ignition (1000°C)

The removal of aluminum, iron, magnesium, and other elements after the acid leaching was evaluated as a function of the applied temperature, acid concentration, and time. Autoclaving the muscovite in hydrochloric acid slightly increased the SiO₂ content and a little decreased the Al₂O₃, Fe₂O₃, and MgO content. In montmorillonite, the content of SiO₂ increased significantly compared to the muscovite, and the content of Al₂O₃, Fe₂O₃, and MgO also decreased. It seems the structure and the composition of the octahedral sheet played an essential role in dissolution behavior. The octahedral cations' leaching was indicated by decreasing Mg, Fe, and Al contents in all leached samples with an ongoing acid reaction. As the Al₂O₃ in the clay dissolves in the acid solution, the clay becomes porous, and the specific surface area increases. The surface area of raw montmorillonite increased from 7645 cm²/g to 8545 cm²/g after ground and sieve, 11200 cm²/g after the gravity method of separation, and 13525 cm²/g after autoclaving, an increase of 77 % was observed in comparison to the raw montmorillonite.

The presence of used clay minerals was further tested by X-ray diffraction (XRD) studies. XRD is used to determine the qualitative phase analyses of the raw and leached samples. Effect of acid on structural characteristics X-ray diffraction of the clay minerals is shown in Fig. 3.



X-ray diffraction results show that the main peak intensity is reduced for leached samples. Muscovite minerals contain muscovite and some quartz (Fig.3(a)). X-ray diffraction analysis of the montmorillonite clay (Fig.3(b)) shows peaks assigned to quartz, montmorillonite, feldspar, kaolinite, and muscovite. Clearly, the acid leaching of muscovite and montmorillonite caused evident structural changes. The X-ray diffraction analysis of muscovite samples leached with hydrochloric acid showed a decrease in peaks (004), (006), (008), and (010). In

the case of montmorillonite, X-ray diffraction analysis showed a decrease in peaks (020), (011), (004), (222), (206), (112), (121), and (022), which exhibited disorganization due to the excessive removal of Al, Fe, and Mg from octahedral sites that leads in the increase of amorphous Si, as seen in Table 1. Results are shown in Fig.3, and Table 1 suggests the mica is more stable to acid attack than the montmorillonite. These minerals have the same type of crystal structure, but their dissolution rates vary depending on the octahedral layer's ionic structure. At the same acid concentration, the dissolution of the montmorillonite is much higher than that of muscovite, which can be judged by XRD intensity and the chemical composition changes.

Fig.4 shows the infrared spectra for the samples studied. The absorption bands' positions in the samples' FTIR spectra were assigned to specific vibration modes (Fig.4) [12-15]. The absorption bands present in the IR spectra ($4000-400\text{ cm}^{-1}$) of clay minerals can be related to the fundamental stretching (ν) and bending (δ) vibrations of their primary functional groups, that is, OH and Si-O groups. OH groups' stretching and bending vibrations absorb in the $3700-3500\text{ cm}^{-1}$ and $950-600\text{ cm}^{-1}$ regions, respectively. The OH stretching vibrations are only weakly coupled with other vibrations of the structure, similar to the Si-O stretching modes occurring in the $1200-700\text{ cm}^{-1}$ region. The bands in the region $700-600\text{ cm}^{-1}$ show vertical vibration of cations (R-O-Si) in the octahedral sheets with R=Al, Mg, Fe. In contrast, the Si-O bending bands lying between $600-400\text{ cm}^{-1}$ are strongly coupled with vibrations of the octahedral atoms and/or with translator vibrations of hydroxyl groups.

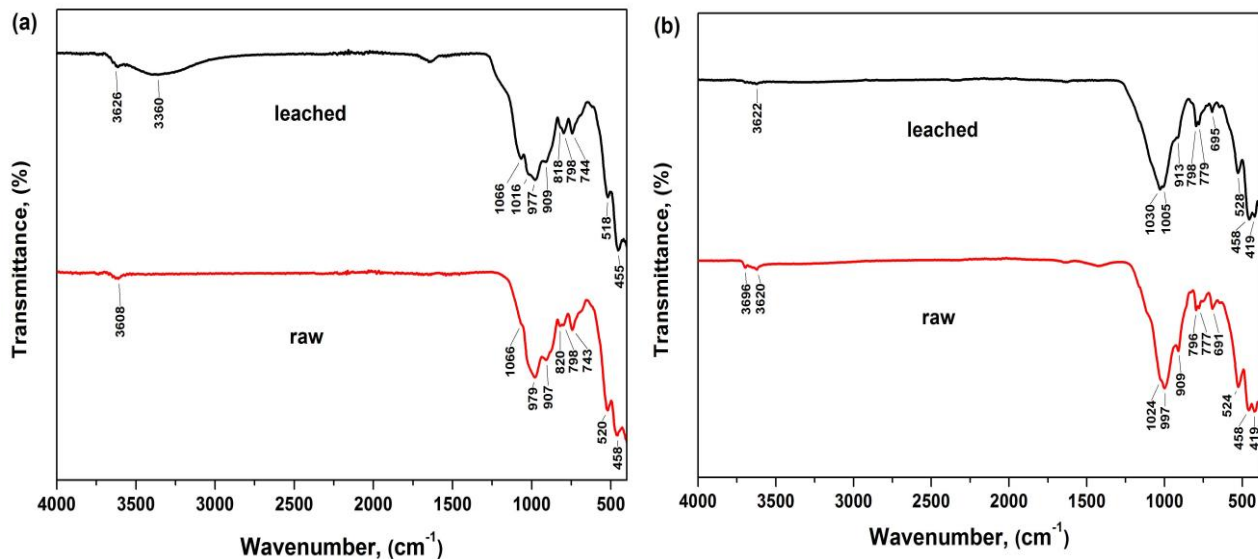


Fig.4. FTIR spectra of raw and acid leached clay samples:
(a) - muscovite, (b) - montmorillonite.

The spectrum of the raw muscovite clay mineral of the Bodonch river deposit reported previously [16], showing absorption bands corresponding to Si-O and Si-O-Si(Al) lattice vibration. Raw and leached muscovite, a spectrum is given in Fig.4(a), belongs to the dioctahedral Al-rich muscovite of clay minerals. The octahedral positions are occupied by Al, while a pronounced Al for Si substitution also appears in the tetrahedral sheets. Muscovite is a non-expandable clay mineral with no water in the interlayer space, thus having a fixed interlayer spacing. The OH stretching vibration gives a slightly asymmetric band at 3608 cm^{-1} reflecting particular in the OH group environment. The high extent of the tetrahedral substitution in natural mica broadens the Si-O stretching ($1066, 979\text{ cm}^{-1}$) and OH bending (907 cm^{-1}) bands and generates the AlIV-O (820 cm^{-1}) and AlIV-O-Si ($798, 743\text{ cm}^{-1}$) vibrations. The 520 cm^{-1} band is due to AlVI-O-Si bending vibration, and 458 cm^{-1} band originates from the Si-O-Si bending vibration. The leached muscovite spectra became similar to that of amorphous silica, showing absorption bands at $1066, 1016, 977, 909, 818, 798, 744, 518,$ and 455 cm^{-1} arising from the stretching and

bending vibrations of SiO_4 tetrahedra. Thus, the FTIR spectrum of leached muscovite resembles a mixture of muscovite and amorphous silica. Fig.4(b) shows the FTIR spectra of the raw and autoclave acid leached montmorillonite samples. The raw montmorillonite sample shown bands located at 3696 and 3620 cm^{-1} assigned to OH stretching of water. A band at 909 cm^{-1} is characteristic for montmorillonite (Al-OH bending vibrations for aluminum in octahedral position). The peaks 1024 and 997 cm^{-1} belong to Si-O stretching vibrations of the tetrahedral sheets. The doublet observed at 796, and 777 cm^{-1} is due to quartz presence [17]. The peak at 691 cm^{-1} assigns to AlO-H deformation. The 524 cm^{-1} band is due to AlVI-O-Si bending vibration. Finally, peaks at 458 and 419 cm^{-1} are assigned to the deformation vibration of Si-O-Si. The bands related to Si-O and Al-O vibrations in the range 1100-400 cm^{-1} were visibly broadened, indicating that the solid phase was gradually become amorphous [18]. The peak of octahedral aluminum at 913 cm^{-1} also significantly lower, indicating the formation of an amorphous aluminosilicate structure. This structural change was in agreement with XRD analysis presented in Fig.3(b).

The FTIR and XRD results indicate that the montmorillonite has weak resistance against acid treatment. The reason is most likely related to the montmorillonite's swelling character, which allows penetration of acids into internal layers. Although both montmorillonite and muscovite clays have the same structural units as 2:1, their leachability depends on structural components such as isomorphic substitution in the octahedral layer, cations, and water content within the interlayer.

Summary

This paper studied the dissolution of muscovite and montmorillonite clay minerals by hydrochloric acid leaching with the autoclave method. Acid leaching of Khumuult montmorillonite with HCl resulted in porous materials with a surface area of 13500 cm^2/g . At the same time, acid leached muscovite shows a surface area of 2473 cm^2/g . The dissolution rate decreased in the order $\text{Mg}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+}$ for both clay minerals. Muscovite was a much more stable acid attack than smectite (montmorillonite), whose stability was affected by iron and magnesium's content in the octahedral sheet. It was suggested that the same group of clay mineral's acid leaching behavior depends on isomorphic substitution in the octahedral layer and the clay minerals' swelling character. Montmorillonite clay with water molecules within the octahedral layers shows the high swelling character that allows attacking the hydroxyl ions to magnesium and iron substitution.

Acknowledgements

This research was performed within the framework of the project "Nanostructured functional material research and application of mineral materials" funded by the Mongolian Foundation for Science and Technology under the Ministry of Education and Science of Mongolia.

References

- [1] J. Temuujin, T. Jadambaa, G. Burmaa, S. Erdenechimeg, J. Amarsanaa, and K. J. D. MacKenzie, Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia), *Ceram. Int.* 30 (2004) 251–255.
- [2] L. Bieseki, H. Treichel, A. S. Araujo, S. Berenice, and C. Pergher, Applied Clay Science Porous materials obtained by acid treatment processing followed by pillaring of montmorillonite clays, *Appl. Clay Sci.* 85 (2013) 46–52.
- [3] I. Chaari, M. Medhioub, F. Jamoussi, and A. H. Hamzaoui, Acid-treated clay materials (Southwestern Tunisia) for removing sodium leuco-vat dye: Characterization, adsorption study and activation mechanism, submitted to *J. Mol. Struct.*, (2020)
- [4] W.S. Lima, A.L.F. Brito, M.G.F. Rodrigues, M.F. Mota, M.M. Silva, Characterization of National Clays After Acid Treatment and Thermal, *Material Science Forum*, 85 (2015) 662-666.

-
- [5] T. Yamaguchi, T. Yoshimura, T. Yamakami, S. Taruta, and K. Kitajima, Preparation of novel porous solids from alumina-pillared fluorine micas by acid-treatment, *Microporous Mesoporous Mater.*, 111 (2008) 285–291.
- [6] P. Komadel and J. Madejová, Acid activation of clay minerals, in: F. Bergaya, G. Lagaly (Eds.), *Development in Clay Science*, 2nd ed., Elsevier Ltd., 2013, pp. 385-409.
- [7] G. Lagaly, Acid activation of clay minerals, *P. Komadel and J. Madejová*, 1 (2006) 263–287.
- [8] A. Senthilnathan, S. Dissanayake, G. T. D. Chandrakumara, and P. G. Mantilaka, Akaganeite nanorices deposited muscovite mica surfaces as sunlight active green photocatalyst, submitted to *R.Soc.open sci.*, 6 (2019)
- [9] A. Senthilnathan, U. G. M. Ekanayake, S. Dissanayake, and P. G. Mantilaka, In-Situ Synthesis of Zinc Oxide Nano-Seeds on Muscovite Mica Sheets as A Highly Active Photocatalyst Open Access In-Situ Synthesis of Zinc Oxide Nano-Seeds on Muscovite Mica Sheets as A Highly Active Photocatalyst, *Journal of Nanoscience Research*, 1 (2020) 5-14.
- [10] W. Wang et al., International Journal of Biological Macromolecules Pb (II) removal from water using porous hydrogel of chitosan-2D montmorillonite M : Montmorillonite, *Int. J. Biol. Macromol.* 128 (2019) 85–93.
- [11] M. Orta, F. M. Flores, C. F. Morantes, and R. M. T. Sánchez, Interrelations of structure, electric surface charge, and hydrophobicity of organo-mica and –montmorillonite, tailored with quaternary or primary amine cations, *Mater. Chem. Phys.* 223 (2018) 325-335.
- [12] V.C. Farmer, The layer silicates, in: V.C. Farmer (Eds.), *Infrared Spectra of Minerals*, Monograph 4, Mineralogical Society, London, UK, 1974, pp. 331–363.
- [13] B. Velde, Infrared spectra of synthetic micas in the series muscovite-MgAl celadonite, *Am. Miner.* 63 (1978) 343–349.
- [14] J.D. Russell, A.R. Fraser, Infrared methods, in: M.J. Wilson (Eds.), *Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods*, Chapman & Hall, London, UK, 1994, pp. 11–67.
- [15] J. Madejová, W.P. Gates, S. Petit, IR spectra of clay minerals, in: W.P. Gates, J.T. Klopprogge, J. Madejová, F. Bergaya (Eds.) *Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals*, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, 2017, pp. 107–149.
- [16] Ts. Zolzaya, G. Oyun-Erdene, J. Temuujin, Characterization of mica from Bodonchiin gol deposit (Mongolia), *Bulletin of the Institute of Chemistry and Chemical Technology, MAS*, 7 (2019) 23-27.
- [17] I.I. Plyusnina, *Infrared Spectra of Minerals*, Mosk.Gos.Uni., Moscow, 1977.
- [18] M. Krol, J. Minkiewicz, W. Mozgawa, IR spectroscopy studies of zeolites in geopolymeric materials derived from kaolinite, *J. Mol. Struct.* (2016) 1-7.

Preparation of catalyst from natural montmorillonite mineral and its application in the synthesis of carbon nanosphere

Altantuya Ochirkhuyag^{1*}, Ulambayar Rentsennorov¹, Davaabal Batmunkh¹, Oyun-Erdene Gendenjamts¹, Enkhtur Odbaatar³, Tserendagva Tsend-Ayush³, Jadambaa Temuujin^{1,2}

¹*Institute of Chemistry and Chemical Technology,
Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar, 13330, Mongolia*

²*CITI University, Ulaanbaatar, 14190, Mongolia*

³*Erdenet Mining Institute, Erdenet, 61027, Mongolia*

* Corresponding author: altantuya_o@mas.ac.mn; ORCID ID: [0000-0001-6495-7360](https://orcid.org/0000-0001-6495-7360)

Received: 28 November 2022; revised: 15 December ; accepted: 20 December 2022

ABSTRACT

In developed countries, nanoparticles derived from natural minerals and high-purity chemicals both are widely studied, while in developing countries like Mongolia, the natural minerals-based nanoparticles have more interest because of the low production cost and applicability of domestic natural minerals for their production. For the synthesis of natural mineral-based nanomaterials, it is important first to define the chemical composition and physical structure of local minerals and their possible processing route. We employed an environmentally friendly alkaline leaching procedure to recover silica from the clay mineral at 90°C for 24 hours. We applied an organic surfactant (CTAB) and a simple coprecipitation approach to form iron-doped silica nanoparticles. Consequently, we used iron-doped silica nanoparticles as a substrate and catalyst for the synthesis of carbon nanosphere at 750 °C for 1 hour in an argon and acetylene gas atmosphere. As a result, vast quantities of superhydrophobic carbon nanospheres (CNS) were obtained. The physicochemical properties of nanosilica substrate, non-functionalized carbon nanosphere, and functionalized carbon nanosphere (CNS) samples were characterized using XRD, XRF, SEM, EDS, TEM, and FTIR spectrometer. Iron-doped mineral-derived nanosilica particles demonstrated high catalytic efficiency and the potential to produce a large amount of value-added carbon nanospheres. Superhydrophobic CNS can be used in a variety of applications, particularly drug delivery; however, to use CNS in both aqueous and non-aqueous media, the superhydrophobic properties of CNS can be modified using different oxidizers. The changes in hydrophobicity of the CNS were examined and suggested possible oxidizing agents.

Keywords: Silica, carbon nanosphere, mineral, nanoparticle, catalyst

INTRODUCTION

Clay minerals belong to the most abundant sedimentary mineral group. They are classified as phyllosilicates and predominate in colloidal fractions of soils, sediments, rocks, and waters (usually hydrous aluminosilicates). There are several types of geological environments for the natural growth of clay minerals: weathering, sedimentation, burial-diagenetic and hydrothermal. The conditions for clay mineral formation differ in different environments, resulting in differences in the chemical composition, crystal morphology, mechanical, and textural properties of respective deposits [1]. Clay mineral deposits are evenly distributed throughout Mongolia, with over 50 deposits discovered. Layers of $\text{Si}(\text{O},\text{OH})_4$ tetrahedra and layers of $\text{M}(\text{OH})_6$ octahedra

make up clay mineral platelets, where M is a divalent or trivalent cation. Only the mode of crystal sheet stacking, nature of bonding, and type of cation in the lattice induces different clay minerals, such as kaolinite, montmorillonite, and illite. Montmorillonite is a smectite group mineral composed of two silica-based tetrahedral sheets with water molecules within the interlayer sheets (2:1 structure) [2] that are easily accessible to inbound compounds. This ion exchange property makes montmorillonite minerals suitable for a variety of applications.

Instead of using expensive chemical grade precursors, the use of naturally abundant minerals as precursors for the synthesis of value-added materials such as catalysts is the crucial factor for their application.

Catalysts are used in more than 80 % of all industrial processes, including the generation of electrical energy, the removal of pollutants from the environment, and the synthesis of advanced materials for rapidly expanding electronic applications [3]. Superconductive carbon nanomaterials including carbon nanotubes, graphene, graphene oxide, fullerene, and carbon nanospheres have become one of the most sought-after materials at present due to their electrochemical properties, electronic abilities, large surface area, and resistance to extreme temperatures and pressures [4]. They are used in a wide range of applications including aerospace and defence, automotive, energy, construction, electronics, and imaging [5].

Among them, carbon nanospheres (CNS) have a large surface area, uniform size and shape, and a small energy band gap, which enables them to be used in a variety of applications such as heavy metal removal, organic pollutant removal, drug delivery, electronic conductor, filler material for various construction materials, sensors, photo-catalysis, and optoelectronic devices [6, 7]. Super hydrophobic carbon nanospheres have emerged as a promising candidate for extremely diluted solutions, separate biological mixtures, improve ultrasensitive molecular spectroscopy, actively convey, and organize molecules at the nanoscale level, provide smart chambers for chemical reactions, and controlled drug release [8, 9] and drug delivery in cancer cell treatment [10]. It is possible to change a surface by attaching a carboxyl or hydroxyl group and increasing the hydrophilic property of the material, allowing CNS to be used in an even broader range of applications. In addition, most studies on carbon nanosphere synthesis used chemical-grade precursors as a catalyst for the chemical vapour deposition (CVD) method [11]. There have only been a few attempts to use natural minerals such as laterite and kaolin as a substrate or catalyst in the synthesis of carbon nanospheres but montmorillonite [12, 13].

In this study, we synthesized carbon nanospheres for the first time using a domestic mineral as a support/catalyst. Various characterization techniques, such as XRD, SEM-EDS, TEM, and FTIR, were used to reveal the physicochemical properties of the synthesized CNS. In addition, the surface properties of CNS, such as hydrophobicity, were studied, and acid activation was used to increase hydrophilic properties, increasing the possibility of using this final product in more diverse applications in aqueous and non-aqueous environments.

EXPERIMENTAL

Mineral source and properties of the montmorillonite mineral: More than 50 various clay mineral deposits have been discovered in Mongolia, and our sample was taken from the Humeltei montmorillonite deposit, which is located 50 kilometres east of Ulaanbaatar in the Tuv aimag. The mineral was grey-white and was

collected as a fine powder. The general composition of Humeltei montmorillonite mineral is 55 wt.% SiO₂, 17 wt.% Al₂O₃, 7 wt.% K₂O, 2 wt.% FeO, and about 5 wt.% organic component (Figure S1). Analytical grade sodium hydroxide (NaOH) and iron III chloride (FeCl₃ × 6H₂O) were purchased from Xilong Scientific Co.,Ltd, and hexadecyl trimethyl ammonium bromide (CTAB) was purchased from Rhawn Chemical Technology Co., Ltd.

Synthesis of catalyst: Montmorillonite mineral was mechanically milled in 30 minutes on a vibration mill (VM-4, Czechoslovakia) and sieved with 0.075 mm mesh. To extract silicon, 10 g of the mechanically milled mineral was added to 100 ml of 3 M sodium hydroxide solution for 24 hours at 90 °C. The 50 ml of the extracted alkaline solution is then mixed with 2 g of CTAB to increase surface area and porosity of silica nanoparticle [14, 15] and 0.5 g FeCl₃ dissolved in 40 ml distilled water for 4 hours while being constantly stirred. Then 2M of H₂SO₄ was added dropwise to the mixture until silica precipitation occurs at pH 6 and mixed again 30 minutes to stabilize the system. After that, the mixture was placed in a Teflon vessel for 24 hours at 100 °C to support CTAB-SiO₂ compound forms. Following that, the mixture is filtered through a 0.45-micron nylon filter and repeatedly washed with ethanol and water. The filtrate was dried at 110 °C for 2 hours to remove the water content and then heated at 550 °C for hours to remove the surfactant CTAB and create a porous silica surface.

Synthesis of CNS: On the ceramic boat, 0.3 g of catalyst is placed and inserted into the furnace (400-1 Nabertherm, Germany). Before the oven temperature reached 750 °C, argon gas was added to the system to remove oxygen. In 1 hour at 750 °C, acetylene gas and argon gas at a flow rate of 1:10 passed through the furnace tube. Following the reaction, the acetylene gas was turned off and only argon gas was allowed to flow until the furnace temperature reached room temperature (Figure 1a).

Surface functionalization of CNS: A. HNO₃: In 24 hours of constant stirring, 0.1 g of CNS sample was oxidized by 50 ml of 5M HNO₃. The dispersion was filtered, and the oxidized CNS was washed with distilled water until pH 7 before drying for 2 hours at 110 °C.

B. KMnO₄: 0.1 g of CNS was oxidized by sonication with 0.225 g of KMnO₄ (potassium permanganate) and 0.2 M H₂SO₄ in 4 hours. The mixture was filtered and treated CNS was washed with distilled water until pH neutral and dried at 110 °C for 2 hours.

Suspension with Pluronic F68: A single rapid test for 50 ml of 0.5% Pluronic F68 solution and 0.007 g of CNS with sonication for 1 hour was performed. The suspension was then placed in a room, and the settlement of CNS particles was photographed at various times (1 hour, 24 hours, and 48 hours).

Experimental techniques: The chemical composition of the original mineral was detected by handheld X-ray

Fluorescence spectrometry (SkyRay Instrument). For crystal structure characterization, a Rigaku Miniflex II powder X-ray diffractometer with a Cu K radiation source ($\lambda = 0.15418$ nm) operating at 30 kV and 15 mA at room temperature and a scanning rate of 0.5-degree min⁻¹ in the 10-70° 2 θ range was used. CNS surface modification was investigated using Fourier-Transform Infrared (FTIR) spectroscopy (IR Prestige-21). To perform compositional studies, a high-resolution Transmission Electron Microscope HR-TEM (FEI TECNAI G2 20 X-TWIN) with an accelerating voltage of 200 kV and a Scanning Electron Microscope (Hitachi S-4700 Type II instrument (30 kV accelerating voltage) integrated with EDS were used. SEM (TESCAN TIMA3) was also used to perform morphological studies on some samples. The Image J program was used to examine the size distribution of the CNS on a TEM image.

RESULTS AND DISCUSSIONS

X-ray diffractometry analysis results are shown in Fig. 1b. Reflection peaks were appeared at 20°, 26.6°, 27.9°, 32° and 34.9° 2 θ for montmorillonite sample. Mineral montmorillonite-associated peaks have appeared at 20°, 28° and 36° 2 θ and quartz peak appeared at 26.6° 2 θ [16]. Unlikely Fe-SiO₂ sample was showed strong and broad peak at 15-18° 2 θ which corresponds to nano SiO₂ (101) [17]. Other peaks have appeared at 34° and 36° 2 θ which explains the possibility of the formation of iron oxide (Fe₃O₄) after heat treatment at 550 °C for removal of surfactant CTAB in catalyst structure [18]. As synthesized CNS sample showed carbon sphere-associated reflection peaks at 24.8°, 41.7°, and 42.7° 2 θ [19] and peaks at 48.5° and 62.1° 2 θ which are related to metallic iron formation due to high-temperature synthesis condition in reducing atmosphere [20].

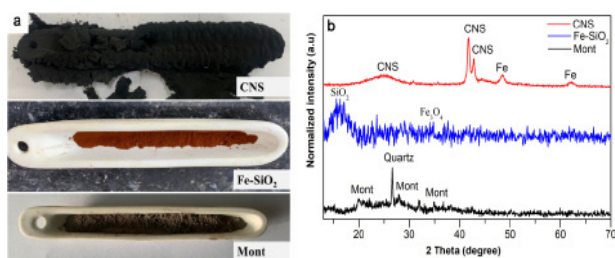


Fig. 1. Montmorillonite mineral, catalyst prior to furnace placement and CNS formation on the catalyst (a), and X-ray diffractograms of montmorillonite mineral, Fe-SiO₂ catalyst and CNS (b).

The chemical composition of the samples is shown in Fig. S2. According to elemental analysis, the mechanically processed montmorillonite mineral sample was containing oxygen 44 wt.%, silicon 17.6 wt.%, aluminium 9.3 wt.%, organic carbon 9.2 wt.%, iron 5.7 wt.%, zinc 3.3 wt.%, potassium 2.2 wt.%,

sodium 1.1 wt.%, and minor elements less than 1 wt.% including magnesium, phosphorus, titanium, calcium, chlorine etc. Fe-SiO₂ sample was containing oxygen 44 wt.%, silica 12.8 wt.%, aluminium 7.2 wt.%, iron 19.4 wt.%, sodium 1.6 wt.% and most of the impurities like magnesium, chlorine, potassium, calcium, titanium, zinc was not present in the catalyst/support sample. As-synthesized CNS sample was mostly containing carbon 77.6 wt.%, oxygen 20.7 wt.%. However, iron 0.1 wt.%, aluminium 0.1 wt.%, and silicon 0.07 wt.% impurities were present in the sample derived from the catalyst/support [21], and except for these negligible amounts of elements from the catalyst/support, CNS demonstrated high purity.

Morphological information of the samples was revealed by SEM and an image of the samples is shown in Fig. 2. Mechanically milled and sieved by 0.075 mm sample showing 1–10-micron sized particles which are aggregated together (Fig. 2a). It is clear that due to mechanical processing particle size of the mineral was decreased significantly purpose to increase the dissolution rate in alkaline media. Fig. 2b shows the morphology of the sample Fe-SiO₂, and the distribution of particles was even, and the size of the particle looks smaller than 1 micron. In Fig. 2c, the morphology of the CNS sample and it is visible that sphere-shaped carbon particles were formed. It was also interesting to note that those sphere-shaped particles were connected and created chains of beads-like accretions of the carbon spheres [22].

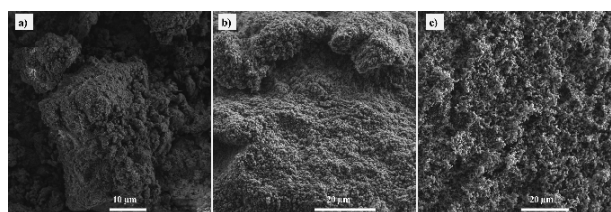


Fig. 2. SEM image of montmorillonite mineral (a), Fe-SiO₂ catalyst/support (b), and CNS (c).

Particle shape and size distribution of the samples revealed by TEM. Fig. S3 shows the porous silica particles as substrate and darker particles on the silica structure were iron oxide particles with the size of 20 nm to 100 nm. Further, the particle shape and size of the final product CNS is revealed in Fig. 3. According to the TEM image (Fig. 2a), CNS is contained with a spherical shape and particle size ranges from 5 nm to 100 nm [23]. The particle size distribution was analyzed by the Image J program, and the histogram shows that 125 particles were analyzed, with an average particle size of 9.96 nm (Fig. 3b). TEM images show particles as small as 10-20 nm, whereas SEM images show larger spheres (Fig. 2c). As a result, we expect larger aggregated CNS particles to be separated during sample preparation for TEM measurement using sonication in acetone.

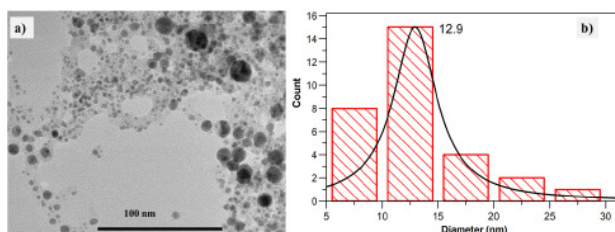


Fig. 3. TEM image of the CNS sample (a) and size distribution histogram detected by Image J program (b).

Surface properties and functionalization of Carbon Nanosphere;

The functional groups of the pre-prepared nanospheres were detected by Fourier transform infrared (FTIR). Figure 4 shows the FTIR spectrum of CNS and acid functionalized 2 samples. The spectrum of CNS pristine shows a broad and strong peak at 3438 cm^{-1} which is shifted in the other two acid-treated samples to 3445 cm^{-1} . This shifted peak at 3445 cm^{-1} ascribed to -OH band [24]. It has another 6 major peaks at 674 cm^{-1} , 812 cm^{-1} , 1629 cm^{-1} , 1709 cm^{-1} , 2364 cm^{-1} , 2858 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} same as other two samples. O-H stretching vibrations overlap with C-H stretching vibrations, typically for alkyl groups at wavenumbers 2975 to 2845 cm^{-1} . In functionalized CNS, the peak at 1364 cm^{-1} is due to C-OH stretching vibrations and the peak at 1028 cm^{-1} and 978 cm^{-1} is due to C-O stretching vibrations. O-H vibration band at wavenumber $\sim 900\text{ cm}^{-1}$. The additional absorption band at wavenumber $\sim 1741\text{ cm}^{-1}$ is due to the stretching vibration of the C=O (carbonyl group) for both functionalized samples [25].

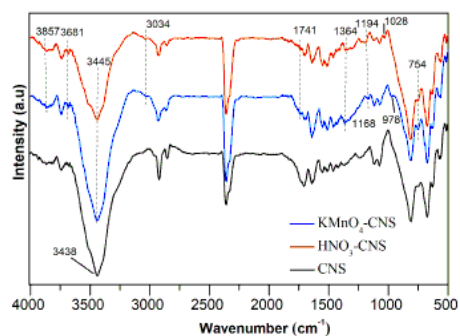


Fig. 4. FTIR spectra of pristine CNS, HNO₃ activated CNS and KMnO₄ activated CNS.

The ability of the CNS sample to suspend in aqueous media also confirmed its functionalization, as shown in Fig. 5. Super-hydrophobic CNS did not disperse well in water and only a small amount of particle was suspended after 1 hour of sonication (sample №1 in Fig. 5a), whereas HNO₃ and KMnO₄ activated CNS samples demonstrated high dispersion ability at the same time (samples №2 and №3, respectively in Fig. 5a). After 24 hours, the pristine CNS sample had completely settled on the bottom. The HNO₃ and KMnO₄ treated CNS samples were still visibly dispersed in the system, but

some particles had settled in the bottom as well (Fig. 5b). Interestingly, the HNO₃-treated CNS sample was still dispersed in the system after 48 hours, implying that more changes in the hydrophobicity of the CNS surface occurred than that (Fig. 5c). The results show that it is possible to increase the hydrophilic property of CNS by using a longer oxidizer treatment time. However, when compared to the literature of similar carbon nano materials [26, 27], both treatments took less time and produced promising results. Another quick and simple test with Pluronic F68 and CNS sample revealed that CNS dispersion in water was significantly increased and remained stable for 48 hours, similar to the HNO₃-treated CNS sample (Fig. S4). The results indicate that CNS with Pluronic surfactant could be used in fields other than adsorption, particularly biology and biomedicine [28, 29].

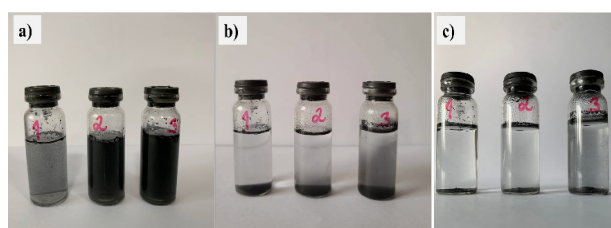


Fig. 5. Pristine CNS- sample №1, KMnO₄ - H₂SO₄ activated CNS- sample №2, HNO₃ activated CNS - sample №3 after 1 hour sonication (a), 24 hours (b), and 48 hours later (c).

Furthermore, CNSs are negatively charged, and they can be changed while modifying with surfactants (anionic and cationic) [30]. As a result, CNSs modified with surfactant exhibit good stability. According to these findings, we can use as-synthesized CNS for cationic dye adsorption (Methylene Blue, Rhodamine B) [31] and transportation fuel desulfurization [32] or modify it with a surfactant and then use modified CNS for anionic dye adsorption (Methyl Orange, Alizarin Yellow).

CONCLUSIONS

The use of the natural mineral montmorillonite as a precursor to creating substrate and catalyst for CNS synthesis was completed successfully. As the demand for superhydrophobic nanomaterials grows, CNS can be used directly in those applications. In the case of aqueous media application, acid treatments demonstrated the ability to change the super hydrophobic property of the CNS. This study also demonstrated the potential of montmorillonite mineral-derived nanomaterials in a variety of applications.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the support for this work from the "Study and application of nano functional material synthesis from natural mineral raw material", 2019-2022 research grant funded by the Mongolian Foundation for Science and Technology, Ministry of

Education, Culture, Science and Sports of Mongolia. The authors would also like to thank the Department of Applied and Environmental Chemistry at the University of Szeged for their support in characterizing the samples using SEM, TEM, and XRD.

