

Улсын бүртгэлийн
Дугаар.....

Нууцын зэрэглэл: Б

Аравтын бүрэн
ангиллын код

Төсөл хэрэгжүүлэх
гэрээний дугаар: ШуСс-2019/43

Шинжлэх Ухаан Технологийн Их Сургууль Хэрэглээний Шинжлэх Ухааны Сургууль

Дулаан хадгалах наноматериалын судалгаа

**Суурь судалгааны сэдэвт ажлын эцсийн тайлан
2019-2022**

Төслийн хавсран гүйцэтгэгч
байгууллага:
Төслийн удирдагч:

Санхүүжүүлэгч байгууллага:
Захиалагч байгууллага:
Тайланг өмчлөгч:

Гүйцэтгэгчдийн хаяг, утасны
Дугаар:

Шинжлэх Ухаан Технологийн Их Сургууль
Г.Батдэмбэрэл, проф. (PhD)
(ШУТИС, ХШУС, Физикийн тэнхим)
Шинжлэх ухаан, технологийн сан
Боловсрол, Шинжлэх ухааны Яам
ШУТИС, Мэдээллийн технологийн
үндэсний парк

Монгол улс 14191, Улаанбаатар хот,
СБД, 8-р хороо, Бага тойруу
Утас: (976)-11-324590

Реферат

Энэ суурь судалгааны сэдэвт ажлаар нанометрийн хэмжээтэй TiO_2 ба Ti_3O_5 нэгдлийн талстын ба бөөмийн хэмжээ, тэдгээрийн кристалл бүтэц, хатуу-хатуу төрлийн фазын шилжилт, Ti_3O_5 кристалл дахь даралт ба температурын нөлөөлөл, тодорхой температурын мужид Ti_3O_5 кристаллын нуугдмал дулааныг хуримтлуулдаг механизмыг судалсан. Мөн инертийн хийн орчинд өндөр температурт химийн золь-гель арга ашиглан Ti_3O_5 фазыг амжилттай синтезэлсэн. Дээрх шинж чанаруудыг судлахад өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрэм, SEM/EDX, TEM, PCCS, XRD, өндөр даралтын хэв, DTA зэрэг багажуудыг ашигласан. Төслийн судалгааны үр дүнгээр энэ тайланг бэлтгэв. Энэ судалгааны ажлын тайлан нь реферат; сэдэвт ажлын гүйцэтгэгчид; сэдэвт ажлын хүрээнд хэвлүүлсэн бүтээлийн жагсаалт; агуулгын гарчиг; нэр томъёо, товчилсон үгийн тайлбар; төслийн үр дүнгийн даалгавар, биелэлт; төслийн явц, хэрэгжилт, үйл ажиллагаа; оршил; судалгааны ажлын онол, туршлага, судалгааны ажлын үр дүнг багтаасан нийт зургаан бүлэг; нэгдсэн дүгнэлт; ерөнхий дүгнэлт; ном зүй; хавсралт зэргээс бүрдэнэ.

Судалгааны ажлын зорилго:

Температурын өргөн мужид нуугдмал дулааны энергийг хадгалж чадах хатуу-хатуу фазын шилжилттэй материалыг судлах болно. Үндсэн түүхий эд нь титаны исэл байх бөгөөд түүнийг нанохэмжээт материал руу хувиргаж, түүний янз бүрийн завсрын (хатуу) фазуудыг гарган авч, тэдгээрийн хоорондох фазын шилжилтийг судална. Судалгаан дээр тулгуурлан энэ материалыг дулаан хадгалуурт ашиглах боломжийг тайлбарлана.

Судалгааны арга:

Анатаз-төрлийн TiO_2 нунтаг дахь талстын хэмжээг бууруулахад өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрэм, түүний бөөмийн хэмжээг тодорхойлоход лазерийн динамик сарнил дээр үндэслэсэн фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскопи (PCCS with Nanophox) зэрэг багажуудыг ашигласан. Туршилтийн үр дүнгүүдийг рентген туяаны дифракци (XRD), тэмтрэх электрон микроскоп (SEM)-оор тайлбарласан. Нанохэмжээт Ti_3O_5 -ийг инертийн хийн орчинд золь-гель аргаар амжилттай синтезэлсэн. Ti_3O_5 -ийн кристалл бүтцийг Ритвельдийн аргаар тодорхойлсон. Ti_3O_5 дээж дэх даралтын үйлчлэлийн нөлөөг судлахад “Stye-2000 Ctm” дижитал дэлгэцтэй гидравлик шахалтын туршилтын машинаар

гүйцэтгэсэн. Дулаан хадгалах температур ба хуримтлагдсан дулааны энергийг дифференциал дулааны арга (DTA)-аар хэмжсэн.

Үр дүн, шинэлэг зүйлүүд:

1. Рентген дифракцийн анализын дүнгээр анатаз төрлийн TiO_2 -ийн хувьд нунтаглах хугацаанаас хамаарч ямар нэг фазын шилжилтийн үзэгдэл ажиглагдаагүй.
2. Өндөр энергийн бөмбөгөн тээрмийн аргаар анатаз төрлийн TiO_2 нунтаг дээжийн талстын хэмжээг 34 нм-ээс 8 нм хүртэл бууруулсан.
3. PCCS-ийн хэмжилтээр ~ 8нм хэмжээтэй талст агуулсан TiO_2 бөөмийн дундаж хэмжээг 221 нм болохыг тодорхойлсон. Нанохэмжээтэй (<100нм) бөөмүүдийн тоо хэмжээ эзэлхүүний 0.04%-ийг эзэлж байв.
4. Синтезийн $1300^{\circ}C$ температурт, аргоны хийн урсгалын хурд 5 (л/мин) байх үед хамгийн бага талстын хэмжээ бүхий (~ 10 нм) Ti_3O_5 -ийг үүсгэсэн.
5. Рентген фазын анализын үр дүнгээс өндөр температурт синтезэлсэн дээж нь $\lambda-Ti_3O_5$ ба $\beta-Ti_3O_5$ фазуудаас гадна тээрэмдэх ба синтезийн процессуудтай холбоотой хольцын фазууд ажиглагдсан.
6. Даралт нэмэгдэхийн хирээр $\lambda-Ti_3O_5$ -ийн фазын тоо хэмжээ буурч, $\beta-Ti_3O_5$ -ийн тоо хэмжээ өсдөг үзэгдэл ажиглагдсан.
7. Судалгааны нунтаг дээжээ тасалгааны температур $25^{\circ}C$ -ээс $300^{\circ}C$ хүртэл халаахад $150^{\circ}C$ температур хүртэл $\lambda-Ti_3O_5$ фазын тоо хэмжээ нэмэгдэж, харин $\beta-Ti_3O_5$ фазын тоо хэмжээ буурсаар $\beta-Ti_3O_5$ фаз нь бүрэн $\lambda-Ti_3O_5$ фаз руу шилжсэн. Цааш нь температурыг $150^{\circ}C$ -ээс $200^{\circ}C$ хүртэл нэмэгдүүлэхэд $\lambda-Ti_3O_5$ фаз нь $\alpha-Ti_3O_5$ фаз руу бүрэн хувирч байв. Температурыг $200^{\circ}C$ -ээс $300^{\circ}C$ хүртэл халаахад $\alpha-Ti_3O_5$ фаз бие даан хадгалагдан үлдэж байсан.
8. Тасалгааны температураас эхлээд $600^{\circ}C$ хүртэл халаах эхний процесст $110^{\circ}C$ температурт эндотермийн пик ажиглагдсан. DTA муруйн шинжилгээнээс харахад хуримтлагдсан дулааны энерги 60мкВ. $600^{\circ}C$ -аас $25^{\circ}C$ хүртэл хөргөх процесст экзотермийн пик ажиглагдаагүй. Тус үзэгдэл нь $\lambda-Ti_3O_5$ фаз 60мкВ дулааны энергийг хадгалдаг болохыг баталж харуулсан.

Дүгнэлт

1. Өндөр энергийн бөмбөгөн тээрмийн аргаар нанохэмжээт талстууд агуулсан TiO_2 нунтаг дээж гарган авах боломжтойг харуулсан. Нанохэмжээт TiO_2 нунтаг дээжийг өндөр температурт аргоны хийн орчинд халаахад Ti_3O_5 -ийн λ ба β фазууд тодорхой хэмжээгээр (37.9%) үүсч байгааг ажиглаж чадсан.
2. Аргон ба азотын хийн орчинд химийн золь-гель аргыг хэрэглэх нь нанохэмжээт Ti_3O_5 кристаллыг гарган авахад нилээд үр дүнтэй хэдий ч, эдийн засгийн хувьд зардал ихтэй болох нь ажиглагдсан. Цаашид нанохэмжээт Ti_3O_5 кристаллыг синтезлэх хэцүү бэрхшээлүүд (тээрэмдэх явц дахь хольцын нөлөөг арилгах, устөрөгчийн хий ашиглах лабораторийн аюулгүй ажиллагааны нөхцлийг бүрдүүлэх гэх мэт) даван туулах, түүнийг үйлдвэрлэх хэмнэлттэй горимыг хайх шаардлагатай.
3. Хэрвээ бид хольцын нөлөөг бүрэн арилгаж чадвал Ti_3O_5 нанокристалл нь λ - Ti_3O_5 ба β - Ti_3O_5 гэсэн хоёр фазаас тогтох бөгөөд энэ хоёр фазын хоорондох шилжилтийг гадны хүчээр удирдаж болохыг харуулсан.
4. Ti_3O_5 нанокристаллыг 600°C хүртэл халаахад тодорхой дулааныг нөөцөлдөг болох нь ажиглагдсан.
5. Дээрх судалгааны үр дүнд тухайн Ti_3O_5 нанокристаллын нөөцөлсөн дулааныг шаардлагатай тохиолдолд гадны хүчээр үйлчлэн ялгаруулах, дараа нь халаагаад хөргөх зэрэг цикл процессоор дамжуулан дулааныг хадгалах хатуу-хатуу гэсэн фазын шилжилттэй наноматериал болгон ашиглах боломжтойг тогтоосон.
6. Цаашдын судалгаагаар β -аас λ хүртэлх шилжилтийн температурын утгыг бууруулж чадвал практик хэрэглээний өргөн мужийг хангах боломж бий. Энэ нь халуун уснаас дулааны энергийг шингээх замаар дулааны цахилгаан станцуудад ашиглах асар их боломжийг харуулж байна.
7. Бид судалгаандаа анатаз төрлийн TiO_2 -ийг түүхий эдээр сонгож авсан. Мөн өндөр энергийн бөмбөгөн тээрэм ашиглан анатаз төрлийн TiO_2 нунтгийн талстын хэмжээг (монокристалл) 10 нм хүртэл бууруулаад дараа нь өндөр температурт аргоны хийн орчинд ангижруулж, нанохэмжээт Ti_3O_5 фазыг гарган авах оролдлого нь гадаадын судлаачдын ажлаас ялгагдах онцлогтой юм. Мөн цаашид

тээрэмдэх процесстой холбоотой үүсч буй нэмэлт хольцын фазуудыг арилгах механизмыг олох шаардлагтай.

8. Ирээдүйд хатуу-хатуу гэсэн фазын шилжилттэй Ti_3O_5 төрлийн кристаллыг дулааныг нөөцлөх, барилга байгууламжийн халаалтын тав тухтай орчныг бүрдүүлэх, автомашины хэт их дулаан, үйлдвэрийн хаягдал дулааныг дахин ашиглах зэрэгт хэрэглэх өргөн боломж харагдаж байгаа юм.

Түлхүүр үгс

Ti_3O_5 , фазын шилжилт, даралтын үйлчлэл, талстын хэмжээ, бөөмийн хэмжээ, кристалл бүтэц, бөмбөгөн тээрэм, рентген цацрагийн дифракц, фазын шилжилттэй материал, дулаан хадгалах материал.

Талархал

Энэ суурь судалгааны төслийг санхүүжүүлсэн ШУТ-ийн Сан, хамтран ажилласан ШУТИС-ийн ХШУС-ийн физикийн ба химийн салбарын судлаач багш нарт болон SEM/EDX, TEM, DTA-ийн хэмжилтүүдийг хийхэд гүн туслалцаа үзүүлсэн Япон улсын Нигитагийн их сургуулийн профессор Наоки Кано, мөн өндөр даралтын фазын шилжилтийн судалгааг гүйцэтгэхэд тусалж зөвлөгөө өгсөн Барилга Архитектур Корпорацийн эрдэмтэн судлаач нартаа гүн талархал илэрхийлж байна.

Сэдэвт ажлын гүйцэтгэгчид

Г.Батдэмбэрэл, профессор (Ph.D)

ШУТИС, ХШУС-ийн Физикийн профессор

Төслийн удирдагч.....

Б.Намжилдорж, дэд профессор (Ph.D)

Барилга Архитектур Корпораци ХХК, Эрдэм шинжилгээний тэргүүлэх ажилтан

Төслийн гүйцэтгэгч.....

Д.Отгонбаяр, доктор (Ph.D)

ШУТИС, ХШУС-ийн Эрдэмтэн нарийн бичгийн дарга

Төслийн гүйцэтгэгч.....

Ю.Ганчимэг, дэд профессор (Ph.D)

ШУТИС, ХШУС-ийн Химийн инженерчлэлийн салбарын эрхлэгч

Төслийн гэрээт ажилтан.....

О.Энхцолмон, дэд профессор (Ph.D)

ШУТИС, ХШУС-ийн Физикийн тэнхимийн дэд профессор

Төслийн гэрээт ажилтан.....

М.Энхтуул, магистр

ШУТИС-ийн ХШУС-ийн Химийн инженерчлэлийн салбарын сургалтын мастер

Төслийн гэрээт ажилтан.....

СЭДЭВТ АЖЛЫН ХҮРЭЭНД ХЭВЛЭГДСЭН БҮТЭЭЛИЙН ЖАГСААЛТ

1. Ganbat Batdemberel, Dugerjav Otgonbayar, Gonchigsuren Munkhsaikhan. *Effect of High-Energy Vibrating Ball Milling in the Reduction of the Crystallite Size of TiO₂ Particles*. Journal of Materials Science and Chemical Engineering. Scientific Research Publishing. Volume 9, Issue 11, Pages 7-14. 2021/11/17. <https://www.scirp.org/journal/msce>.
2. G.Batdemberel, Yu.Ganchimeg, M.Enkhtuul, O.Enkhtolmon, G.Munkhsaikhan and D.Otgonbayar. *Synthesis and Characterization of Nanosized Ti₃O₅ Crystals Under Inert Gas Flow*. Materials Science Forum (ISSN print 0255-5476). 2022.
3. G.Batdemberel, Yu.Ganchimeg, M.Enkhtuul, O.Enkhtolmon, G.Munkhsaikhan and D.Otgonbayar. *Synthesis and Characterization of Nanosized Ti₃O₅ Crystals Under Inert Gas Flow*. 2022 11th International Conference on Material Science and Engineering Technology (ICMSET 2022). Tokyo, Japan. November 26-28, 2022.
4. Г.Батдэмбэрэл, Д.Отгонбаяр. *Анатаз төрлийн TiO₂ бөөмийн талстын хэмжээг бууруулах судалгаа*. Монголын физикийн нийгэмлэг. Үндэсний хэмжээний эрдэм шинжилгээний хурал. МУИС-ийн Эрдэм шинжилгээний бүтээлийн эмхэтгэл. 2020.12. 24-25.
5. Г.Батдэмбэрэл, Д.Отгонбаяр. *Өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрмээр TiO₂ бөөмийн талстын хэмжээг бууруулах судалгаа*. ШУТИС, Эрдэм шинжилгээний бүтээлийн эмхэтгэл, №(1/272) 2020 №2 (34). 50х-.
6. G.Batdemberel, D.Otgonbayar and G.Munkhsaikhan. *Effect of high energy vibrating ball milling in the reduction of the crystallite size of TiO₂ particles*. International Conference on Applied Science and Engineering 2021 (ICASE2021). Proceedings. Volume 002, 2021. Ulaanbaatar. Mongolia. p.153-160.
7. Г.Батдэмбэрэл, Ю.Ганчимэг, М.Энхтуул. *Нуугдмал дулаан хадгалахад зориулагдсан нанохэмжээт Ti₃O₅ кристаллыг гарган авах нь*. Материал судлал ба орчин үе-IV улсын эрдэм шинжилгээний хурлын эмхэтгэл. №22 (11)-299. 2022.09.16. Улаанбаатар. х. 12-16.