REFERENCES

1. Čejka J., Roth W.J., Opanasenko M. (2017). Two-dimensional silica-based inorganic networks. In: Jerry L. Atwood (ed.) *Comprehensive supramolecular chemistry II*, Elsevier, 475-501. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.13647-9>
2. Haldar S.K., Tišljarić J. (2014). *Basic Mineralogy*. In: *Introduction to mineralogy and petrology*. Chapter II, Elsevier, 39-79. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-408133-8.00002-X>
3. Moulijn J.A., van Leeuwen P.W.N.M., van Santen R.A. (1993). Catalytic processes in industry. In: *Studies in surface science and catalysis*. Chapter II, Elsevier, 23-67. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)63806-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)63806-9)
4. Ashutosh Tiwari, Shukla S.K. (2014). *Advanced carbon materials and technology*. John Wiley & Sons, Inc. 1-514. <https://doi.org/10.1002/9781118895399>
5. Fang Y., Guo S., Li D., Zhu C., Ren W., et al. (2012). Easy synthesis and imaging applications of cross-linked green fluorescent hollow carbon nanoparticles. *ACS Nano*, **6**(1), 400-409. <https://doi.org/10.1021/nn2046373>
6. Zhao H., Zhang F., Zhang S., He S., Shen F., et al. (2018). Scalable synthesis of sub-100 nm hollow carbon nanospheres for energy storage applications. *Nano Res.*, **11**, 1822-1833. <https://doi.org/10.1007/s12274-017-1800-3>
7. Nieto-Márquez A., Romero R., Romero A., Valverde, J.L. (2011). Carbon nanospheres: Synthesis, physicochemical properties and applications. *J. Mater. Chem.*, **21**(6), 1664-1672. <https://doi.org/10.1039/C0JM01350A>
8. Ciasca G., Papi M., Businaro L., Campi G., Ortolani M., et al. (2016). Recent advances in superhydrophobic surfaces and their relevance to biology and medicine. *Bioinspir. Biomim.*, **11**(1). <https://doi.org/10.1088/1748-3190/11/1/011001>
9. Aljumaily M.M., Alsaadi M.A., Das R., Abd Hamid S.B., Hashim N.A., et al. (2018). Optimization of the synthesis of superhydrophobic carbon nanomaterials by chemical vapor deposition. *Sci. Rep.*, **8**(1). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21051-3>
10. Kim T.W., Chung P.W., Slowing I.I., Tsunoda M., Yeung E.S., et al. (2008). Structurally ordered mesoporous carbon nanoparticles as transmembrane delivery vehicle in human cancer cells. *Nano Lett.*, **8**(11), 3724-3727. <https://doi.org/10.1021/nl801976m>
11. Ghaemi F., Yunus R., Jassim L., Ahmadian A., Ismail F. (2015). Synthesis of carbon nanotube-carbon nanosphere on the CF surface by CVD. *Advanced Mater. Res.*, **1134**, 209-212. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1134.209>
12. Kumar A., Kostikov Y., Orberger B., Nessim G.D., Mariotto G. (2018). Natural laterite as a catalyst source for the growth of carbon nanotubes and nanospheres. *ACS Appl. Nano Mater.*, **1**(11), 6046-6054. <https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01117>
13. Miao J.Y., Hwang D.W., Narasimhulu K.V., Lin P.I., Chen Y.T., et al. (2004). Synthesis and properties of carbon nanospheres grown by CVD using Kaolin supported transition metal catalysts. *Carbon*, **42**(4), 813-822. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.053>
14. Poyraz A., Dag Ö. (2009). Role of organic and inorganic additives on the assembly of CTAB-P123 and the morphology of mesoporous silica particles. *Journal of Physical Chemistry C*, **113**(43), 18596-18607. <https://doi.org/10.1021/jp907303a>
15. Kim M.K., Ki D.H., Na Y.G., Lee H.S., Baek J.S., et al. (2021). Optimization of mesoporous silica nanoparticles through statistical design of experiment and the application for the anticancer drug. *Pharmaceutics*, **13**(2). <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics13020184>
16. Djowe A.T., Laminsi S., Njopwouo D., Acayanka E., Gagneaux E.M. (2013). Surface modification of smectite clay induced by non-thermal gliding arc plasma at atmospheric pressure. *Plasma Chem. Plasma Process.*, **33**(4), 707-723. <https://doi.org/10.1007/s11090-013-9454-8>
17. Maddalena R., Hall C., Hamilton A. (2019). Effect of silica particle size on the formation of calcium silicate hydrate [C-S-H] using thermal analysis. *Thermochimica Acta*, **672**, 142-149. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2018.09.003>
18. Marsh A., Heath A., Patureau P., Evernden M., Walker P. (2018). Alkali activation behaviour of un-calcined montmorillonite and illite clay minerals. *Applied Clay Science*, **166**, 250-261. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.011>
19. Zhuang L., Zhang W., Zhao Y., Shen H., Lin H., Liang J. (2015). Preparation and characterization of Fe₃O₄ particles with novel nanosheets morphology and magnetochromatic property by a modified solvothermal method. *Sci. Rep.*, **5**. <https://doi.org/10.1038/srep09320>
20. Pol V.G., Pol S.V., Calderon Moreno J.M., Gedanken A. (2006). High yield one-step synthesis of carbon spheres produced by dissociating individual hydrocarbons at their autogenic pressure at low temperatures. *Carbon*, **44**(15), 3285-3292. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2006.06.023>
21. Zhao N., Wang J., Shi C., Liu E., Li J., He C. (2014). Chemical vapor deposition synthesis of carbon

- nanospheres over Fe-based glassy alloy particles. *Journal of Alloys and Compounds*, **617**, 816-822. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.08.072>
22. Hussain N., Alwan S., Alshamsi H., Sahib I. (2020). Green synthesis of S- and N-codoped carbon nanospheres and application as adsorbent of Pb (II) from aqueous solution. *International Journal of Chemical Engineering*, **2020**. <https://doi.org/10.1155/2020/9068358>
 23. Boufades D., Hammadou S., Mesdour N., Moussiden A., Benmebrouka H., et al. One-step synthesis and characterization of carbon nanospheres via natural gas condensate pyrolysis. *Fullerenes, Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **28**(9), 716-723. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2020.1750383>
 24. Azri F.A., Sukor R., Hajian R., Yusof N. A., Bakar F.A., et al. (2017). Modification strategy of screen-printed carbon electrode with functionalized multi-walled carbon nanotube and chitosan matrix for biosensor development. *Asian Journal of Chemistry*, **29**(1), 3136. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2017.20104>
 25. Trykowski G., Biniak S., Stobinski L., Lesiak B. (2010). Preliminary investigations into the purification and functionalization of multiwall carbon nanotubes. 118. In *Acta Physica Polonica A*, **118**(3), 515-518. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.118.515>
 26. Slobodian P., Riha P., Olejnik R., Cvelbar U., Saha P. (2013). Enhancing effect of KMnO₄ oxidation of carbon nanotubes network embedded in elastic polyurethane on overall electro-mechanical properties of composite. *Composites Science and Technology*, **81**, 54-60.
 27. Santangelo S., Messina G., Faggio G., Abdul Rahim S.H., Milone C. (2012). Effect of sulphuric-nitric acid mixture composition on surface chemistry and structural evolution of liquid-phase oxidised carbon nanotubes. *Journal of Raman Spectroscopy*, **43**(10), 1432-1442. <https://doi.org/10.1002/jrs.4097>
 28. Ciofani G., Raffa V., Pensabene V., Menciasci A., Dario P. (2009). Dispersion of multi-walled carbon nanotubes in aqueous pluronic F127 solutions for biological applications. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **17**(1), 11-25. <https://doi.org/10.1080/15363830802515840>
 29. Gu J., Su S., Li Y., He Q., Shi J. (2011). Hydrophilic mesoporous carbon nanoparticles as carriers for sustained release of hydrophobic anti-cancer drugs. *Chemical Communications*, **47**(7), 2101-2103. <https://doi.org/10.1039/C0CC04598E>
 30. Singhal S., Dixit S., Shukla A.K. (2019). Structural analysis of carbon nanospheres synthesized by CVD: an investigation of surface charges and its effect on the stability of carbon nanostructures. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, **125**(80). <https://doi.org/10.1007/s00339-018-2372-0>
 31. Hoc Thang N., Sy Khang D., Duy Hai T., Thi Nga D., Dinh Tuan P. (2021). Methylene blue adsorption mechanism of activated carbon synthesised from cashew nut shells. *RSC Advances*, **11**(43), 26563-26570. <https://doi.org/10.1039/D1RA04672A>
 32. Hammadou née Mesdour S., Boufades D., Bousak H., Moussiden A., Benmabrouka H., et al. (2022). Potential application of carbon nanospheres as adsorbent for the simultaneous desulfurization and demetallization of transportations fuels. *Fullerenes Nanotubes and Carbon Nanostructures*, **30**(4), 419-427. <https://doi.org/10.1080/1536383X.2021.1947809>



Бодончийн голын гялтгануурын найрлага, шинж чанарын судалгаа

Ц.Золзаяа*, Г.Оюун-Эрдэнэ, Ж.Тэмүүжин

Шинжлэх ухааны академи, Хими, химийн технологийн хүрээлэн, Улаанбаатар 13330, Монгол улс

*E-mail: ts.zolzayaa@yahoo.com

Хүлээн авсан: 21.10.2019

Хяналтанд: 23.10.2019

Хэвлэлтэнд авсан: 14.11.2019

Хураангуй: Монгол оронд гялтгануурын орд газрууд цөөнгүй байдаг хэдий ч гялтгануурын нөөцийг нарийвчлан тогтоож, химийн найрлага болон эрдэс зүйн судалгааг хийсэн дорвитой судалгааны ажил төдийлөн байхгүй байна. Бид энэхүү судалгааны ажилдаа Ховд аймгийн, Алтай сумын Бодончийн голын гялтгануурын ордын ил газрын гадарга (гялтгануур-1) болон гүнийн (гялтгануур-2) гэсэн хоёр дээжийг сонгон авч шинж чанар, эрдэс бүрдэл зэргийг нарийвчлан судаллаа. Энэхүү судалгааны ажлын гол ач холбогдол нь өөрийн орны шаварлаг эрдсийг ашиглан шинэ материал гарган авах буюу өөрөөр хэлбэл, шаварлаг эрдсийг янз бүрийн нөхцөлд хүчлийн уусгалтанд оруулан нано нүх сүвэрхэг материал гарган авах ажлын үндсэн суурь судалгааны материал болох юм.

Гялтгануурын дээжнүүдийн химийн найрлагыг рентгенфлуоросценц (XRF), эрдсийн найрлагыг рентгендиффрактометр (XRD), функциональ бүлгүүдийг нил улаан туяаны спектроскопийн арга (FTIR) болон нунтгийн хувийн гадаргуугийн талбайг багажит шинжилгээний аргаар (BET) тус тус тодорхойллоо.

Химийн найрлагын хувьд гялтгануур-1 дээжинд цахиурын оксид 45.68%, хөнгөнцагааны оксид 31.22%, гялтгануур-2 дээжинд цахиурын оксид 45.2%, хөнгөнцагааны оксид 38.5% тус тус агуулагдаж байна. Мөн бага хэмжээний төмөр болон магни агуулсан байгааг тогтоолоо. Дээжнүүдийн хувийн гадаргуугийн талбай 13.11 - 14.65 м²/г байна. Гялтгануурын эрдсийн найрлагын судалгаагаар дээрхи 2 дээжинд голлон мусковитын (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂) төрлийн эрдэс байгааг тогтоолоо.

Түлхүүр үг: гялтгануур, мусковит, шаварлаг эрдэс, биотит .

ОРШИЛ

Шаварлаг чулуулаг нь түгээмэл тархацтай байгалийн эрдэс түүхий эдийн ангилалд багтах ба түүний эрдэс зүй болон физик химийн шинж чанараас хамаарч барилгын болон сантехникийн керамик эдлэл, барьцалдуулагч материалын үйлдвэрлэл, гоо сайхны бүтээгдэхүүн зэрэг үйлдвэрлэлийн бүхий л салбарт ашиглаж ирсэн түүхтэй. Технологийн дэвшлийн эрин үед шаварлаг эрдсийн үйлдвэрлэлийн хэрэглээ нь нанотехнологийн түвшинд хүрсэн явдал түүний кристалл бүтцийн онцлогийг нарийвчлан судлаж тогтоосонд оршино [1].

Шаварлаг эрдсийг хүчлийн уусгалтанд оруулснаар ихэвчлэн аморф цахиурын оксид үүсдэг. Гэвч, ижил төрлийн шаварлаг эрдсийн урвалын бүтээгдэхүүний химийн найрлага нь агуулагдаж буй хольцоосоо хамаардаг [2]. Гялтгануур байгаль дээр талст байдлаар нилээд элбэг тохиолдоно. Гялтгануурын бүлэгт байгаль дээр тархсан төрөл бүрийн найрлагатай гялтгануурууд орно. Үүнд, кали ба натритай гялтгануур (мусковит) KAl₂(OH)₂[AlSi₃O₁₀], төмөр, магнитай гялтгануур K(Mg,Fe)₃(OH,F)₂, лититэй

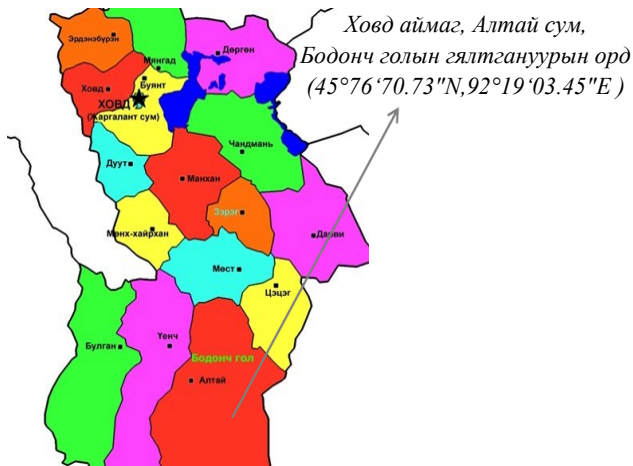
гялтгануур (лепидолит) KLi_{1.5}(F,OH)₂[AlSi₃O₁₀], цинвальдит KLiFeAl(AlSi₃O₁₀) зэрэг багтдаг [3]. Гялтгануурын талст бүтэц нь монтмориллониттэй төстэй боловч силикатын үеүд эмх замбараагүй байрласан, үеүдийн завсар хооронд бага хэмжээний ус агуулагдсан байдгаараа ялгаатай юм [4]. Эрдсийн химийн найрлага нь түүний бүтэц болон цаашлаад хүчилтэй урвалд орох чанарыг тодорхойлдог. Гялтгануурын үелсэн бүтэц буюу 2:1 харьцаатай байдаг ба 2:1 үелсэн торон бүтэцтэй эрдэсүүд ерөнхийдөө гадаргуугын талбай их цахиурын оксидыг үүсгэдэг. Учир нь тетраэдр үеийн цахиурын оксид хүчлийн уусалтанд илүү тэсвэртэй байдаг [5]. Мусковит нь ерөнхийдөө хуудаслаг үелсэн бүтэцдээ кали агуулсан мөн октаэдр болон тетраэдр бүтэцдээ цахиур ба хөнгөнцагаан агуулсан байдлаар тохиолддог [6].

Энэхүү судалгааны ажлын зорилго нь шаварлаг эрдэс болох гялтгануурын хими болон эрдэс зүйн найрлагыг нарийвчлан судалж үнэлэлт дүгнэлт өгөх явдал юм. Монгол орны гялтгануурын эрдсийг химийн боловсруулалтанд оруулж, нүх сүвэрхэг материал гарган авсан судалгааны ажил одоогоор

хийгдээгүй байгаа тул энэхүү ажил нь гялтгануурын эрдсийг хүчлийн уусгалтанд оруулж, нүх сүвэрхэг материал гарган авах технологийн судалгааны үндсэн суурь судалгааны материал болно.

СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ

Ховд аймгийн Алтай сум нь нийслэл Улаанбаатар хотоос 1750 км, зайтай оршдог. Бодончийн голын гялтгануурын ордын геологийн судалгааг анх 1972



Зураг 1. Алтай сум, Бодонч гол

онд хийж байсан бөгөөд энэхүү судалгаагаар гялтгануурын найрлага дахь мусковитын эзлэх хувь зэргээс хамааран 4 бүлэгт хуваасан байна. Үүнд: мусковит 80-100%, биотит-мусковит 50-80%, мусковит-биотит 20-50%, биотит -0-20% [7].



Зураг 2. Бодонч голын гялтгануурын гадаад байдал

Ховд аймгийн Алтай сумын Бодонч голын (Зураг 1) гялтгануурын ордын дээж (Зураг 2)-ээс авч химийн найрлагыг рентгенфлуоросценцын (XRF), эрдэсийн найрлагыг рентген диффрактометр (MAXima_X XRD-7000) болон нил улаан туяаны спектрометр (IRPrestige-21), гадаргуугийн талбайг (BET) тус тус

Хүснэгт 1. Гялтгануурын бүлгийн эрдсийн химийн найрлага, % [2]

№	Эрдсүүд	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O
1	Мусковит	45.2	38.5	-	-	11.8
2	Парагонит	47.1	40.1	-	-	-
3	Биотит	32.83-44.94	9.43-31.69	0.13-27.6	0.28-28.34	6.18-11.43
4	Депидолит	46.9-60.6	11.33-28.8	-	-	4.82-13.85
5	Цинвальдит	41.6-46.74	19.61-25.7	-	-	2.86-4.55
6	Росколит	49.88	9.61	-	-	-



Зураг 3. Ил газраас авсан дээж (2018 он)



Зураг 4. Гүнээс авсан дээж (2019 он)

тодорхойлсон. 2018 онд Бодончийн ордын ил газраас авсан гялтгануур-1 (Зураг 3) дээж, 2019 онд далд буюу 10м орчим гүнээс гаргаж авсан гялтгануур-2 (Зураг 4) дээжүүдийг харьцуулж судалгаа явууллаа. Гялтгануурын эрдэс нь хуудаслаг үелсэн бүтэцтэй байдаг тул ган бөмбөлөг, чичиргээт тээрэмд (ВМЦ-3), нунтаглаж 1 мм шигшүүрээрээ нэвтэрсэн дээжийг судалгаанд ашиглалаа.

ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Химийн судалгаа

Гялтгануурын эрдсүүдийг химийн найрлагаар нь дотор нь 6 бүлэгт хуваадаг бөгөөд энэхүү ангилалыг Хүснэгт 1-д [3], Бодончийн голын гялтгануур-1 болон 2 дээжний химийн найрлагын дүнг Хүснэгт 2-т тус тус үзүүлэв.

Гялтгануурын дээжнүүдийн химийн найрлагыг, гялтгануурын эрдсийн химийн найрлагаар нь ангилсан Хүснэгт 1-тэй [3] харьцуулж харууллаа. Хүснэгт 2-оос харахад, гялтгануур-1 дээжинд цахиурын оксид (SiO₂) 45.68%, хөнгөнцагааны оксид (Al₂O₃) 31.22% тус тус агуулагдаж байна. Мөн бага хэмжээний төмөр болон магни агуулсан бол гялтгануур-2 дээжинд цахиурын оксид (SiO₂) 45.2%, хөнгөнцагааны оксид (Al₂O₃) 38.5% тус тус агуулагдаж байна. Хүснэгт 1-тэй харьцуулахад, бидний сонгож авсан 2 дээж мусковитын төрлийн гялтгануурын төрөлд багтаж байна. Нүх сүвэрхэг материалын шингээлтийн багтаамжийг үнэлэх чухал үзүүлэлт бол хувийн гадаргуугийн талбай юм [8]. Шаварлаг эрдэс болох монтмориллонитын шаврын хувийн гадаргуугийн талбай 31.3 м²/г байсан бөгөөд 2 М (молийн) давсны хүчилд (HCl) - д 80°C-ийн температурт уусгахад дараа 93.9 м²/г нэмэгдэж байсан байна [2]. Гялтгануурын дээжнүүдэд урвалын идэвхтэй хэсгийн хэмжээ ямар хэмжээнд байгааг гаргах зорилгоор нунтаглаж бэлтгэсэн дээжний хувьд хувийн гадаргуугийн талбайг тодорхойлж

Хүснэгт 2. Гялтгануурын химийн найрлага (XRF, 2019)

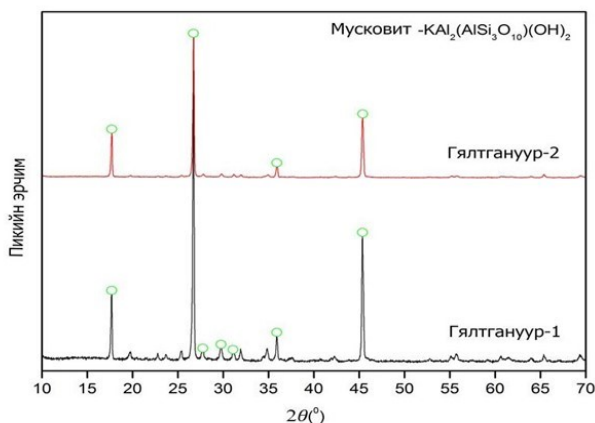
Дээж	Элементийн агуулга, %					Гадаргуугийн талбай, м ² /г
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	
Гялтгануур-1	45.68	31.22	4.16	1.27	10.51	14.65
Гялтгануур -2	44.8	38.5	3.17	0.31	10.31	13.11

үзэхэд гялтгануур -1 дээжний хувийн гадаргуугийн талбай 14.65 м²/г, харин гялтгануур -2 дээжний хувийн гадаргуугийн талбай нь 13.11 м²/г байна.

Эрдэс бүрдэлийн судалгаа

Гялтгануурын эрдсийн найрлагыг тогтоох зорилгоор рентгендифракцийн судалгааг хийхэд голлох эрдэс нь мусковит (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂) эрдэс болохыг тогтоолоо (Зураг 5). Мусковитын эрчмүүд нь 2q = 20.856, 26.638, 36.541, 39.466, 45.79° шугамууд дээр голлон илэрдэг байна [9]. Манай 2 дээжний хувьд мусковитын эрчмүүд нь 2q = 17.76, 19.65, 19.87, 22.79, 23.65, 26.79, 45.42° шугамууд дээр тодоор илэрсэн. Өөрөөр хэлбэл, Бодонч голын ордын

бүтцийн нэгжүүд, функциональ бүлгүүдийг тодорхойлох боломжтой байдаг [10]. Хэвлэлийн материалаас үзэхэд, цахиурын бүлэг нь 1100-900, 830-740, 500-400 см⁻¹, карбонатын бүлэг нь 1500-1400 см⁻¹, гидроксилын бүлэг нь 3450, 1650 см⁻¹ мужуудад тод илэрдэг байна [11]. НУТ-ны спектроскопийн үзүүлэлтийг Хүснэгт 3-д үзүүлэв. Мөн гялтгануурын нил улаан туяаны нэвтрүүлэлтийн эрчмийн үр дүнг Зураг 6-д үзүүлээ. Хүснэгт 3-аас үзэхэд ОН бүлгээс үүсэх шингээлтийн зурвас нь зөвхөн валентын хэлбэлзэлд хамаарах ба 3500-3200 см⁻¹ долгионы тооны мужид илэрнэ. Усны молекул нь 3500-3200 см⁻¹ ба 1650-1620 см⁻¹ долгионы тоонд харгалзах мужид шингээлтийн

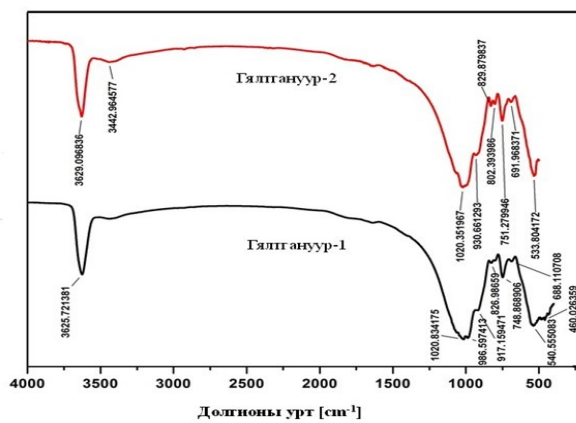


Зураг 5. Гялтгануурын дээжнүүдийн эрдэс бүрдэл.

гялтгануурын дээжний химийн болон эрдсийн найрлагын шинжилгээний дүнгүүдээс үзэхэд, уг судалгаанд авсан дээж нь мусковитын эрдэс зонхилсон, цахиурын оксидын агууламж багатай шаварлаг эрдэс болох нь харагдаж байна.

Нил улаан туяаны (НУТ) спектрийн судалгаа

Оптикийн спектроскопийн олон төрлүүдээс орчин үед судлаачдын өргөн хэрэглэдэг арга нь НУТ-ны спектроскопийн арга юм. Энэ аргаар тухайн бодисын төлөв байдал, хэмжээнээс үл хамааран



Зураг 6. Гялтгануурын дээжнүүдийн НУТ-ны спектрометрийн бичлэг.

зурвас ажиглагдана. Хүчилтөрөгчийн атомууд хоёр цахиурын атомын хооронд гүүрэн Si-O-Si холбоосоор эсвэл нэг атомтой төгсгөлийн Si-O холбоосоор холбогдсон байж болно. Тухайлбал, 1090-990 см⁻¹ долгионы тоонд харгазах зурвасууд нь Si-O-Si(Al) гүүрэн холбоосын валентын хэлбэлзлийг илэрхийлнэ. 750-550 см⁻¹ долгионы тоонд харгазах сул шингээлтийн зурас нь тетраэдр ба октаэдр бүтэцтэй Si-O-Si(Al) холбоос буйг үзүүлнэ. Al-O холбоосыг Si-O холбоостой харьцуулахад илүү урт,

Хүснэгт 3. Гялтгануурын дээжнүүд болон НУТ-ны спектрийн зурвасын үзүүлэлтүүд

Давтамж (см ⁻¹)	Хэлбэлзлийн төрөл
3500-3000	Валентын хэлбэлзэл (-ОН, НОН)
1650-1620	Деформацийн хэлбэлзэл (НОН)
1090-900	Тэгш хэмгүй валентын хэлбэлзэл (Т-O-Si, Т=Si эсвэл Al)
750-550	Тэгш хэмтэй валентын хэлбэлзэл (Si-O-Si, Al-O-Si)
470-430	Деформацийн хэлбэлзэл(Si-O-Si, Si-O-Si)

сул тул түүний бат бэх 1.5-1.7 дахин бага байна. Si-O бүлгийн НУТ-ны шингээлтэнд 1090-900 см⁻¹ долгионы тооны мужид орших валентын хэлбэлзлийн зурвасууд хамаарна.

Зураг 6-аас харахад гялтгануур -1 болон гялтгануур-2 дээжний хувьд 986.59, 1020.83 см⁻¹ болон 930.66, 1020.35 см⁻¹ долгионы тооны мужид илэрсэн шингээлтийн зурвасууд нь төрөл бүрийн силикат ба алюмосиликатын болон аморф фазын ердийн орто ба диортосиликатын анионуудын Si-O гүүрэн бус холбоосын валентын хэлбэлзлийг үзүүлж байна. Мөн (450.03, 476.90, 533.80, 540.56, 668.11, 671.97, 748.87 см⁻¹) кварц болон Si-O-Si(Al) холбоос байгааг илэрхийлж байна. 3625.72 болон 3620.09 см⁻¹ долгионы тооны мужийн шингээлтүүд нь ОН бүлгийн валентын хэлбэлзэлд хамаарч байна.

ДҮГНЭЛТ

Гялтгануур -1 дээжинд цахиурын оксид (SiO₂) 45.68%, хөнгөнцагааны оксид (Al₂O₃) 31.22%, калийн оксид (K₂O) 10.51% тус тус агуулагдаж байна. Мөн бага хэмжээний төмөр болон магни өөртөө агуулсан бол гялтгануур -2 дээжинд цахиурын оксид (SiO₂) 45.2%, хөнгөнцагааны оксид (Al₂O₃) 38.5%, калийн оксид (K₂O) 10.31% тус тус агуулагдаж байгаа бөгөөд гялтгануурын төрлийн эрдсийн химийн найрлагатай харьцуулж үзэхэд мусковитын төрлийн шавар болохыг тогтоов.

Судалгаанд авсан нунтаглан гялтгануур -1 дээжний хувийн гадаргуугийн талбай нь 13.11 м²/г, гялтгануур -2 дээжний хувьд 14.65 м²/г байгаа нь дараагийн уусгалтын туршилтанд тохиромжтой гэж үзэж байна.

Рентгенфазын шинжилгээгээр гялтгануурын дээж нь мусковит (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂) эрдэс болохыг тогтоосон нь өмнөх химийн найрлагын судалгааны дүнг баталж байна.

Гялтгануур -1 болон гялтгануур -2 дээжний хувьд 986.59, 1020.83 см⁻¹ болон 930.66, 1020.35 см⁻¹ долгионы тооны мужид илэрсэн шингээлтийн зурвасууд нь төрөл бүрийн силикат ба алюмосиликатын болон аморф фазын ердийн орто ба диортосиликатын анионуудын Si-O гүүрэн бус холбоосын валентын хэлбэлзлийг үзүүлж байна. Мөн (450.03, 476.90, 533.80, 540.56, 668.11, 671.97, 748.87 см⁻¹) кварц болон Si-O-Si(Al) холбоос байгааг тогтоолоо.

ТАЛАРХАЛ

Боловсрол, Соёл, Шинжлэх Ухаан, Спортын Яамны захиалгаар, Шинжлэх Ухаан, Технологийн сангийн санхүүжилтээр 2019-2021 оны хооронд хэрэгжиж буй “Нано бүтэцтэй функциональ материалыг эрдэс түүхий эдээс нийлэгжүүлэх судалгаа болон хэрэглээ” сэдэвт суурь судалгааны төслийн хүрээнд энэхүү судалгааны ажлыг хийж гүйцэтгэв.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. Б. Намжилдорж. (2018). Монгол орны шаварлаг түүхий эдийн судалгаа, туршилт боловсруулалт, *ШУТИС-ийн хэвлэх үйлдвэр*, Улаанбаатар.
2. J. Temuujin, Ts. Jadamba, G. Burma, Sh. Erdenechimeg, J. Amarsanaa, K.J.D. MacKenzie (2004) Characterisation of acid activated montmorillonite clay from Tuulant (Mongolia). *Ceramics International*. 30. p. 251-255
3. С. Дашдаваа, Л. Жаргал. (2000) Эрдэс чулуулаг ба судлал, *ШУТИС-ийн хэвлэх үйлдвэр*. Улаанбаатар.
4. K. Lammers, M.M. Smith A. Carroll. (2017). Muscovite dissolution kinetics as a function of pH at elevated temperature. *Chemical Geology*. 4. p. 149-158.
5. K.J.D. MacKenzie, K. Okada, J. Temuujin. (2004) Nanoporous inorganic materials from mineral templates. *Current Applied Physics*. 4. p. 167-170.
6. Б. Намжилдорж, (2017) Монгол орны шаварлаг чулуулаг, *ШУТИС-хэвлэх үйлдвэр*. Улаанбаатар.
7. Министерство общественной безопасности монгольской народной республики Геолого-промышленная оценка бодончинеского месторождения мусковита - Том 1. 1972 год. Уланбатор.
8. J. Luo, T. Jiang, (2017) Porous Materials from Thermally activated Kaolinite: Preparation, Characterization and Application. *Materials*. 10. p. 647.
9. A.V. Chichagov, (1990) Information-Calculating System on Crystal structure data of minerals (MINCRYST), *Кристаллография*. 35(3). p. 610-616.
10. Д. Монхообор, Г. Батчимэг, (2009) Молекулын бүтэц ба спектроскопи, *БИТПЕСС ХХК*. Улаабаатар.
11. И.И. Плюснина, (1977) Инфракрасные спектры минералов, *Изд-во Моск.ун-та*. с. 137-139.

Characterization of mica from bodonchiin gol deposit (mongolia)

Ts.Zolzaya*, G.Oyun-Erdene, J.Temuujin

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar 13330, Mongolia

*E-mail: ts.zolzayaa@yahoo.com

Хүлээн авсан: 21.10.2019

Хяналтанд: 23.10.2019

Хэвлэлтэнд авсан: 14.11.2019

Abstract: Although there are many mica deposits in Mongolia, there is no substantial study of the composition of the mica and the chemical composition and on their utilization. In this work, we characterized the minerals composition of two different samples which was located on the surface (mica-1) and in 10 m depth from the surface (mica-2) of the Bodonchin river deposit from Altai sum, Khovd province (Mongolia). The main objective of this research work was to prepare nanoporous materials from clay minerals by a different acid leaching condition. In order to evaluate the leaching characteristics, the chemical composition, mineral composition, bonding characteristics and specific surface area of mica samples were determined by X-ray fluorescence, X-ray diffractometer, FTIR and BET method, respectively. The main chemical composition of mica sample-1 consists of silicon dioxide 45.68%, and aluminum oxide 31.22%, potassium oxide 10.51% while mica sample-2 contains silicon dioxide 45.2%, and aluminum oxide 38.5%, potassium oxide 10.31%, respectively. These samples also contained the lesser amount of iron and magnesium. The specific surface areas vary from 13.11 to 14.65 m²/g. The main mineral compound of both mica samples was muscovite (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(OH)₂). There is negligible influence of the sample's location on the chemical and mineralogical compositions of the mica.

Keywords: mica, muscovite, clay minerals, biotite.

© The Author(s). 2019 **Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

DOI: <https://doi.org/10.5564/bicct.v0i7.1269>



ЭРДЭМ ШИНЖИЛГЭЭНИЙ БҮТЭЭЛ

Нуман цахилалтын аргаар усан орчинд нүүрстөрөгчийн нано хоолой гарган авах урьдчилсан судалгаа

Р. Уламбаяр*, Б. Даваабал, Г. Оюун-Эрдэнэ, Ж. Тэмүүжин

Хими, химийн технологийн хүрээлэн, Шинжлэх ухааны академи, Улаанбаатар 13330, Монгол улс.

*E-mail: ulambayar@mas.ac.mn

Хүлээн авсан: 19.10.2020

Хянасан: 21.11.2020

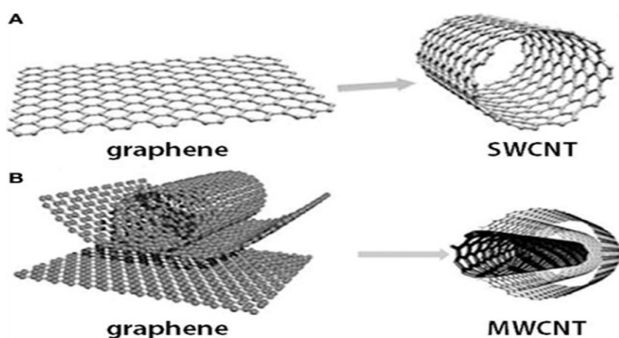
Хэвлэлтэнд авсан: 27.11.2020

Хураангуй: Нүүрстөрөгчийн нано хоолойг хэрэглэнээс хамаарч физик, хими, анагаах ухаан, компьютер гэх зэрэг салбаруудад эрчимтэй судлаж байна. Иймээс ч өндөр чанартай олон ханатай нүүрстөрөгчийн нано хоолойг бага зардлаар их хэмжээтэй, гарган авах арга техникийг хөгжүүлэх нь нэн чухал юм. Бид бага зардлаар нүүрстөрөгчийн нано хоолойг хялбараар гарган авах судалгааг явууллаа. Нэрмэл ус бүхий зузаан тунгалаг хуванцар саванд бал чулуун хоёр электродыг босоо хэлбэртэй байрлуулан хооронд нь хувьсах гүйдлийн нуман цахилалт цахилуулан нүүрстөрөгчийн нано хоолойг гарган авсан. Энэхүү төхөөрөмж нь энгийн хялбар хийцтэй бөгөөд ус нь тусгаарлагч орчин болж, системийг хөргөдөг. Гарган авсан нүүрстөрөгчийн хөөнд рентген дифракцийн (XRD) болон нил улаан туяаны спектрийн (FTIR) шинжилгээг техникийн олон ханатай нүүрстөрөгчийн нано хоолойтой харьцуулан хийж гүйцэтгэсэн. Эдгээр шинжилгээгээр олон ханатай нүүрстөрөгчийн нано хоолой туршилтын явцад үүссэн болохыг баталлаа.

Түлхүүр үг: Нуман цахилалт, нүүрстөрөгчийн нано хоолой, графен, графит (бал чулуу)

ОРШИЛ

Нано технологиор нарийн төвөгтэй атом молекулын хэмжээтэй нано бүтцийг бүтээдэг. Нано хэмжээ гэдэг нь метрийн тэр бум хуваасан хэмжээ (10^{-9} м) юм. Нүүрстөрөгчийн нано хоолойг анх 1991 онд доктор Сумио Ижима цахилгаан нумын арга ашиглан синтезлэн гарган авсан байдаг [1]. Нүүрстөрөгчийн нано хоолой нь олон өвөрмөц шинж чанартай бөгөөд тухайлбал, бат бөх болон цахилгаан дамжуулах чанар өндөртэй, дулаан тэлэлтийн коэффициент бага г.м. Нүүрстөрөгчийн нано хоолой нь графены хавтгай хуудсаар бүтээгдсэн байдаг ба тодорхой температурт нанометрийн хэмжээний диаметр бүхий ороомог хоолойг үүсгэдэг [2,3]. Синтезийн аргаас хамаарч дан ханатай (SWCNTs), давхар ханатай (DWCNTs) болон олон давхар хана (MWCNTs) бүхий нүүрстөрөгчийн нано хоолойнууд үүсдэг [4].

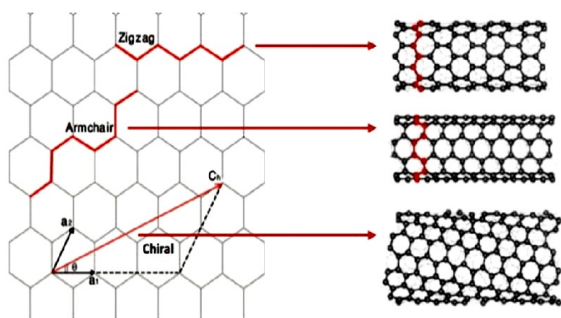


Зураг 1. Графин ба нүүрстөрөгчийн нано хоолойнууд: (A) нэг ханатай нүүрстөрөгчийн нано хоолой (SWCNT) ба (B) олон ханатай нүүрстөрөгчийн нано хоолой (MWCNT) бүтэц үүсэх загвар [5]

Нүүрстөрөгчийн нано хоолой нь 100 нм-ээс бага диаметртэй, урт нь хэдэн микрометр хэмжээтэй байдаг. Дан ханатай нүүрстөрөгчийн нано хоолой нь графены нэг давхаргаас ороомог болон үүсэх ба энэ нь 2 төгсгөлдөө хаалттай болон нээлттэй байж болно (*Зураг 1(A)*). Дан ханатай нүүрстөрөгчийн нано хоолойд нүүрстөрөгчийн атом нь гексагонал орон тортой байх ба дан болон давхар холбоо нь sp^2 эрлийзжилтээс бүрдсэн байдаг.