АГУУЛГА

Реферат.....	2
Түлхүүр үгс.....	5
Сэдэвт ажлын гүйцэтгэгчид.....	6
СЭДЭВТ АЖЛЫН ХҮРЭЭНД ХЭВЛЭГДСЭН БҮТЭЭЛИЙН ЖАГСААЛТ.....	7
АГУУЛГА.....	8
Зургийн жагсаалт.....	10
Хүснэгтийн жагсаалт.....	12
Нэр томъёо, товчилсон үгийн тайлбар.....	13
Төслийн үр дүнгийн даалгавар, түүний биелэлт.....	17
Төслийн явц, хэрэгжилт, хамтын ажиллагаа, аюулгүй байдал.....	21
Оршил.....	23
1-Р БҮЛЭГ. Нуугдмал дулаан хадгалахад зориулагдсан фазын шилжилттэй материалуудын судалгаа, ирээдүйн чиг хандлага.....	27
1.1 Нуугдмал дулааны энергийг хадгалах.....	27
1.2 Нуугдмал дулаан хадгалахад зориулагдсан фазын шилжилттэй материал.....	28
1.3 Фазын шилжилттэй материал болох хайлмал давсны дулааны шинж чанарыг сайжруулах.....	30
1.4 Нуугдмал дулаан хадгалах зориулалттай фазын шилжилттэй материал, нанобөөмсийн тухай ирээдүйн судалгаа.....	33
2-Р БҮЛЭГ. TiO_2 -ийн талстын ба бөөмийн хэмжээг бууруулах судалгаа.....	35
2.1 Бөөмийн хэмжээний тухай ойлголт.....	35
2.2 Өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрэм (VQ-N).....	39
2.3 Фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскоп (PCCS).....	41
2.4 Талстын хэмжээг тодорхойлох Шеррерийн тэгшитгэл.....	47
2.5 Судалгааны ажлын үр дүн.....	49
3-Р БҮЛЭГ. Нанохэмжээт Ti_3O_5 кристаллыг гарган авах судалгаа.....	59
3.1 Өндөр температурт нанохэмжээт Ti_3O_5 кристаллыг синтезлэх.....	59
3.2 Золь-гел аргаар нанохэмжээт Ti_3O_5 -ийг гарган авах.....	61
4-Р БҮЛЭГ. Ритвельдийн боловсруулалтаар Ti_3O_5 кристалл бүтцийг тодорхойлох.....	71
4.1 Ритвельдийн арга.....	71
4.2 Боловсруулалт ба үр дүн.....	82

5-Р БҮЛЭГ. Нанохэмжээт Ti_3O_5 дээрх даралтын нөлөөллийн судалгаа	87
5.1 Бодис дээрх даралтын нөлөө	87
5.2 Туршилтын үр дүн	88
6-Р БҮЛЭГ. Фазууд хоорондын шилжилтээр дулаан хадгалах процессын судалгаа	933
Ерөнхий дүгнэлт	98
Ном зүй	1000
Хавсралт. Төслийн хүрээнд гадаад ба дотоодод хэвлүүлсэн бүтээлүүдийн хуулбар

Зургийн жагсаалт

1.1-р зураг. Мэдрэгдэхүйц дулааны материал ба ФШМ-ийн төлөв байдал.....	28
1.2-р зураг. Төрөл бүрийн ФШМ-ийн ангилал	29
2.1-р зураг. Өнгөт электрон микроскопоор авсан кобальтын нанобөөмийн гинжин цуваа	36
2.2-р зураг. Элсний мөхлөгүүд	37
2.3-р зураг. Эквивалент цилиндр ба бөмбөрцөг.....	38
2.4-р зураг. VQ-N өндөр хурдны чичиргээт бөмбөгөн тээрэм	40
2.5-р зураг. Динамик гэрлийн сарнилын төхөөрөмж	41
2.6-р зураг. Сарнисан гэрлийн флукуац ба автокорреляцын функцын харилцан.....	42
хамаарал.....	42
2.7-р зураг. Булингартай дээжийг олон дахин шингэрүүлэх замаар тунгалаг.....	44
дээж болгох аргачлал.....	44
2.8-р зураг. 3D хөндлөн-корреляцыг гүйцэтгэдэг призм	44
2.9-р зураг. Nanorhoх-т хэрэглэдэг нэг удаагийн стандарт сав, дотоод хэмжээ нь 10x10x45 мм ³ , акрил шил, 100 ширхэгтэй.....	45
2.10-р зураг. Nanorhoх-т хэрэглэдэг тусгай оптик шилээр хийсэн сав, дотоод хэмжээ нь 10x10x44.75мм ³ , крон шил UK 5 (Schott), PTFE тагтай, 1 ширхэгтэй.....	45
2.11-р зураг. Nanorhoх-ийн стандарт савны эрэгтэй таг, гадаад талбай нь 10x10мм ² ,.....	46
жийргэвч материал нь силикон, 5 ширхэгтэй.	46
2.12-р зураг. Ердийн PCS-ийн зохион байгууламж дахь сарнисан эрчим	46
2.13-р зураг. Талстуудаас бүрдсэн поликристал бүтэц	48
2.14-р зураг. Нунтаглах процесс явуулахад ашигласан багажууд	52
2.15-р зураг. Электрон микроскоп (SEM)-оор авсан анхдагч TiO ₂ нунтгийн микро-зураг	522
2.16-р зураг. Бие даасан том бөөм (A) дээр гүйцэтгэсэн элементийн шинжилгээний үр дүн	53
2.17-р зураг. Анхдагч дээж TiO ₂ –ийн рентген дифрактограмм	54
2.18-р зураг. Янз бүрийн хугацаа (15, 30мин; 1, 3, 5, 6, 7, 8 цаг)-нд тээрэмдэж хэмжсэн TiO ₂ дээжүүдийн харьцуулсан дифрактограммууд	55
2.19-р зураг. Бөөмийн хэмжээ ба кумулятив тархалт (Q(x)), бөөмийн хэмжээ ба нягтын тархалтын хамаарал (q*(x))	57
3.1-р зураг. Өндөр температурын <Nabertherm> шатаах зуух.....	59
3.2-р зураг. SiO ₂ -ийн матриц дотор шигдэж үүссэн нанохэмжээт Ti ₃ O ₅ кристаллыг TEM микроскопоор авсан микрозураг.....	60
3.3-р зураг. Инертийн хийн орчинд 1200 ⁰ C температурт гарган авсан нанохэмжээт Ti ₃ O ₅ дээжийн рентгенограмм.....	60
3.4-р зураг. Туршилт гүйцэтгэсэн аргачлалын диаграмм	61
3.5-р зураг. Ti ₃ O ₅ -ийг гарган авах дараалал	62
3.6-р зураг. Судалгааны дээжийг хутгаж холих, хатаах дараалал	62

3.7-р зураг. Дээжийг шатаахаас өмнөх үеийн SEM/EDX-ийн 500мкм, 200мкм, 100мкм, 50мкм, 20мкм-ийн масштаб хүртэл өсгөж авсан микрозураг	63
3.8-р зураг. Дээжийг шатаахаас өмнөх үеийн SEM/EDX-ийн 200мкм-ийн масштаб дээрх Ti, Si, O-ийн атомуудын найрлагын тархалтууд	64
3.9-р зураг. 1300°C дээр гарган авсан Ti ₃ O ₅ кристаллын 100мкм (200 дахин өсгөсөн) ба 250мкм масштабуудад харгалзах SEM микрозургууд (а, б). Ti ₃ O ₅ кристаллын EDX спектр ба элементийн зураглал (с).....	64
3.10-р зураг. 1100°C (1-р дээж, хөх), 1200°C (2-р дээж, улаан), 1300°C (3-р дээж, ногоон) дээр синтезэлсэн дээжүүдийн рентген дифрактограмм.....	65
3.11-р зураг. Хийн урсгалын хурд өөрчлөгдөх үед 1300°C дээр синтезэлсэн дээжүүдийн харьцуулсан рентген дифрактограмм.....	68
4.1-р зураг. Ритвельдийн аргаар боловсруулахаас өмнөх үеийн нанохэмжээт Ti ₃ O ₅ нэгдлийн рентген дифрактограмм	83
4.2-р зураг. Ритвельдийн аргаар боловсруулсан нанохэмжээт Ti ₃ O ₅ -ийн рентген дифрактограмм	83
5.1-р зураг. Гүнээс функц маягаар хамаарсан дэлхийн доторх даралт.....	87
5.2-р зураг. Синхротрон ба нейтроны үүсгүүрт ашигладаг өндөр даралтын янз бүрийн төрлийн төхөөрөмжийн жишээ	88
5.3-р зураг. “Stye-2000 Ctm” дижитал дэлгэцтэй гидравлик шархалтын туршилтын машин	89
5.4-р зураг. Бага хэмжээтэй нунтаг дээж шахахад зориулагдсан төхөөрөмж.....	89
5.5-р зураг. Даралтаар шахахаас өмнөх үеийн дээжийн рентгенограмм.....	90
5.6-р зураг. Гадны хүчний үйлчлэл ба λ-Ti ₃ O ₅ , β-Ti ₃ O ₅ фазуудын тоо хэмжээний хамаарал.....	91
5.7-р зураг. Температурын өөрчлөлтөөс хамааран үүсэх Ti ₃ O ₅ кристаллын фазын шилжилтүүд.....	92
6.1-р зураг. DTA муруй [76].....	944
6.2-р зураг. (a) Дулааны урсгалын DSC муруй [76], (b) Чадал-компенсацийн DSC муруй 955	
6.3-р зураг. λ-Ti ₃ O ₅ -ийн дулаан хадгалах шинж чанар (цэнхэр муруй).....	966