Олон ханатай нүүрстөрөгчийн нано хоолой нь хэд хэдэн дан ханатай нүүрстөрөгчийн нано хоолойнуудын давхацсан бүтэцтэй байдаг (*Зураг 1(B)*). Нүүрстөрөгчийн нано хоолой нь синтезийн аргаас хамаарч янз бүрийн орон зайн бүтцийг үүсгэдэг. Өөрөөр хэлбэл, графены нүүрстөрөгчийн 6 талт холбооны симметрийн тэнхлэгтэй ямар өнцгөөр хуйлав гэдгээс хамаарч эрс тэс өөр шинж чанартай хоолойнууд үүсдэг бөгөөд гурван төрлийн ялгаатай байрлалыг үүсгэснийг зургаар үзүүлэв (*Зураг 2*). Үүнд: Түшлэгтэй сандал шиг хэлбэртэй (*Armchair*), зиг заг шиг хэлбэртэй (*Zig Zag*), чирал хэлбэртэй (*Chiral*). Түшлэгтэй сандал шиг хэлбэртэй нүүрстөрөгчийн нано хоолой нь металл шинж чанартай бол нөгөө 2 нь хагас дамжуулагч шинж чанартай байдаг.

Нүүрстөрөгчийн нано хоолойг синтезлэн гарган авахад өргөн хэрэглэдэг аргуудад цахилгаан нуман цахилалтын арга, химийн ууршуулалтын арга, лазер зүсэлтийн аргууд ордог [7–10]. Эдгээр аргууд нь их хэмжээтэй бүтээгдэхүүн гарган авахад хүндрэлтэй



Зураг 2. Графины хуудсыг хэрхэн хуйлахаас хамаарч 3 хэлбэрийн нүүрстөрөгчийн nano хоолой үүсгэдэг болохыг харуулсан бүдүүвч [6]

бөгөөд хөрөнгө оруулалт болон үйл ажиллагааны зардал өндөртэй мөн бүтээгдэхүүний гарц бага юм. Нүүрстөрөгчийн nano хоолой гарган авах эдгээр аргуудаас нуман цахилалтын аргыг судлаачид практикт хэрэглэдэг. Өндөр чанартай нүүрстөрөгчийн nano хоолой гарган авахад вакуум орчинд нуман цахилалтын аргыг ашигладаг [11].

Сүүлийн үед нүүрстөрөгчийн nano хоолойг шингэн азот болон ионгүйжүүлсэн усан орчинд нуман цахилалтын аргаар гарган авах судалгаа судлаачдын анхаарлыг ихээр татаж байна [12-13]. Усан орчинд нуман цахилалтын аргаар нүүрстөрөгчийн nano хоолой гарган авах нь эдийн засгийн хувьд хэмнэлттэй, хялбар арга юм.

Мөн үйлдвэрлэлийн өртөг зардлыг хямдруулах нэг арга бол үнэтэй графит, бал чулууны оронд байгалийн нүүрс хэрэглэх юм. Битумэн нүүрс ба калийн шүлтийн хольцыг пиролизод оруулан ННХ болон идэвхжүүлсэн нүүрсний хольцыг гарган авсан байна [14]. Пиролизын аргаар гарган авсан нүүрсэн электрод (annealed coal) ашиглан нуман цахилалтын аргаар нэг болон олон ханатай нүүрстөрөгчийн nano хоолой, графен гарган авах судалгаа хийгдсэн [15] боловч цэвэршилт төдийлөн өндөр биш байсан.

Энэхүү судалгааны ажлын зорилго нь хувьсах гүйдлийн цахилгаан нуман цахилалтын аргаар энгийн хялбар тоног төхөөрөмж ашиглан усан орчинд олон ханатай нүүрстөрөгчийн nano хоолой гарган авах юм.

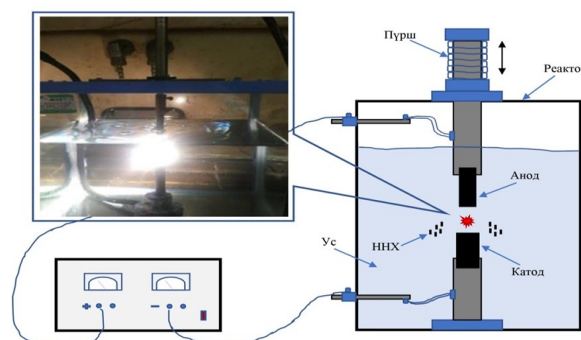
СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ

Бид туршилтанд 100 мм урттай 8 мм болон 10 мм диаметртэй графитан саваа ашигласан. Графит савааны физик үзүүлэлтийг үйлдвэрлэгчийн дагалдах паспортоос авсныг Хүснэгт 1-д үзүүлэв.

Хүснэгт 1. Графит савааны физик үзүүлэлт

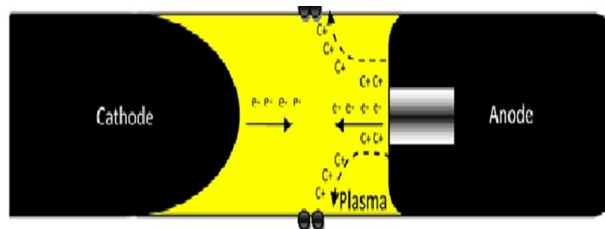
Эзэлхүүн жин	Хувийн эсэргүүцэл	Дулаан дамжуулалт (100 ⁰ C)	Дулаан тэлэлтийн коэффициент (Т/температур 600 ⁰ C)	Хатуулаг	Шахалтын баг бөх	Уян харимхайн модуль	Нух сүвний хэмжээ	Үнс	Цэвэр үнс	Мөхлөгийн хэмжээ
г/см ³	Мил Ом	W/m.k	10 ⁻⁶ / ⁰ C	HSD	МПа	ГПа	%	мг/г	мг/г	Микрон
1.82	8-11	121.1	5.46	50	65	9	17	0.5	0.05	13-15

Туршилтанд графитан катод болон анодыг зузаан тунгалаг хуванцар савандбосоо хэлбэртэй байрлуулан тогтоогоод нэрсэн усаар савыг тодорхой түвшинд дүүргээд хувьсах гүйдлийн нуман аппаратанд холбосон. Аппаратыг асааж анодыг дээрээс нь пүршээр шахах замаар нуман гүйдлийг үүсгэхийн тулд ойролцоогоор 1 мм-ийн зайтай байрлуулж туршилтыг явуулсан болно (Зураг 3). Анод, катодын хооронд өдөөх хүчдэл нь 16 V байв. Хоёр электродын хооронд нум цахилалт үүсэх үед хар өнгийн хөө тортог нь урвалын саванд байгаа усанд бүх чиглэлд цацагдана.



Зураг 3. Усан орчинд олон ханатай нүүрстөрөгчийн nano хоолой гарган авахад ашигласан цахилгаан нуман реакторын бүдүүвч

Катодоос тасралтгүй ялгарах электрон нь анодыг их хурдтайгаар бөмбөгддөг. Катодын гүйдлийн нягт анодынхоос бага байдаг тул катодын диаметр нь ихэвчлэн анодын диаметрээс их байдаг. Электродууд дээрх температур өсөхөд нүүрстөрөгч нь хуурай нэрэгдэх ба үүний үр дүнд нүүрстөрөгчийн nano хоолой үүсдэг. Хувьсах гүйдлийн цахилгаан нуман цахилалтын үед электрод дээрх гүйдэл нь үе үе өөрчлөгдөх ба электродууд дээр тунадас үүсэх нь ажигладаггүй. Нүүрстөрөгчийн уур нь плазм дахь дулааны



Зураг 4. Хувьсах гүйдлийн нуман цахилалтаар нүүрстөрөгчийн nano хоолой үүсэх нь [16]

нөлөөгөөр дэгдэж савны хананд нүүрстөрөгчийн нано хоолой үүсдэг (Зураг 4) байна.

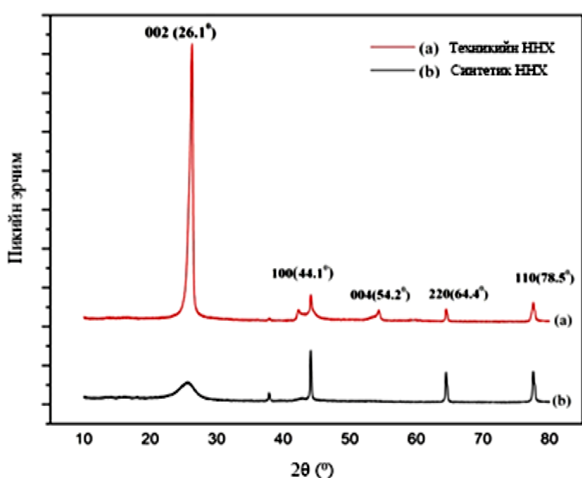
Катод болон анодыг ойролцоогоор 1 мм-ийн зайд тусгаарлах үед 80 А тогтмол гүйдлээр туршилтыг гүйцэтгэсэн. Үүссэн бүтээгдэхүүнийг ялган авахдаа 1.8л эзэлхүүнтэй усыг нь кварцан гэрлээр 7 хоногийн туршид шарж ууршуулаад хатаах шүүгээнд 100°C-д 24 цаг хатаагаад 500°C-д дулааны боловсруулалт хийж нүүрстөрөгчийн нано хоолойн дээж бэлтгэсэн.

Гарган авсан бүтээгдэхүүнд рентгендифракцийн (XRD) шинжилгээг (Maxima_X-7000 дифрактометр Japan, Shimadzu) багаж, нил улаан туяаны спектрийн (FTIR) шинжилгээг (IRPrestige-21 Shimadzu, Japan) багажаар хийхдээ техникийнолон ханатай нүүрстөрөгчийн нано хоолой (Tanfang Tech.Inc China) –той харьцуулан судалсан. Нано хоолойн гарц нь 82% хувь байв.

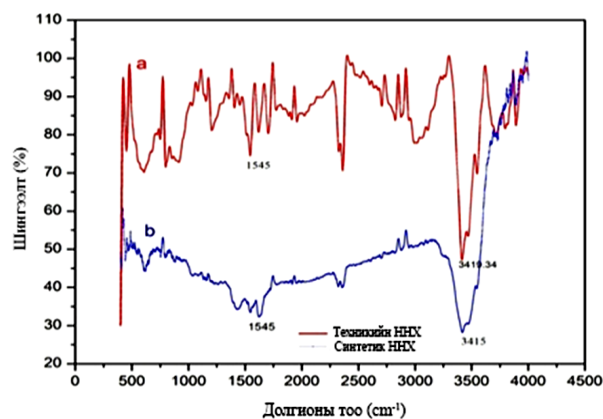
ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Рентгендифракцийн (XRD) шинжилгээ: Зураг 5-д нуман цахилалтын аргаар гарган авсан хөө болон техникийн олон ханатай нүүрстөрөгчийн нано хоолойн рентген дифрактограммын зургийг үзүүлэв. Зургаас харахад нуман цахилалтын аргаар гарган авсан нүүрстөрөгчийн нано хоолойн дифрактограмм нь техникийн олон ханатай нүүрстөрөгчийн нано хоолойн дифрактограммын зурагтай адил төстэй байв.

Нүүрстөрөгчийн нано хоолой нь $2\theta = 26.1^\circ, 44.1^\circ, 54.2^\circ, 64.4^\circ, 78.8^\circ$ дифракцийн хурц пикүүдийг үзүүлэх ба харгалзах ойлтын талбай нь 002, 100, 004, 220, 110 бөгөөд зургаан өнцөгт графитын шинж чанарыг үзүүлж байв. Олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойн рентген дифрактограммын 26.1° -т гарах эрчим нь зэргэлдээх



Зураг 5. Рентген дифрактограмм: (a) Техникийн нүүрстөрөгчийн нано хоолой, (b) нуман цахилалтын аргаар усан орчинд синтезлэн гарган авсан нүүрстөрөгчийн нано хоолой



Зураг 6. Нил улаан туяаны спектрограмм: (a) Техникийн нүүрстөрөгчийн нано хоолой, (b) нуман цахилалтын аргаар усан орчинд синтезлэн гарган авсан нүүрстөрөгчийн нано хоолой

бал чулуун үеүүдийн хоорондох (002) ойлтын талбай буюу үе хоорондын зайг илэрхийлнэ гэж үздэг. Бидний нийлэгжүүлэн гаргасан олон ханат нүүрстөрөгчийн хоолойн бал чулууны үе хоорондын 002 ойлтын талбай эрчим султай байгаа нь нүүрстөрөгчийн үеүүд жигд нэг тал руу харсны баталгаа юм [17]. Синтезлэн гарган авсан нүүрстөрөгчийн нано хоолойн рентген дифрактограммын пикүүд нь техникийн олон ханатай нүүрстөрөгчийн нано хоолойн дифрактограммын пикүүдтэй давхцаж байгаа нь тухайн бүтээгдэхүүнийг гарган авсаныг батлан харуулж байна.

Нил улаан туяаны спектрийн (FTIR) шинжилгээ: Синтезлэн гарган авсан нүүрстөрөгчийн нано хоолой болон техникийн нүүрстөрөгчийн нано хоолойн нил улаан туяаны шингээлтийн спектрууд нь мөн төстэй байв (Зураг 6).

Нүүрстөрөгчийн нано хоолойн гол эрчимтэй пик нь 1545 см^{-1} долгионы орчим C=C холбооны хэлбэлзэл байдаг. Энэ нь нүүрстөрөгчийн sp^2 эрлийзжилтээс гаралтай юм. Мөн түүнчлэн 3415 см^{-1} мужид шингээлтийн өргөн пик үзүүлэх ба энэ нь CH_x группуудад хамаардаг бөгөөд стандарт болгон харьцуулсан үйлдвэрийн нано хоолой болон бидний нийлэгжүүлсэн нано хоолойд ижилхэн мужид шингээлт өгч байгаа нь энэхүү 2 нано хоолой хоорондоо бүтцийн хувьд адилхан болохыг илтгэж байна.

Эдгээр нано хоолойг шинжилгээний өөр төрлийн багажаар тухайлбал электрон микроскопоор судлах судалгаа хийгдэхээр бэлтгэгдэж байна.

Бидний судалгаагаар манай орны нөхцөлд тохирсон хямд бөгөөд хялбар аргаар орчин үеийн хамгийн сонирхол татаж буй судалгааны объектын нэг болох нүүрстөрөгчийн нано хоолойг нийлэгжүүлж болох нь урьдчилсан байдлаар тогтоогдоод байна.

ДҮГНЭЛТ

Рентгендифракцийн (XRD) болон нил улаан туяаны спектрийн (FTIR) шинжилгээний үр дүн нь нийлэгжүүлэлтийн явцад олон ханат нано хоолой үүссэн болохыг харуулж байна. Усан орчинд цахилгаан нуман цахилалтын аргаар нүүрстөрөгчийн нано хоолой гарган авахад үнэтэй шатаах зуух, вакуум битүүмжлэл бүхий сав шаардлагагүй тул үйл ажиллагааны зардлыг бууруулдаг. Энэхүү судалгаанд ашигласан арга техник нь нүүрстөрөгчийн нано хоолой гарган авахад хямд өртөгтэй, энгийн хялбар хийцтэй бөгөөд манай орны нөхцөлд анх удаа уг аргаар нүүрстөрөгчийн нано хоолой нийлэгжүүлэх боломжтой нь тогтоогдлоо.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. S. Iijima. (1991) Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (6348). p.56–58.
2. S. Iijima, Nature Publishing Group, *Lett. To Nat.* 353.199.1 p. 737-740.
3. A. Jorio, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus. (2008) Carbon Nanotubes. 111. Springer Berlin Heidelberg, Berlin. *Book*.p 4-5.
4. G. Kaufmann, Y.R. Sun. (2018) Production of multi-wall carbon nanotubes starting from a commercial graphite Pencil using an electric arc discharge in aqueous medium. *Materials Science*. 46. p.152.
5. V. Ruxandra, M. Rahman. (2014) Nanostructures: A Platform for Brain Repair and Augmentation. *Frontiers in Systems Neuroscience*. 8. p.87-91.
6. M. Rahmandoust, A. Öchsner. (2012) Buckling Behaviour and Natural Frequency of Zigzag and Armchair Single-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Nano Research*.16. p.153–160.
7. S. Arepalli. (2004) Laser ablation process for single-walled carbon nanotube production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 4. p. 317–325.
8. Ç. Öncel, Y. Yürüm. (2006) Carbon nanotube

- synthesis via the catalytic CVD method: a review on the effect of reaction parameters. *Journal of Fullerenes Nanotubes Carbon Nanostructure*. 14. p.17–37.
9. M. Kumar, Y. Ando. (2010) Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 10. p. 3739–3758.
 10. Y. Ando, X. Zhao. (2006) Synthesis of carbon nanotubes by arc-discharge method. *New Diamond. And Frontier Carbon Technology*. 16 (3). p.123–137.
 11. M. Keidar, A. M. Waas. (2004) On the conditions of carbon nanotube growth in the arc discharge. *Nanotechnology* 15. p.157-159.
 12. Y. Kim, E. Nishikawa, T. Kioka. (2009) An underwater arc discharge method of CNT production using carbon electrode physical vibration, *Journal of Plasma and Fusion*
 13. X. Gang, J. Shen-Li, SH, Zong-Qian. (2007) The production of carbon nano-materials by arc discharge under water or liquid nitrogen. *New Carbon Materials*. 22(4). p.337–341.
 14. X. Lv, T. Zhang, Yu. Luo, Yo. Zhang, Yi. Wang, G. Zhang. (2020) Study on carbon nanotubes and activated carbon hybrids by pyrolysis of coal. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*.p.146.
 15. S. Awasthi, K. Awasthi. (2015) Formation of single and multi-walled carbon nanotubes and grapheme from Indian bituminous coal. *Fuel*. 147. p.35-42.
 16. N. Arora, N.N. Sharma. (2014) Arc discharge synthesis of carbon nanotubes: Comprehensive review. *Diamond & Related Materials* 50. p.135-150.
 17. A. Aqel, K.M.M. Abou El-Nour, R.A.A. Ammar, A. Al-Warthan. (2012) REVIEW: Carbon nanotubes, science and technology part (I) structure, synthesis and characterisation. *Arabian Journal of Chemistry*. 5, p.1–23.

Preliminary results on the preparation of carbon nanotubes using arc discharge in water medium

R. Ulambayar*, B. Dawaabal, G. Oyun-Erdene, J. Temuujin

Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar 13330, Mongolia.

*E-mail: ulambayar@mas.ac.mn

Received: 19.10.2020

Revised: 21.11.2020

Accepted: 27.11.2020

Abstract: Depending on the application, carbon nanotubes are being intensively studied in physics, chemistry, medicine, and computers. Therefore, it is important to develop large-scale high-quality multi-walled carbon nanotubes production at low cost. We here conducted a study on the easy preparation of low-cost carbon nanotubes. Two graphite electrodes were placed vertically in a thick, clear plastic container with distilled water to produce a carbon nanotube with an alternating current arc. The device has a simple design and the water acts as an insulating medium and cools the system. X-ray diffraction (XRD) and infrared spectrum (FTIR) analysis of the obtained carbon soot was performed in comparison with technical multi-walled carbon nanotubes. These tests confirmed that the multi-walled carbon nanotubes were formed during the experiment.

Keywords: *Arc discharge, carbon nanotubes, graphene, graphite*

© The Author(s). 2020 **Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

DOI: <https://doi.org/10.5564/bicct.v0i8.1474>



MINERAL PROCESSING 2020

Эрдэс боловсруулалт

технологи - туршлага - стандарт - инноваци

5TH INTERNATIONAL CONFERENCE
AND EXHIBITION

ЭМХЭТГЭЛ

ЗОХИОН БАЙГУУЛАГЧ:



MONGOLIAN MINERAL
PROCESSING ASSOCIATION

ГАРЧИГ

НҮҮРС БАЯЖУУЛАЛТ

МОНГОЛ УЛСЫН НҮҮРС БАЯЖУУЛАХ ҮЙЛДВЭР 2020 ОНЫ БАЙДЛААР <i>М.Базаррагчаа, Д.Энхбат, Г.Даваацэрэн, Ц.Цэгмид</i>	6
УХАА ХУДАГ НҮҮРС БАЯЖУУЛАХ ҮЙЛДВЭРИЙН ФЛОТАЦИЙН ЦИКЛД ШИНЭ ТӨРЛИЙН ХӨӨСРҮҮЛЭГЧ УРВАЛЖ ТУРШСАН ҮЙЛДВЭРЛЭЛИЙН ТУРШИЛТЫН ҮР ДҮН <i>Д. Долгор, Б.Энхтүвшин, С.Энхжин, Ц.Батбаатар, Б. Анхзаяа</i>	19
УХАА ХУДАГИЙН НҮҮРС БАЯЖУУЛАХ ҮЙЛДВЭРИЙН ХҮНД ОРЧНЫ ЦИКЛОНЫ ҮР АШГИЙГ НЯГТЫН ТРАСЕР АШИГЛАН ТОДОРХОЙЛСОН ҮР ДҮН <i>Д.Долгор, З.Үржинханд, О.Мягмардорж, Ш.Дашчарив, О.Батхишиг</i>	25
УХАА ХУДАГ НҮҮРС БАЯЖУУЛАХ ҮЙЛДВЭРИЙН НАРИЙН НҮҮРСНИЙ ЦИКЛИЙН ШИНЭЧЛЭЛ - TBS ТӨСЛИЙН ҮР ДҮН <i>Д.Долгор, Б.Дөлгөөнтамир, Ж.Мөнхжин, М.Батзаяа, Ж.Отгонбаатар, С.Ням-Осор, Х.Отгонзаяа</i>	30

ЗЭСИЙН БАЯЖУУЛАЛТ

АВТОКЛАВТ ТӨМРИЙН СУЛЬФАТЫН ХҮЧИЛЛЭГ УУСМАЛ АШИГЛАН ХАЯГДАЛ ЗЭС УУСГАХ <i>Б.Эрдэнэцогт</i>	34
ХӨВҮҮЛЭН БАЯЖУУЛАЛТЫН ПРАКТИКТ ТОМ ФЛОТМАШИНУУДЫГ ИДЭВХТЭЙ АШИГЛАЖ БАЙГАА ТУХАЙ <i>Д.Отгонбаатар</i>	39

БАЯЖУУЛАХ ҮЙЛДВЭРИЙН ТОНОГ ТӨХӨӨРӨМЖ

ВИБРАТОРЫН НАЙДВАРТАЙ АЖИЛЛАГАА, ЭДЭЛГЭЭНИЙ ХУГАЦААГ НЭМЭГДҮҮЛЭХ СУДАЛГАА <i>Ч.Даваасамбуу, Г.Баттулга, О.Төгсжаргал</i>	46
PREDICTIVE MAINTENANCE SYSTEM BASED DIGITAL TWIN IS TRANSFORMING THE MINING INDUSTRY <i>Heng Huang</i>	50
THE RÖNTGEN INAUGURATED NEW ERA IN COAL PREPARATION, XRT SORTING <i>Heng Huang</i>	60
БАГАНАН ФЛОТОМАШИНЫ ХИЙЦИЙН СУДАЛГАА <i>Г.Оюунчимэг, Ц.Оюунцэцэг</i>	66

БАЯЖУУЛАХ ҮЙЛДВЭРИЙН ЭРГЭЛТИЙН УС БОЛОН ХАЯГДЛЫН АЖ АХУЙ

ФЛОТАЦИЙН ТЕХНОЛОГИД УСНЫ НӨЛӨӨГ ЧУХАЛЧЛАН АВЧ ҮЗЭХ ҮНДЭСЛЭЛ <i>Г.Хүрэлбаатар, М.Агиймаа, Ж.Энхдэлхий</i>	70
БАЯЖУУЛАХ ҮЙЛДВЭРИЙН ЭРГЭЛТИЙН УСНЫ ХЭМЖЭЭГ НЭМЭГДҮҮЛЭХ ШИНЭ ТЕХНОЛОГИ, ТҮҮНИЙ АЧ ХОЛБОГДОЛ <i>Соёлолон интернэшнл ХХК</i>	74
STUDY ON THE EFFECT OF INDUSTRIAL WATER ON SCALE FORMATION IN INDUSTRIAL PIPELINE <i>Zolboo Garinchuluun, Buyan Chuluun, Bolormaa Oyuntsetseg, Ochirkhuyag Bayanjargal</i>	78
БУСАД АСУУДЛУУД	
ГИДРОМЕТАЛЛУРГИЙН ТЕХНИК ТЕХНОЛОГИ, ХЭРЭГЛЭЭ БА БОЛОМЖ <i>Др.Инж. М.Баянмөнх /Дэд Проф/, МГТИС-ийн инженерийн тэнхимийн декан</i>	85
ЦАХИЛГААН СТАНЦЫН ДЭГДЭМХИЙ ҮНСНЭЭС ЦЕОЛИТ СИНТЕЗЛЭН ГАРГАН АВАХ СУДАЛГАА <i>Рэнцэнноров Уламбаяр, Батмөнх Даваабал, Довчин Баяраа, Жадамбаа Тэмүүжин</i>	89
МОНГОЛ ОРНЫ ЗАРИМ ОРДЫН ШАВРЫН НАЙРЛАГА, ШИНЖ ЧАНАРЫН СУДАЛГАА <i>Г.Оюун-Эрдэнэ, Б.Батцэцэг, М.Назгүл, Д.Анударь, У.Баярзул, Ж.Тэмүүжин</i>	98
РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМУ ИССЛЕДОВАНИЮ ПРОБ С МЕСТОРОЖДЕНИЯ "ГОЗОН ШАР" И "ТОЛГОЙТ" ПРИИСКА "ТОЛГОЙТ" <i>Ц.Оюунцэцэг</i>	104
ГЕОМЕТАЛЛУРГ - ГЕОЛОГИ ТЕХНОЛОГИЙН ҮНЭЛГЭЭ <i>Б.Алтантуяа, Н.Нэргүй, Ц.Туяа</i>	108
ЭРДЭС ТҮҮХИЙ ЭДИЙГ ОЛБОРЛОЛТ, БАЯЖУУЛАЛТЫН ЭКО-ИННОВАЦИЙН ОНОЛ-ПРАКТИКИЙН ЗАРИМ АСУУДАЛД <i>Ж.Баатархүү</i>	113

МОНГОЛ ОРНЫ ЗАРИМ ОРДЫН ШАВРЫН НАЙРЛАГА, ШИНЖ ЧАНАРЫН СУДАЛГАА

Г.Оюун-Эрдэнэ*, Б.Батцэцэг, М.Назгүл, Д.Анударь,

У.Баярзул, Ж.Тэмүүжин

ШУА-ийн Хими, химийн технологийн хүрээлэн, 13330,
Энхтайваны өргөн чөлөө 51, ШУА-ийн IV байр, Баянзүрх
дүүрэг, Улаанбаатар

*oyunderdeneg@mas.ac.mn

Хураангуй

Шавар нь нарийн ширхэглэлтэй, сарнимал төлөвт орших эрдэс бөгөөд түүний химийн болон эрдсийн найрлага, талст бүтцийн онцлог шинжүүд нь түүний хэрэглээний хүрээг тогтоох, технологийн үндсэн үзүүлэлтүүдийг сонгоход чухал ач холбогдолтой. Энэхүү судалгааны ажлаар Монгол орны зарим ордын шаврын дээжний (бентонит, каолин, гялтгануур) хими физик шинж чанар, эрдэс бүрдлийг судлахдаа рентгенфлюоресценцийн арга (XRF), рентген дифрактометрийн арга (XRD), нил улаан туяаны шингээлтийн спектрийн арга (FTIR), термогравиметрийн арга (TG/DTA) болон нунтгийн гадаргуугийн талбай тодорхойлох багажит шинжилгээний аргыг тус тус ашиглав.

Түлхүүр үг: бентонит, каолинит, гялтгануур, шаварлаг эрдэс

ОРШИЛ

Байгалийн янз бүрийн хүчин зүйлийн нөлөөллөөр уулын чулуулаг өгөршин задарч хувирсны үр дүнд шавар үүснэ. Шавар нь түүнийг үүсгэгч шаварлаг эрдсээс голлон бүрдэх ба төрөл бүрийн уулын чулуулаг, органик нэгдэл зэргийг хольц байдлаар агуулсан олон найрлагатай систем юм [1]. Шаврын шинж чанар нь хими, эрдсийн найрлага, ширхэглэлийн бүрэлдэхүүн, үүсгэгч эрдсүүдийн кристалл бүтцийн онцлогоор голлон тодорхойлогдоно. Ихэнх шаварлаг эрдсүүдийн кристалл бүтэц нь хөнгөнцагаан, хүчилтөрөгчийн (Al-O) октаэдр (O) ба цахиур, хүчилтөрөгчийн (Si-O) тетраэдр (T) байгууламжууд тус бүр хуудас үүсгэн байршсан бүтцийн элементүүдээс тогтоно [2]. Шаварлаг эрдсүүд голдуу хоёр эсвэл гурван бүтцийн элементүүд ээлжлэн байрласан үеүдээс тогтсон давхарлаг бүтэцтэй байна. Үелэг бүтцийн онцлогоос хамааран шаварлаг эрдсийг тетраэдр ба октаэдрин T-O (1:1) үетэй каолин бүлгийн эрдсүүд, мөн хамгийн түгээмэл бүлэг болох хоёр тетраэдр болон нэг октаэдрээс тогтох T-O-T (2:1) гурван

үетэй смектитийн бүлгийн эрдсүүд болон гялтгануурын бүлгийн эрдсүүд, нэг октаэдр ба тетраэдрин T-O-T (O) (2:2) гурван давхар үет хлоритийн бүлгийн эрдсүүд гэж ангилна. Шаврын үндсэн бүлгийн физик шинж чанаруудыг хүснэгт 1-ээр, бүлэг тус бүрийн шаварлаг эрдсийн бодисын химийн томъёог хүснэгт 2-т үзүүлэв.

Хүснэгт 1. Шаварлаг эрдсийн бүлгүүдийн физик шинж чанар [3, 4].

	Каолины бүлэг	Смектитийн бүлэг	Гялтгануурын бүлэг	Хлоритын бүлэг
Бүтэц	T-O (1:1)	T-O-T (2:1)	T-O-T (2:1)	T-O-T (O) (2:2)
Давхаргын цэнэг	<0.01	0.5-1.2	1.4-2	
Хавтгай хоорондын зайн утга	7Å	14-17Å	10Å	14Å
Катион солилцлын багтаамж (CEC), meq/100g	1-10	80-150	10-40	<10

Хүснэгт 2. Эрдсийн бүлэг дээр суурилсан нийтлэг шаварлаг эрдсийн томъёо.

Бүлэг	Эрдэс	Томъёо
Каолин	Каолинит	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
	Серпентин	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
Смектит	Пирофиллит	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
	Тальк	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Монт-мориллонит	$(Na,Ca)_{0.33}(Mg,Al)_2(Si_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$
	Сапонит	$Ca_{0.25}(Mg,Fe)_3((Al,Si)_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$
	Гекторит	$Na_{0.3}(Mg,Li)_3(Si_4O_{10})(F,OH)_2$
	Бейделлит	$(Na,Ca_{0.5})_3Al_2((Si,Al)_4O_{10})(OH)_2 \cdot nH_2O$
Гялтгануур	Мусковит	$KAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Флогопит	$KMg_3(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
	Парагонит	$NaAl_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2$
Хлорит	Клинохлор	$Mg_5Al(AlSi_3O_{10})(OH)_8$
	Шамозит	$(Fe^{2+}, Mg, Al, Fe^{3+})_6((Al,Si)_4O_{10})(OH,O)_8$

Шаварлаг чулуулаг нь түгээмэл тархацтай байгалийн эрдэстүүхий эдийн ангилалд багтах ба түүний эрдэс зүй болон физик химийн шинж чанараас хамааруулж керамик болон шаазан эдлэл, галд тэсвэртэй, тусгаарлагч болон барьцалдуулагч материалын үйлдвэрлэл, цаасны үйлдвэрлэл, гоо сайхны үйлчилгээ, эмийн бэлдмэл, хүнсний нэмэлт, шаврын эмчилгээ, тосолгооны материал, сонгомол шингээгч, ион солилцогч, катализатор, катализаторыг дэмжигч зэрэг үйлдвэрлэлийн бүхий л салбарт ашиглаж байна [1, 5-7]. Энэхүү судалгааны ажлын зорилго нь Монгол орны шаварлаг эрдсийн хими болон эрдэс зүйн найрлагыг харьцуулан судалснаар хэрэглээний шинэ чиглэлийг бий болгох судалгааны суурь материал болох юм.

Хүснэгт 3. Шаварлаг эрдсүүдийн орд газруудын дээжинд хийсэн химийн шинжилгээний дүн

Дээжний нэр	Оксидуудын агууламж (%)							ШГА* (%)	Гадаргуугийн талбай (см ² /г)
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O		
Хөмүүлт (*б)	52.36	20.58	8.28	1.35	1.01	1.06	2.53	9.58	7645
Рашаант (*б)	62.53	17.51	3.16	0.90	2.01	2.31	2.84	7.24	7344
Хонгор-Овоо(*к)	56.5	26.95	0.72	1.72	0.13	-	-	12.41	5580
Их Хайрхан(*к)	78.81	13.14	2.14	1.85	0.66	-	2.44	5.8	4376
Бодонч гол(*г)	45.68	31.22	4.16	1.27	-	-	10.5	4.7	1519

Тайлбар: ШГА - шатаахад гарах алдагдал (1000°C), (б) – бентонит, (к) – каолин, (г) – гялтгануур.

2. СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ

Шаврын судалгааны дээжээр Сүхбаатар аймгийн Дарьгангын Рашаантын бентонит, Төв аймгийн Баянжаргалангийн Хөмүүлтийн бентонит, Дорноговь аймгийн Хар Айрагийн Хонгор-Овоогийн каолин, Дундговь аймгийн Сайнцагааны Их Хайрханы каолин, Ховд аймгийн Алтайн Бодончийн голын гялтгануурыг сонгон авсан. Байгалийн шаврын дээжийг ВМЦ-3 маркийн (Чех) чичиргээт тээрэмд 3-5 минут нунтаглаад 1мм-ийн шигшүүрээр шигшиж шинжилгээнд бэлтгэв. Дээжний химийн найрлагын шинжилгээг рентген флуоресценцийн багажаар (PANalytical AxiosmAX, PW4400), эрдсийн найрлагыг рентгендифрактометрийн багажаар (Maxima_XRD7000, Shimadzu, Япон), нил улаан туяаны шингээлтийн спектрийн арга (FTIR, ALPHA II, Bruker, Герман), нунтгийн гадаргуугийн талбайг багажит шинжилгээний аргаар (FBT-9, Хятад) тус тус тодорхойлов. Термогравиметрийн шинжилгээг (TG/DTA) STA 7300 маркийн (Hitachi, Japan) багаж ашиглан аргон хийн орчинд 20-1050°C хооронд халааж явууллаа.

3. ҮР ДҮН ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

3.1. Шаврын химийн судалгаа

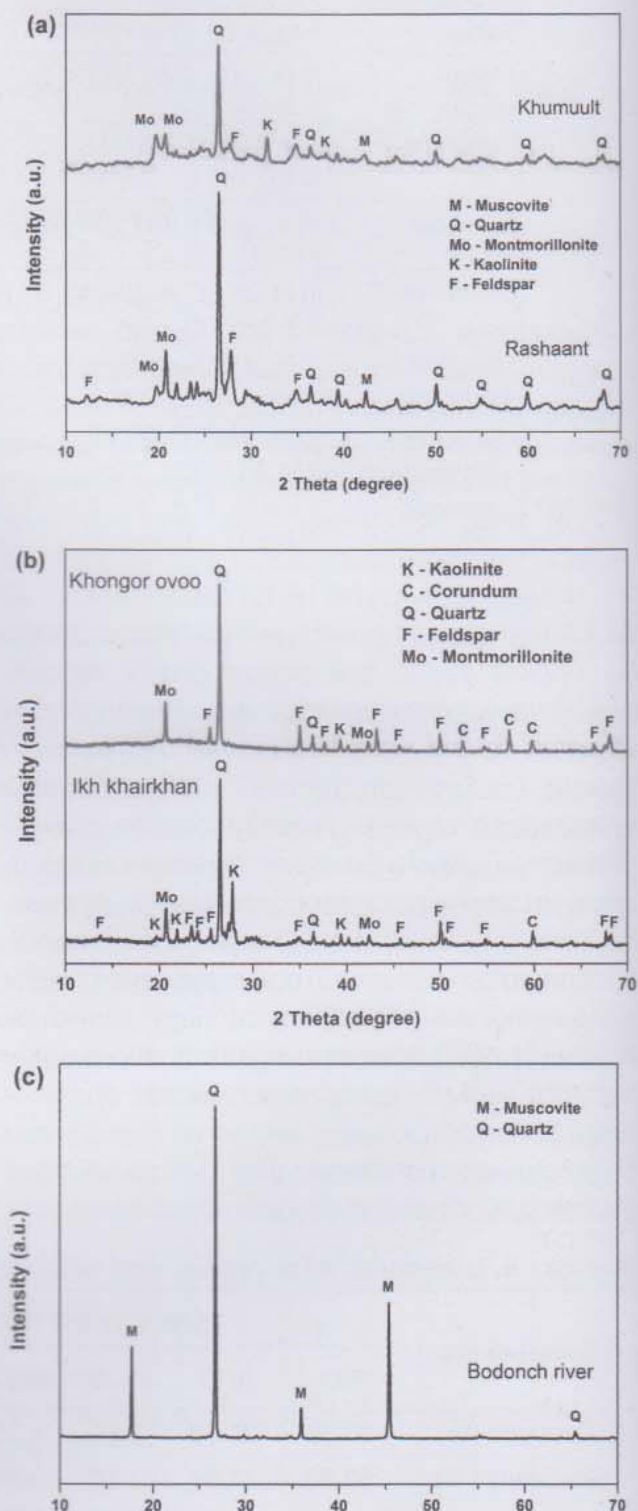
Химийн найрлага нь шаврын зориулалт болон шинж чанарыг тодорхойлогч чухал үзүүлэлтүүдийн нэг юм. Цахиурын оксид нь чөлөөт байдлаар болон шаварлаг, хольц эрдсүүдийн найрлаганд орсон холбоост байдлаар шаварта агуулагдана. Хөнгөнцагааны оксид нь шаварлаг ба хольц эрдсүүдийн найрлаганд холбоост байдлаар агуулагдана. Шаврыг хөнгөнцагааны оксидын агуулагдах хэмжээгээр (Al₂O₃) нь хөнгөнцагаант (≥45%), их суурилаг (38-45%), суурилаг (28-38%), хагас хүчиллэг (14-28%), хүчиллэг (≤14%) гэж таван бүлэгт ангилна [1].

Кальци ба магнийн оксидууд нь голдуу шохойн чулуу, доломит байдлаар шаварт агуулагдах боловч ба зарим нэг шаварлаг бүтцэд бага хэмжээгээр орсон байдаг. Байгалийн шаварлаг эрдсүүдийн химийн найрлагыг рентгенфлюоресценцийн (XRF) аргаар тодорхойлж, үр дүнг хүснэгт 3-д үзүүлэв. 3-р хүснэгтээс харахад, шаврын химийн найрлагыг бүрдүүлэгч цахиурын оксид (SiO_2) нь хамгийн их буюу 31.01 - 70.38 % - ын агуулгатай, харин хөнгөнцагааны оксид (Al_2O_3) 13.14 - 26.95%, төмрийн оксид (Fe_2O_3) 0.72 - 8.28% агуулгатай байна. Энэ нь уг шаврууд анхдагч хурдас болохыг баталж байна. Хөнгөнцагааны оксидын агуулгын хувьд Их хайрханы каолин шавар нь хүчиллэг, Рашаант, Хөмүүлтийн бентонит шавар нь хагас хүчиллэг, Хонгор-Овоогийн каолин болон Бодончийн голын гялтгануур нь суурилаг шаврын ангилалд хамаарч байна. Мөн бага хэмжээний кальци, магни, натри, кали агуулсан байгааг тогтоолоо. Дээжний урвалын идэвхтэй хэсгийн хэмжээ ямар хэмжээнд байгааг гаргах зорилгоор нунтаглаж бэлтгэсэн дээжний гадаргуугийн талбайг тодорхойлоход $1519-7645 \text{ см}^2/\text{г}$ байна. Хувийн гадаргуугийн үзүүлэлтийн утга бентонитод хамгийн өндөр, дараа нь каолин болон гялтгануурт байгаа нь шаварлаг эрдсийн ерөнхий зүй тогтлыг дагаж байгааг илтгэж байна.

3.2. Шаврын эрдсийн судалгаа

Шаварлаг эрдсийг бүрдүүлэгч хөнгөнцагаант цахиурын уст нэгдлүүд нь түүний найрлаганд орох үндсэн гурван бүрдүүлэгч элементүүдийг янз бүрийн харьцаагаар агуулсан байдлаар байгальд элбэг тохиолдоно. Эдгээрт $\text{Al}_2\text{O}_3(0.3-8)\text{SiO}_2(0.5-19)\text{H}_2\text{O}$ илэрхийллээр химийн найрлага нь тодорхойлогдох эрдсүүд хамаарагдана. Рентгендифракцийн судалгааны үр дүнд бентонитын шаврын хувьд (Зураг 1(a)) голлох эрдэс нь кварц (SiO_2), монтмориллонит ($\text{Ca}_{0.5}\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), дагалдах эрдсүүд нь мусковит ($\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), каолинит ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), хээрийн жонш ($(\text{K},\text{Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$), каолин шаврын хувьд (Зураг 1(b)) голлох эрдэс нь кварц (SiO_2), каолинит, дагалдах

эрдсүүд нь корунд (Al_2O_3), хээрийн жонш, монтмориллонит, гялтгануурын хувьд (Зураг 1(c)) мусковит болон кварцын эрдэс агуулж байгааг тогтоон, үр дүнг зураг 1-т үзүүлээ.

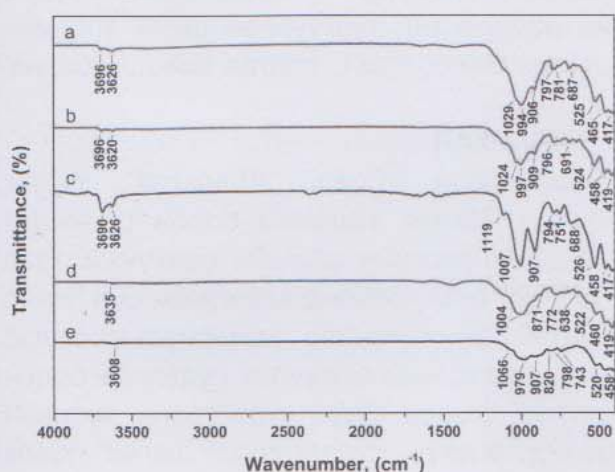


Зураг 1. Шаварлаг эрдсүүдийн рентгенграммын бичлэг: (a) бентонит, (b) каолин, (c) гялтгануур

1-р зурагнаас үзэхэд, судалгаанд хамрагдсан шаврууд нь цахиурын төрлийн эрдсүүдийг зонхилон агуулсан холимог эрдсийн найрлагатай, анхдагч эрдсүүд болох нь харагдаж байна.

3.3. Нил улаан туяаны спектрийн судалгаа

НУТ-ны спектроскопийн аргаар тухайн бодисын төлөв байдал, хэмжээнээс үл хамааран бүтцийн нэгжүүд, функциональ бүлгүүдийг тодорхойлох боломжтой байдаг [8]. Хэвлэлийн материалаас үзэхэд, 3700-3000 cm^{-1} мужид байгаа эрчим өндөртэй шингээлтийн зурвасууд ОН бүлгийн валентын хэлбэлзэлд харгалзана. Спектрийн мужийн 1200-700, 600-400 cm^{-1} давтамжийн хэсэг дэх зурвас нь цахиурын бүлгийг (Si-O) заана [9]. Хүчилтөрөгчийн атомууд хоёр цахиурын атомын хооронд гүүрэн Si-O-Si холбоосоор эсвэл нэг атомтой төгсгөлийн Si-O холбоосоор холбогдсон байж болно. Тухайлбал, 1200-900 cm^{-1} долгионы тоонд харгалзах зурвасууд нь Si-O-Si(Al) гүүрэн холбоосын валентын хэлбэлзлийг илэрхийлнэ. 750-550 cm^{-1} долгионы тоонд харгалзах сул шингээлтийн зурвас нь тетраэдр ба октаэдр бүтэцтэй Si-O-Si(Al) холбоос буйг үзүүлнэ [10]. Судалгаанд авсан шаварлаг эрдсүүдийн нил улаан туяаны нэвтрүүлэлтийн эрчмийн үр дүнг Зураг 2-т үзүүллээ.

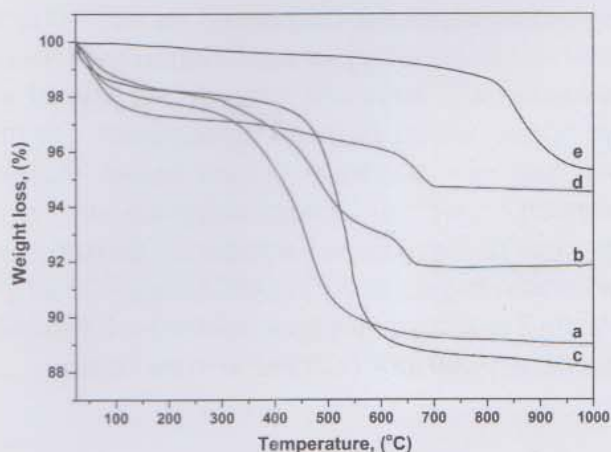


2-р зурагнаас харахад, 1029-1004 cm^{-1} долгионы тооны мужид илэрсэн шингээлтийн зурвасууд нь төрөл бүрийн силикат ба

алюмосиликатын болон аморф фазын ердийн орто ба диортосиликатын анионуудын Si-O гүүрэн бус холбоосын валентын хэлбэлзлийг үзүүлж байна. 800-430 cm^{-1} долгионы тооны мужид үүссэн шингээлтийн зурвасууд нь кварц болон Si-O-Si(Al) холбоос байгааг илэрхийлж байна. 3696-3608 cm^{-1} долгионы тооны мужийн шингээлтүүд нь ОН бүлгийн валентын хэлбэлзэлд хамаарч байна. Эдгээр шингээлтийн зурвасуудаар дээжинд шингээсэн болон капилляр ус байгааг тогтоодог.

3.5. Термогравиметрийн судалгаа

Термогравиметрийн аргаар янз бүрийн хийн урсгалын орчинд төрөл бүрийн материалыг өндөр температурт халааж халууны задралд оруулан үүссэн хатуу, шингэн ба хийн бүтээгдэхүүнүүдийн гарц хэмжээг тодорхойлох, халуун задралын зүй тогтол механизмыг тогтооно. Өөрөөр хэлбэл, дулааны задлан шинжилгээ (TG/DTA) нь зөвхөн бодисыг халаах үед явагдах жин ба дулааны өөрчлөлтийн тухай мэдээллийг өгдөг бөгөөд шаварлаг эрдсүүдийн термогравиметрийн шинжилгээний үр дүнг (TG) 3-р зураг болон 4-р хүснэгтэнд үзүүлсэн бөгөөд энэхүү муруйгаар тасралтгүй өсөх халууны нөлөөгөөр дээжний халууны задрал явагдах жингийн өөрчлөлтийг хэмжсэн. Халаалтын нөлөөгөөр дээжинд янз бүрийн физик, химийн процессууд тасралтгүй ээлж дарааллан явагддаг.



Хүснэгт 4. Термогравиметрийн (TG) муруйгаас тооцсон температур болон жингийн хорогдол.

Дээжний нэр	Температурын хязгаар (°C)				Жингийн хорогдол (%)			
	20-204	204-704			2.233	8.5409		
Хөмүүлт (*б)	20-192	192-677			2.0051	6.1626		
Хонгор-Овоо(*к)	20-180	180-404	404-745	745-1032	1.7569	0.5569	9.0846	0.5653
Их Хайрхан (*к)	20-148	148-613	613-702	702-986	2.5793	1.4227	1.298	0.1919
Бодонч гол (*г)	20-802			802-990	1.388			3.2778

Шаврын дээжнүүдийн хувьд 20-200°C-ийн хооронд эхний жингийн бууралт явагдаж эхэлж байгаа нь шаврын гадаргууд шингэсэн уснаас хамаарч юм. Харин 400°C хүртэлх жингийн бууралт нь гидроксил уснаас хамаарч байна. 400°C дээших халаалтын үе дэх жингийн бууралт нь шаврын задрал болон гидроксилын бүлэг устөрөгчөөр халагдсантай холбоотой [11]. Өндөр температурт явагдах шаврын талст бүтцийн гидроксилын бүлэг устөрөгчөөр халагдах урвалыг $2(\text{OH})^{-1} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}^{2-}$ гэж томъёолж болно. Шаврын нийт жингийн хорогдол (TG, %) нь шатаахад гарах алдагдлын хэмжээтэй (Хүснэгт 3) ойролцоо дүнг харуулж байна. Бодончийн голын гялтгануурын хувьд бусад шаврын дээжнүүдээ бодвол нийт жингийн хорогдол бага (4.66%) байна. 400°C хүртэл халаахад 0.444%, 400-600°C хүртэл халаахад 0.667% буюу 20-802°C хүртэл халаахад аажмаар жингээ алдаж байснаа (1.388%) 802-990°C-ийн хооронд огцом жингийн бууралт (3.2778%) болж байгаа нь мусковитын задрал болон гидроксилын бүлэг устөрөгчөөр халагдсантай холбоотой юм. Өөрөөр хэлбэл, мусковитын ихэнх гидроксил нь 600-1000°C-ийн хооронд зайлуулагддаг. Бодончийн голын мусковитын жингийн алдагдлын муруй нь уг эрдэс хольц багатай, цэвэршилт сайтай, нэг төрлийн болохыг илтгэж байна. Өөрөөр хэлбэл, рентген дифрактограммын дүнг баталж байна. Харин Рашаантын бентонитын жингийн алдагдал 400-600°C болон 620-670°C гэсэн 2 хязгаарт явагдаж байгаа нь 2 төрлийн эрдэс агуулагдаж байгааг илтгэж байна.

ДУГНЭЛТ

Рашаант болон Хөмүүлтийн бентонит шаврууд нь 52.4-62.5% цахиурын оксид (SiO_2), 17.5-20.6% хөнгөнцагааны оксид (Al_2O_3), 3.2-8.3% төмрийн оксид (Fe_2O_3) агуулсан хагас хүчиллэг шавар бөгөөд голлох эрдэс нь кварц (SiO_2), монтмориллонит, дагалдах эрдсүүд нь мусковит ($\text{K,Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), каолинит ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), хээрийн жонш ($(\text{K,Na})\text{AlSi}_3\text{O}_8$) болохыг тогтоов. Хонгор - Овоо болон Их хайрханы каолин шаврын хувьд 56.5-78.8% SiO_2 , 13.1-26.9% Al_2O_3 , 0.72-2.1% Fe_2O_3 агуулсан голлох эрдэс нь кварц (SiO_2), каолинит, дагалдах эрдсүүд нь корунд (Al_2O_3), хээрийн жонш, монтмориллонит бүхий шавар бөгөөд Их хайрханы каолин шавар нь хүчиллэг, харин Хонгор-Овоогийн каолин сууриллаг шаврын ангилалд хамаарч байна. Бодончийн голын гялтгануур нь 45.7% SiO_2 , 31.2% Al_2O_3 , 4.2% Fe_2O_3 агуулсан сууриллаг шавар бөгөөд голлох эрдэс нь мусковит болон кварцын эрдэс болохыг тогтоов. Эдгээр шаварлаг эрдсүүдийн хими болон эрдэс зүйн найрлаганд тулгуурлан шинэ төрлийн хэрэглээ бий болгох судалгаа хийгдэж байна.

ТАЛАРХАЛ

Боловсрол, Соёл, Шинжлэх Ухаан, Спортын Яамны захиалга болон Шинжлэх Ухаан, Технологийн сангийн санхүүжилтээр 2019-2021 оны хооронд хэрэгжиж буй "Нано бүтэцтэй функциональ материалыг эрдэс түүхий эдээс нийлэгжүүлэх судалгаа болон хэрэглээ" сэдэвт суурь судалгааны төслийн хүрээнд энэхүү судалгааны ажлыг хийж гүйцэтгэв.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. Б. Намжилдорж, Монгол орны шаварлаг түүхий эдийн судалгаа, туршилт боловсруулалт. ШУТИС-ийн хэвлэх үйлдвэр, УБ, ISBN 978-99978-3-706-6, 2018.
2. B. J. Merkel, B. Planer-Friedrich, D. Nordstrom, Groundwater geochemistry. In A Practical Guide to Modeling of Natural and Contaminated Aquatic Systems. Berlin: Springer, Vol. 2. 2005.
3. J. I. Drever, The Geochemistry of Natural Waters. Englewood Cliffs: Prentice Hall, Vol. 437, 1988.
4. C. A. J. Appelo, D. Postma, Geochemistry, Groundwater and Pollution. CRC Press, Leiden, The Netherlands, 2005.
5. C. Ma, R. A. Eggleton, Cation exchange capacity of kaolinite. Clays and Clay Minerals, 47(2), 174-180, 1999.
6. O. Zuzana, M. Annamari, D. Silvia, B. Jgroslav, Effect of thermal treatment on the bentonite properties, Arhiv za tehničke nauke, 7(1), 49-56, 2012.
7. T.S. Stojiljković, I. Savić, A. Došić, I. Savić, Uticaj bentonitne gline na stepen bubrenja skrobnog hidrogela, 10th Symposium "Novel technologies and economic development", Leskovac, Book of abstracts, ОНТ - 15/ОСТ – 15, 2013, p. 113
8. Д.Монхообор, Г.Батчимэг. Молекулын бүтэц ба спектроскопи. Улаанбаатар 2009, Битпресс ХХК, ISBN 978-99929-6072-8.
9. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры минералов, Изд-во Моск.ун-та, с137-139, 1977.
10. J. Madejová, W.P. Gates, S. Petit, IR spectra of clay minerals, in: W.P. Gates, J.T. Klopprogge, J. Madejová, F. Bergaya (Eds.) Infrared and Raman Spectroscopies of Clay Minerals, Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, pp. 107-149, 2017.
11. S.Guggenheim, Y.Chang, A.F.Koster van Groos, Muscovite dehydroxylation: high-temperature studies, Am.Mineral. 72, 537-550, 1987.



Монтмориллонит ба олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой бүхий нано композит материалын нийлэгжүүлэлт

Лувсандагва Мандахсайхан^{1*}, Долгормаа Анударь¹, Очирхуяг Алтантуяа¹, Гэндэнжамц Оюун-Эрдэнэ¹

¹Материал судлал, технологийн лаборатори, Хими, Химийн Технологийн Хүрээлэн, Шинжлэх Ухааны Академи, Улаанбаатар 13330, Монгол улс

*E-mail: mandakhsaikhan1@mas.ac.mn

ORCID: [0000-0002-1465-0894](https://orcid.org/0000-0002-1465-0894)

Хүлээн авсан: 18.11.2022

Хяналтанд: 18.11.2022

Хэвлэлтэнд авсан: 27.12.2022

Хураангуй: Хөмүүлтийн ордын монтмориллонитын төрлийн байгалийн шаврыг олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойтой нийлэгжүүлж, нано композит материал гарган авах зорилгоор энэхүү судалгааны ажлыг гүйцэтгэлээ. Байгалийн шаврын дээжинд механик боловсруулалт хийж монтмориллонитыг баяжуулсан. Баяжуулсан дээжинд автоклавын аргаар шүлтийн боловсруулалт хийж үр дүнг рентгенфлуоросценцын аргаар тодорхойлоход, шаврын дээж дэх нийт цахиурын оксидийн хэмжээ 38.4%-иас 21.7% болж буурсан нь шүлтийн боловсруулалт үр дүнтэй явагдсаныг харуулж байна. Шүлтийн боловсруулалт хийсэн шаврыг гексаметилэндиаминаар үйлчлэн амин (-NH₂) бүлгийг суулгасан бөгөөд нил улаан туяаны спектроскопын шинжилгээгээр амин бүлгийн эрчим илэрсэн. Худалдааны олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойг исэлдүүлэн, карбоксилжүүлж бэлтгэсэн. Шавар болон олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойг тус тусад нь боловсруулалт хийсний эцэст композит материалыг химийн аргаар нийлэгжүүлэн гарган авсан. Композит материалын шинж чанарыг судлахдаа нил улаан туяаны спектрометр, рентгендифрактометр, сканнинг электрон микроскоп болон раман спектроскопын шинжилгээний аргыг ашигласан. Туршилтын дүнгээс харахад, композит материал нь химийн найрлагын хувьд нүүрстөрөгч 19.65%, хүчилтөрөгч 41.06%, хөнгөнцагаан 8.86%, цахиур 9.75%, төмөр 7.52% агуулгатай байсан ба шаврын гадаргуу дээр олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой жигд тархан сууж, композит материал нийлэгжсэн болох нь сканнинг электрон микроскопын шинжилгээний дүнгээс харагдаж байв. Цаашид гарган авсан композит материалын шинж чанарын болон хэрэглээний судалгааг нарийвчлан хийх шаардлагатай гэж үзэж байна.

Түлхүүр үг: шавар, механик боловсруулалт, шүлтийн боловсруулалт, автоклав.

ОРШИЛ

Сүүлийн үед дэлхийн хүн амын өсөлт, технологийн дэвшил нэмэгдэхийн хэрээр байгалийн баялгийг олборлох хурд, далайц нэмэгдэж байна. Үүний хэрээр олборлож буй баялгийг зүй зохистой ашиглаж, олон талын хэрэглээтэй дэвшилтэт материал гарган авах зайлшгүй шаардлага тулгарч байна. Манай орны хувьд төрөл бүрийн байгалийн баялаг ихтэй бөгөөд үүнийг шинжлэх ухааны үндэслэлтэй, оновчтой боловсруулалт хийж, нэмүү өртөг шингэсэн бүтээгдэхүүн үйлдвэрлэж, хэрэглээнд нэвтрүүлэх нь нэн тэргүүний зорилт юм. Монгол улсад шаварлаг чулуулгийн судалгааны ажил 1947 оноос тухайн үеийн ЗХУ болон бусад орны геологчдын оролцоотойгоор хийгдэж эхэлсэн. Үүний үр дүнд 133130 орчим мян.м³ нөөцтэй 80 орчим шаварлаг чулуулгийн орд газрын талаарх геологи хайгуулын ажлын дүгнэлтийг эрдэм шинжилгээний лаборатори, технологийн үр дүнгээр баяжуулан судалгаа хийсээр байна [1].

Хүн төрөлхтөн хэдэн мянган жилийн өмнөөс шаврыг ахуй амьдралдаа хэрэглэсээр ирсэн билээ [2]. Эхэн үедээ байшин барилга, сав суулга зэрэгт л ашиглаж

байсан бол орчин үед техник технологи, дэд бүтэц, анагаах ухаан, гоо сайхан, электроник гээд бүхий л салбарт шаврыг боловсруулан ашиглаж байна. Шавар нь дэлхий дээрх хамгийн их нөөцтэй байгалийн баялаг юм. Үүний төрөл зүйл, ашиглах боломжийг нарийвчлан судалснаар хямд өртгөөр бүтээмж өндөртэй материал гарган авах боломжтой. Шаврын эрдсүүдийг ихэвчлэн давхаргын бүтэц дэх төрлөөр нь үндсэн 4 бүлэгт хуваадаг. Сметтит шаврын бүлэгт монтмориллонит, тальк, пиро-филлит, сапонит, нонтронит багтдаг. Энэхүү бүлгийн химийн бүтцийн ерөнхий томъёо (Ca,Na,H)(Al,Mg, Fe,Zn)₂(Si,Al)₄O₁₀(OH)₂*H₂O болно [3]. Шаварлаг эрдсүүд нь байгалийн болон синтетик байж болох ба эдгээр нь гидрофил шинж чанартай. Шаврын гадаргууг органофил болгохдоо тодорхой аргаар өөрчилж болох бөгөөд ингэснээр шаварлаг чулуулаг дахь эрдэс бодис органик полимеруудтай адсорбцлохдоо сонгомол ба сонгомол бус гэсэн хоёр хэлбэрээр явагдаж болно [4]. Сүүлийн жилүүдэд шаварлаг чулуулаг болох монтмориллонит, вермикулит, каолинит, гялтгануур (мусковит) нь олон төрлийн үйлдвэрлэлийн процесс, эмийн үйлдвэр, гоо сайхны

Хүснэгт 1. Шаврын физик шинж чанарууд

Дээж	Нягт, г/ см ³	Шатаалтын хорогдол, %	Чийг, %	Хувийн гадаргуугийн талбай, см ² /г	Гадаад байдал
Хөмүүлтийн байгалийн шавар	2.72	9.58	4.01	1939	Хар саарал өнгөтэй, барьцалдсан хатуу бүхэллэг

бүтээгдэхүүн, органиксинтез, хүрээлэн буй орчны нөхөн сэргээлтэд ашиглагдаж байна [5].

Нүүрстөрөгчийн нано хоолой (ННХ)-г анх 1991 онд Ижима нар нээсэн [6]. Үүнээс хойш физик-химийн шинж чанар дээр нь тулгуурласан судалгааны ажлууд маш ихээр хийгдэж байна. Олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой (ОХННХ)-г 21-р зууны материал гэж нэрлэсэн бөгөөд тэдгээрийн механик, дулааны, цахилгаан дамжуулах, электроник шинж чанар нь атомын орон зайн бүтэц байгуулалтаас хамаардаг, диаметртэйгээ харьцуулахад харьцангуй урт, нано бүтэцтэй материал юм [7, 8]. ОХННХ-г төрөл бүрийн материалуудтай нийлэгжүүлэн шинэ төрлийн, хэрэглээ ихтэй материал гарган авахыг зорьж байна. Сүүлийн жилүүдэд ОХННХ-н шингээлтэй холбоотой хэрэглээ нь байгаль орчны бохирдлын асуудлыг шийдвэрлэхэд ихээхэн анхаарал татаж байна.

ОХННХ нь харьцангуй шинэ адсорбент бөгөөд олон шалтгааны улмаас нүүрстөрөгчид суурилсан шингээгч материал нь сонирхолтой судлагдахуун юм [9]. Мөн шаварт суурилсан нано композит материалыг эпокси дүүргэгч материал болгон сансар огторгуй, батлан хамгаалах, автомашин гэх мэт маш олон салбарт өргөн хэрэглэж байна [10].

Нийт гадаргуугийн талбай биш харин гадаргуугийн функционал бүлгийн нягтрал нь органик бус бохирдуулагчийг адсорбцлох чадварыг тодорхойлох гол хүчин зүйл болдог. Мөн дан ОХННХ нь гидрофоб шинж чанартай тул цаашдын боловсруулалт, композит бэлтгэхэд хүндрэл учирдаг. Тиймээс ОХННХ-н гадаргууг гидрофилжүүлэх болон карбоксил бүлэг суулгах арга түгээмэл ашиглагддаг. ОХННХ-г идэвхжүүлж гадаргуугийн морфолог болон функционал бүлэгт өөрчлөлт оруулснаар шингээлтийн багтаамжийг нэмэгдүүлэхэд чухал үүрэг гүйцэтгэдэг. ОХННХ-г HNO₃, KMnO₄, H₂O₂, NaClO, H₂SO₄, KOH, NaOH зэрэг химийн бодисоор идэвхжүүлсэн тухай дурдсан байдаг [11]. Идэвхжүүлсний дараа металлын хольц, аморф нүүрстөрөгч, катализаторыг дэмжих материалууд нь зайлуулагдах ба гадаргуугийн шинж чанар шинэ функционал бүлгүүдтэй болж өөрчлөгдөнө.

Энэхүү өгүүлэлд бид амин бүлгээр функционалжуулсан шавар ба карбоксил бүлгээр функционалжуулсан (исэлдүүлсэн) олон ханат

ОХННХ-р шинэ төрлийн нано композит материалыг химийн аргаар нийлэгжүүлж бэлтгэн, шинж чанарын судалгааг XRD, XRF, FTIR, SEM, EDS болон Раман спектроскоп ашиглан тодорхойлсон.

Бидний хийсэн судалгааны ажил нь өөрийн орны шавар эрдэс дээр суурилсан нано композит материалыг анх удаа нийлэгжүүлэн гарган авч байгаагаараа онцлог юм.

СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ

Бидний хувьд Монгол орны томоохон шаврын орд болох Төв аймгийн Баянжаргалан сумын нутагт орших Хөмүүлтийн шавар, БНХАУ-ын “Guosan Pilot technology” компанид үйлдвэрлэсэн 8-15 нм диаметртэй, 3-12 мкм урттай, хувийн гадаргуугийн талбай 250 м²/г, 97% цэвэршилттэй ОХНН-г судалгааны ажлын гол түүхий эд болгон ашигласан. Хөмүүлтийн ордын шаврын зарим физик, химийн шинж чанарын үзүүлэлтийг Хүснэгт 1, 2-г харуулав.

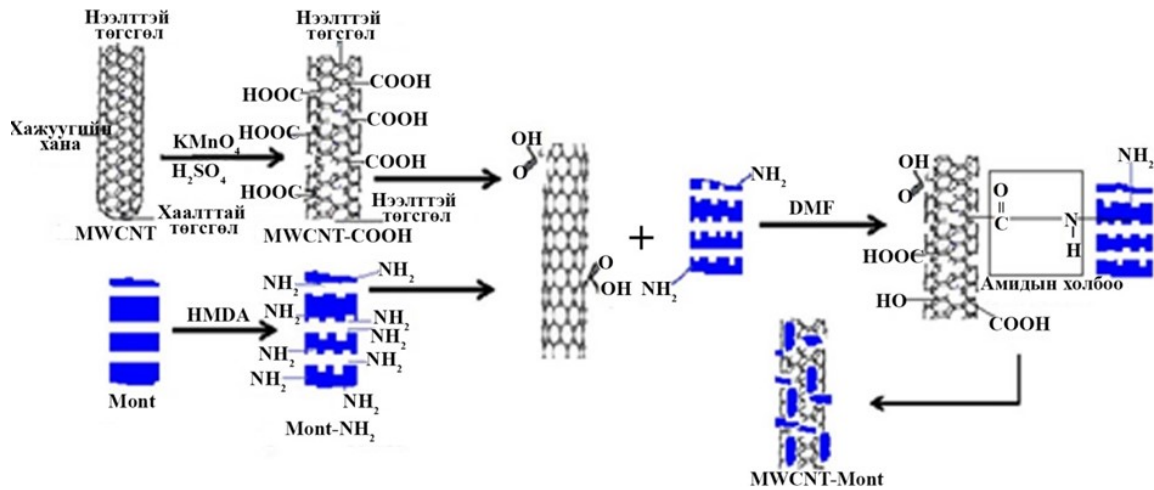
Шаврын суурь материал бэлтгэх: Байгалийн шаврыг 5 минутын турш чичиргээт тээрмээр нунтаглан, 47 мкм (ASTM стандарт) шигшүүрээр шигшсэн. Үүний дараа шаврыг механик боловсруулалт болох хүнд, хөнгөний аргаар ялган монтмориллонитын төрлийн эрдсийг баяжуулсан. Баяжуулсан дээжнээс 6г-г жигнэн авч 36% NaOH - ийн 60 мл уусмал нэмэн хатаах шүүгээнд 120°C-г 24 цагийн турш автоклавын аргаар боловсруулснаар шаварт агуулагдах цахиур уусаж зайлуулагдан суурь материал болох сүвэрхэг бүтэцтэй (Mont-Na) монтмориллонитын шавар бэлэн болно [12].

Олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойг исэлдүүлэх (карбоксилын бүлэг суулгах): Олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой (ОХННХ)-г калийн перманганат болон хүхрийн хүчил ашиглан исэлдүүлсэн. 5г ОХННХ дээр 1.58г KMnO₄ болон 0.5М H₂SO₄-ийн 100 мл уусмал нэмэн 2 цагийн турш хэт авиагаар боловсруулж, 2 цагийн турш исэлдүүлж, ОХННХ-СООН бэлтгэв.

Монт-ОХНН нано композит материал гарган авах: Монтмориллонит болон олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой бүхий (MWCNT-mont) композит материал гарган авахдаа урьдчилан автоклавын аргаар шүлтээр боловсруулсан монтмориллонитын (Mont-Na) шавраас 3 г таслан авч 120 мл ионгүйжүүлсэн ус хийн 120 эрг/минут

Хүснэгт 2. Шаврын химийн найрлага, XRF

Дээж	Химийн найрлага, %									
	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅
Хөмүүлтийн байгалийн шавар	52.36	0.936	20.58	8.28	1.01	1.35	1.06	2.53	0.221	1.023



Зураг 1. Нано композит материал (MWCNT-Mont) нийлэгжүүлэн гарган авах урвалын ерөнхий механизм

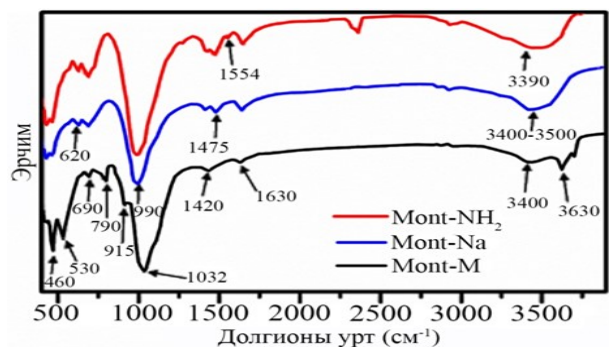
хурдтайгаар халаагчтай соронзон хугтуур дээр 80°C-т 30 минутын турш, цааш үргэлжлүүлэн 0.12 г гексаметилендиамин (HMDA) нэмж 2 цагийн турш халааж, модификацлан сүвэрхэг бүтэцтэй монтмориллонитын шаврыг амин бүлгээр функционалжуулсан (Mont-NH₂). Үүний дараа pH орчинг бууруулах зорилгоор 2.5 μM HCl 150 мл нэмж 80°C-т 12 цагийн турш соронзон хугтуур бүхий халаагуурт боловсруулав.

Боловсруулалт дууссаны дараа дээжийг шүүн авч орчныг саармаг болтол ионгүйжүүлсэн усаар угаана. Монтмориллонитын шаврын гексаметилендиаминаар (Mont-NH₂) боловсруулсан дээжээс 2 г дээж таслан авч 50 мл диметилформаид (DMF) нэмж 40 минутын турш хэт авиагаар боловсруулан 600 эрг/мин хурдтайгаар 90°C хүртэл халаасны дараа 0.2 г карбоксилжүүлсэн ОХННХ-СООН нэмж 28 цагийн турш химийн нийлэгжүүлэлтийг явуулснаар [13] амидын холбоогоор холбогдон Зураг 1-т үзүүлсэн механизмын дагуу урвал явагдан нано композит материалыг (MWCNT-mont) гарган авсан.

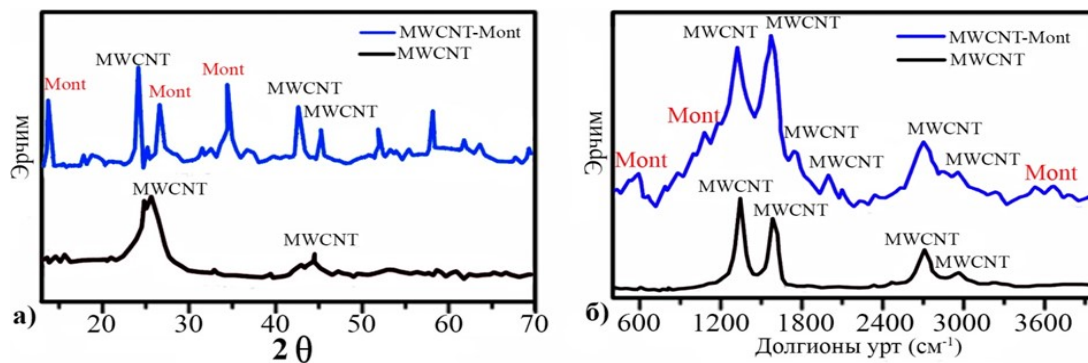
Шинжилгээнд ашигласан тоног төхөөрөмж, шинжилгээний нөхцөл: Дээжний шинжилгээнд натрийн бораттай хайлш үүсгэх замаар рентгенфлуоресценцийн спектрометр (XRF, PANalytical Axios^{mAx} PW4400), Cu хоолой, хүчдэл 40.0kV; гүйдлийн хүч 30.0mA; 2θ өнцөг 5.0-120.0 бүхий хэмжилтийн нөхцөлд нунтгийн рентгендифрактометр (Enraf Nonius Defelt Diffractis 583, Голланд), нил улаан туяаны шингээлтийн спектрометр (FTIR, ALPHA II, Bruker, Герман), нунтгийн гадаргуугийн талбай хэмжигч (FBT-9, Хятад), 532нм лазер, 10000 мс-ийн интеграцийн хугацаа, 5х нэмэлт, 4х объектив, 12.5 мВт лазерын хугацаа гэсэн нөхцөлд Раман спектрометр (Bruker Senterra II Raman spectra instrument) болон энергийн тархалтын спектрометр (SEM, EDS, HITACHI S-4800)-ын багаж тоног төхөөрөмжийг ашиглан хэмжилтийг гүйцэтгэв.

ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Урьдчилан боловсруулалт: Монтмориллонит байгалийн эрдсийг (Mont-M) урьдчилан боловсруулалтанд оруулж шүлтийн уусмалаар үйлчилсний дараа (Mont-Na) болон амин бүлэг суулгасан (Mont-NH₂) дээжүүдийн нил улаан туяаны (НУТ) спектрийн (FTIR) шинжилгээний дүнг харьцуулан Зураг 2-т харууллаа. НУТ-ны шинжилгээний дүнгээс харахад Mont-M дээжинд талст бүтцийн давхарга хоорондын усны молекулуудын валентын хэлбэлзлийн эрчим 3400 см⁻¹ долгионы уртад илэрсэн бол үүний деформацийн хэлбэлзлийн эрчим нь 1639 см⁻¹ дээр илэрч байсан. Мөн октаэдр давхаргын Al-OH-Al бүлгийн валентын хэлбэлзлийн эрчим нь 3630 см⁻¹, үүний деформацийн хэлбэлзлийн эрчим нь 915 см⁻¹ дээр илэрсэн [12]. Харин шүлтээр боловсруулсны дараа үүссэн Mont-M дээжинд 620 см⁻¹ болон 1475 см⁻¹ дээр шинээр эрчим үүссэн нь шүлтийн уусмалаар үйлчилснээс үүдэлтэй аморф цахиурын деформацийн хэлбэлзэл болон тэгш бус валентын хэлбэлзлийг илэрхийлж байна. Харин Mont-NH₂ буюу амин бүлэг суулгасан монтмориллонит дээжинд шинээр 1554 см⁻¹ дээр эрчим үүссэн нь амин бүлэг NH деформацийн хэлбэлзэл [14], 3390 см⁻¹ дээр илэрсэн эрчим нь N-H бүлгийн валентын хэлбэлзлийг тус бүр илэрхийлж



Зураг 2. Нил улаан туяаны спектрограмм



Зураг 3. Олон ханат нүүрстөрөгчийн nano хоолой (MWCNT) болон монт-ОХННХ бүхий (MWCNT-mont) nano композит материалын Рентген дифрактограм (а) болон Раман спектрограмм (б).

байгаа бөгөөд энэ нь Mont-NH₂ дээжинд амин бүлгийн ковалент холбоо үүссэн гэдгийг илтгэж байна [15]. Сонирхолтой нь 2356 см⁻¹ дээр эрчим илэрсэн нь O=C=O бүлгийн валентын хэлбэлзэл бөгөөд хэмжилтийн явцад тухайн дээж гаднах агаарын орчноос CO₂-г шингээсэн тохиолдолд ихэвчлэн илэрдэг. Хэдийгээр үүнийг хэмжилтийн алдаа гэж үзэж болох ч нөгөө талаар монтмориллонитыг тодорхой нэмэлт бүлэг суулгаснаар энгийн тасалгааны температур болон даралтын доор ч агаараас CO₂-ийг маш хурдтай адсорбцлох боломжтой болдог [16]. Иймээс Mont-NH₂ дээжний FTIR шинжилгээнд CO₂-н валентын хэлбэлзлийн эрчим илэрсэн нь монтмориллонит дээжинд амин бүлгийн идэвхтэй функционал бүлэг суусан гэдгийг давхар батлах үр дүн гэж үзэж байна. Монтмориллонит шаврын гадаргууд амин бүлэг суулгаснаар nano композит гарган авахад шаардлагатай идэвхт, нүх сүвэрхэг, суурь материал бэлэн болж цаашид судалгаандаа амин бүлэгжүүлсэн монтмориллонитын дээжээ ашигласан.

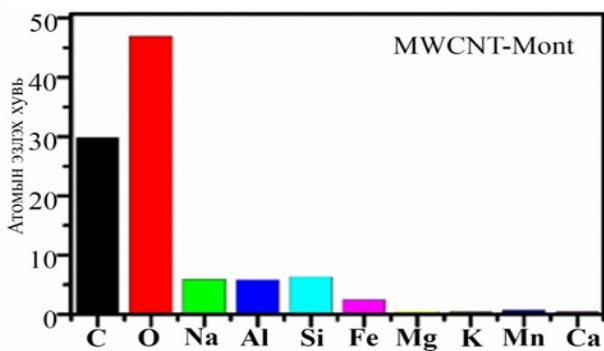
Шинэ төрлийн nano композит материалын шинэ чанарын судалгаа: Гарган авсан шинэ төрлийн nano композит материалын (MWCNT-mont) талст бүтцийн шинэ чанарыг рентгендифрактометрын (XRD) аргаар дан ОХННХ (MWCNT)-н дээжтэй харьцуулан Зураг 3а-д харууллаа. Рентгендифрактометрын үр дүнгээс харахад, дан ОХННХ нь 2θ=25°, 42°, 45° шугамууд дээр шингээлт өгсөн [17] бол композит материалын хувьд мөн 2θ=24°, 42°, 45° шугамууд дээр ОХННХ-н, 2θ=13°, 26°, 34° шугамууд дээр монтмориллонит шаврын (Mont) [18] эрдсийн шингээлтийг өгсөн. Энэ нь бидний гарган авсан nano композит материал нь эх материал болох монтмориллонит шаврын онцлог октаэдр бүтэц болон олон ханат нүүрстөрөгчийн nano хоолойн сүвэрхэг бүтцийг эвдэлгүйгээр гадаргууг нь идэвхжүүлэх замаар нийлэгжин композит материал гарган авсныг илтгэн харуулж байна.

MWCNT (ОХННХ) болон MWCNT-Mont композит материалын Раман спектрийг Зураг 3б-д харуулсан байна. Спектрээс харахад, ОХННХ-н талст торын гажилт, муруйлтаас үүдэлтэй эмх замбараагүй байдлаас үүсэх D эрчим 1330 см⁻¹, C-C холбооны

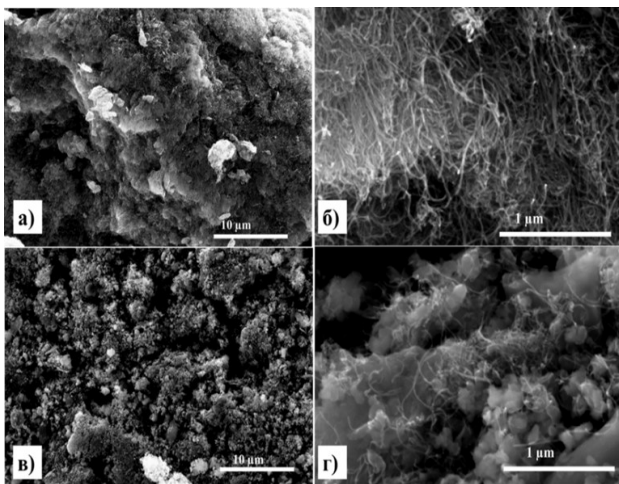
чичиргээний G-эрчим 1590 см⁻¹ долгионы мужид илэрсэн [19]. Композит материалд ОХННХ-н онцлог 4 эрчим (1330, 1700, 2690, 2930 см⁻¹) бүгд илэрсэн ба нэмэлтээр монтмориллонит дээжинд харгалзах эрчмүүд болох тетраэдр талст торын SiO₄ -ийн гажуудлаас үүдэлтэй хэлбэлзлийн эрчим 461 см⁻¹, Al-OH деформацийн хэлбэлзэл 795 см⁻¹, Si-O валентын хэлбэлзэл 1090 см⁻¹ долгионы мужид илэрсэн байна [20]. Мөн талст торын октаэдр талын Al³⁺ ((AlO₂(OH)₄)-тай холбогдсон OH бүлгийн хэлбэлзлийн эрчим нь 3500-3600 см⁻¹ дээр өргөн мөр үүсгэж байгаа нь тогтоогдсон [21].

Гарган авсан nano композит (MWCNT-Mont) дээжний хувьд элементийн агуулгыг энергийн тархалтын спектрометрийн аргаар (EDS) тодорхойлж, үр дүнг Зураг 4-т үзүүлэв. Шинжилгээний дүнгээс харахад, тухайн дээжинд агуулагдах элементүүдийг атомын эзлэх хувиар (at.%) илэрхийлбэл нүүрстөрөгч 29.8%, хүчилтөрөгч 46.9%, цахиур 6.3%, хөнгөнцагаан 5.9%, натри 5.9% болон төмөр 2.5% байна. Мөн маш бага хэмжээгээр магни 0.5%, кали 0.4%, манган 0.7% болон кальци 0.4% илэрсэн. Нүүрстөрөгчийн nano хоолой болон байгалийн шавар ашигласан ижил төстэй судалгааны үр дүнтэй харьцуулж үзэхэд, нүүрстөрөгч болон цахиур, хөнгөнцагааны атомын эзлэх хувь дундажтай ойролцоо байгаа нь бидний бэлтгэсэн композит материалын холимгийн бүрэлдэхүүн хэсгүүд зохистой хэмжээгээр орсон гэдгийг илтгэж байна [22].

Дан ОХННХ (MWCNT) болон nano композит материалын (MWCNT-Mont) морфологийн судалгааны дүнг Зураг 5а-г-д харуулсан байна. Зураг 5а,б-д ОХННХ (MWCNT) нь дан сүвэрхэг хоолой хэлбэрийн бүтэцтэй байгааг харуулж байгаа бол Зураг 5в,г-д nano композит (MWCNT-Mont) нь ОХННХ болон монтмориллонит шаврын гол нэгдэл болох цахиур-хөнгөнцагаан-төмрийн оксидын nano жижиг хэсгүүдтэй жигд нэгдэж, сүвэрхэг, нийлмэл бүтэцтэй материал үүсгэснийг харуулж байна. Мөн энэхүү шинжилгээний дүнгээс харахад, гарган авсан nano композит материал нь ОХННХ болон Монтмориллонит шаврын хоёулангийнх нь онцлог



Зураг 4. Нано композит (MWCNT-Mont) материалын энергийн тархалтын спектрометрийн шинжилгээний дүн



Зураг 5. Олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой (MWCNT) (а-б) болон монт-ОХННХ бүхий (MWCNT-mont) (в-г) нано композит материалын сканнинг электрон микроскопын зураг (SEM)

шинж чанар болох сүвэрхэг шинж чанарыг аль алиныг эвдэлгүйгээр үүссэн болох нь харагдаж байгаа бөгөөд цаашид энэхүү гарган авсан нано композит материалыг шингээгч материал болгон ашиглах боломжтой.

ДҮГНЭЛТ

Шавар ба олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойг нийлэгжүүлж нано композит материал бэлтгэхэд шаврыг боловсруулах шат нь хамгийн чухал бөгөөд монтмориллонит нь гидрофил шинж чанартай. НУТ-ны шинжилгээний дүнгээс харахад, шүлтээр боловсруулж, амин бүлэг суулгасан монтмориллонит дээжинд шинээр 1554см^{-1} , 3390см^{-1} дээр илэрсэн эрчмүүд амин бүлгийн ковалент холбоо үүссэн болохыг харуулж байна. Рентгендифрактометрын үр дүнгээс харахад, бидний гарган авсан материал нь эх материал болох монтмориллонит шаврын онцлог октаэдр бүтэц болон олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойн сүвэрхэг бүтцийг эвдэлгүйгээр гадаргууг нь идэвхжүүлэх замаар нийлэгжүүлэн композит материал гарган авсаныг илтгэн харуулж байна. Раман спектрометрын дүнгээс үзэхэд, композит

материалд MWCNT-ийн онцлог 4 эрчим (1330 , 1700 , 2690 , 2930 см^{-1}) бүгд илэрсэн.

Эх орны шавар эрдэс болох монтмориллонит дээр суурилсан нано композит материалыг лабораторийн нөхцөлд гарган авч, бүтэц шинж чанарыг тодорхойлсон нь нүх сүвэрхэг шингээгч материал болгон хэрэглэх боломжийг бүрдүүлж өглөө.

Мөн байгалийн монтмориллонитоос урьдчилан механик боловсруулалт хийж, шүлтээр боловсруулан гарган авсан сүвэрхэг материалыг композит материал нийлэгжүүлэн гарган авах суурь материал болгон ашиглахаас гадна сүвэрхэг шаврыг хаягдал усны хүнд металлын ион болон агаарын бохирдлыг бууруулах зорилгоор шингээгч материал болгон ашиглах боломжтой юм.

ТАЛАРХАЛ

Энэхүү судалгааны ажлыг Боловсрол, Соёл, Шинжлэх Ухаан, Спортын Яамны захиалгаар, Шинжлэх Ухаан, Технологийн сангийн санхүүжилтээр 2019-2022 оны хооронд хэрэгжүүлж буй “Нано бүтэцтэй функциональ материалыг эрдэс түүхий эдээс нийлэгжүүлэх судалгаа болон хэрэглээ” сэдэвт суурь судалгааны төслийн хүрээнд гүйцэтгэсэн болно. Мөн рентгендифрактометрийн (XRD) шинжилгээг ШУТИС-ийн профессор, доктор Г.Батдэмбэрэл, сканнинг электрон микроскоп (SEM), энергийн тархалт (EDS) болон Раман спектроскопын шинжилгээг Унгар улсын Сегедийн их сургуулийн Хүрээлэн буй орчин болон Хэрэглээний шинжлэх ухааны тэнхимд гүйцэтгэсэн. Иймд энэхүү судалгаанд хамтран ажилласан нийт судлаачиддаа талархал илэрхийлье.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. Б.Намжилдорж (2018). Монгол орны шаварлаг түүхий эдийн судалгаа, туршилт боловсруулалт. ШУТИС-ын хэвлэх үйлдвэр. Улаанбаатар.
2. R. E. Grim and H. Kodama (2022). Clay Mineral. [Online]. Available: <https://www.britannica.com/science/clay-mineral>
3. P. Avouris (2002). Molecular electronics with carbon nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, 35(12):1026-1034. <https://doi.org/10.1021/ar010152e>
4. E. T. Thostenson, Z. Ren, T.-W. Chou (2001). Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Compos. Sci. Technol.*, 61(13):1899-1912. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(01\)00094-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(01)00094-X)
5. Y.Zhao, J. Fraser Stoddart (2009). Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes. *Acc. Chem. Res.*, 42(8):1161-1171. <https://doi.org/10.1021/ar900056z>
6. Sumio Iijima (1991). Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56-58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>
7. T. W. Ebbesen, P. M. Ajayan (1976). Large scale

- synthesis of carbon nanotubes. *Nature*, 358:220-222. <https://doi.org/10.1038/358220a0>
8. A.Oberlin, M.Endo, T.Koyama (1976). Filamentous growth of carbon through benzene decomposition. *J. Cryst. Growth.*, 32(3):335-349. [https://doi.org/10.1016/0022-0248\(76\)90115-9](https://doi.org/10.1016/0022-0248(76)90115-9)
 9. S. Iijima, T. Ichihashi (1993). Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363:603-605. <https://doi.org/10.1038/363603a0>
 10. Asif AbdulAzeez, Kyong YopRhee, Soo JinPark, DavidHui (2013). Epoxy clay nanocomposites – processing, properties and applications: A review. *Composites Part B: Engineering*. Volume 45, Pages 308-320. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.04.012>
 11. Kevin A.Wepasnick, Billy A.Smith, Kaitlin E.Schrote, Hannah K.Wilson, Stephen R.Diegelmann, D.Howard Fairbrother (2011). Surface and structural characterization of multi-walled carbon nanotubes following different oxidative treatments. *Carbon*. Volume 49, Pages 24-36. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.034>
 12. Y. Kim, Y. K. Kim, J. H. Kim, M. S. Yim, D. Harbottle, J. W. Lee (2018). Synthesis of functionalized porous montmorillonite via solid-state NaOH treatment for efficient removal of cesium and strontium ions. *Appl Surf Sci*, 450:404-412. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.181>
 13. V. B. Yadav, R. Gadi, S. Kalra (2019). Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review. *J. Environ. Manage.*, 232:803-817. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.120>
 14. H. Gu et al., (2013). Study of amino-functionalized mesoporous silica nanoparticles (NH₂-MSN) and polyamide-6 nanocomposites co-incorporated with NH₂-MSN and organo-montmorillonite. *Microporous and Mesoporous Materials*, 170:226–234. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.12.010>
 15. L.Jacque, (2022) Hand book IR. [Online]. “Chapter 17: IR Spectroscopy.”. Available: <https://orgchemboulder.com/Labs/Experiments/HandbookIR.pdf>
 16. N. Mendel, D. Sîretanu, I. Sîretanu, D. W. F. Brilman, F. Mugele (2021). Interlayer Cation-Controlled Adsorption of Carbon Dioxide in Anhydrous Montmorillonite Clay. *Journal of Physical Chemistry C*, 125(49):27159-27169. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c06746>
 17. P. Nie, C. Min, H. J. Song, X. Chen, Z. Zhang, K. Zhao (2015). Preparation and tribological properties of polyimide/carboxyl-functionalized multi-walled carbon nanotube nanocomposite films under seawater lubrication. *Tribol Lett*, 58(1):1-12. <https://doi.org/10.1007/s11249-015-0476-7>
 18. B. A. Fil, C. Özmetin, M. Korkmaz, B. A. Fil, C. Özmetin, M. Korkmaz (2014). Characterization and Electrokinetic Properties of Montmorillonite. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/274691527>
 19. S. Mohan et al., (2016). Completely green synthesis of silver nanoparticle decorated MWCNT and its antibacterial and catalytic properties. *Pure and Applied Chemistry*, 88(1-2):71-81. <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0602>
 20. R. L. Frost, L. Rintoul (1996). Lattice vibrations of montmorillonite: an FT Raman and X-ray diffraction study. *Applied Clay Science*. 11(2-4):171-183. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(96\)00017-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(96)00017-8)
 21. A. Wang, J. J. Freeman, B. L. Jolliff (2015). Understanding the Raman spectral features of phyllosilicates. *Journal of Raman Spectroscopy*. 46 (10):829-845. <https://doi.org/10.1002/jrs.4680>
 22. P. Tang et al., (2022). Layered Montmorillonite/3D Carbon Nanotube Networks for Epoxy Composites with Enhanced Mechanical Strength and Thermal Properties. *ACS Appl Nano Mater*, 5(6):8343-8352. <https://doi.org/10.1021/acsnm.2c01404>

Synthesis of nanocomposite materials with montmorillonite and multiwalled carbon nanotubes

Luvsandagva Mandakhsaikhan^{1*}, Dolgormaa Anudari¹, Ochirkhuyag Altantuya¹, Gendenjamts Oyun-Erdene¹

¹Laboratory of Material Science and Technology, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences
Ulaanbaatar 13330, Mongolia

*E-mail: mandakhsaikhanl@mas.ac.mn

ORCID: [0000-0002-1465-0894](https://orcid.org/0000-0002-1465-0894)

Submitted: 18.11.2022

Reviewed: 18.11.2022

Accepted: 27.12.2022

Abstract: The purpose of this study was to produce a nanocomposite material by modifying and combining natural montmorillonite clay from the Khumuult deposit with multi-walled carbon nanotubes. Clay and multi-walled carbon nanotubes were pre-treated separately in several steps before combining them to produce a composite material. Mechanical processing was used to enrich the mineral montmorillonite from natural clay samples. The enriched montmorillonite sample was then autoclaved in alkali (NaOH), and the amount of total silica in the clay sample decreased from 38.4% to 21.7% in X-ray fluorescence analysis, indicating that the alkali treatment was effective. After functionalization, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectroscopic analysis revealed the intensity of the amine group at 1540 and 2356 cm⁻¹, proving that the amine group successfully interacted on the montmorillonite. Commercial multiwalled carbon nanotubes were oxidized and carboxylated to increase activity and yield a composite.

The FTIR, X-ray diffractometer, Scanning Electron Microscope (SEM), and Raman spectroscopy were used to investigate the properties of composite materials. According to the test results, the chemical composition of the composite material was 19.65% carbon, 41.06% oxygen, 8.86% aluminum, 9.75% silicon, and 7.52% iron. SEM analysis of our synthesized composite material revealed that multi-walled carbon nanotubes were evenly distributed on the surface of the clay.

Further, it is considered necessary to conduct a detailed study of the characteristics and applications of the composite materials synthesized.

Keywords: *clay, mechanical treatment, alkali treatment, autoclave.*

© The Author(s). 2022 **Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

DOI:<https://doi.org/10.5564/bicct.v10i10.2601>



Механохимийн идэвхжүүлэлтээр Хонгор-Овоогийн каолинитаас сүвэрхэг цахиурт материал гарган авах боломж

Уяат Баярзул^{1*}, Бүрэнхангай Дархижав¹, Гэндэнжамц Оюун-Эрдэнэ¹, Ганбаатар Батчимэг²,
Жадамбаа Тэмүүжин¹

¹Материал судлал технологийн лаборатори, Хими Химийн Технологийн Хүрээлэн, Шинжлэх Ухааны Академи, Улаанбаатар 13330, Монгол улс

²Ноос ноолуур судлалын салбар, Хөнгөн Үйлдвэрийн Судалгаа Хөгжлийн Хүрээлэн, Шинжлэх Ухаан Технологийн Их Сургууль, Улаанбаатар 17000, Монгол улс

*E-mail: bayarzulu@mas.ac.mn

ORCID: 0000-0003-1421-3878

Хүлээн авсан: 15.11.2022

Хяналтанд: 29.11.2022

Хэвлэлтэнд авсан: 30.12.2022

Хураангуй: Каолинит нь алюмосиликат хамгийн их хэмжээгээр агуулдаг, гадаргуугийн талбай болон эзлэхүүний харьцаа өндөртэй, талстын бүтэц дахь тетраэдр Si_2O_5 хуудас нь октаэдр $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ хуудастай дундын хүчилтөрөгчийн атомоор нягт холбогдож, 1:1 төрлийн шаврын бүтцийн ангилал үүсгэдэг, эдийн засаг болоод үйлдвэрлэлийн хувьд чухал ач холбогдолтой, түгээмэл хэрэглэгддэг шаварлаг эрдэс юм.

Энэхүү судалгааны ажлын хүрээнд Дорноговь аймгийн Хар-Айраг сумын нутагт орших Хонгор-Овоогийн каолинитын эрдсийн шинж чанарыг судалж, хугацаанаас хамаарсан механохимийн идэвхжүүлэлтийг хийж, улмаар 20% хүхрийн хүчлээр боловсруулан уусгах замаар сүвэрхэг цахиурт материал гарган авах боломжийг тогтоосон. Материалын шинж чанарыг рентгенфлуоросценци (XRF), дифференциал дулааны анализ-термогравиметр (DTA/TG), рентгендифрактометр (XRD), сканнинг электрон микроскоп (SEM), нил улаан туяаны спекроскопи (FTIR)-ын аргуудаар тодорхойлноос гадна механик шинж чанарын үзүүлэлтүүдийг тооцоолон гаргасан.

Судалгааны үр дүнд Хонгор-Овоогийн каолинитын эрдсийг дулааны боловсруулалтад оруулан метакаолинит бэлтгэн, цааш метакаолинитыг нүүрстөрөгчийн нано хоолойн нэмэлтэйгээр 30 минут механохимийн идэвхжүүлэлтийн аргаар боловсруулж, улмаар 20%-ийн хүхрийн хүчлэд 90°C -д уусгахад каолинитын хөнгөнцагааны агуулга 26.96%-иас 2.54% хүртэл буурч, хувийн гадаргуугийн талбайн $58.38 \text{ м}^2/\text{г}$ -аас $187.2 \text{ м}^2/\text{г}$ болж өсөн, эрдсийн хувьд дан кварц бүхий, нүх сүвэрхэг бүтэцтэй цахиурт материал үүссэн.

Түлхүүр үг: Метакаолинит, хүчлийн уусгалт, хөнгөнцагааны уусалт, гадаргуугийн талбай, нүх сүв.

ОРШИЛ

Байгалийн эрдэст тулгуурласан нүх сүвэрхэг материалыг каолинит, монтмориллонит, вермикулит зэрэг шаварлаг эрдсүүдийг хүчил, шүлтгийн уусмалаар үйлчлэн [1], Al, Si, Mg, Fe зэрэг катионуудыг уусгах аргаар бэлтгэдэг. Түүнчлэн хүчлийн боловсруулалтаар тетраэдр болон октаэдр байрлалд Al^{3+} болон H^+ ионууд катион солилцоонд орсноор шингээлтийн багтаамж нэмэгддэг [2]. Тухайлбал каолинитын эрдсийг хүчлийн уусмалаар үйлчилж, тетраэдр бүтэцтэй Si_2O_5 хуудсыг үлдээн $\text{Al}_2(\text{OH})_4$ октаэдр хуудсыг уусган, нүх сүвэрхэг цахиурын оксид гарган авах боломжтой юм [3]. Хүчлэд уусгахын өмнө шаврыг эхлээд механик болон дулааны боловсруулалтад оруулж цахиур хөнгөнцагааныг идэвхжүүлдэг [4-9]. Энэ процесс нь каолинитын сайн талсжисан бүтцийг аморфжилтонд оруулсан хөнгөнцагааны уусалтын хэмжээг нэмэгдүүлдэг. Өөрөөр хэлбэл октаэдр хуудсыг каолинитын бүтцээс зайлуулан дан тетраэдр үе үлдэн микро бүтцүүдийн давхаргуудын хооронд ууссан октаэдр үеийн зай бүхий нүх сүв үүсч гадаргуугийн

талбай нэмэгдэх [4, 6, 8, 9] бөгөөд идэвхтэй хэсгүүдийг бий болгодог [10, 11]. Энэхүү ажлын зорилго нь өөрийн орны байгалийн каолинитын шаврыг дулааны боловсруулалтад оруулж, хэрэглээний шинж чанарын үзүүлэлтүүдийг нь сайжруулах зорилгоор нүүрстөрөгчийн нанохоолойн нэмэлтэйгээр механик боловсруулалтад оруулж, нүүрстөрөгчийн нано хоолой агуулсан нүх сүвэрхэг цахиурт материал гарган авах явдал юм.

СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ

Судалгаанд Дорноговь аймгийн Хар-Айраг сумын нутагт орших Хонгор-Овоогийн ордын каолинит шаврыг түүхий эдээр сонгон авсан. Каолинитын химийн найрлага (Хүснэгт 1)-ээс харахад, үндсэн катионууд болох Al_2O_3 , SiO_2 агуулга нь 26.96%, 56.6% бүхий харьцангуй цэвэршилт сайтай байна. Уусгах урвалжаар хүхрийн хүчил (CAS№: 7664-93-9, H_2SO_4 , 93.6-95.6%, ГОСТ 4204-77 (ч.д.а), Сигма Тек, Орос), нэмэлтээр БНХАУ-ын “Guosan Pilot technology” компанид үйлдвэрлэсэн 8–15 нм диаметртэй, 3-12 мкм урттай, хувийн гадаргуугийн

Хүснэгт 1. Шаврын химийн найрлага, % (XRF)

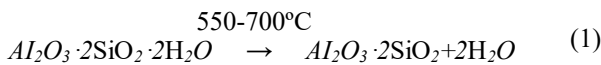
Дээжний нэр	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	ШГА*
Каолинит	56.5	26.96	1.72	0.72	0.13	<0.01	<0.01	11.8

Тайлбар: * -ШГА, шатаахад гарах алдагдал (1000 °C)

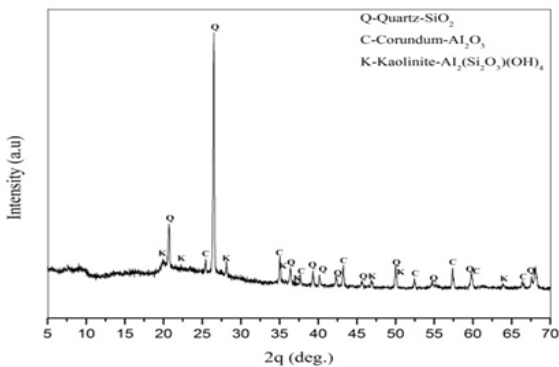
талбай 250 м²/г, 97% цэвэршилттэй худалдааны олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойг ашигласан.

Эрдсийн шинжилгээний дүнгээс харахад, каолинит) Al₂(Si₂O₅)(OH), кварц (SiO₂), корундын (Al₂O₃) эрдэсээс бүрдэж байсан (Зураг 1). Каолинитын хувьд эхний эндотерм эффект буюу талст усаа алдах процесс 550°C температурт үүсч эхэлсэн (Зураг 2) [12]. Харин 990°C температурт үүссэн экзотерм эффект нь каолинитын төрлийн эрдэс байгааг илтгэж байсан [13, 14]. Мөн 990°C температурт халаахад жингийн алдагдал нь 11.8% байна.

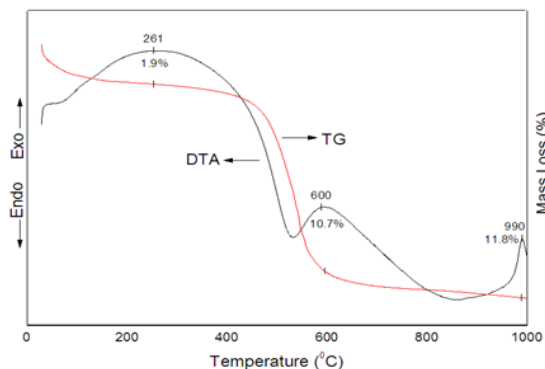
Каолинитыг 550-700°C-д дулааны боловсруулалтад оруулахад талст торын усаа алдаж аморф бүтэцтэй метакаолинитэд шилждэг бөгөөд хөнгөнцагааны атомын сул холбоос үүсгэдэг [12]. Бид дулааны боловсруулалтыг хийхдээ цахилгаан халаалттай зуух ашиглан каолинитыг 700°C-т 4 цаг шатааж метакаолинит бэлтгэсэн (Тэгшитгэл 1).



Бэлтгэсэн метакаолинит дээр хуурай жингийн 0.5%-д нүүрстөрөгчийн нанохоолой (ННХ) нэмээд холимогийг 5, 10, 20, 30 минут механохимийн аргаар идэвхжүүлсэн. Механохимийн идэвхжүүлэлтийг



Зураг 1. Каолинитын рентгенграмм



Зураг 2. Каолинитын дериватограмм

гараган тээрэмд 300 эрг/мин хурдтайгаар, дээж болон ган бөмбөлөгийн харьцааг 1:10-аар тооцож хийсэн. Дээж тус бүрээс 2 гр авч, 100 мл, 20%-ийн хүхрийн хүчлээр 90°C температурт 30 минутын турш уусгалт хийсэн. Уусгасны дараа хатуу үлдэгдлийг шүүж, нэрмэл усаар сайтар угаасны дараа 105°C-д 30 минут хатаан, сүвэрхэг материалыг бэлтгэн авсан.

Хүнд металлын шингээлтийг нэрмэл усанд CuSO₄ 5H₂O урвалжийг уусган (Cu²⁺ ион 0.1гр/л) усан уусмал бэлтгэсэн. Бэлтгэсэн дээжнүүдээс тус бүр 0.2 граммыг авч, 25мл, Cu²⁺ ион агуулсан уусмалд хийж, 150 эрг/мин хугалтын хурдтайгаар 2 цаг сэгсэрч шингээлт явуулсны дараа хатуу шингэнийг ялган центрифугдсэн. Шингэн дэх хүнд металлын ионыг спектрометрийн багажаар хэмжсэн.

Дээжнүүдийн химийн найрлагыг рентгенфлуоресценц (XRF, PANalytical Axios^{MAX} PW4400), эрдсийн бүрдлийг рентгендиффрактометр (XRD, Maxima X7000 дифрактометр, Shimadzu), дулааны боловсруулалтын шинжилгээг термогравиметрийн багажаар (TG/DTA7300, HITACHI), нунтаг материалын гадаргуугийн талбайг багажит шинжилгээний аргаар (FBT-9, China), бүтцийн судалгааг нил улаан туяаны спектроскопоор (FTIR, IR Prestige-21, Shimadzu, Japan), микро бүтцийг сканнинг электрон микроскоп (SEM, JSM-6390, JEOL, Japan)-оор хэмжин тодорхойлсон. ICP-OES спектрометр (iCAP 7000, Germany) ашиглан шингээлтийн дараах шингэн дэх хүнд металлын катионы агуулгыг хэмжсэн.

ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Каолинитын болон дулааны, механик боловсруулалт хийсэн дээжнүүдийн химийн найрлага болон гадаргуугийн талбайн дүнгээс (Хүснэгт 2) харахад, каолинитын хөнгөнцагаан болон цахиурын нийлбэр хэмжээ 83.46%, хувийн гадаргуугийн талбайн нь 58.38 м²/г байсан. Хүснэгт 2-д метакаолинит дээр нүүрстөрөгчийн нанохоолой нэмэн 5, 10, 20, 30 минут механохимийн идэвхжүүлэлтэд оруулан, хүчилд уусгахад 30 минут механохимийн идэвхжүүлэлтэд оруулсан дээжний Al₂O₃-ны уусалт 94.2%, хувийн гадаргуугийн талбай 3 дахин нэмэгдсэн.

Рентгенграммын эрчмээс харахад кварц (26.64, 20.59, 50.13) [15], корунд (25.58, 35.13, 43.46, 57.51)[16], каолинитын (12.33, 24.85, 62.3) [17] эрдэс зонхилон илэрсэн бөгөөд метакаолинит дээр ННХ нэмэн хүчилд уусгасан дээжинд шингээлтийн эрчим буурсан байгаа нь ажиглагдсан. Харин механохимийн идэвхжүүлэлт нэмж хийсэн дээжинд зөвхөн кварцын эрчмүүд тод илэрч байсан (Зураг 3).

Хүснэгт 2. Каолинитын эх шавар болон боловсруулалт хийсэн дээжнүүдийн химийн найрлага (%), нягт (гр/см³) болон хувийн гадаргуугийн талбай, ХГТ (м²/г)

№	Дээжний нэр	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	TiO ₂	Нягт	ХГТ
1	Каолинит	56.5	26.96	1.72	0.72	0.13	<0.01	0.03	1.85	58.38
2	Метакаолинит → хүчлийн уусгалт	62.22	35.39	1.6	0.38	-	<0.01	0.04	1.05	57.3
3	Метакаолинит+ННХ → 5 мин.мех. идэвхжүүлэлт → хүчлийн уусгалт	57.64	31.2	0.36	0.5	3.37	0.28	0.03	3.56	98.06
4	Метакаолинит+ННХ → 10 мин.мех. идэвхжүүлэлт → хүчлийн уусгалт	56.92	31.01	0.34	0.49	3.37	0.26	0.03	3.02	77.98
5	Метакаолинит+ННХ → 20 мин. мех. идэвхжүүлэлт → хүчлийн уусгалт	57.01	31.08	0.32	0.6	3.73	0.26	0.03	2.92	66.46
6	Метакаолинит+ННХ → 30 мин.мех. идэвхжүүлэлт → хүчлийн уусгалт	83.16	2.54	-	0.11	0.03	0.19	0.05	1.39	187.2

Жич: Цаашид өгүүлэлд гарах графикуудад дээжүүд нь дээрхи дугаарын дагуу тэмдэглэгдэнэ.