Хүснэгтийн жагсаалт

2.1-р хүснэгт. Цилиндрин эквивалент бөмбөрцгийн диаметр.....	38
2.2-р хүснэгт. Тээрэмдэх хугацаа ба нунтаг TiO_2 -ийн талстын хэмжээний хамаарал.....	56
2.3-р хүснэгт. TiO_2 -ийн бөөмийн хэмжээний параметрууд	58
3.1-р хүснэгт. Урвалын параметрууд ба үүссэн фазуудын тоо хэмжээ	66
3.2-р хүснэгт. Талстын хэмжээ ба синтезийн температурын хамаарал	67
3.3-р хүснэгт. Урвалын параметрууд ба үүссэн фазуудын тоо хэмжээ	68
3.4-р хүснэгт. Талстын хэмжээ ба хийн урсгалын хурдны хамаарал.....	69
4.1-р хүснэгт. Төрөл бүрийн кристалл бүтэц, сорьц, багажийн параметруудийн функц болох нунтгийн дифрактограмм	72
4.2-р хүснэгт. Ритвельдийн боловсруулалтаар гарган авсан $\lambda-Ti_3O_5$ -ийн..... кристаллографын өгөгдлүүд.....	84
4.3-р хүснэгт. Ритвельдийн боловсруулалтаар гарган авсан $\beta-Ti_3O_5$ -ийн..... кристаллографын өгөгдлүүд.....	85
4.4-р хүснэгт. $\lambda-Ti_3O_5$ ба $\beta-Ti_3O_5$ фазуудын кристалл бүтцийн параметруудийн харьцуулалт	86

Нэр томъёо, товчилсон үгийн тайлбар

Нэр томъёо	Англи нэр	Тайлбар
0	1	2
“ab initio”	“ab initio”	Ab initio нь "эхнээсээ" гэсэн утгатай латин нэр томъёо бөгөөд латинаар ab ("from") + initio, initium ("beginning") гэсэн үгнээс гаралтай.
бөөм	particle	Физикийн шинжлэх ухаанд бөөм гэдэг нь тодорхой физик ба химийн шинж чанаруудтай тусгаарлагдсан жижиг объектыг хэлнэ. <Бөөм> гэдэг нэр томъёо нь нилээд өргөн утгатай, янз бүрийн шинжлэх ухааны мужуудад шаардлагатай хэмжээгээр тодорхойлдог. Бөөмүүдээс тогтсон юмсыг <particulate> гэж нэрлэнэ. Микроскопик бөөм-атом, молекул; субатомын бөөм-электрон; макроскопик бөөм-нунтгууд, мөхлөг бүхий материалууд.
Маигийн онол	Mie theory	Маигийн онол нь 1908 онд Густав Маигийн боловсруулсан нэгэн төрлийн бөмбөрцөг хэлбэртэй бөөмүүд дээрх цахилгаан соронзон долгионы сарнилын бүрэн математик-физик онол юм.
Магнелийн фазууд	Magnéli phases	Магнелийн фазууд нь устөрөгчийн хийн орчинд титанийг өндөр температурт ангижруулах явцад үүссэн Ti_nO_{2n-1} ерөнхий томъёотой титаны суб стехиометрийн ислийн муж юм (n нь 4-10 хооронд хэлбэлздэг).
мэдрэгдэхүйц дулаан	sensible heat	мэдрэгдэхүйц дулаан гэдэг нь бие буюу термодинамик системээр дулаан солилцдог, дулааны солилцоо нь бие эсвэл системийн температурыг өөрчилдөг боловч бие буюу системийн зарим макроскопик хувьсагчдыг өөрчлөхгүй хэвээр үлдээдэг, тухайлбал, эзэлхүүн, даралт гэх мэт.
нанобөөм	nanoparticle	1-100нм-ийн хэмжээтэй бөөмсийг нанобөөм гэж нэрлэдэг.
наноматериал	nanomaterial	Нанобүтэцтэй материал буюу наноматериал нь онцгой шинж чанар бүхий бүтцийн тусгайлсан нанохэмжээт элементүүдтэй

		(морфологийн нэгж) материалуудын олон талт зүйл юм.
нарны давс	solar salt	Дулааны энергийг хадгалахад ашигладаг эвтектик хайлмал давснуудын холимогыг нарны давс гэдэг.
нуугдмал дулаан	latent heat	Нуугдмал дулаан (буюу дулааны хувирал гэж нэрлэдэг) нь тогтмол температурын процессын явцад бие буюу термодинамик системээс ялгардаг эсвэл шингээгддэг энерги бөгөөд ихэвчлэн нэгдүгээр төрлийн фазын шилжилт байдаг.
пик	peak	Рентген дифрактограмм дахь шовх орой бүхий цацрагийн эрчмийн хамгийн их утгууд.
профил	profile	Рентген дифрактограмм дахь дифракцийн пикүүдийн суурь хэсгийг илэрхийлнэ.
рефлекс	reflex	Тодорхой индекстэй атомын хавтгайгаас ажиглагдах цацрагийн сарнил.
Ритвельдийн боловсруулалт	Rietveld refinement	Ритвельдийн боловсруулалт нь кристалл материалын бүтцийн параметруудийг тодорхойлоход ашиглах зорилгоор Хюго Ритвелдийн зохиосон арга юм.
талст, талстын хэмжээ, мөхлөг, бөөм	crystallite, crystallite size, granular, particle	Талстууд нь жижиг кристаллуудаас тогтоно. Энэ нь олон атом буюу молекулуудаас бүрддэг. Талстын хэмжээг тодорхойлоход Шеррерийн томъёог ашигладаг. Талстууд нь мөхлөгөөс үргэлж жижиг байдаг. Мөхлөг нь нь олон талстуудаас тогтдог. Бөөм нь цөөхөн буюу түүнээс олон тооны талстууд буюу мөхлөгийн бөөгнөрөл юм. Тиймээс бөөмийн хэмжээ бүхнээс том байна. Мөн талстын хэмжээ нь бүгдээс бага юм.
тртитан петоксид	Trititanium Pentoxide	Мониклин тэгш хэмтэй Ti_3O_5 гэсэн химийн томъёогоор илэрхийлэгдэх кристалл бүтэц болно.
фазын шилжилт	Phase transition	Хими, термодинамик болон бусад олон тооны холбогдох салбарт фазын шилжилт (эсвэл фазын хувирал) нь зарим параметрээр тодорхойлогддог орчны төлөв ба өөр нэг параметрийн ялгаатай утгууд хоорондын шилжилтийн физик процесс юм. Энэ нэр томъёог ихэвчлэн бодисын үндсэн төлвүүдийн өөрчлөлтийг хэлэхэд ашигладаг: хатуу, шингэн, хий, түүнчлэн ховор тохиолдолд плазм.

фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскоп	PCCS with Nanophox	Лазерийн гэрлийн динамик сарнилын аргаар шингэн дотор суспензлэгдсэн бөөмсийн хэмжээ (бөөмийн гидродинамик диаметр)-г 1-10000нм мужид тодорхойлдог багаж юм.
--	--------------------	--

ДГС-динамик гэрлийн сарнил

ДЭХ-дулааны энергийн хадгалалт

УДЗ-уламжлалт дулаан зөөвөрлөгч

ФШМ-фазын шилжилттэй материал

ХШУС-Хэрэглээний шинжлэх ухааны сургууль

ШУТИС-Шинжлэх ухаан технологийн их сургууль

AFM-(Atomic Force Microscopy) Атомын хүчний микроскоп

CSP-(Concentrated Solar Power) төвлөрсөн нарны станц

DSC- (Differential Scanning Calorimeter) Дифференциал тэмтрэх калориметр

DTA- (Differential Thermal Analysis) Дифференциал дулааны анализ

EDX-(Energy Despersive X-ray spectroscopy)

FCJ-(Finger, Cox and Jephcoat asymmetry model) Фингер, Кохс, Жипкоатийн тэгш бус загвар

FE-TEM-(Field Emission Transmission Electron Microscopy) Орны эмиссийн шилжилтийн электрон микроскоп

FWHM-(Full Width at Half Maximum) дифракцийн пикийн өндрийн хагас дээрх бүтэн өргөн