Дээжүүдийн нил улаан туяаны спектр (Зураг 4)-ээс харахад каолинитын 3620.36, 3689.65, 3853.01 см⁻¹ шингээлтийн зурвасаар илэрсэн Al-OH холбоо метакаолинит болон ННХ-н нэмэлттэй метакаолинитад механохимийн боловсруулалт хийж хүчилд уусгасан дээжүүдэд арилсан байна. Улмаар ННХ-н нэмэлттэй метакаолинитад механохимийн боловсруулалт хийж, хүчилд уусгасан дээжнүүдийн нил улаан туяаны спектрээс харахад 5, 10, 20, 30 минутын турш механохимийн идэвхжүүлэлт хийсэн дээжүүдэд тус тус илэрсэн 1061.87, 1061.27, 1062.28, 1073.86 см⁻¹ шингээлтийн зурвасууд тетраэдр үелэг силикат /Si₂O₅/-ын хүчтэй шингээлтийг, 946.42, 944.76, 946.35, 946.36 см⁻¹ шингээлтийн зурвасууд нь силанолын бүлгүүдийн үүсэлтээр илэрдэг [13] бөгөөд дөрвөн хэмжээст цахиурын исэлийн шингээлтийг харуулсан.

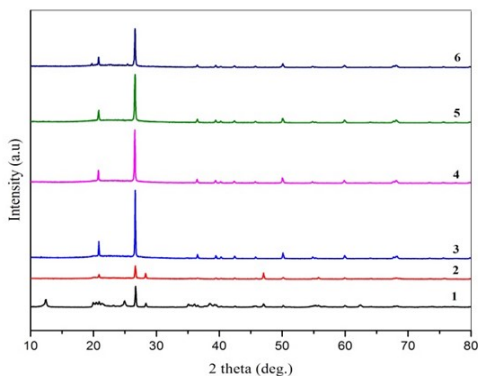
Мөн ННХ-н нэмэлттэй метакаолинитад 30 минут механохимийн боловсруулалт хийж хүчилд уусгасан дээжин дэх 453.21 см⁻¹ шингээлтийн зурвас Si-O-Si холбоос байгааг илүү бататгав (Зураг 4).

Зураг 5-аас харахад, метакаолинит дээр 0.5% ННХ нэмэн хүчлийн уусгалт /б/ хийхэд бүтэц нь метакаолинитад хүчлийн уусгалт хийсэн дээж /а/-нээс бага зэргийн сийрэг болсон бол механохимийн идэвхжүүлэлт хийсэн дээжнүүд /г, д, е, ё/ идэвхжүүлэлтийн хугацаа ихсэх тусам илүү сийрэг

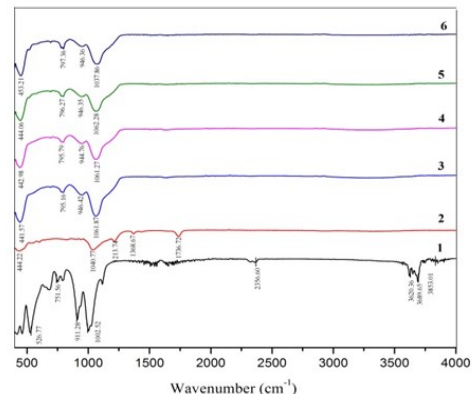
бүтэцтэй жижиг хэсгийн хэмжээ их болсон байгаа нь харагдсан. Өөрөөр хэлбэл механохимийн идэвхжүүлэлтийн хугацаа ихсэхэд материалын бүтэц илүү сийрэг нүх сүвэрхэг болж, нүх сүвэрхэг хэсгийн тоо олширч байна. Каолинитын талстын бүтэц нь тетраэдр Si₂O₅ хуудас нь октаэдр Al₂(OH)₄ хуудастай дундын хүчилтөрөгчийн атомоор нягт холбогдож давхрага үүсгэн тогтсон байдаг бөгөөд энгийн каолинитын талст нь 70-100 давхрага бүхий зузаантай байдаг [18]. Дээрхи үүсч буй нүх сүвийн хэмжээ нь 10 гаруй цахиурын давхарга конденсацид ороход үүсэх боломжтой байдаг. Өөрөөр хэлбэл механохимийн идэвхжүүлэлт нь цахиурын давхаргуудыг салгахад нөлөөлснөөр нүх сүв үүсдэг болохыг илтгэж байна.

Хонгор-Овоогийн каолинит шаварт суурилсан нүх сүвэрхэг цахиурт материалд хүнд металлын шингээлт (Cu²⁺) –ийг тодорхойлсон.

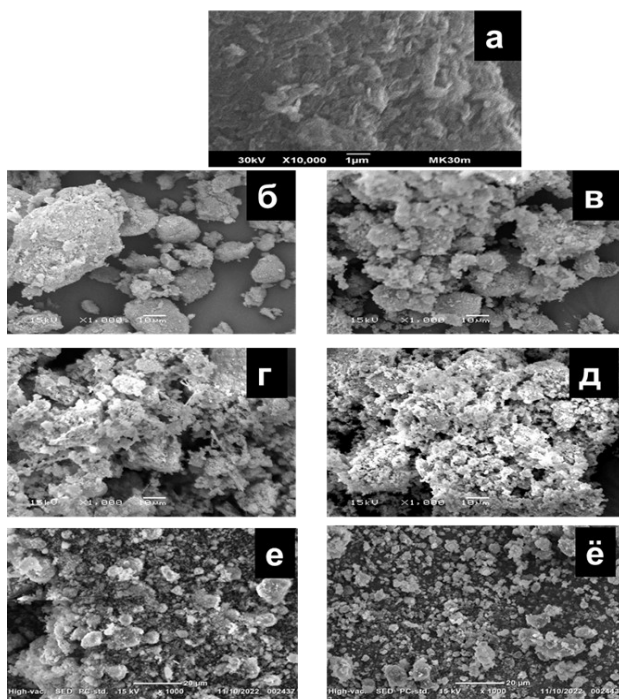
Зураг 6-д бэлтгэсэн сүвэрхэг цахиурт материалын Cu²⁺ ионыг шингээх чадварыг харуулсан. Сүвэрхэг цахиурт материал Cu²⁺ ионыг шингээх чадвар механохимийн идэвхжүүлэлт хийхэд ихсэж байгаа буюу 5, 10, 20, 30 минутын механохимийн идэвхжүүлэлт хийсэн дээжүүдэд тус тус 6.6мг/гр, 5.11мг/гр, 5.01мг/гр, 5.75мг/гр байсан. Өөрөөр хэлбэл хүнд металлыг шингээх чадвар 27.8-36.6 дахин нэмэгдэж байна.



Зураг 3. Дээжүүдийн рентгенграмм

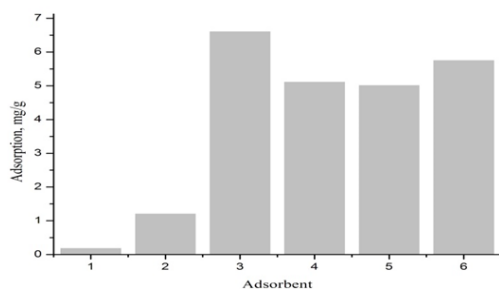


Зураг 4. Дээжүүдийн нил улаан туяаны спектр



Зураг 5. Дээжүүдийн сканинг электрон микроскопын зураг

(а. МК→20% H₂SO₄, б. МК+0.5% ННХ→20% H₂SO₄, в. МК+0.5% ННХ→10 мин. мех.ид, г. МК+0.5% ННХ→5 мин. мех.ид → 20% H₂SO₄, д. МК+0.5% ННХ→10 мин. мех.ид → 20% H₂SO₄, е. МК+0.5% ННХ→20 мин. мех.ид → 20% H₂SO₄, ё. МК+0.5% ННХ→30 мин. мех.ид → 20% H₂SO₄)



Зураг 6. Дээжнүүдийн Si²⁺ ионыг шингээх чадвар

ДҮГНЭЛТ

Дорноговь аймгийн Хар-Айраг сумын нутагт орших Хонгор-Овоогийн каолинитын эрдсийг 700°C-ийн температурт дулааны боловсруулалтад оруулан гарган авсан метакаолинит дээр нүүрстөрөгчийн нанохоолой нэмэн янз бүрийн хугацаанд механохимийн боловсруулалт хийснээр нүх сүвийн хэмжээ ихсэж, шингээлтийн идэвхийг эрс нэмэгдүүлсэн. Энэхүү холимогийг хүчлээр боловсруулан шинж чанарыг үзүүлэлтүүдийг тодорхойлсноор нүх сүвэрхэг материал гарган авах боломжтой болохыг тогтоолоо. Метакаолинит дээр ННХ нэмэн, 30 минут механохимийн идэвхжүүлэлт хийж, 20% хүхрийн хүчлийн боловсруулалтанд оруулахад хөнгөнцагааны уусалт 90.5%, хувийн гадаргуугийн талбай 187.2 м²/гр болж 3 дахин нэмэгдэн, цахиурын исэл бүхий нүх сүвэрхэг материал үүссэн.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. J.Temuujin, K.J.D.MacKenzie, Ts.Jadambaa, A.van Riessen (2010) Preparation and properties of nanoporous materials prepared from natural clay minerals, *Nanoporous Materials Types, Properties and Uses*, 211-232, Nova Sciences Publishers.
2. J.Ravichandran (1997). Properties and catalytic activity of acid-modified montmorillonite and vermiculite. *Clays Clay Minerals*, 45, 854–858.
3. K.Okada, K.J.D.MacKenzie (2006). Nanoporous materials from mineral band organic templates, in *Nanomaterials from research to applications*, 349-382, Elsevier, San-Diego. [DOI:10.1016/B978-008044964-7/50012-1](https://doi.org/10.1016/B978-008044964-7/50012-1)
4. K.Okada, A.Shimai, T.Takei, S.Hayashi, A.Yasumori, K.J.D.MacKenzie (1998) Preparation of microporous silica from metakaolinite by selective leaching method. *Microporous and Mesoporous Materials*. 21 (46):289-296. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)00015-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)00015-8)
5. J.Temuujin, K.Okada, K.J.D.MacKenzie, T.Jadambaa (2001) Characterization of porous silica prepared from mechanically amorphized kaolinite by selective leaching. *Powder Technology*. 121(2-6):259–262. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(01\)00363-1](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(01)00363-1)
6. É.Makó, Z.Senkár, J.Kristóf, V.Vágölygyi (2006). Surface modification of mechanochemically activated kaolinites by selective leaching. *Journal of Colloid and Interface Science*. 294:362–370. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2005.07.033>
7. A.G.S.Cristóbal, R.Castelló, M.A.MLuengo, C.Vizcayno (2009). Acid activation of mechanically and thermally modified kaolins. *Material Research Bulletin*. 44(11):2103–2111. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2009.07.016>
8. J.Temuujin, K.Okada, T.Jadambaa, K.J.D.Mackenzie, J.Amarsanaa (2002). Effect of grinding on the preparation of porous material from talc by selective leaching. *Journal of Material Science Letter*. 21:1607–1609. <https://doi.org/10.1023/A:1020373617167>
9. H.Yang, C.Du, Y.Hu, S.Jin, W.Yang, A.Tang, E.G.Avvakumov (2006). Preparation of porous material from talc by mechanochemical treatment and subsequent leaching. *Applied Clay Science*. 31:290–297. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2005.10.015>
10. M.K.Uddin (2017) A review on the adsorption of heavy metals by clay minerals, with special focus on the past decade. *Chemical Engineering Journal*. 308:438–462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.09.029>
11. R.Y.Stefanova (2001). Metal removal by thermally activated clay marl. *Journal of Environmental Science and Health*. 36:293–306. [DOI:10.1081/ese-100102923](https://doi.org/10.1081/ese-100102923)
12. Б.Намжилдорж (2018) Монгол орны шаварлаг түүхий эдийн судалгаа, туршилт, боловсруулалт, ISBN 978-99978-3-706-6.

13. M.Garcia-Valles, P.Alfonso, S.Martínez, N.Roca (2020). Mineralogical and thermal characterization of kaolinitic clays from Terra Alta (Catalonia, Spain), *Minerals*. 10(2):142. <https://doi.org/10.3390/min10020142>
14. A.E.Souza, S.R.Teixeira, G.T.A.Santos, E.Longo (2013). Addition of sedimentary rock to kaolinitic clays: influence on sintering process. *Cerâmica*. 59:147-155.
15. [WWW-MINCRYST information card - QUARTZ \(iem.ac.ru\)](http://www.mincryst.iem.ac.ru)
16. [WWW-MINCRYST information card - CORUNDUM \(iem.ac.ru\)](http://www.mincryst.iem.ac.ru)
17. [WWW-MINCRYST information card - KAOLINITE \(iem.ac.ru\)](http://www.mincryst.iem.ac.ru)
18. V.C.Farmer (ed.), (1974) The infrared spectra of minerals. Mineral. Society, London, p. 560.

Possibility of obtaining a porous silica material from Khongor-ovoo kaolinite by mechanochemical activation

Bayarzul Uyat^{1*}, Darkhijav Burenkhangai¹, Oyun-Erdene Gendenjamts¹, Batchimeg Ganbaatar², Jadambaa Temuujin¹

¹Laboratory of Material Science and Technology, Institute of Chemistry and Chemical Technology, Mongolian Academy of Sciences, Ulaanbaatar 13330, Mongolia

²Department of Research on Wool and Cashmere, Light Industry Research and Development Institute, Mongolian University Science and Technology, Ulaanbaatar 17000, Mongolia

*E-mail: bayarzulu@mas.ac.mn

ORCID: [0000-0003-1421-3878](https://orcid.org/0000-0003-1421-3878)

Submitted: 15.11.2022

Reviewed: 29.11.2022

Accepted: 30.12.2022

Abstract: Kaolinite contains the largest amount of aluminosilicate, has a high surface area and volume ratio, is closely connected with tetrahedral Si₂O₅ and octahedral Al₂(OH)₄ sheets, and thus forms a two-sheet phyllosilicate structure. It belongs to a 1:1 type of clay structural classification. It is also an important and commonly used clay mineral.

In this study, the mineral properties of Khongor-Ovoo kaolinite, located in the area of Khar-Airag sum, Dornogovi province, were studied and the prospect of porous silica material was determined by performing time-dependent mechanochemical activation and further dissolution in 20% sulfuric acid. The properties of the material were determined by the methods of X-ray fluorescence (XRF), differential thermal analysis-thermogravimetry (DTA/TG), X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscope (SEM), infrared spectroscopy (FTIR), and the parameters of mechanical properties were analyzed.

Metakaolinite prepared by heat-treating the kaolinite mineral from Khongor-Ovoo was processed by mechanochemical activation up to for 30 minutes and then dissolved in 20% sulfuric acid at 90°C, the aluminum content of kaolinite mineral decreased from 26.96% to 2.54%, and the specific surface area of 58.38 m²/g increased to 182 m²/g. The porous silica contains only minor amount of quartz as an impurity.

Keywords: metakaolinite, acid leaching, dissolution of alumina, specific surface area, porous.

© The Author(s). 2022 **Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

DOI: <https://doi.org/10.5564/bicct.v10i10.2603>



ШИНЖЛЭХ УХААНЫ АКАДЕМИ
ХИМИ, ХИМИЙН ТЕХНОЛОГИЙН
ХҮРЭЭЛЭНГИЙН ЭРДМИЙН
ЗӨВЛӨЛИЙН ХУРЛЫН
ТОГТООЛ

2022 оны 12 сарын 20 өдөр

Дугаар 36

Улаанбаатар хот

"Каолинитын эрдсээс нүх сүвэрхэг цахиурт материал бэлтгэх"
технологийн зааврыг батлах тухай

Шинжлэх ухаан, технологийн тухай хуулийн 11.3, Боловсрол, соёл, шинжлэх ухааны сайдын 2011 оны 222 тоот тушаал, ШУА-ийн Хими, химийн технологийн хүрээлэнгийн дүрмийн 4.4.8 дахь хэсгийг үндэслэн ТОГТООХ нь:

Материал судлал технологийн лабораторийн судлаачдын боловсруулсан "Каолинитын эрдсээс нүх сүвэрхэг цахиурт материал бэлтгэх" технологийн зааврыг хавсралтаар баталсугай.

ЭРДМИЙН ЗӨВЛӨЛИЙН ДАРГА,
ДОКТОР (Ph.D)

Л.ЖАРГАЛСАЙХАН

ЭРДЭМТЭН НАРИЙН БИЧИГЧИЙН ДАРГА,
ДОКТОР (Ph.D)

Т.АЗЗАЯА



МОНГОЛ УЛСЫН ШИНЖЛЭХ УХААНЫ АКАДЕМИ
ХИМИ, ХИМИЙН ТЕХНОЛОГИЙН ХҮРЭЭЛЭН

БАТЛАВ.

ШУА-ийн Хими, химийн технологийн хүрээлэнгийн
Эрдмийн зөвлөлийн 2022 оны __12__ сарын __20__ өдрийн
хурлаар хэлэлцэж, батлав.

ТЕХНОЛОГИЙН ЗААВАР

**Каолинитын эрдсээс нүх сүвэрхэг
цахиурт материал бэлтгэх**

Улаанбаатар
2022 он

Технологийн зааврыг боловсруулсан:

ШУА-ийн Хими, химийн технологийн хүрээлэнгийн Материал судлал технологийн лаборатори

Удирдсан: Гэндэнжамцын Оюун-Эрдэнэ, ЭШАА, доктор (Ph.D)

Гүйцэтгэсэн: Уяатын Баярзул, ЭШДЭА

Бүрэнхангайн Дархижав, ЭШДЭА, доктор (Ph.D)

Хэрэгцээ, шаардлага, хэрэглээ

Монгол улсын эдийн засгийн төрөлжилтийг сайжруулж, тэргүүлэх салбаруудыг бодлогоор дэмжүүлэн хөгжүүлэх, экспортын шат дараалсан өсөлтийг хангах, нэмүү өртөг шингэсэн үйлдвэржилтийн бодлого урт хугацаанд тогтвортой барих суурь зарчимд тулгуурлан боловсруулагдсан “Алсын хараа-2050” Монгол улсын урт хугацааны хөгжлийн бодлого (Монгол улсын Их Хурлын 2020 оны 5 дугаар сарын 13-ны өдрийн 52 дугаар тогтоолоор батлагдсан), “Шинэ сэргэлтийн бодлого”-д (2021 оны 12 дугаар сарын 30-ны өдрийн 106 дугаар тогтоолоор батлагдсан) нэмүү өртөг шингэсэн уул уурхайн бүтээгдэхүүний хэмжээг дээшлүүлэх зорилт тавьсан.

2019 оны байдлаар дэлхийн хэмжээнд каолинитын томоохон ордуудын нийт нөөцийг 42000 сая тонн гэж тогтоосон бөгөөд жилд 2.5 сая тонн каолинитыг цаасны бүрээс, керамик, будаг, хуванцар, резиний үйлдвэрлэлд дүүргэгчээр өргөн хэрэглэж байна. "Каолины дэлхийн зах зээлийн тайлан 2022" тайланд каолины зах зээл 2021 онд 3.4 тэрбум доллар, 2022 онд 6.83 тэрбум доллар, 2026 онд 7.98 тэрбум доллар хүртэл өсөх төлөвтэй байгааг дурдсан.

Монгол улсад шаварлаг чулуулгийн судалгааны ажил 1947 оноос ЗХУ болон бусад социалист орнуудын геологичдын оролцоотойгоор хийгдэж эхэлсэн бөгөөд үүний үр дүнд 133130 орчим мян.м³ нөөцтэй 80 орчим шаварлаг чулуулгийн орд газрын нөөцтэй нь тогтоогдсон. Манай улсад каолинитын судалгаа 1963 оноос эхлэн хийгдсэн бөгөөд шаазан ваарын үйлдвэр, хаягдал тос боловсруулах үйлдвэр, баримлын шавар зэрэг үйлдвэрлэхэд ашиглаж байснаас гадна сүүлийн жилүүдэд галд тэсвэртэй тоосго, тоосгон гулдмай, керамик эдлэл хийх технологийн судалгаа хийгдэж байна.

Дэлхий даяар сүүлийн жилүүдэд материал судлалын салбарын судлаачид нано нүх сүвэрхэг цахиурт материалыг гарган авах судалгаанд ихээхэн анхаарал хандуулаад байгаа бөгөөд түүний хэрэглээний хүрээ өдрөөс өдөрт ихсэж, улам бүр төгөлдөржсөөр орчин үеийн үйлдвэрлэл, технологийн хөгжлийг боловсронгуй үр ашигтай болгоход чухал үүрэг гүйцэтгэж байна. Өөрийн орны каолинитын эрдсийг үр ашигтайгаар боловсруулан, нэмүү өртөг шингэсэн, нүх сүвэрхэг цахиурт материалыг бэлтгэн, химийн үйлдвэрлэл, биоанагаах, биотехнологи, микроэлектроник, химийн үйлдвэрлэлийн салбарт шингээгч, мембран тусгаарлах процессуудад катализатораар ашиглах боломжтой.

Дэлхийн хэмжээнд 2020 оны байдлаар мезо сүвэрхэг цахиурт материалын хэрэглээ 151 сая ам.долларт хүрсэн бөгөөд энэхүү хэрэглээ 2027 онд 295.1 сая ам.доллар болж 2 дахин өсөх төлөвтэй байна. Сүвэрхэг цахиурт материал нь бохир ус цэвэрлэхэд шингээгч болгон ашиглахаас гадна гадаргуугийн талбай өндөртэй, био нийцтэй байдал зэргээс нь хамааруулж хорт хавдрын эмчилгээнд эмийн идэвхтэй бүрэлдэхүүн хэсгүүдийг байнд нь хүргэх гол зөөгч материал болгон ашиглах, полимер дээр суурилсан материалын хими, трибологи, термомеханик шинж чанарыг сайжруулахад нэмэлт материал болгон өргөн хэрэглэгдэж байна.

2. Бүтээгдэхүүний тодорхойлолт

Бүтээгдэхүүний нэр: Нүх сүвэрхэг цахиурт материал

Бүтээгдэхүүний зориулалт, хэрэглээ: Каолинитын эрдсийг дулааны боловсруулалтанд оруулан, механохимийн идэвхжүүлэлт хийн, хүчлийн уусмалаар уусган гаргаж авсан нүх сүвэрхэг цахиурт материалыг байгаль орчныг бохирдлыг бууруулах зорилгоор ашиглана. Тухайлбал, бохир усны хүнд металлын бохирдол, хөрсийг сийрэгжүүлэх, бохирдлыг шингээн зайлуулахад хэрэглэнэ.

Бүтээгдэхүүний шинж чанар:

Хүснэгт 1. Нүх сүвэрхэг цахиурт материалын хими, физикийн үзүүлэлт

№	Үзүүлэлт	Шаардлага
1	Химийн үзүүлэлт	
1.1	Цахиур (SiO ₂),%	≥80
2	Физикийн үзүүлэлт	
2.1	Гадаад байдал	Хар сараал
2.2	Шинж чанар, төлөв байдал	Хуурай, нунтаг
2.3	Нягт, г/см ³	1.3-1.4
2.4	Хувийн гадаргуугийн талбай, м ² /г	≥180.0

Бүтээгдэхүүнийг ашиглах, хадгалах, тээвэрлэх, устгах үеийн аюулгүй ажиллагаа:

Үйлдвэрийн зориулалтаар ашиглах: Арьсанд харшил өгөх (H317), усны амьд организмд аюултай нөлөөлөл удаан хугацаанд үзүүлэх (H412) аюултай. Тоос /утаа тортог/хий/манан/уур/тоосорсон шингэнийг амьсгалж болохгүй (P261), ажлын байрнаас бохирдсон ажлын хувцастай гарахыг хориглоно (P272), байгаль орчинд ялгарахаас зайлсхийх (P273), хамгаалалтын бээлий, хувцас, нүд болон нүүр хамгаалах хэрэгсэл хэрэглэх (P280), арьсанд хүрсэн тохиолдолд их хэмжээний усаар угаах (P302+ P325), арьсанд цочрол, тууралт өгвөл эмчийн зөвлөгөө, тусламж авах (P333+ P313) шаардлагатай. Эрүүл ахуйн болон тоног төхөөрөмжийн аюулгүй ажиллагааны дүрэм, журмыг мөрдөж ажиллана. Химийн бодист тэсвэртэй хамгаалалтын хувцас, бээлий, шил, амьсгалын аппарат ашиглана. Уураар амьсгалах, арьсанд хүрэх, нүдэнд орохоос болгоомжилж, агааржуулалт сайтай орчинд ажиллана.



Хадгалах: Бүтээгдэхүүнийг хуурай, сэрүүн, агааржуулалт сайтай газар резинэн доторлогоотой саванд савлаж, битүүмжилж, хадгална.

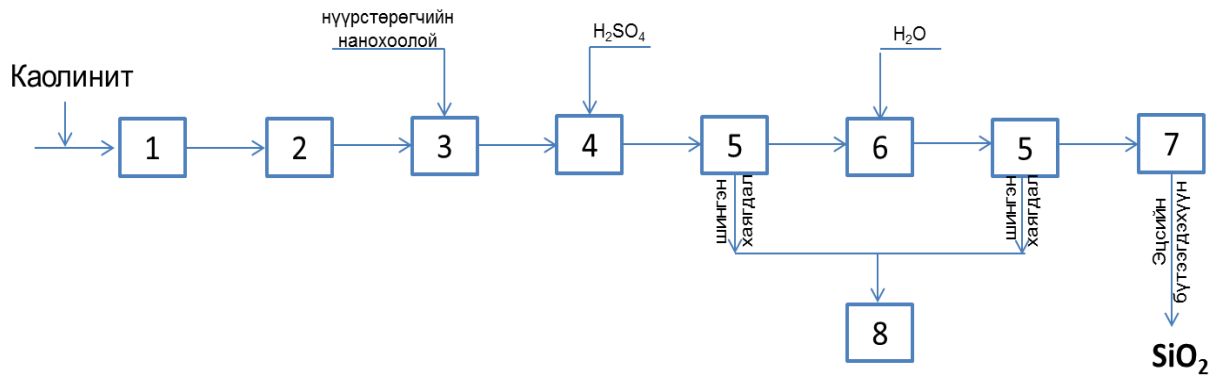
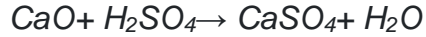
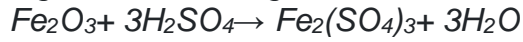
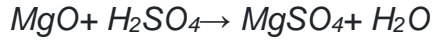
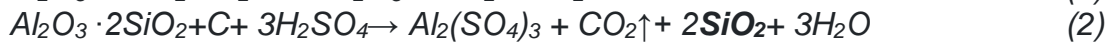
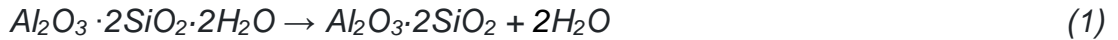
Тээвэрлэх: Аюултай бодисын ангилалд хамаарахгүй учир тусгай тээвэрлэлтийн нөхцөл хамаарахгүй.

Устгах: Хаягдлыг орон нутгийн байгаль орчны хяналтын журмын дагуу устгана.

Ашиглах хугацаа: Үйлдвэрлэснээс хойш 2 жил.

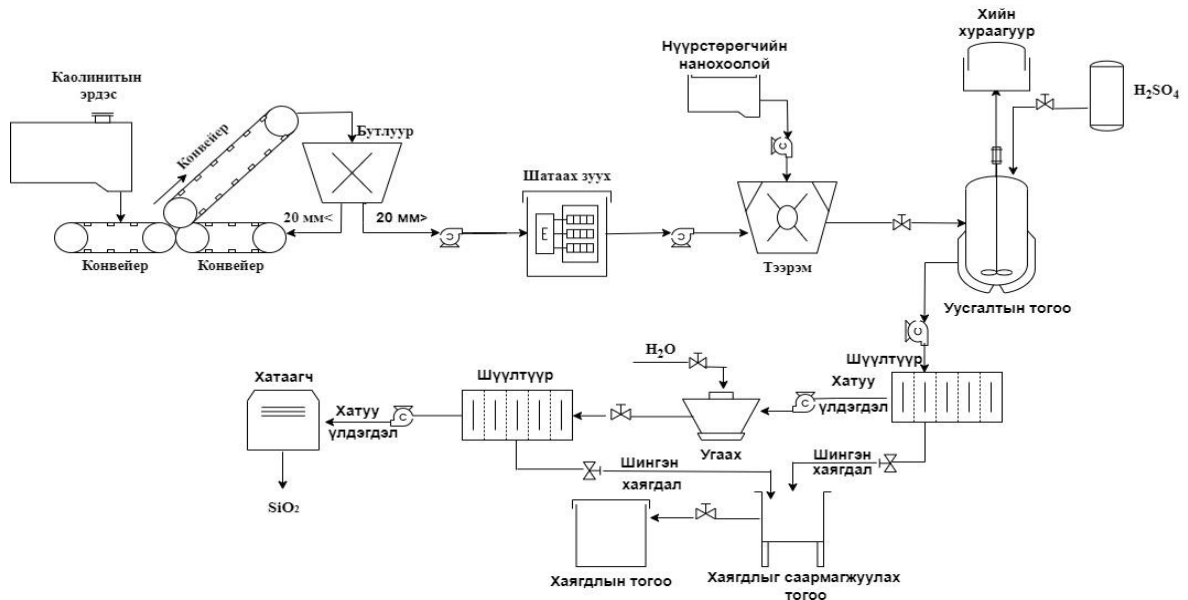
1. Нүх сүвэрхэг цахиурт материал гарган авах технологийн схем

Технологийн процессын химийн урвал:



Зураг 1 . Технологийн зарчмын схем

(1- жижиглэх бутлуур, 2- шатаах зуух, 3- тээрэм, 4- уусгалтын реактор, 5- шүүлтүүр, 6- угаах тогоо, 7- хатаах шүүгээ, 8- хаягдлын тогоо)



Зураг 2 . Технологийн схем

2. Тоног төхөөрөмжийн тодорхойлолт

Хүснэгт 2. Үндсэн болон туслах тоног төхөөрөмж

№	Тоног төхөөрөмжийн нэр	Зориулалт	Хүчин чадал	Материал	Хяналтын төхөөрөмж
<i>Үндсэн тоног төхөөрөмж</i>					
1	Бутлуур	Каолинитын эрдсийг жижиглэх	5тн/ц	металл	Шигшүүр (№)
2	Шатаах зуух	Дулааны боловсруулалт хийх	120-150кг/ц	ган	Температур, хугацаа хэмжигч
3	Тээрэм	Хуурай хольцыг тээрэмдэх	10кг/ц	ган	Эргэлтийн хурд хэмжигч
4	Уусгалтын реактор	Хуурай хольцыг H ₂ SO ₄ -ийн уусмалд уусган, Al, Mg, Fe зэрэг катионуудыг уусгах	1.3м ³	полиэтилен	Термометр, барометр
5	Хатаах шүүгээ	Угааж, шүүсэн хатуу үлдэгдлийг хатаах	270л	ган	Термометр
6	Шүүх төхөөрөмж	Уусгасны дараа хатуу, шингэнийг ялгах		ган	Чийг хэмжигч
7	Угаах төхөөрөмж	Хатуу үлдэгдлийг угаах		ган	pH метр
<i>Туслах тоног төхөөрөмж</i>					
8	Хийн хураагуур	конденсацлах	10 м ³ /ц		Температурыг тогтмол барих
9	Насос	Түүхий эд, бүтээгдэхүүнийг төхөөрөмж хооронд шилжүүлэх	10м ³ /ц	ган	Хэвийн ажиллагаа
10	Савлагч	Бүтээгдэхүүн савлах	100сав/ц	ган	жин
11	Жин	Түүхий эд жинлэх	1-100 кг	-	нарийвчлал 0.1-5 г

3. Технологийн горим

Хүснэгт 3. Технологийн горим

№	Тоног төхөөрөмжийн нэр	Тоног төхөөрөмжийн үзүүлэлт	Хэмжих нэгж	Технологийн параметрийн зөвшөөрөгдөх хязгаар
1	Жижиглэгч	хэмжээ	мм	20-40
2	Шатаах зуух	температур	°C	1000
3	Тээрэм	хугацаа	мин	30-аас ихгүй
		эргэлтийн хурд	эрг/мин	300
4	Хуурай хольцыг H ₂ SO ₄ -ийн уусмалд уусгах	температур	°C	90-ээс ихгүй
		хугацаа	мин	30-аас ихгүй
		эргэлтийн хурд	эрг/мин	120-150
5	Шүүх төхөөрөмж	чийг	%	0.1-ээс ихгүй
6	Угаах төхөөрөмж	усны хэмжээ	м ³	
7	Хатаагч	температур	°C	105-аас ихгүй
		хугацаа	цаг	24-өөс ихгүй
		Чийг	%	0.1-ээс ихгүй

4. Түүхий эд

4.1. Түүхий эд материалд тавигдах шаардлага

Хүснэгт 4. Түүхий эдийн физик-химийн үзүүлэлт

№	Түүхий эд материалын нэр, томьёо	Техникийн шаардлага стандарт	Олон улсын бүртгэлийн дугаар (CAS№)	Чанарын хяналтын гол үзүүлэлт*
1	Хүхрийн хүчил, H ₂ SO ₄	MNS 0442:2015, Техникийн хүхрийн хүчил. Техникийн шаардлага.	7664-93-9	H ₂ SO ₄ -92.5% (жин)-аас багагүй
2	Олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой, C	-	308068-56-6	Нягт 1.7-1.9г/см ³ , ОХННХ - 95% (жин)-аас багагүй
3	Ус, H ₂ O	MNS 0900: 2018, Хүрээлэн буй орчин. Эрүүл мэндийг хамгаалах. Аюулгүй байдал. Ундны ус. Эрүүл ахуйн шаардлага, чанар, аюулгүй байдлын үнэлгээ	7732-18-5	стандарт үзүүлэлт

4.2. Нүх сүвэрхэг цахиурт материалын шинж чанар, тавигдах шаардлага

Хүснэгт 5. Нүх сүвэрхэг цахиурт материалын физик-химийн үзүүлэлт

№	Үзүүлэлт	Шаардлага
1	Гадаад байдал	хар саарал
2	Төлөв байдал	нунтаг
4	Нягт, г/см ³	1.3-1.4

4.3. Бүтээгдэхүүний сав баглаа боодолд тавигдах шаардлага

4.3.1. Нүх сүвэрхэг цахиурт материалын сав баглаа боодолд тавигдах шаардлага

Нүх сүвэрхэг цахиурт материалыг савлах, хадгалахдаа стандартын савлах, тээвэрлэх, хадгалах журмыг мөрдөн, зориулалтын 2 давхар уутанд 1кг хэмжээгээр савлагдана.

Бүтээгдэхүүний шошго нь дараах мэдээллийг агуулсан байна. Үүнд:

- Бүтээгдэхүүний худалдааны нэр, найрлага, жин, CAS дугаар;
- Үйлдвэрлэсэн улсын нэр, огноо;
- Үйлдвэрлэгчийн нэр, хаяг, утасны дугаар;
- Үйлдвэрлэсэн хугацаа, дугаар, үйлдвэрлэсэн арга;
- Бүтээгдэхүүнийг хадгалах температур, нөхцөл, хэрэглэх заавар;
- Бүтээгдэхүүнтэй харьцах аюулгүйн ажиллагааны зааварчилгаа;
- Бүтээгдэхүүнд хордсон тохиолдолд үзүүлэх анхны тусламжийн талаар;
- Аюулгүйн талаарх анхааруулах тэмдэг, дохио үг, аюулын тэмдэглэгээг хийсэн байх

Бүтээгдэхүүний шошго дээр дараах тэмдэг тэмдэглэгээг байрлуулсан байна.

Аюулын тэмдэг:



Аюулын тэмдэглэгээ:

H317 Арьсанд харшил өгнө.

H412 Усны амьд организмд аюултай нөлөөлөл удаан хугацаанд үзүүлнэ.

Сэрэмжлүүлэх тэмдэглэгээ:

P261 Тоос /утаа тортог/хий/манан/уур/тоосорсон шингэнийг амьсгалж болохгүй
Хамгаалалтын бээлий, хувцас, нүд болон нүүр хамгаалах хэрэгсэл хэрэглэ.

P272 Ажлын байрнаас бохирдсон ажлын хувцастай гарахыг хориглоно.

P273 Байгаль орчинд ялгарахаас зайлсхийнэ.

P280 Хамгаалалтын бээлий, хувцас, нүд болон нүүр хамгаалах хэрэгсэл хэрэглэ.

P302 + P325 Арьсанд хүрсэн тохиолдолд их хэмжээний усаар угаана.

P333 + P313 Арьсанд цочрол, тууралт өгвөл эмчийн зөвлөгөө, тусламж авна.