GSAS-(Genarel Structure Analysis System) Ерөнхий бүтцийг шинжлэх систем

HTF-(Heat Transfer Fluids) шингэний дулаан зөөгч

ICSD-(Inorganic Crystal Structure Database) Органик бус кристалл бүтцийн өгөгдөл

LHTES-(Latent Heat Thermal Energy Storage) Нуугдмал дулааны энергийг хадгалах

MIE-(Mie theory) Маигийн онол

NIST-(National Institute of Standards and Technology) АНУ-ын Стандарт ба технологийн үндэсний институт

PCCS-(Photon Cross Correlation Spectroscopy) Фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскоп

PCS- (Photon Correlation Spectroscopy) Фотоны корреляцийн спектроскоп

PSF- (peak shape function) пикийн хэлбэрийн функц

PXRD–(Powder X-ray Diffraction) Нунтгийн рентген дифракцын арга

XRD-(X-ray Diffraction) Рентген дифракцийн арга


Match!-(Phase Analysis using Powder Diffraction) Нунтгийн дифракцыг ашиглан фазын шинжилгээ хийх

Төслийн үр дүнгийн даалгавар, түүний биелэлт

д/д	Төслөөр бий болох үр дүнгийн даалгавар	Гэрээнд заагдсан ажлын үр дүнгийн товч танилцуулга	Үр дүнгийн баталгаажуулалт
1	Үндсэн түүхий эд TiO ₂ нунтагийг өндөр энергийн бөмбөгөн тээрэм ашиглан нанохэмжээт нунтаг болгох	<p>“Sigma Aldrich” компанийн өндөр цэвэршилттэй (99.8%) анатаз төрлийн TiO₂(IV) нунтаг нь анхдагч материал болгон ашиглагдсан.</p> <p>Дээжийг нунтаглахад АНУ-д үйлдвэрлэгдсэн их энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрэм ашигласан.</p> <p>Рентген дифракцийн анализын дүнд анатаз TiO₂-ийн хувьд нунтаглах хугацаанаас хамаарч ямар нэг фазын шилжилтийн үзэгдэл ажиглагдаагүй.</p> <p>Өндөр энергийн бөмбөгөн тээрмийн аргаар анатаз төрлийн TiO₂ нунтаг дээжийн талстын хэмжээг 34 нм-ээс 8 нм хүртэл бууруулж чадсан.</p>	<p>1. Г.Батдэмбэрэл, Д.Отгонбаяр. <i>Анатаз төрлийн TiO₂ бөөмийн талстын хэмжээг бууруулах судалгаа</i>. Монголын физикийн нийгэмлэг. Үндэсний хэмжээний эрдэм шинжилгээний хурал. МУИС-ийн Эрдэм шинжилгээний бүтээлийн эмхэтгэл. 2020.12. 24-25.</p> <p>2. Ganbat Batdemberel, Dugerjav Otgonbayar, Gonchigsuren Munkhsaikhan. <i>Effect of High-Energy Vibrating Ball Milling in the Reduction of the Crystallite Size of TiO₂ Particles</i>. Journal of Materials Science and Chemical Engineering. Scientific Research Publishing. Volume 9, Issue 11, Pages 7-14. 2021/11/17. https://www.scirp.org/journal/msce.</p>
2	TiO ₂ нунтаг дахь бөөмийн хэмжээг гэрлийн динамик сарнилын аргаар тодорхойлох	<p>Нунтаг TiO₂ дээжийг нунтаглах хугацаанаас хамааруулан давхар нэрсэн усанд хийж суспензийн дээжүүд маягаар бэлдсэн. Тус суспензийг дисперслэхэд хэт авианы үүсгүүр KS-900F-ээр 1 минутын турш үйлчилсэн.</p> <p>РССС-ийн хэмжилтэнд зориулсан суспензийн дээжийг 12.5мм өргөнтэй, 12.5мм-ийн гүнтэй, 3бмм-ийн өндөртэй, 50мкл-2.000мкл хүртэл дүүргэх эзлэхүүн бүхий нэг удаагийн тунгалаг пластик уветт (Eppendorf UVette®, Sympatec Item No.NZ0020) саванд хийж бэлдсэн.</p> <p>РССС-ийн хэмжилтээр ~ 8нм хэмжээтэй талст агуулсан TiO₂ бөөмийн дундаж хэмжээ 221 нм гэж тодорхойлсон. Нанохэмжээтэй</p>	<p>1. Г.Батдэмбэрэл, Д.Отгонбаяр. <i>Өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрмээр TiO₂ бөөмийн талстын хэмжээг бууруулах судалгаа</i>. ШУТИС, Эрдэм шинжилгээний бүтээлийн эмхэтгэл, №(1/272) 2020 №2 (34). 50х-.</p> <p>2. G.Batdemberel, D.Otgonbayar and G.Munkhsaikhan. <i>Effect of high energy vibrating ball milling in the reduction of the crystallite size of TiO₂ particles</i>. International Conference on Applied Science and Engineering 2021 (ICASE2021). Proceedings. Volume 002, 2021. Ulaanbaatar. Mongolia. p.153-160.</p>

		(<100nm) бөөмүүдийн тоо хэмжээ эзэлхүүний 0.04% -ийг эзэлж байв.	
3	Нано хэмжээт нунтаг дээжийг тодорхой орчинд өндөр температурт (1200°C-1400°C) халаах замаар шинээр үүссэн титаны ислийн завсрын фазуудыг тогтоох	Синтезийн 1300°C температурт, аргоны хийн урсгалын хурд 5 (л/мин) байх үед хамгийн бага талстийн хэмжээ бүхий (~ 10 nm) λ-Ti ₃ O ₅ -ийг үүсгэж чадсан. Синтезийн температур 1300°C, азотын хийн урсгалын хурд 0.7(л/мин) үед λ-Ti ₃ O ₅ (74.6%) ба β-Ti ₃ O ₅ (25.4%) фазууд үүсдэгийг тогтоосон. Дараа нь тус дээжийг КОН уусмалаар үйлчлэхэд λ-Ti ₃ O ₅ фазын тоо хэмжээ 86% хүртэл өсч, харин β-Ti ₃ O ₅ фазын тоо хэмжээ 14% хүртэл буурч байв. Аргоны хийн урсгалын хурдыг нэмэгдүүлэхэд субоксид Ti ₇ O ₁₃ ба рутил төрлийн TiO ₂ фазууд ажиглагдаагүй. Синтезийн 1300°C температурт, аргоны хийн урсгалын хурд 5 (л/мин) байх үед хамгийн бага таслтын хэмжээ бүхий (~ 9 nm) λ-Ti ₃ O ₅ -ийг үүсгэж чадсан.	1. Г.Батдэмбэрэл, Ю.Ганчимэг, М.Энхтуул. <i>Нуугдмал дулаан хадгалахад зориулагдсан нанохэмжээт Ti₃O₅ кристаллыг гарган авах нь</i> . Материал судлал ба орчин үе-IV улсын эрдэм шинжилгээний хурлын эмхэтгэл. №22 (11)-299. 2022.09.16. Улаанбаатар. х. 12-16. 2. G.Batdemberel, Yu.Ganchimeg, M.Enkhtuul, O.Enkhtolmon, G.Munkhsaikhan and D.Otgonbayar. <i>Synthesis and Characterization of Nanosized Ti₃O₅ Crystals Under Inert Gas Flow</i> . Materials Science Forum (ISSN print 0255-5476). Indexed by Elsevier: Scopus. 2022. 3. G.Batdemberel, Yu.Ganchimeg, M.Enkhtuul, O.Enkhtolmon, G.Munkhsaikhan and D.Otgonbayar. <i>Synthesis and Characterization of Nanosized Ti₃O₅ Crystals Under Inert Gas Flow</i> . 2022 11th International Conference on Material Science and Engineering Technology (ICMSET 2022). Tokyo, Japan. November 26-28, 2022.
4	Ритвельдийн аргаар завсрын фазуудын огторгуйн групп, торын параметрууд, атомын координатуудыг тодорхойлох	Хэмжилтээр гарган авсан рентген дифрактограммыг Ритвельдийн арга дээр үндэслэсэн “FullProf.Suite” программаар боловсруулсан. Боловсруулалтын үр дүнгээс дээж нь λ-Ti ₃ O ₅ ба β-Ti ₃ O ₅ фазуудаас гадна тээрэмдэх ба синтезийн процессуудтай холбоотой байж болох өндөр эрчимтэй дифракцийн пикүүд бүхий хольцын фазууд ажиглагдсан.Эдгээр хоёр фаз тус бүрийн бүтцийн боловсруулалтын	Үр дүнг тус төслийн тайлангийн 4-р бүлэгт үзүүлсэн.