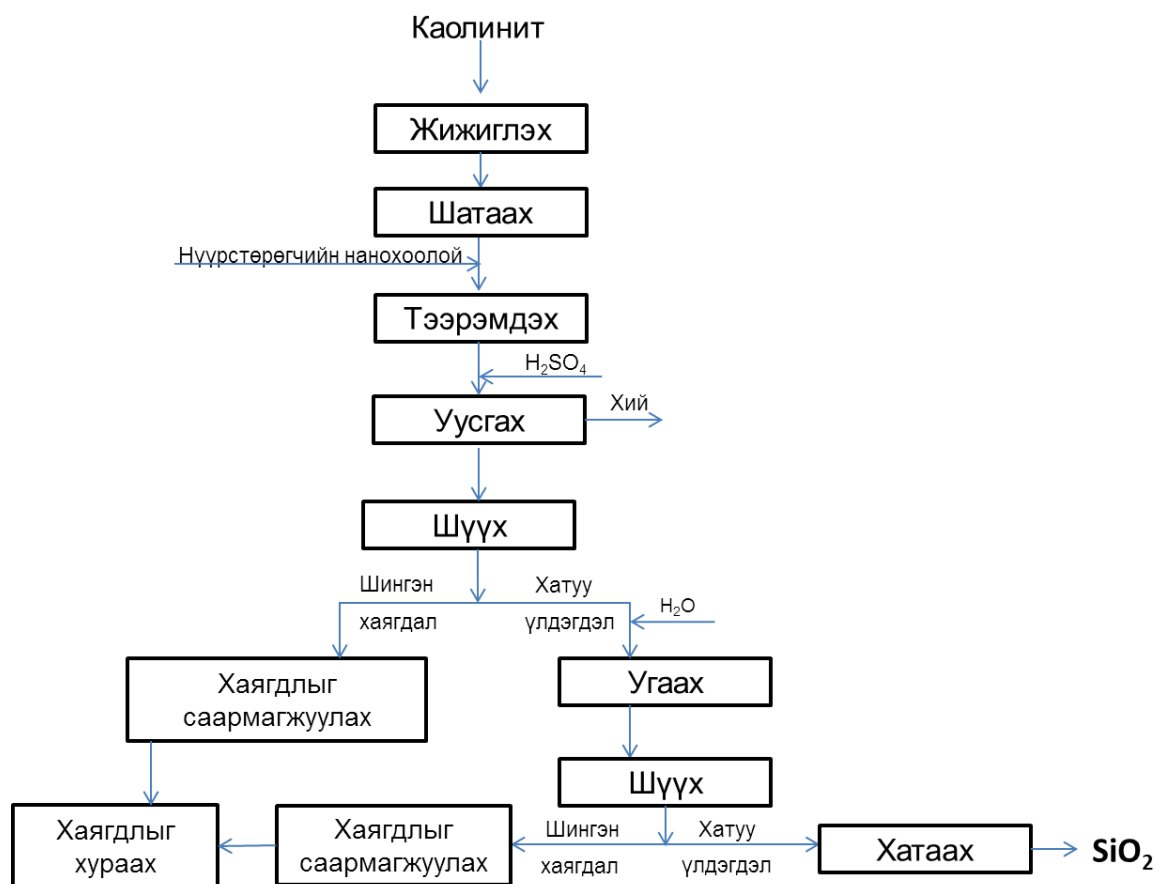
5. Технологийн дамжлагын тодорхойлолт

1. *Түүхий эдийг хүлээн авах:* Каолинитын эрдсийг хүлээн авч, зориулалтын агуулахад хадгална.
2. *Жижиглэх:* Каолинитын эрдсийг бутлуурт 20-40мм-ын хэмжээтэй болтол жижиглэнэ.
3. *Шатаах:* Жижиглэсэн дээжийг 700⁰С-ын температурт 4 цаг шатаана.
4. *Тээрэмдэх:* Шатаасан дээж дээр жингийн 0.5%-д нүүрстөрөгчийн нанохоолой нэмэн, холимгийг 30 минут тээрэмдэн механохимийн идэвхжүүлэлт хийнэ.
5. *Уусгах:* Механохимийн идэвхжүүлэлт хийсэн дээж 20% хүхрийн хүчилд 90⁰-д 30 минут уусгана. Хатуу шингэний харьцаа 0.02
6. *Шүүх:* Уусгалтын процессын дараа шүүж, хатуу шингэн фазыг шалгана. Шүүх процессын үр дүнд 80%-иас их цахиур (SiO₂) агуулсан хатуу үлдэгдэл, сульфатуудын (Al₂(SO₄)₃, MgSO₄, Fe₂(SO₄)₃, CaSO₄) хаягдал агуулсан уусмал үүсэх ба уусмалыг шахуургын тусламжтайгаар саармагжуулах сав руу шахан дараа хаягдал хуримтлуулах сав руу шахна. Хатуу үлдэгдлийг угаах хэсэг рүү хийнэ.
7. *Саармагжуулах:* Саармагжуулах саванд цугларсан хаягдал уусмалыг карбонатын давсны уусмалаар саармагжуулан (pH>4), хаягдал хуримтлуулах сав руу шахна.
8. *Угаах:* Хатуу үлдэгдлийг усаар сайтар угаана.
9. *Шүүх:* Угаасны дараа дахин шүүх төхөөрөмжөөр шүүж хатуу, шингэн фазыг салгана. Шүүсний дараа цахиур агуулсан хатуу үлдэгдэл, сульфатуудын хаягдал агуулсан уусмал үүсэх ба уусмалыг шахуургын тусламжтайгаар саармагжуулах сав руу шахан дараа хаягдал хуримтлуулах сав руу шахна. Хатуу үлдэгдлийг хатаах төхөөрөмж рүү шилжүүлнэ.
10. *Хатаах:* Хатуу үлдэгдлийг хатаах шүүгээнд 12 цагаас ихгүй хугацаанд 105⁰С температурт хатаана.
11. *Савлах:* Хатсан хүн сүвэрхэг цахиурт материалыг савлагч машинаар 1кг-аар савлана.

6. Материалын баланс

100 кг каолинитын эрдсийг боловсруулж, ~60кг нүх сүвэрхэг цахиурт материал гарган авахаар тооцоолов.

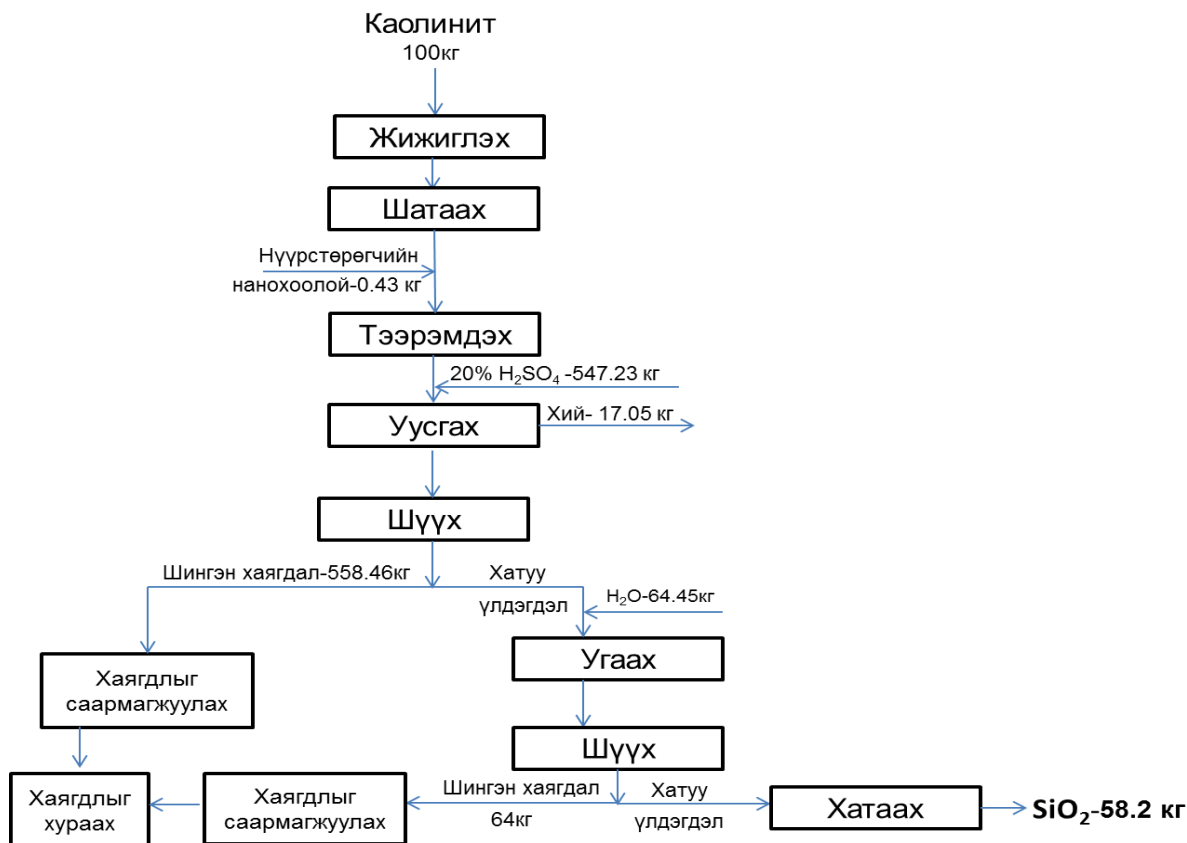
6.1. Технологийн үндсэн дамжлага



Зураг 3. Технологийн үндсэн дамжлага

Хүснэгт 6. Технологийн процессын материалын баланс

Орсон		Гарсан	
Бодис, материал	Хэмжээ, кг	Бодис, материал	Хэмжээ, кг
Каолинитын эрдэс	100	Бүтээгдэхүүн	58.2
Үүнд:		Үүнд:	
SiO ₂	56.5	SiO ₂	48.4
Al ₂ O ₃	26.96	Бусад	9.8
MgO	1.72	Шингэн хаягдал	636.86
Fe ₂ O ₃	0.72		
CaO	0.13		
Бусад	13.87		
Нүүрстөрөгчийн нанохоолой	0.43		
Хүхрийн хүчил	111.68		
Ус	500	Хийн хаягдал	17.05
Нийт	712.11	Нийт	712.11



7. Технологийн процессоос үүсэх хаягдал

7.1 Шингэн хаягдал

Технологийн процессоос гарч байгаа шингэн хаягдал нь эцсийн бүтээгдэхүүн гарган авах хүртлэх процессын явцад үүсэх сул хүчиллэг уусмал байна.

№	Хаягдлын нэр	Хог хаягдлын бүлгийн ангилал	Хог, хаягдлын дэд бүлгийн код	Хог, хаягдлын төрлийн код	Аюулын зэрэглэл
1	Шингэн хаягдал	Металл бус эрдсийн физик-химийн боловсруулалтын хаягдал	Металл бус эрдсийн физик-химийн боловсруулалтын хортой бодис агуулсан хаягдал	01 03 01*	Х

Хаягдлын нэр	Үүсэх давтамж	Үүсэх хэмжээ	Хадгалах нөхцөл	Нэмэлт тайлбар
Уусгалтын дараа шүүх төхөөрөмжөөс гарах шингэн хаягдал	Шүүх процесс бүрийн дараа	4686.2кг	Хаягдал цуглуулах тогоо	Хог хаягдал устгах зааврын дагуу саармагжуулна
Хатуу үлдэгдлийг угаах процессын дараа гарах усан уусмал	Угаах процессын дараа	5000кг		

7.2 Хийн хаягдал

Хаягдлын нэр	Үүсэх давтамж	Бохирдуулагч бодисын хэмжээ	Бохирдуулагчийн зөвшөөрөгдөх хэмжээ	Цэвэрлэх арга
Уусгалтын процессоос ялгарах нүүрстөрөгчийн исэл	Уусгалтаар	833.34кг	MNS4585:2016	

8. Технологийн хяналт

Технологийн дамжлагын хяналт

Технологийн дамжлагын нэр	Дээж авах цэг	Хянах үзүүлэлт	Хяналт хийх арга	Хэмжих давтамж
Түүхий эд болон бүтээгдэхүүн	-Агуулах -Уусгалтын дараах хатуу үлдэгдэл -Бүтээгдэхүүн	SiO ₂	Бүтээгдэхүүний шинж чанарын үзүүлэлт	Тасралтгүй
Уусгалтын тогоо	Тогоон дахь уусмал	Температур	Термометр	Тасралтгүй
		Хутгалтын хурд	Нэгж хугацаан дахь эргэлтийн хурд	Тасралтгүй
		хугацаа	цаг	Тасралтгүй
Шүүх	Шүүх төхөөрөмж	Чийг	MNS2635:85	
Угаах	Угаах төхөөрөмж	pH	pH-метрийн үзүүлэлт	Тасралтгүй
Хатаах	Хатаах шүүгээ	Чийг	MNS2635:85	
Саармагжуулах	Тогоон дахь уусмал	pH	pH-метрийн үзүүлэлт	Саармагжуулах бүрт

9. Аюулгүй ажиллагаа

Үйлдвэрийн мастер, технологич нар ажил эхлэхийн өмнө хөдөлмөр хамгааллын дүрэм, технологийн заавар, багаж, тоног төхөөрөмжийн ажиллагааг ажилчдад таниулсан байна. Тус технологийг хэрэгжүүлэх үед ажилчид түүхий эд, бодис, бүтээгдэхүүний тоос, хүчлийн ууршилтаас үүсэх уур зэргээс хамгаалах, химийн бодист тэсвэртэй бээлий, маск, хошуувч, хамгаалалтын нүдний шил, хормогч зэрэг зориулалтын ажлын хувцсаар хангагдсан байна.

Ажлын байранд тоос болон химийн бодис тархахаас сэргийлж, салхивчийн ерөнхий ба хэсгийн системийг төлөвлөх ажлын үед агаар сэлгэх төхөөрөмжийг зориулалтын дагуу ажиллуулж байх, агаар сэлгэх төхөөрөмжийн ажиллагаанд тогтмол үзлэг хийж эвдэрсэн тохиолдолд бүрэн засвар хийж цэвэрлэж байна. Агааржуулалт хангалтгүй байвал амьсгал хамгаалах баг өмсөнө. Ажлын байранд тамхи татах, ил гал гаргах, хоол хүнс хэрэглэхийг хориглоно. Галын аюулгүй байдлыг хангаж, үйлдвэрлэл явуулах байранд нүүрсхүчлийн хийн галын хор байрлуулна. Тоног төхөөрөмжүүд нь газардуулгатай байна.

Бүтээгдэхүүнтэй холбоотой аюул ослын үед дараах арга хэмжээг авна:

- Асгарч, алдагдсан тохиолдолд: зохих амьсгалын болон бусад хамгаалалтын хэрэгслийг өмсөнө. Асгарсан газрыг тусгаарлаж, агааржуулалт хийнэ. Асгарсан бодисыг өндөр үр ашигтай агаарын тоосонцрын (HEPA) шүүлтүүр ашиглан соруулж, битүү саванд хийж устгана. Тоос шороо босгохгүй байхыг анхаарна.
- Амьсгалсан тохиолдолд: Ажилтныг цэвэр агаарт гаргана. Амьсгалахад хэцүү байвал хүчилтөрөгчөөр хангана. Шаардлагатай бол эмчид үзүүлнэ.
- Арьсанд хүрэлцэх тохиолдолд: Нөлөөлөлд өртсөн хэсгийг зөөлөн савантай усаар угаана.
- Нүдэнд орсон тохиолдолд: Нүдийг усаар зайлна. Контакт линзтэй бол авч үргэлжлүүлэн зайлж угаана. Шаардлагатай бол эмчид үзүүлнэ.

Хоруу чанар багатай боловч эрүүл мэндэд үзүүлж болзошгүй нөлөө:

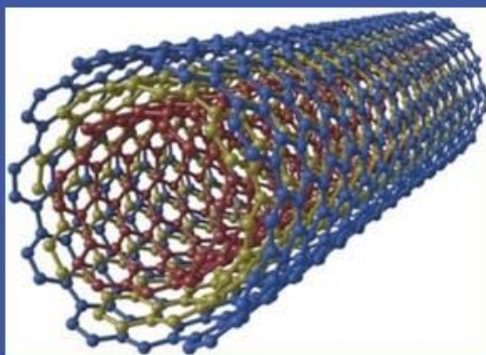
- Нүд: Ноцтой цочрол үүсгэдэг.
- Арьс: Цочрол үүсгэдэг.
- Залгихад: Шингээлт багатай.
- Амьсгалахад: Цочрол үүсгэж болзошгүй.

Хаягдлыг таглаатай битүү саванд хийж, тухайн орон нутгийн аюултай хог хаягдал устгах тусгай зөвшөөрөл бүхий аж ахуй нэгжид хүлээлгэн өгч, дүрэм журмын дагуу устгана.

~ o o o o o ~

ШИНЖЛЭХ УХААНЫ АКАДЕМ
ХИМИ, ХИМИЙН ТЕХНОЛОГИЙН ХҮРЭЭЛЭН

НҮҮРСТӨРӨГЧИЙН НАНО ХООЛОЙ



Улаанбаатар хот
2022 он

ДАА 540
ННА 24
Д 121

*Ерөнхий боловсролын сургуулийн сурагчид, их дээд сургууль,
коллежийн оюутнууд болон танин мэдэхүйн хүсэл эрмэлзэлтэй
хүмүүст зориулав.*

Зохиогч: Шинжлэх ухааны академи, Хими, химийн технологийн
хүрээлэн, Материал судлал, технологийн лаборатори
Редактор: Академич Ж.Тэмүүжин, доктор Г.Оюун-Эрдэнэ
Хэвлэлийн эх бэлтгэсэн: Б.Даваабал

ШУА-ийн Хими, химийн технологийн хүрээлэнгийн 2022 оны 12 дугаар
сарын 20 өдрийн Эрдмийн зөвлөлийн хурлаар хэлэлцэв.

ISBN-978-9919-0-0417-0

ШИНЖЛЭХ УХААНЫ АКАДЕМИ
ХИМИ, ХИМИЙН ТЕХНОЛОГИЙН ХҮРЭЭЛЭН

НҮҮРСТӨРӨГЧИЙН НАНО ХООЛОЙ

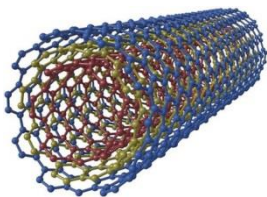
(Лавлах материал, товхимол)

Улаанбаатар хот
2022 он

АГУУЛГА

Бүлэг 1. Нүүрстөрөгчийн nano хоолой.....	2
1.1.Нэг болон олон ханат нүүрстөрөгчийн nano хоолой	3
1.2. Нүүрстөрөгчийн nano хоолойн шинж чанар.....	5
1.3. Нүүрстөрөгчийн nano хоолойн хэрэглээ.....	7
1.4. Хоруу шинж чанар.....	8
Бүлэг 2. Нүүрстөрөгчийн nano хоолойг гарган авах аргууд.....	8
2.1. Лазер зүсэлт.....	9
2.2. Нуман цахилалт.....	10
2.3. Химийн ууршуулалт.....	10
Бүлэг 3. Лабораторийн нөхцөлд нүүрстөрөгчийн nano хоолой гарган авах.....	12
3.1. Лабораторид ажиллах аюулгүй ажиллагааны зааварчилгаа.....	12
3.2. Нуман цахилалтын аргаар нүүрстөрөгчийн nano хоолой гарган авах.....	13
3.3. Химийн ууршуулалтын аргаар нүүрстөрөгчийн nano хоолой гарган авах.....	17
Товчилсон үгийн тайлбар.....	22
Ашигласан материал.....	23

1. НҮҮРСТӨРӨГЧИЙН НАНО ХООЛОЙ



Нүүрстөрөгчийн нано хоолой нь гайхалтай материалуудын нэг бөгөөд түүний цахилгаан дамжуулалт болон физик механик шинж чанаруудыг нь ашиглан техник технологийн олон салбарт ашиглаж байна. 1952 онд

Radushkevich, Lukanovich нар судалж байсан баримт байдаг бөгөөд 1991 онд Sumio Iijima нуман цахилгалтын арга ашиглан нүүрстөрөгчийн нано хоолойг нийлэгжүүлэн гарган авсан байдаг. Нүүрстөрөгчийн нано хоолой (ННХ) нь хэрэглээ ихтэй тул зах зээлд олон төрлөөр гарган авч байгаа бөгөөд түүнтэй холбоотой өгүүлэл, патентын тоо жил ирэх тусам өссөөр байна.

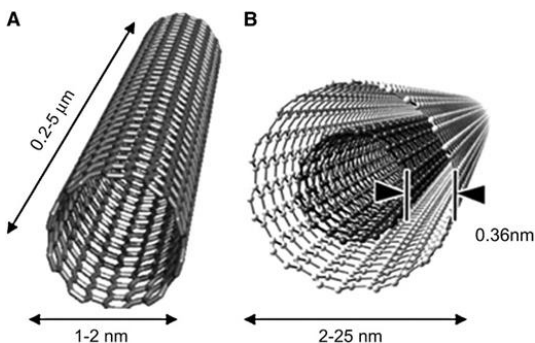
Нүүрстөрөгчийн нано хоолой нь зургаан өнцөгт нүүрстөрөгчийн молекулаас тогтсон, 1 буюу хэд хэдэн давхаргаас бүрдсэн, ойролцоогоор 0.7-50 нанометрийн диаметртэй, 10-100 микроны (0.01-0.1мм) урттай, цилиндр хэлбэртэй хоолойг хэлнэ. ННХ нь зөвхөн нүүрстөрөгчийн атомоос бүтсэн хөндий цилиндр юм. Эдгээр нүүрстөрөгчийн атомууд нь зөгийн үүрэн бүтцийг бий болгохын тулд зөвхөн sp^2 холбоогоор холбогдсон байдаг. Графен дахь sp^2 холбоо нь химийн хамгийн хүчтэй холбоо боловч тус тусдаа хуудаснууд хоорондоо харилцан үйлчлэл багатай тул материалыг бүхэлд нь сул болгон харагдуулдаг боловч нүүрстөрөгчийн нано хоолойн хувьд энэ нь асуудал биш бөгөөд тус тусдаа маш хүчтэй Ван дер Ваальс хоорондын харилцан үйлчлэл байдагтай холбоотой аж.

ННХ-г нано хэмжээний графитийн цилиндр гэж тодорхойлж болно (графин гэж нэрлэгддэг нэг атомын зузаантай графитын өнхрүүлсэн

хуудаснаас үүссэн), хоёр талдаа фуллерений молекулаар хаалттай, хоёр төрлийн бүтэцтэй, зөвхөн нэг цилиндрээс бүрдэх бүтцийг дан гэж нэрлэдэг. Нэг ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой (НХННХ) -г анх 1993 онд Иижима, Ичихаши нар ажигласан бол хоёр ба түүнээс дээш төвлөрсөн графен цилиндр агуулсан бүтцийг олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой (ОХННХ) гэж нэрлэдэг.

1.1. Нэг ханат болон олон ханатай нүүрстөрөгчийн нано хоолой

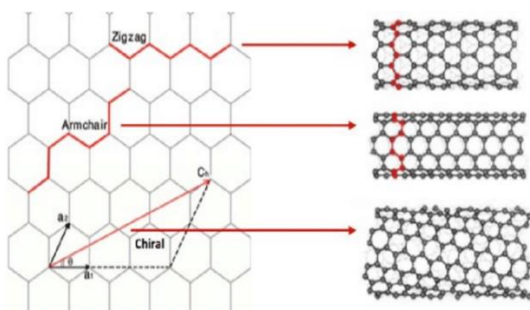
Нийлэгжүүлэлтийн аргаас хамаарч нэг ханат буюу дан ханат, давхар ханат болон олон ханат бүхий нүүрстөрөгчийн нано хоолойнууд үүсдэг. ННХ нь диаметр болон уртаасаа хамаарч хоорондоо ялгаатай байдаг. Нүүрстөрөгчийн нано хоолойнуудыг ихэвчлэн нэг ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой (НХННХ) ба олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой (ОХННХ) гэж хуваадаг (зураг 1).



Зураг 1. А. НХННХ; В. ОХННХ

Нүүрстөрөгчийн нано хоолой нь төрөл бүрийн хэмжээтэй байдаг ба ОХННХ-н хувьд давхарга хоорондын зай 0.36 нм-тэй ойрхон байдаг. НХННХ нь нэг нанометрийн диаметртэй байдаг ба тэдгээрийн чанар, хэмжээнээс хамааран дамжуулагч ба хагас дамжуулагч хийдэг байна.

Ийм учраас НХННХ-н цахилгааны хэрэглээ илүү сонирхол татдаг. Гарган авахын хувьд НХННХ нь илүү олон нөхцөл шаардаг тул ОХННХ-оос гарган авахаас илүү төвөгтэй байдаг. Олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойг олон давхар давхарлаж ороосон нүүрстөрөгчийн атомоос гаргаж авдаг. Үүнийг баяжуулсан том хэмжээтэй нүүрстөрөгчийн хоолойгоор эсвэл ховор тохиолдолд цувьсан цаас шиг тасралтгүй давхаргаар хийж болно. ОХННХ-г НХННХ-тэй харьцуулахад ихэвчлэн илүү бат бөх, металл шинж сайтай байдаг. ОХННХ-н давхаргын хэмжээ нь хэдийгээр хязгаарлагдмал байдаг ч гэсэн НХННХ-тэй харьцуулахад маш том диаметртэй байдаг. Ихэнх НХННХ-н шинж чанарыг тодорхойлчихсон байдаг тул хэрэглээний хувьд илүү гэж үздэг (шинж чанараас хамаардаг). НХННХ-ийг графины нүүрстөрөгчийн 6 талт холбооны симметрийн тэнхлэгтэй ямар өнцгөөр хуйлав гэдгээс хамаарч эрс тэс өөр шинж чанартай хоолойнууд үүсдэг бөгөөд гурван төрлийн ялгаатай байрлалыг үүсгэснийг зураг 2-т үзүүлэв. Түшлэгтэй сандал шиг хэлбэртэй (Armchair), зиг заг шиг хэлбэртэй (Zig Zag), чирал хэлбэртэй (Chiral).



Зураг 2. Графины хуудсыг хэрхэн хуйлахаас хамаарч 3 хэлбэрийн ННХ үүсгэдэг болохыг харуулсан бүдүүвч

Зигзаг хэлбэрийн хувьд зургаан өнцөгт бүрийн эсрэг талын хоёр С-С холбоо нь хоолойн тэнхлэгтэй параллель байдаг бол түшлэгтэй сандлын хэлбэрийн хувьд С-С холбоо нь тэнхлэгт перпендикуляр, бусад бүх зохицуулалтад эсрэг талын С-С холбоо нь тэнхлэгт байрладаг ба хоолойн тэнхлэгтэй өнцөг үүсгэснээр мушгиа нано хоолой гэж нэрлэгддэг чирал хэлбэртэй үүсдэг.

1.2. Нүүрстөрөгчийн нано хоолойн шинж чанар

ННХ-н шинж чанарууд нь тэдгээрийн бүтцээс ихээхэн хамаардаг. Тухайлбал, ердийн диаметрийн хувьд түшлэг хэлбэрийн НХННХ болон зигзаг нано хоолойнуудын гуравны нэг нь металл, үлдсэн хэсэг нь хагас дамжуулагч болгоход тохиромжтой байдаг. Цаашилбал, НХННХ болон ОХННХ хоёулаа гадаргуугийн талбай өндөр, механик шинж чанар сайтай, металл төлөвт өндөр цахилгаан дамжуулдаг, өндөр дулаан дамжуулалт тогтвортой байдаг (хүснэгт 1). Эдгээр сонирхолтой шинж чанаруудын улмаас ННХ-ийг хэрэглээнд зориулж ихээр судалж байна.

Хүснэгт 1. Нүүрстөрөгчийн нано хоолойн зарим шинж чанарууд

Механик шинж чанар	1. НХННХ-ийн Young модуль	~1 ТПа
	2. ОХННХ-ийн Young модуль	~1–1.2 ТПа
	3. НХННХ суналтын бат бэх	~ 60 GPa
	4. ОХННХ суналтын бат бэх	~ 0.15 ТПа
Өрөөний температурт дулааны шинж чанар	1. НХННХ дулаан дамжилтын илтгэлцүүр	~1750–5800 Вт/мк
	2. ОХННХ дулаан дамжилтын илтгэлцүүр	~3000 Вт/мк
Электрон шинж чанарууд	1. НХННХ ба ОНХНН 10^{-6} Ом-ийн ердийн эсэргүүцэл	
	2. Ердийн хамгийн их гүйдлийн нягт	10^7 - 10^9 А см ⁻²
	3. Ердийн квант дамжуулалт (хэмжсэн)	12.9 к Ом ⁻¹

Цахилгаан дамжуулах шинж чанар. ННХ нь цахилгаан шинж чанар төдийгүй бүтцээрээ бусад материалуудтай адилгүй байдаг. ННХ-н цахилгаан шинж чанарыг гүнзгий тайлбарласан судалгаа их байдаг. Нүүрстөрөгчийн хоолойнууд нь гүйдлийг гайхалтай сайн дамжуулж чаддаг бөгөөд зарим судалгаагаар 10^9 А/см²-ийн хэмжээтэй байдаг бөгөөд энэ нь ихэнх хэт дамжуулагчаас өндөр байдаг. ННХ нь Meissner-ийн нөлөөг илэрхийлдэггүй бөгөөд энэ нь хэт дамжуулагч биш юм. Жижиг чадвар бүхий ННХ нь баллистик тээвэрлэлтийн сайн дамжуулагч болдог. Баллистик тээвэрлэлт гэдэг нь дундын чөлөөт электрон болон дундаж хэмжээсний харьцуулалт юм. Энэ нь нэг цэгээс нөгөө цэг хүрэх баллистик замын дундаж утга юм. Хөндий нүүрстөрөгчийн нано хоолой дахь сарниулах төвүүд цөөхөн байгаа нь тэнхлэгийн чиглэлд маш сайн цахилгаан дамжуулах чадвартай гэсэн үг юм.

Дулаан дамжуулах шинж чанар. Онцгой цахилгаан шинж чанараас гадна маш сайн дулаан дамжуулах чанартай. Дан нүүрстөрөгчийн нано хоолойн хувьд туршилтын утга нь хамгийн ихдээ 3500 Вт/мК-ээс их байгаа нь зэсээс бараг арав дахин их гэсэн мэдээлэл байдаг. Ийм өндөр дулаан дамжуулалт гэдэг нь температурын зөрүү маш хурдан тэнцвэржиж, тэгш бус дулааны тэлэлт тийм ч их асуудал үүсгэдэггүй гэсэн үг юм. Сонирхолтой нь радиал чиглэлд цахилгаан дамжуулах чадвар муу байгаа нь ердөө 1.5 Вт/мК байгаагаас харагдаж байна. Зарим хэрэглээнд (аэрогель) нь үнэндээ дамжуулагч биш харин дулаан тусгаарлагч болохыг бид харах болно. Дээр дурдсан хэрэглээнүүдээс харахад (аэрогель) үнэндээ дамжуулагч биш харин дулаан тусгаарлагч мэт харагдах болно. Энэхүү зөрүүтэй мэт байдал нь ихэвчлэн аэрогель дахь маш бага дамжуулагч эзлэхүүн, нягтралтай холбоотой юм.

1.3. Нүүрстөрөгчийн nano хоолойн хэрэглээ



ННХ-ийн хэрэглээ, гарган авах арга, тэдгээрийн масс үйлдвэрлэлийн талаарх тоймыг үзүүлэв. ННХ-н хэрэглээнд дараах зүйлс орно: цахилгаан соронзон болон богино долгион шингээгч, дулааны дамжуулах материал, идэвхжүүлэгч, супер

конденсатор, батарей, утас зэрэг ионы болон электрон хэрэгсэл, мэдрэгч, эрчим хүч хадгалах болон эрчим хүч хувиргах төхөөрөмж, рентген эх үүсвэр ба нанометрийн хэмжээтэй хагас дамжуулагч төхөөрөмж, Өндөр харьцаатай нано утас (нанометрийн хүрээний диаметртэй цахилгаан дамжуулагч утас), рентген хоолой, микроскоп ба литографийн электрон эх үүсвэрүүд, хий ялгаруулах хоолой, вакуум бичил долгионы өсгөгч, сканнерын датчикийн үзүүр г.м. Допингоос гадна электрон хариу урвалыг тохируулахын тулд ашиглаж болно, Транзистор эсвэл логик элементийн үүрэг гүйцэтгэдэг. Хүчтэй ковалент холболтын улмаас өндөр дулаан дамжуулалт, ННХ-ийг харилцаа холбооны хэрэглээнд ашиглаж байна. Эдгээрийг мөн ус цэвэршүүлэх, хий ялгахад мембран болгон ашигладаг.

Дээр дурдсан хэрэглээнд маш их хэмжээний өндөр цэвэршилттэй материалыг гарган авахад цэвэршил өндөртэй, найдвартай нийлэгжүүлэх төхөөрөмж шаардлагатай гэдгийг санах нь зүйтэй. Цаашилбал, нано-электроник ба фото-электроникийн хэрэглээнд

хяналттай нийлэгжүүлэхэд шаардлагатай бөгөөд ийм нано бүтцийг янз бүрийн технологид тодорхой нэгтгэхийн тулд ННХ-ийн нийлэгжилтийг хэрхэн хянах талаар авч үзэх нь чухал юм.

1.4. Хоруу шинж чанар

ННХ-н талаар дор хаяж зарим эрсдэлийг дурдахгүй байж болохгүй юм. ННХ хамгийн том бэрхшээл бол хүний эрүүл мэндэд сөргөөр нөлөөлж болзошгүй асуудал юм. Хуурай нүүрстөрөгчийн нано хоолойн судалгааг хяналтын дор хийх шаардлагатай байгаа бөгөөд энэ боломж нэлээн төвөгтэй байна. Нүүрстөрөгчийн нано хоолойнууд нь хорт хавдар үүсгэдэг гэгддэг асбесттай зарим талаар төстэй байдаг. Хэрвээ ННХ агаараар дамжиж уушгинд орвол уушгины цагаан эсүүд ННХ-г задлах гэж оролдсоноор амьсгалахад хэцүү болдог байна. Гэсэн хэдий ч ННХ нь нэгдэж бөөгнөрөл үүсгэснээр бөөмүүдийг эсээс хамаагүй том болгож, улмаар фагоцитоз үүсгэдэггүй байна. Энэ нь мэдээжийн хэрэг эрсдэлтэй хэвээр байгаа бөгөөд зарим хувь нь дан гуурсаар уушгинд орж ирэх заалтыг харуулжээ.

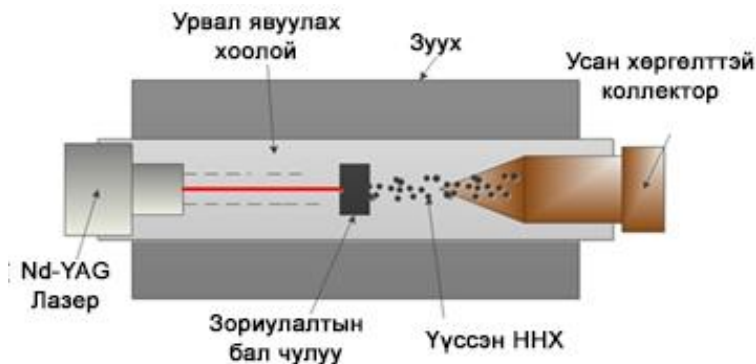
2. НҮҮРСТӨРӨГЧИЙН НАНО ХООЛОЙГ ГАРГАН АВАХ АРГУУД

Өндөр чанарын НННХ-г гарган авах лазер зүсэлтийн, цахилгаан нуман, химийн ууршуулалтаар суулгах (ХУА) гэсэн үндсэн гурван арга байдаг. Лазер зүсэлтийн ба нуман цахилгалтын аргаар гарган авахад их хэмжээний энерги зарцуулдаг, тоног төхөөрөмжид тавигдах шаардлага өндөр учраас лабораторийн судалгаанд ихэвчлэн тохиромжтой байдаг. Лазер зүсэлтийн, нуман цахилгалтын аргын аль

аль нь нүүрстөрөгчийн эх үүсвэрээр авах дээжийн хэмжээ хязгаарлагдмал байдаг. Нэмж дурдахад, дулааны эх үүсвэрээс хамааран өндөр температурт аморф нүүрстөрөгч ба катализаторын тоосонцрууд нэлээдгүй үүсэж нано хоолойд хольц хэлбэрээр дагалдан ордог. Ургуулах процессыг хянахад хэцүү байдаг тул эцсийн бүтээгдэхүүн нь ихэвчлэн тааруухан ОХННХ-ээс бүрдэнэ.