		кристаллографын өгөгдлүүдийг тодорхойлсон.	
5	SEM, AFM, STM микроскопуудын тусламжтайгаар завсрын фазуудын бөөмсийн морфологийг тодорхойлох	Нанохэмжээт Ti_3O_5 нэгдэл үүссэнийг шалгахын тулд TEM дээр хэмжилт хийсэн. SEM/EDX (TM1000-Hitachi, Japan) ба TEM-ийн хэмжилтийг Япон улсын Нигитагийн их сургуульд тус тус гүйцэтгэсэн. TEM-ийн зургаас харахад дээж нь микрометрийн урттай блок-хэлбэртэй талстуудаас бүрдэнэ. SEM-ийн үр дүнгээс харахад өндөр температурт шатаахаас өмнөх үеийн дээж дахь бөөмсийн хэлбэр нь янз бүрийн өнцөг үүсгэсэн өөр өөр хэлбэртэй хатуу кристалл талстуудаас тогтож байгаа нь харагдана.	Үр дүнг тус төслийн тайлангийн 3-р бүлэгт үзүүлсэн.
6	Шинээр гарган авсан дээжийн гадны үйлчлэлээр (даралт г.м.) суллагдах (шингээгдэх) дулааны энергийг хэмжих	Ti_3O_5 фазууд дээрх даралтын үйлчлэлийн нөлөөг судлахад Барилга архитектур корпорацийн “Бетон дүүргэгчийн” лаборатори дахь “Stye-2000 Ctm” дижитал дэлгэцтэй гидравлик шахалтын туршилтын машин дээр гүйцэтгэсэн. Герман улсад үйлдвэрлэгдсэн бага хэмжээтэй нунтаг дээжийг шахахад зориулагдсан, дотор нь вакуум үүсгэх боломж бүхий өндөр даралтын хэвийг ашигласан. $\lambda-Ti_3O_5$ дээрх даралтын нөлөөллийг 0.5, 1.6, 2.5, 6, 12 кН хүчээр үйлчилсэний дараа дээж тус бүрийг дараалсан XRD хэмжилтүүдээр судалсан. Даралт нэмэгдэхийн хирээр $\lambda-Ti_3O_5$ -ийн фазын тоо хэмжээ буурч, $\beta-Ti_3O_5$ -ийн тоо хэмжээ өсч байв. Тасалгааны температураас $600^{\circ}C$ хүртэл халаах эхний процесст $110^{\circ}C$ температурт эндотермийн пик (жишээлбэл, дулаан хадгалах пик) ажиглагдсан. Дулаан шингээлт нь шингээлтийн оргил үед ажиглагддаг. DTA муруйн шинжилгээнээс харахад хуримтлагдсан дулааны энерги 60мкВ байна.	Үр дүнг тус төслийн тайлангийн 5, 6-р бүлгүүдэд үзүүлсэн.

7	Судалгааны үр дүнг гадаадын сэтгүүлд хэвлүүлэх	<p>Судалгааны ажлын зөвхөн шинэлэг үр дүнгүүдийг багтаасан эрдэм шинжилгээний хоёр өгүүлэл бичиж “scopus” ба “web of science”-д бүртгэлтэй сэтгүүлүүдэд хэвлүүлсэн.</p> 	<p>1. Ganbat Batdemberel, Dugerjav Otgonbayar, Gonchigsuren Munkhsaikhan. <i>Effect of High-Energy Vibrating Ball Milling in the Reduction of the Crystallite Size of TiO₂ Particles</i>. Journal of Materials Science and Chemical Engineering. Scientific Research Publishing. Volume 9, Issue 11, Pages 7-14. 2021/11/17.</p> <p>2. G.Batdemberel, Yu.Ganchimeg, M.Enkhtuul, O.Enkhtolmon, G.Munkhsaikhan and D.Otgonbayar. <i>Synthesis and Characterization of Nanosized Ti₃O₅ Crystals Under Inert Gas Flow</i>. Materials Science Forum (ISSN print 0255-5476). Indexed by Elsevier: Scopus. 2022.</p>
8	Судалгааны үр дүнгийн тайлан	Судалгааны ажлын үр дүнгээр тайлан бичиж 2022 оны 12 сарын сүүлээр ШУТС-нд хүлээлгэн өгсөн.	Бичиж дуусгасан эцсийн тайлан

Төслийн явц, хэрэгжилт, хамтын ажиллагаа, аюулгүй байдал

Төслийг хэрэгжүүлсэн гэрээ, менежмент, төслийн судалгааны ажлын явц, тайлагнал, календарчилсан төлөвлөгөөний хэрэгжилт, биелэлтийг энд авч үзэх болно.

“*Дулаан хадгалах наноматериалын судалгаа*” сэдэвт суурь судалгааны төслийг 2018 онд дэвшүүлж холбогдох байгууллагуудаар хэлэлцүүлэн БСШУЯ-ны ШУТГ-т хүргүүлсэн бөгөөд тэнд хэлэлцэгдэн БСШУЯ-ны сайдын 2019 оны 02 сарын 25-ны өдрийн А/86 тоот тушаалаар 2019 оноос эхлэн тус яамны ШУТГ-ын захиалгаар хэрэгжих төслийн жагсаалтад орж батлагдсан. Улмаар 2019 оны 04 сарын 16-ны өдөр төслийг хэрэгжүүлэгч тал болох ШУТИС-ийн Эрдэм шинжилгээ, инноваци эрхэлсэн дэд захирал болон төслийн удирдагч Г.Батдэмбэрэл нар төслийг гурван жилийн хугацаанд хэрэгжүүлэхээр ШУТГ болон ШУТС-тай № ШуСс-2019/43 тоот “Суурь судалгааны төсөл хэрэгжүүлэх, санхүүжүүлэх гэрээ”-г байгуулан санхүүжилт хийгдэн хэрэгжиж эхэлсэн. Энэ гэрээнээс гадна төслийн хэрэгжилтийн явцад төслийн удирдагч хэрэгжүүлэгч байгууллагатай менежментийн үр дүнгийн гэрээ байгуулан ажиллав.

Төслийн тайлагнал

Төслийн хэрэгжилтийн явцад дээр дурдагдсан гэрээний дагуу төслийг хэрэгжүүлэгч баг төслийн судалгааны явцын тайлан, мониторингийн тайлан, судалгааны ажлын завсрын үр дүнгийн тайланг ШУТС болон ШУТИС-ийн эрдэм шинжилгээ инновацийн хэлтэст хагас болон бүтэн жилээр тайлагнаж байсан болно. Эдгээрээс гадна төслийг хэрэгжүүлэх явцад санхүүжилтийн хөрөнгийг хэрхэн зарцуулсан талаар мөнгөн урдчилгааны тайланг дээрх байгууллагуудад хагас жил бүрээр гарган өгч ажиллаа.

Хамтын ажиллагаа

Энэ судалгааг ШУТИС-ийн ХШУС-ийн Нанотехнологи, материал судлал (Т-501А) ба химийн технологийн лабораторуудын багаж төхөөрөмж дээр гүйцэтгэсэн. Судалгааны дээжүүдийн бөөмсийн морфологи болон дулааны механизмыг судлахад Япон улсын Нигитагийн их сургуулийн лабораторуудтай хамтран ажилласан.

Төслийн явц, цаг үеийн давагдашгүй хүчин зүйл

Энэ төслийг анх 2019-2021 онд гурван жилийн хугацаанд хэрэгжүүлэхээр гэрээлж явуулсан боловч дэлхийг хамарсан цар тахлын нөлөөгөөр 2020 оны санхүүжилт тасалдан зарим судалгаа хойшилсон. Үүнтэй холбоотойгоор бүх төслийн хэрэгжих хугацааг сунгасан шийдвэрийн хүрээнд манай төслийн судалгаа мөн хойшлогдож 2022 оны эхээр санхүүжилт нь нөхөн хийгдсэнээр төслийн судалгааны ажлууд бүрэн хийгдэж, амжилттай хэрэгжив.

Төслийн явцад хийгдсэн судалгааг давтах тохиолдолд анхаарах зүйл, аюулгүй байдлыг хангах тухай

Энэ судалгаанд дээжийг синтезлэх явцад судлаачид ба тухайн байгууллага шатамхай хийн (устөрөгч, аргон, азот гэх мэт)-үүд, өндөр температур (1700°C хүртэл)-ийн орчинтой ажилладаг учраас дэлбэрэх болон түлэгдэхээс сэргийлж бүрэн хангагдсан нөхцлийг юуны өмнө бүрдүүлсэн. Мөн судалгааны дээжийн кристалл бүтэц ба бөөмийн хэмжээг судлахад өндөр гүйдэл, хүчдэл, рентген цацрагийн шарлагаас хувь хүнийг сэргийлж стандартын дагуу ажилласан.

Оршил

Эдийн засгийн хурдацтай өсөлт, эрчим хүчний өсөлтийн хэрэглээтэй холбоотойгоор малтмал түлшний нөөц тасралтгүй буурч, хүлэмжийн хийн ялгаралт тасралтгүй өсөн нэмэгдэж байна. Энэ хоёр том асуудалд дэлхийн улсуудын засгийн газар болон эрдэмтэд анхаарлаа хандуулах боллоо. Эрчим хүчний эдгээр асуудалтай тулгараад байгаа тул нарны цацрагийг шууд ашиглах нь ердийн эрчим хүчний нөөц, ялангуяа, орон сууц, үйлдвэрийн барилгыг халуун усаар хангах хамгийн ирээдүйтэй шийдлүүдийн нэг гэж үзэж байна. Гэвч, нарны эрчим хүчний (өдөр/шөнө) хэлбэлзлээс болж энэ эрчим хүчний эх үүсвэр нь тасалдалтай байдаг. Эдгээр бэрхшээлийг даван туулахын тулд дулааны энергийг хадгалах системүүд нь эрчим хүч хэмнэх, малтмал түлшний эрчим хүчний хэрэглээтэй холбоотой байгаль орчинд үзүүлэх нөлөөллийг бууруулах боломжийг олгодог [1].

Байр орон сууц, барилга байгууламжид эрчим хүчийг үр ашигтай хэрэглэхэд материалын дулаан хадгалах чадварыг авч үзэх нь чухал ач холбогдолтой байдаг. Үүнтэй холбоотойгоор өндөр дулаан хадгалах чадвартай материал ашигласан халаалтын системээр дулааны тав тухыг хангах асуудалд анхаарлаа хандуулах ёстой [2].

Дулааны энергийг хадгалах хоёр үндсэн арга байдаг бөгөөд энэ нь мэдрэгдэхүйц ба нуугдмал дулаан хадгалалтууд юм. Хоёуланд нь ашигтай, дутагдалтай талууд бий. Мэдрэгдэхүйц дулаан хадгалах аргын хувьд хадгалах материал (хэрэгсэл)-ын температурыг өөрчлөх замаар дулааныг хадгалдаг. Хадгалсан дулааны хэмжээ нь тухайн материалын дулаан багтаамж, температурын өөрчлөлт, хадгалуур материалын хэмжээнээс хамаардаг. Энд хатуу эсвэл шингэн хэлбэрийн хадгалуур материал ашигладаг. Мэдрэгдэхүйц дулаан хадгалуурт ашиглаж байгаа материалууд дээр фазын шилжилт болдоггүй. Хамгийн түгээмэл шингэн төлөвт хадгалуур материал нь ус бөгөөд ямар нэг саванд агуулах шаардлагатай байдаг. Усыг халаалтын системд дулаан зөөгчөөр ихэвчлэн ашигладаг ба энэ нь ийм систем дэх дулаан хадгалах материал (хэрэгсэл) болгон ашиглаж байгаа гэдэг утгаар маш их ач холбогдолтой юм. Агаар бол барилга байгууламж дахь дулаан дамжуулалтын хувьд хамгийн их ашигладаг дулаан зөөгч бөгөөд энэ нь бусад материалыг барилгын нэгдсэн дулаан хадгалуурт илүү тохиромжтой болгож өгдөг. Чулуу, бэхжүүлсэн бетон, тоосгон өрлөг зэрэг нь дулааны энергийн хадгалуурт ашиглаж болох, барилга барихад ашигладаг түгээмэл материалууд юм. Мэдрэгдэхүйц дулаан хадгалах системийн гол давуу

тал нь өртөг багатай, урт хугацааны тогтвортой байдал юм. Гэсэн хэдий ч, материалын температурыг нь нэмэгдүүлэхэд кристалл нэгдлийг хайлуулах эсвэл химийн холбоосыг эвдэх босго хэмжээтэй харьцуулахад маш бага дулааны энерги оролцож байдаг [3, 4].

Нуугдмал дулаан хадгалах аргын хувьд тухайн хадгалуур-материалын фазын эргэх шилжилтээр дулааныг хадгалдаг. Өөрөөр хэлбэл, ямар нэг материал нэг фазаас нөгөө фазад шилжихдээ (үүнд, хатуу-хатуу, хатуу-шингэн, хатуу-хий, шингэн-хийн шилжилтүүд байж болно) нуугдмал дулааныг хадгалаад, дараа нь тэр энергиэ гадагшлуулдаг гэсэн үг. Энд хатуу-шингэн шилжилт бүхий өөрчлөлтийг их хэрэглэсэн байдаг бол хатуу-хатуу шилжилтийг нэлээн судалж байгаа болно [5].

Нуугдмал дулаан хадгалдаг материалуудыг фазын шилжилттэй материал (ФШМ) гэж нэрлэдэг. ФШМ-ын термо-физикийн шинж чанарыг судлаж тогтоох нь барилга байгууламжид ФШМ-ыг шинээр хэрэглэх, дотоод орчин болон эрчим хүчний хэмнэлт дэх нуугдмал дулаан хадгалалтын нөлөөг урьдчилан хэлэхэд зайлшгүй шаардлагатай юм. Нуугдмал дулаан хадгалахад зориулсан фазын шилжилттэй материалуудыг ашиглах нь уламжлалт мэдрэгдэхүйц дулаан хадгалах аргуудтай харьцуулахад хоцорч явж байгаа. Энэ нь зарим талаар нуугдмал дулаан хадгалах систем нь технологийн өндөр түвшинг шаардаж байдагтай холбоотой юм. Мөн бетонон ба тоосгон өрлөг зэрэг мэдрэгдэхүйц дулаан хадгалалтын материалууд нь барилга байгууламжийн бүтээцийн бат бөх чанар ба дулаан хадгалах хүчин чадал гэсэн давхар хоёр зорилготой байдаг бол ФШМ-ийг барилгын даацын бүтээцэд зориулсан материал болгон ашиглах боломжгүй бөгөөд түүнийг барилгын бүтээцтэй хамтад нь ихэвчлэн гадаргуугийн өнгөлгөө (гипс, ханын шавардлага, дүүжин таазны хавтан гэх мэт) хэлбэрээр нийлүүлэх шаардлагатай байдаг [6].

Ерөнхийдөө, органик бус нэгдлүүд нь органик нэгдлүүдээс хамаагүй илүү химийн, дулааны болон механик тогтворжилттой байдаг. Тиймээс, органик полимер, металлын исэл зэрэг органик бус материалаас бүрдсэн гибрид материалыг ашиглах нь ФШМ-ийн химийн ба дулааны шинж чанарыг сайжруулах чухал арга зам юм [7].

Саяхан, зарим судалгаанууд нь цахиурын давхар ислийг бүрхүүл болгон ашиглан органик-органик бус гибрид материал дээр үндэслэн фазын шилжилтийн бичил бүрхүүлтэй материалыг үйлдвэрлэхэд анхаарлаа хандуулах болсон. Энэ хүрээнд цахиурт суурилсан гибрид композит материалуудын бүтэц, морфологи, гадаргуугийн шинж чанарт золь-гель аргын процедур хүчтэй нөлөөлдөг болохыг тодорхойлсон байна [8].

Трититан пентоксидын (Ti_3O_5) кристалл бүтэц, физик, химийн болон фазын шилжилтийн шинж чанарууд нь 1950-иад оноос хойш өргөн хүрээний судалгааны ажлыг өдөөсөн. Ti_3O_5 -ийн янз бүрийн кристалл хэлбэрүүд (α , β , γ , δ , λ) нь өөр өөр шинж чанартай байдаг. Ялангуяа, λ - ба β - Ti_3O_5 -ийн хоорондох буцах фазын шилжилт нь судалгааны сонирхолыг татаж байгаа бөгөөд Ti_3O_5 нь материалын энергийг хадгалах салбарт шинэ боломжит хэрэглээг авчирдаг. Туршилт, тооцооллын эрчимтэй судалгаа хийгдэж байгаа боловч Ti_3O_5 -ийн бүтэц, физик шинж чанар, гарган авах, хэрэглэх талаар иж бүрэн хураангуй мэдээлэл дутмаг байна. Ti_3O_5 -ийн үндсэн физик-химийн шинж чанаруудын талаар гүнзгий ойлголттой байх нь шинэ салбарт хэрэглэгдэхүүн боловсруулахад туслах ач холбогдолтой юм [9].