2.1. Лазер зүсэлтийн арга

Лазерын зүсэлт нь ННХ хийх анхны амжилттай аргуудын нэг юм. Энэ аргын физик шинж чанараас шалтгаалан үйлдвэрлэсэн ННХ нь бараг бүхэлдээ нэг ханат, жижиг (1-1.6 нм) диаметртай байдаг. Энэхүү аргыг анх танилцуулснаас хойш бага зэрэг ахиц дэвшил гарсан бөгөөд зөвхөн өндөр чанарын лабораторийн ННХ шинжилгээнд ашигладаг.



Зураг 3. Лазер зүсэлтийн аргаар ННХ гарган авах ерөнхий схем (орчин нь инертийн хийн. Графитын катализатор (кобальт, никель) агуулагддаг. ННХ нь усан хөргөлттэй коллектор дээр үүсдэг)

2.2. Нуман цахилалтын арга

ННХ гарган авах нуман цахилалтын арга нь өндөр чанартай нүүрстөрөгчийн нано хоолой гарган авахад ашиглагддаг. Сүүлийн үед нүүрстөрөгчийн нано хоолойг шингэн азот болон ионгүйжүүлсэн усан орчинд нуман цахилалтын аргаар гарган авах судалгаа судлаачдын анхаарлыг ихээр татаж байна. Усан орчинд нуман цахилалтын аргаар нүүрстөрөгчийн нано хоолой гарган авах нь эдийн засгийн хувьд хэмнэлттэй, хялбар арга юм. Мөн үйлдвэрлэлийн өртөг зардлыг хямдруулах нэг арга бол үнэтэй графит, бал чулууны оронд байгалийн нүүрс хэрэглэх явдал юм. Энэ нь энгийн бөгөөд лазерын үрэлттэй харьцуулахад харьцангуй өндөр үр ашигтай тул лабораторид ихэвчлэн ашигладаг. Арилжаа болон үйлдвэрлэлийн хувьд энэ нь химийн ууршуулалтын аргын (ХУА) хэмжээнд хүрэхгүй хэвээр байна.



Зураг 4. Нуман цахилалтын аргаар ННХ гарган авах ерөнхий схем (орчин нь инертийн хий болон катализатор (төмөр, никель эсвэл кобальт))

2.3. Химийн ууршуулалтын арга

Нүүрстөрөгчийн нано хоолойг химийн ууршуулалтаар суулгах арга нь худалдааны үйлдвэрлэлд хамгийн тохиромжтой арга байдаг. ХУА нь

гетероген химийн урвалыг дамжин нэг болон олон төрлийн хийн хольцоос үүссэн хатуу бодисын хуримтлал юм. Энэ урвал нь хийн хатуу субстратын интерфэйс дээр явагддаг бөгөөд тунадасны нөхцөлөөс хамааран ургуулах явцыг диффузын эсвэл гадаргуугийн кинетикийн аргаар удирдаж болно. ХУА нь металлын нимгэн үе, тусгаарлагч, хагас дамжуулагч бүхий янз бүрийн гадаргуу дээр ургуулж болдгоороо технологийн хувьд давуу талтай юм. Энэ аргыг аж үйлдвэрийн салбарт хялбархан өргөжүүлж болно. ХУА нь тасралтгүй үргэлжлэх процесс бөгөөд одоогоор дунд зэргийн температурт их хэмжээгээр ургуулж болох ба цэвэршил өндөртэй ННХ үйлдвэрлэх хамгийн тохиромжтой арга техник юм. Энэ нь химийн урвалын тэнцвэр тогтох шинж чанараас шалтгаалан ургалтыг сайжруулж хянаж болдог. Нэмж дурдахад ХУА нь субстратын гадаргуу дээрх катализаторыг сайтар боловсруулах замаар нано хоолойн хэлбэр, хэмжээ, тохируулах боломжтой байдаг. ННХ-ийн ХУА нь метан, этилен, ацетилен, бензол, нүүрстөрөгчийн дутуу исэл эсвэл этанол зэрэг нүүрстөрөгч агуулсан хий ашигладаг. Энэ процесс нь ихэвчлэн катализатор дээр өндөр температурт нүүрсүстөрөгч нь задарч нүүрстөрөгч нь хатуу субстрат дээр урьдчилан хадгалагддаг. ННХ ургуулж буй ХУА реакторыг ерөнхий схемийг Зураг 6-д үзүүлэв.



Зураг 5. Химийн уршуулалтын аргаар ННХ гарган авах ерөнхий схем

Түүнчлэн, хийн үе дэх нүүрстөрөгчийн концентрацыг илүү сайн хянахын тулд устөрөгч ба аргоныг хийн хольцод нэмнэ. Дээж баригч нь гадаргуу дээр катализатор бүхий субстратыг байрлуулдаг. Fe, Co, Ni зэрэг шилжилтийн металлуудыг катализатор болгон байнга ашигладаг. Субстрат ба катализаторыг сонгох, бэлтгэх нь нано хоолойн ургац, синтезийн бүтээгдэхүүнийг цэвэршүүлэх чадварт нөлөөлдөг чухал асуудал юм.

3. ЛАБОРАТОРИЙН НӨХЦӨЛД НҮҮРСТӨРӨГЧИЙН НАНО ХООЛОЙГ ГАРГАН АВАХ

Нүүрстөрөгчийн нано хоолойг лабораторийн нөхцөлд нуман цахилалт болон химийн ууршуулалтын аргаар гарган авсан туршилтын үр дүнг дараах бүлгүүдэд үзүүллээ.

3.1. Лабораторид ажиллах аюулгүй ажиллагааны зааварчилгаа

Судалгаа, шинжилгээний ажил гүйцэтгэхэд ашиглаж буй химийн бодис, багаж тоног төхөөрөмж болон үйл ажиллагаанаас үүсэх хог хаягдлаас хүний эрүүл мэндэд үзүүлэх сөрөг нөлөөллийг бууруулах, түүнээс урьдчилан сэргийлэх зорилгоор дагаж мөрдөнө.

Химийн лабораторид ажиллагсад нь химийн бодистой харьцах журам, аюулгүй ажиллагааны зааварчилгаатай танилцаж, зохих мэдлэг эзэмшсэн байна.

Лаборатори нь үүсэх хортой бодисын уур, тоосыг зайлуулах сорох шүүгээ эсвэл сорох юүдэнгээр тоноглогдсон байна.

Лабораторид ашиглаж байгаа бүх бодис, уусмал нь хаяг шошготой байна.

Лабораторид ажиллагсад нь хувийн хамгаалах хэрэгсэлтэй байна.

3.2. Нуман цахилалтын аргаар нүүрстөрөгчийн нано хоолой гарган авах

Энэхүү ажлын зорилго нь хувьсах гүйдлийн цахилгаан нуман цахилалтын аргаар энгийн хялбар тоног төхөөрөмж ашиглан усан орчинд олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой гарган авах явдал юм.

Судалгааны материал, арга зүй

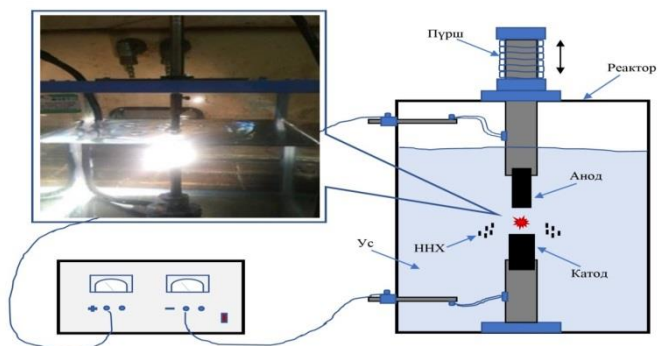
Бид туршилтад 100 мм урттай, 8 мм болон 10 мм диаметртай графитан саваа ашигласан. Графит савааны физик үзүүлэлтийг (үйлдвэрлэгчийн дагалдах сертификат) Хүснэгт 2-д үзүүлэв.

Хүснэгт 2. Графит савааны физик үзүүлэлт

Эзлэхүүн жин	Хувийн эсэргүүцэл	Дулаан дамжуулалт (100°C)	Дулаан тэлэлтийн коэффициент (Температур-600°C)	Хатуулаг	Шахалтын бат бөх	Уян харимхайн модуль	Нүх сүвний хэмжээ	Үнс	Цэвэр үнс	Мөхлөгийн хэмжээ
г/см ³	Мил Ом	W/m.k	10-6/°C	HSD	МПа	ГПа	%	мг/г	мг/г	Микрон
1.82	8-11	121.1	5.46	50	65	9	17	0.5	0.05	13-15

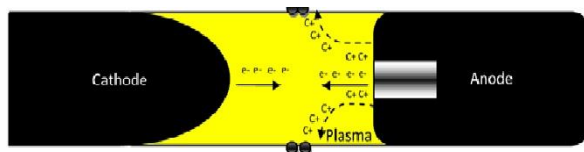
Туршилтад графитан катод болон анодыг зузаан тунгалаг хуванцар саванд босоо хэлбэртэй байрлуулан тогтоогоод нэрсэн усаар савыг тодорхой түвшинд дүүргээд хувьсах гүйдлийн нуман аппаратад холбосон. Аппаратыг асааж анодыг дээрээс нь пүршээр шахах замаар нуман гүйдлийг үүсгэхийн тулд ойролцоогоор 1 мм-ийн зайтай байрлуулж туршилтыг явуулсан болно (Зураг 6). Анод, катодын хооронд өдөөх хүчдэл нь 16V байв. Хоёр электродын хооронд нум

цахилалт үүсэх үед хар өнгийн хөө тортог нь урвалын саванд байгаа усанд бүх чиглэлд цацагдана.



Зураг 6. Усан орчинд олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой гарган авахад ашигласан нуман цахилалтын реакторын бүдүүвч

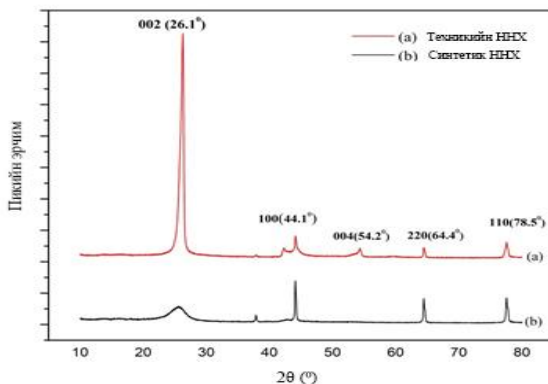
Катодоос тасралтгүй ялгарах электрон нь анодыг их хурдтайгаар бөмбөгддөг. Катодын гүйдлийн нягт анодынхоос бага байдаг тул катодын диаметр нь ихэвчлэн анодын диаметрээс их байдаг. Электродууд дээрх температур өсөхөд нүүрстөрөгч нь хуурай нэрэгдэх ба үүний үр дүнд нүүрстөрөгчийн нано хоолой үүсдэг. Хувьсах гүйдлийн цахилгаан нуман цахилалтын үед электрод дээрх гүйдэл нь үе үе өөрчлөгдөх ба электродууд дээр ННХ тунадас үүсэх нь ажиглагдаагүй. Нүүрстөрөгчийн уур нь плазм дахь дулааны нөлөөгөөр дэгдэж савны хананд нүүрстөрөгчийн нано хоолой үүсдэг (Зураг 7) байна.



Зураг 7. Хувьсах гүйдлийн нуман цахилалтаар нүүрстөрөгчийн нано хоолой үүсэх нь

Катод болон анодыг ойролцоогоор 1 мм-ийн зайд тусгаарлах үед 80А тогтмол гүйдлээр туршилтыг гүйцэтгэсэн. Үүссэн бүтээгдэхүүнийг ялган авахдаа 1.8л эзлэхүүнтэй усыг нь кварцан гэрлээр 7 хоногийн туршид шарж ууршуулаад хатаах шүүгээнд 100°C-д 24 цаг хатаагаад 500°C-д дулааны боловсруулалт хийж нүүрстөрөгчийн nano хоолойн дээж бэлтгэсэн. Гарган авсан бүтээгдэхүүнд рентгендифракцийн (XRD) шинжилгээ (Maxima_X-7000 дифрактометр Japan, Shimadzu) болон нил улаан туяаны спектрийн (FTIR) шинжилгээг (IRPrestige-21 Shimadzu, Japan) хийхдээ техникийн олон ханат нүүрстөрөгчийн nano хоолой (Tanfang Tech.Inc China) –той харьцуулан судалсан. Nano хоолойн гарц нь 82% хувь байв.

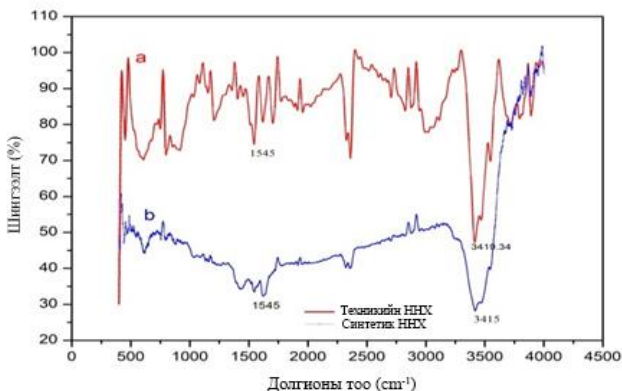
Рентгендифракцийн (XRD) шинжилгээ. Зураг 8-д нуман цахилалтын аргаар гарган авсан болон техникийн олон ханат нүүрстөрөгчийн nano хоолойн рентген дифрактограммын зургийг үзүүлэв. Зургаас харахад, нуман цахилалтын аргаар гарган авсан нүүрстөрөгчийн nano хоолойн дифрактограмм нь техникийн олон ханат нүүрстөрөгчийн nano хоолойн дифрактограммын зурагтай адил төстэй байв.



Зураг 8. Рентген дифрактограмм: (a) Техникийн нүүрстөрөгчийн nano хоолой, (b) нийлэгжүүлэн гарган авсан нүүрстөрөгчийн nano хоолой

Нүүрстөрөгчийн nano хоолой нь $2\theta = 26.1^\circ, 44.1^\circ, 54.2^\circ, 64.4^\circ, 78.8^\circ$ дифракцын хурц пикүүдийг үзүүлэх ба харгалзах ойлтын талбай нь $002, 100, 004, 220, 110$ бөгөөд зургаан өнцөгт графитын шинж чанарыг үзүүлж байв. Олон ханат нүүрстөрөгчийн nano хоолойн рентген дифрактограммын 26.1° -т харгалзах эрчим нь зэргэлдээх бал чулуун үеүдийн хоорондох (002) ойлтын талбай буюу үе хоорондын зайг илэрхийлнэ гэж үздэг. Бидний нийлэгжүүлэн гаргасан олон ханат нүүрстөрөгчийн nano хоолойн бал чулууны үе хоорондын 002 ойлтын талбай эрчим султай байгаа нь нүүрстөрөгчийн үеүд жигд нэг тал руу харсны баталгаа юм.

Нил улаан туяаны спектрийн (FTIR) шинжилгээ. Нийлэгжүүлэн гарган авсан нүүрстөрөгчийн nano хоолой болон техникийн нүүрстөрөгчийн nano хоолойн нил улаан туяаны шингээлтийн спектрууд нь мөн төстэй байв (Зураг 9).



Зураг 9. Нил улаан туяаны спектрограмм: (a) Техникийн нүүрстөрөгчийн nano хоолой, (b) нийлэгжүүлэн гарган авсан нүүрстөрөгчийн nano хоолой

Нүүрстөрөгчийн nano хоолойн гол эрчимтэй пик нь 1545 cm^{-1} долгионы орчим $\text{C}=\text{C}$ холбооны хэлбэлзэл байдаг. Энэ нь нүүрстөрөгчийн sp^2

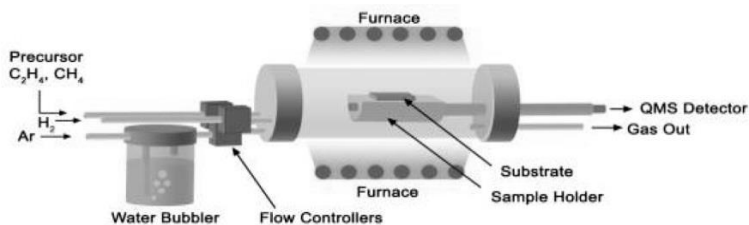
эрлийзжилтээс гаралтай юм. Мөн түүнчлэн 3415 см^{-1} мужид шингээлтийн өргөн пик үзүүлэх ба энэ нь СНх группуудад хамаардаг бөгөөд стандарт болгон харьцуулсан худалдааны нано хоолой болон бидний нийлэгжүүлсэн нано хоолойд ижилхэн мужид шингээлт өгч байгаа нь энэхүү 2 нано хоолой хоорондоо бүтцийн хувьд адилхан болохыг илтгэж байна.

3.3. Химийн ууршуулалтын аргаар нүүрстөрөгчийн нано хоолой гарган авах

Нүүрстөрөгчийн нано хоолойг химийн ууршуулалтаар суулгах арга нь худалдаа үйлдвэрлэлд хамгийн тохиромжтой арга байдаг. Химийн ууршуулалтын арга нь металлын нимгэн үе, тусгаарлагч, хагас дамжуулагч бүхий янз бүрийн гадаргуу дээр ургуулж болдгоороо технологийн хувьд давуу талтай юм. ХУА нь тасралтгүй үргэлжлэх процесс бөгөөд одоогоор дунд зэргийн температурт их хэмжээгээр ургуулж болох ба цэвэршил өндөртэй ННХ үйлдвэрлэх хамгийн тохиромжтой арга техник юм. Энэ нь химийн урвалын тэнцвэр тогтох шинж чанараас шалтгаалан ургалтыг сайжруулж хянаж болдог. Нэмж дурдахад, ННХ нь субстратын гадаргуу дээрх катализаторыг сайтар боловсруулах замаар нано хоолойн хэлбэр, хэмжээг тохируулах боломжтой байдаг. Метан, этилен, ацетилен, бензол, нүүрстөрөгчийн дутуу исэл эсвэл этанол зэрэг нүүрстөрөгч агуулсан хийг ашигладаг. Энэ процесс нь ихэвчлэн катализатор дээр өндөр температурт нүүрсүстөрөгч нь задарч, устөрөгч нь хатуу субстрат дээр урьдчилан хадгалагддаг.

ННХ ургуулж буй ХУА-ийн реакторын ерөнхий схемийг Зураг 10-д үзүүлэв. Зураг дээрх дээж нь этилен эсвэл метан юм. Аргон хийн хөөсөн бөмбөлөг нь реакторт усны уурыг дамжуулан өгдөг. Ус нь

катализаторын бөөмийн гадаргуугаас аморф нүүрстөрөгчийг зайлуулахад тусалдаг исэлдүүлэгч бодис юм. Түүнчлэн, хийн үе дэх нүүрстөрөгчийн концентрацыг илүү сайн хянахын тулд устөрөгч ба аргоныг хийн хольцод нэмнэ. Дээж баригч нь гадаргуу дээр катализатор бүхий субстратыг байрлуулдаг. Зуухны реакторт халааж ба хийн фазыг масс спектрометрээр хянасан бас болдог.



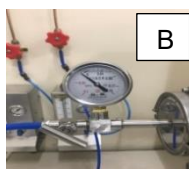
Зураг 10. Химийн ууршуулалтын аргаар нүүрстөрөгчийн nano хоолой гаргах авах ерөнхий схем

Fe, Co, Ni зэрэг шилжилтийн металлуудыг катализатор болгон байнга ашигладаг. Эдгээр катализаторуудаас гадна бусад металлууд (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Y, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, Re) эсвэл тэдгээрийн нэгдлийг катализатор болгон ашиглаж болно. Металл катализатор нь реакторын гол хэсэгт байрлаж, ННХ-г бүрхсэн бүрхүүл үүсгэдэг. Энэ процесс нь уур-шингэн-хатуу (Vapor-Liquid-Solid, VLS) механизм дээр суурилдаг. Субстрат ба катализаторыг сонгох, бэлтгэх нь nano хоолойн ургалт, синтезийн бүтээгдэхүүнийг цэвэршүүлэх чадварт нөлөөлдөг. Энэхүү ажлын зорилго нь химийн ууршуулалтын аргаар лабораторийн нөхцөлд олон ханат нүүрстөрөгчийн nano хоолой гарган авах юм.

Судалгааны материал, арга зүй

Химийн ууршуулалтын аргаар (ХУА) гарган авахдаа эх орны эрдэс түүхий эдээс катализатороо бэлтгэн нүүрстөрөгчийн nano хоолой

гаргах авах туршилтыг явуулахын тулд зуухандаа нэмэлтээр: Корунд хоолой, битүүмжлэгч хаалт, урсгалын хурд хэмжигч авч суурилуулан туршилтыг явуулсан. Туршилтыг 700°C температурт 30-120 минутын турш Аргон хийн орчинд урсгалын хурдыг 0.5 баг даралт байхаар тохируулан Ацетилен хийнээс ургуулсан хурдыг 0.25 баг даралт байхаар тохируулан өгсөн (Зураг 11).

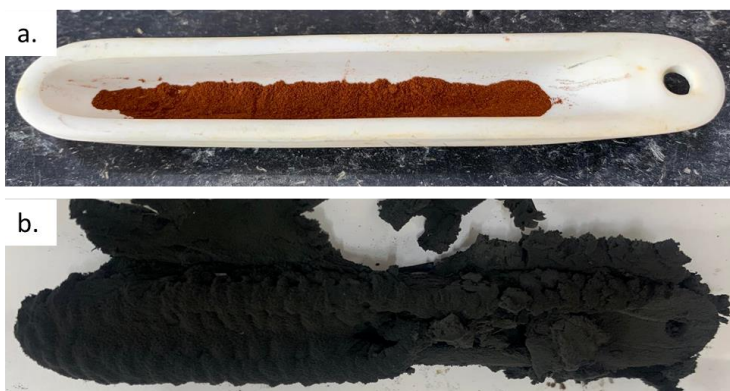


Зураг 11. А. Нүүрстөрөгчийн nano хоолойг химийн ууршуулалтын аргаар гаргах авах реактор буюу зуух, Б. Аргон хийн болон Ацетилен хийн холболт, В. Хийн урсгалын хурд хэмжигч болон дотоод даралт хэмжигч, Г. Ялгарах хийг шүүх усан шүүлтүүр

Нүүрстөрөгчийн nano гарган авахад ашиглах катализаторыг (суурь материал) (Fe-SiO_2) бэлтгэн гарган авсан. Химийн ууршуулалтын аргаар гарган авсан нүүрстөрөгчийн nano хоолойн хими физикийн шинж чанарыг нарийвчлан тодорхойлсон.

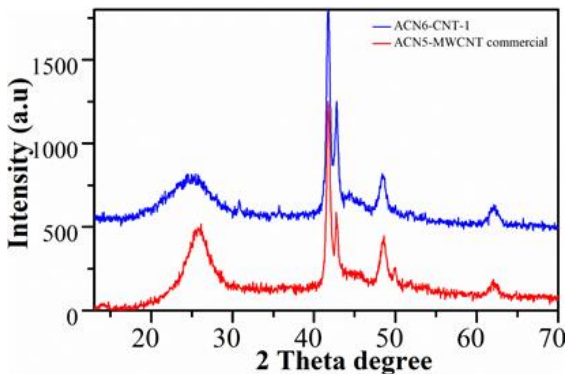


Зураг 12. Реакторын дотор нүүрстөрөгчийн nano хоолой ургасан байдал



Зураг 13. Гарган авсан $Fe-SiO_2$ катализатор (a) болон нүүрстөрөгчийн nanoхоолойн (b) гадаад байдал

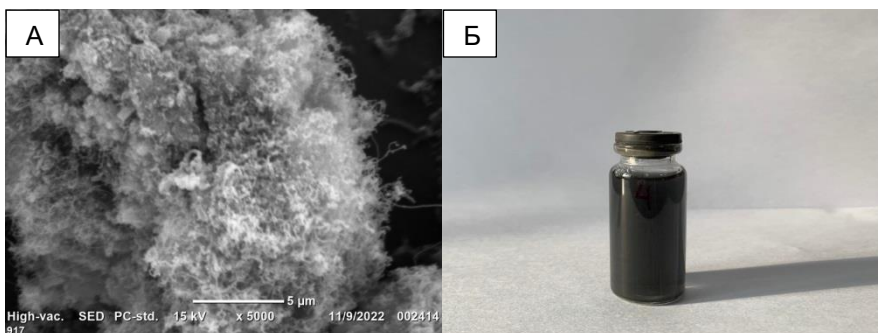
Гарган авсан болон нүүрстөрөгчийн nano хоолойн рентген дифрактограммыг худалдааны олон ханат нүүрстөрөгчийн nano хоолойн (MWCNT) дээжтэй харьцуулан үзүүлэв (Зураг 14).



Зураг 14. Гарган авсан нүүрстөрөгчийн нанохоолой (ННХ) болон худалдааны олон ханат нүүрстөрөгчийн нанохоолойн (ОХННХ) дээжний харьцуулсан рентгенграмм

Зургаас харахад, химийн ууршуулалтаар суулгах аргаар гарган авсан нүүрстөрөгчийн нано хоолойн дифрактограмм нь худалдааны олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойн дифрактограммын бичлэгтэй төстэй байв.

Гарган авсан материалын бүтэц, гадаргуугийн шинж чанарыг сканнинг электрон микроскоп ашиглан тодорхойлсон. Зураг 15-д үзүүлснээр гарган авсан нүүрстөрөгчит материал маань диаметр нь 100 нм- ээс бага хэмжээтэй, хоолой хэлбэрийн бүтэцтэй байгаа нь тогтоогдсон.



Зураг 15. Гарган авсан нүүрстөрөгчийн нано хоолой SEM

Мөн нүүрстөрөгчийн нано хоолой үүссэн эсэхийг нүүрстөрөгчийн бусад төрлийн нэгдлээс ялгаж таних арга нь гарган авсан материалын усан орчинд дисперс үүсгэх чанар буюу гидрофил шинж чанарыг шалгах юм. Ингэхдээ 0.001 грамм ННХ-г 10 мл усанд хийж 10-30 минутын хугацаанд ultrasonic үйлчилж усан орчинд хэр зэрэг жигд тархаж байгааг ажиглаж болно. Хэрвээ гарган авсан материал нь ННХ мөн бол усан орчинд илүү сайн тархаж, жигд дисперс уусмал үүсгэнэ (зураг 15).

Ийнхүү лабораторийн нөхцөлд нуман цахилалт болон химийн ууршуулалтын аргаар олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолойг нийлэгжүүлэн гарган авах бүрэн боломжтой юм.

Товчилсон үгийн тайлбар

FTIR – Нил улаан туяаны спектрометр

SEM – Сканнинг электрон микроскоп

XRD – Рентген дифрактометр

ДХННХ – Давхар ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой

ННХ – Нүүрстөрөгчийн нано хоолой

НУТ – Нил улаан туяа

НХННХ – Нэг ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой

ОХННХ – Олон ханат нүүрстөрөгчийн нано хоолой

ХУА - Химийн ууршуулалтын арга

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. T.M. Whitney, J.S. Jiang, P.C. Searson, C.L. Chien, *Science* 261, 1993, 1316.
2. M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes*, Academic Press, New York, 1996, Chapter 19, and references therein.
3. M.M.J. Treacy, T.W. Ebbensen, J.M. Gibson, *Nature* 381, 1996, 678.
4. P. Delaney, H.J. Choi, J. Ihm, S.G. Louie, M.L. Cohen, *Nature* 391, 1998, 466.
5. W.A. De Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science* 270, 1995, 1179.
6. S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* 354 (1991) 56–58.
7. L.V. Radushkevich, V.M.O. Lukyanovich, Structure ugleroda, obrazujucegosja pri termiceskom razlozenii oksii ugleroda na zeleznom kontakte. *Zurn Fisis Chim*, (1952) 88-95.
8. Iijima S., Ichihashi T, "Single-shell carbon nan- otubes of 1-nm diameter" (1993, *Nature*)
9. W. Gomulya, M.A. Loi, "Conjugated polymer- wrapped carbon nanotubes: physical proper- ties and device applications" (2013, *The Euro- pean Physical Journal B*)
10. C.A. Coulson "Valence" (1952, Oxford Univer- sity Press)
11. S. Iijima, T. Ichihashi, Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter, *Nature* 363 (1993) 603–605.
12. Zhou L. G., Shi San-Qiang "Formation energy of Stone-Wales defects in carbon nanotubes" (2003, *Applied Physics Letters*)
13. G. Kaufmann, Y. R. Sun. Production of multi-wall carbon nanotubes starting from a commercial graphite Pencil using an electric arc discharge in aqueous medium.
14. Andrew Penn <http://cargocollective.com/AndrewPenn/Carbon-Nanotubes> (2011)
15. Hong Seunghun, Myung, S. "Nanotube Elec- tronics: A flexible approach to mobility" (2007, *Nature Nanotechnology*)
16. Zhou L. G., Shi San-Qiang "Formation energy of Stone-Wales defects in carbon nanotubes" (2003, *Applied Physics Letters*)
17. M.Rahmandoust, A. Öchsner. Buckling Behaviour and Natural Frequency of Zigzag and Armchair Single-Walled Carbon Nanotubes. *J Nano Res*.16. 2012 p.153–160.
18. N. Hamada, et al., New one-dimensional conductors: graphitic microtubules, *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992) 1579–1588
19. Pop Eric et. al. "Thermal conductance of an individual single-wall carbon nanotube above room temperature" (2005, *Nano Letters*)
20. J. M., Corum, M. B. Ruggles "Basic Properties of Reference Crossply Carbon-Fiber Composite" (2000, Oakridge National Laboratories)
21. Ron George <http://cozybeehive.blogspot.nl/2008/03/carbon-nano-tube-bicycle-technology.html> (2008)

22. Boyles M.S., Duschl A. "The Significance and Insignificance of Carbon Nanotube-Induced In- flammation" (2014, Fibers)
23. Michael Bronikowski, Richard Smalley "Gas- phase production of carbon single-walled nan- otubes from carbon monoxide via the HiPco process: A parametric study" (2000, Rice Uni- versity)
24. M.F.L. De Volder, S.H. Tawfik, R.H. Baughman, A.J. Hart, Carbon nanotubes: present and future commercial applications, *Science* 339 (2013) 535–565.
25. D. Jariwala, V.K. Sangwan, L.J. Lauhon, T.J. Marks, M.C. Hersam, Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 2824–2832.
26. D.W.H. Fam, Al Palanniappan, A.I.Y. Tok, B. Liedberg, S.M. Moochhala, A review on technological aspects influencing commercialization of carbon nanotube sensors, *Sens. Actuators* 157 (2011) 1–7.
27. A. Magrez, J.W. Seo, R. Smajda, M. Mionic, L. Forro, Catalytic CVD synthesis of carbon nanotubes, *Materials* 3 (2010) 4871–4891.
28. J. Prasek, J. Drbohlavova, J. Chomoucka, J. Hubalek, O. Jasek, V. Adam, R. Kizek, Chemical vapor deposition for carbon nanotubes synthesis, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 15872–15884.
29. M. Kumar, Y. Ando, Chemical vapor deposition of carbon nanotubes: a review on growth mechanism and mass production, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 10 (2010) 3739–3758.
30. R. Hirlekar, M. Yamagar, H. Garse, M. Vij, V. Kadam, Carbon nanotubes and its applications, *Asian J. Pharm. Clin. Res.* 65 (2009) 17–27.
31. S.K. Vashit, D. Zheng, K. Al., J.H.T. Rubeaan, Luong, F.S. Sheu, Advances in carbon nanotube based electrochemical sensors for bio-analytical applications, *Biotechnol. Adv.* 29 (2011) 169–188.
32. P.G. Collins, P. Avouris, Multishell conduction in multiwalled carbon nano-tubes, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 283 (2000) 329–332.
33. T.W. Ebbesen, Carbon nanotubes, *Phys. Today* 49 (1996) 26–46.
34. H.J. Dai, Carbon nanotubes: synthesis, *Surf. Sci.* 500 (2002) 218–226.
35. P.M. Ajayan, Synthesis of peptide attached carbon nanotube network for biomedical applications, *Chem. Rev.* 99 (1999) 1787–1792.
36. H. Chen, A. Roy, J.B. Baek, L. Zhu, J. Qu, L. Dai, Controlled growth and modification of vertically-aligned carbon nanotubes, *Mater. Sci. Eng.* 70 (2010) 63–91.
37. P.M. Ajayan, O.Z. Zhou, Application of carbon nanotubes, *Appl. Phys.* 80 (2001) 391–396.
38. M. Endo, T. Hayashi, Y.A. Kim, H. Muramatsu, Development and application of carbon nanotubes, *Jpn. J. Appl. Phys.* 45 (2006) 4883–4892.
39. J. Robertson, G. Zhong, C.S. Esconjauregui, B.C. Bayer, Can Zhang, M. Fouquet, S. Hofmann, Applications of carbon nanotubes grown by chemical vapour deposition, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51 (2012) 1–8.
40. N. Grobert, Carbon nanotubes-becoming clean, *Mater. Today* 10 (2007) 28–35.
41. L.M. Dai, A.W.H. Mau, Controlled synthesis and modification of carbon nanotubes and C60: carbon nanostructures for advanced polymeric composite materials, *Adv. Mater.* 13 (2001) 899–913.
42. J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gunko, A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites, *Carbon* 441 (2006) 624–652.

43. E.T. Thostenson, C. Li, T.W. Chou, Nanocomposites in context, *Compos. Sci. Technol.* (2005) 65491–65516.
44. P.M. Ajayan, J.M. Tour, Materials science: nanotube composites, *Nature* 447 (2007) 1066–1068.
45. E.T. Thostenson, Z. Ren, T.W. Chou, Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review, *Compos. Sci. Technol.* 61 (2001) 1899–1912.
46. J.N. Coleman, U. Khan, Y.K. Gun'ko, Mechanical reinforcement of polymers using carbon nanotubes, *Adv. Mater.* 18 (2006) 689–706.
47. M. Moniruzzaman, K.I. Winey, Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes, *Macromolecules* 39 (2006) 5194–5205.
48. M.J. Green, N. Behabtu, M. Pasquali, W.W. Adams, Nanotubes as polymers, *Polymer* 50 (2009) 4979–4986.
49. B.A. Cola, P.B. Amama, X. Xu, T.S. Fisher, Effects of growth temperature on carbon nanotube array thermal interfaces, *J. Heat Transf.* 130 (2008) 114503–114509.
50. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tomanek, J.E. Fisher, R.E. Smalley, *Science* 273 (1996) 483.
51. M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J.P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W.K. Hsu, J.P. Hare, P.D. Townsend, K. Prassides, A.K. Cheetham, H.W. Kroto, D.R.M. Walton, *Nature* 388 (1997) 52.
52. Z.F. Ren, Z.P. Huang, J.W. Xu, J.H. Wang, P. Bush, M.P. Siegal, P.N. Provencio, *Science* 282 (1998) 1105.
53. T. Guo, R.E. Smalley, "Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization" (1995, *Chemical Physics Letters*)
54. Mukul Kumar, Yoshinori Ando, "Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production" (2010, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*)
55. M. Keidar, A. M. Waas. *Nanotechnology* 15.2004.p.157-159.
56. 12. Y. Kim, E. Nishikawa, T. Kioka. An underwater arc discharge method of CNT production using carbon electrode physical vibration, *J. Plasma Fusion Res. SERIES*.8.2009.p45-89.
57. 13. X. Gang, J. Shen-li, SH, Zong-qian. The production of carbon nano-materials by arc discharge under water or liquid nitrogen. *New Carbon Materials*. 22(4).2007. p.337–341.
58. Jay P. Gore, Anup Sane "Carbon Nanotubes-Synthesis, Characterization, Applications" (2011, *InTech*)
59. Smith, D., *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*, 1st ed., Mc Graw-Hill Inc., New York, 1995.
60. Hitchman, M. and Jensen, K., *Chemical Vapor Deposition: Principles and Applications*, Academic Press, 1997.
61. Sherman, A., *Chemical Vapor Deposition for Microelectronics: Principles, Technology and Applications*, Noyes Publications, 1998.