Ti_3O_5 -ийг олж тогтоосноос хойш гарган авах олон тооны аргуудыг мэдээлсэн байдаг. Ихэвчлэн, TiO_2 -ийг ангижруулах аргаар Ti_3O_5 -ийг гарган авахад түүхий эд болгон ашигладаг ба металл титан, нүүрстөрөгч, нүүрстөрөгчийн органик материал буюу ангижруулагч (H_2 , CO , аргон, азот) хийнүүдийг Ti_3O_5 -ийг гарган авахад мөн ашиглаж болно. Хүчилтөрөгчийн хамаарал өндөртэй бууруулагч бодисууд нь харгалзах исэлд нь исэлдэж, TiO_2 -ыг Ti_3O_5 болгон ангижруулдаг [9].

Токиогийн их сургуулийн судлаачид дулааны энергийг удаан хугацаанд хадгалдаг шинэ төрлийн материалыг анх нээсэн бөгөөд үүнийгээ "дулаан хадгалах керамик" гэж нэрлэснийг дурдах ёстой. Энэхүү шинэ материалыг нарны дулааны энергийг эрчим хүч үйлдвэрлэх системд дулаан хадгалах материал болгон ашиглах буюу үйлдвэрийн хаягдал дулааныг үр ашигтай ашиглах, дулааны энергийг дахин боловсруулах боломжтой, учир нь тус материал нь бага даралтаар хуримтлагдсан дулааны энергийг тусгайлсан хэрэгцээнд зориулан гаргаж авдаг. Токиогийн Их Сургуулийн Шинжлэх ухааны сургуулийн профессор Онкошигийн судалгааны багийн олж илрүүлсэн дулаан хадгалах керамик нь дулааны энергийг удаан хугацаанд хадгалдаг. Трититан-пентоксид λ - Ti_3O_5 гэж нэрлэгддэг энэхүү материал нь зөвхөн титан ба хүчилтөрөгчийн атомуудаас тогтдог бөгөөд их хэмжээний дулааны энергийг (230 кЖ Л^{-1}) шингээж, ялгаруулж чаддаг [10].

Нано- λ - Ti_3O_5 -ийг синтезлэхийн тулд анх Онкоши ба түүний хамтрагч нар рутил төрлийн TiO_2 -ийг түүхий эдээр сонгож, устөрөгчийн урсгалд ($0.3 \text{ л}^3/\text{мин}$) 1200°C -т 2 цагийн турш ангижруулсан. Гарган авсан кристаллууд нь (25 ± 15) нм урттай нанокристаллуудаас

бүрдсэн ялтас хэлбэртэй байв. Үүнээс гадна, нанохэмжээт λ - Ti_3O_5 -ийг синтезлэхэд урвуу мицелл болон золь-гелийн аргуудыг хослуулан ашигласан байдаг [11].

Энэхүү суурь судалгааны төслөөр хатуу-хатуу фазын шилжилт бүхий наноматериалыг гаргаж авах зорилготой бөгөөд үүний үндсэн дээр тухайн материалыг дулааны хадгалуур болгон ашиглах боломжийн талаар судлах юм. Бид судалгаандаа анатаз төрлийн TiO_2 -ийг ашигласан болно.

1-Р БҮЛЭГ. Нуугдмал дулаан хадгалахад зориулагдсан фазын шилжилттэй материалуудын судалгаа, ирээдүйн чиг хандлага

1.1 Нуугдмал дулааны энергийг хадгалах

Дулааны энергийн хадгалалт (TES) нь материалыг халаах ба хөргөх замаар дулааны энергийг нөөцлөх технологи юм. Ийм байдлаар хуримтлагдсан энергийг ирээдүйн хэрэгцээнд, ялангуяа, зарим системийн үр ашгийг нэмэгдүүлэх, энергийн эрэлт хэрэгцээний флукуацитай тулгарахад ашиглаж болно. Дулааны энергийг хадгалах янз бүрийн технологийн дотроос нуугдмал дулааны энергийн хадгалалт (LHTES) нь хадгалах орчны хайлах ба хатуурах явцад бараг тогтмол температурт энергийн хадгалалтын өндөр нягтралыг хангадаг. Эдгээр материалыг фазын шилжилттэй материал (ФШМ) гэж нэрлэдэг. Гэсэн хэдий ч, практик дээр нэг температурын оронд систем нь хайлах температур T_m -ийг оролцуулсан температурын мужид ажилладаг. 1.1-р зургаас харахад ФШМ нь зөвхөн мэдрэгдэхүйц дулааныг ашигладаг материалтай харьцуулахад илүү их дулааныг хадгалах боломжтой бөгөөд энэ нь LHTES системийн хэмжээ, зардлыг мэдэгдэхүйц бууруулахад хүргэдэг. Хуримтлагдсан дулааны нийт энергид нуугдмал дулаан ба мэдрэгдэхүйц (илэрхий) дулаанууд (фазын шилжилтийн өмнөх ба дараахь) багтдаг бөгөөд тэдгээрийг дараахь байдлаар илэрхийлж болно:

$$Q = m[c_{pS}(T_m - T_i) + a_m \lambda_m + c_{pL}(T_f - T_m)] \quad (1)$$

Үүнд: Q [Ж] — нөөцлөгдсөн дулааны энерги, λ_m [Ж/кг·К] — хайлалтын нуугдмал дулаан, a_m бол хайлсан массын тоо хэмжээ, C_{pL} ба C_{pS} [Ж/кг·К] нь шингэн ба хатуу биеийн тогтмол даралт дахь дундаж хувийн багтаамжууд, T_m [°C] нь хайлах температур, T_f - T_i нь температурын муж, m [кг] нь ФШМ-ийн масс юм. ФШМ-д байх ёстой гол шинж чанарууд нь: хэрэглэхэд тохиромжтой хайлах цэг, хайлалтын өндөр дулаан, нэгж эзэлхүүн ба жин дээрх хувийн дулаан багтаамж, өндөр дулаан дамжуулалт, химийн тогтворжилт, зэврэлтгүй байдал, шатамхай буюу хоргүй байх, хөргөлтийн их биш түвшин, хатууруулах явц дахь бага хэмжээний эзэлхүүний өөрчлөлт, үнэтэй биш байх зэрэг юм. LHTES системийг янз бүрийн хэрэглээнд (жишээлбэл, барилга байгууламж, үйлдвэрлэлийн процессууд, нарны хэрэглээ) ашиглаж болно.



1.1-р зураг. Мэдрэгдэхүйц дулааны материал ба ФШМ-ийн төлөв байдал [12]

1.2 Нуугдмал дулаан хадгалахад зориулагдсан фазын шилжилттэй материал

Олон тооны ФШМ-ыг хэрэглээ ба температурын муж бүрт нь нуугдмал дулааныг хадгалах орчин болгох боломжтой. Хатуу-шингэний шилжилтэнд ордог ФШМ нь хувиралттай холбоотой эзэлхүүний бага өөрчлөлт бүхий их хэмжээний хуримтлагдсан дулаанаар хангаж чаддаг тул илүү тохиромжтой байдаг. Хамгийн тохиромжтой ФШМ-ийг түүний шинж чанарт үндэслэн сонгох ёстой. Юуны өмнө түүнийг хайлах температур (T_m)-аар сонгосон бөгөөд энэ нь системийн ажлын температуртай тохирч байх ёстой. Хлорид, фторид, карбонатууд нь өндөр температур (400°C -аас дээш)-ын системд тохиромжтой байдаг, харин гидроксид ба нитратууд нь 150 -аас 400°C хүртэлх температурт сайн тохирдог. Төрөл бүрийн ФШМ-уудын ангилалыг 1.2-р зурагт үзүүлэв. Ерөнхийдөө, органик ФШМ нь өндөр нуугдмал дулаан, дулааны ба химийн тогтворжилт, бага идэмхий чанараараа тодорхойлогддог. Гэсэн хэдий ч, тэдгээр нь маш шатамхай тул өндөр температурт хэрэглэхэд тохиромжгүй бөгөөд дулаан хадгалах материал болгон ашиглахад тохиромжтой дулаан дамжууллын доод утгыг ихэвчлэн харуулдаг. Органик ФШМ-ийн дундаас парафиныг хайлуулах өндөр дулаан, химийн тогтворжилт, хямд өртөгтэй, фазын ялгаралгүйгээр дулаан хадгалахад ашигладаг. Ямар ч байсан, тэд фазын шилжилтийн үед эзлэхүүний ихээхэн өөрчлөлт, бага дулаан дамжуулалт зэрэг зарим үзүүлэлтүүдийг харуулдаг. Нөгөө талаас, давс, давсны гидрат, металл зэрэг органик бус нэгдлүүд нь өндөр

дулаан багтаамж ба нуугдмал дулаан, өндөр дулаан дамжуулал, өндөр нягтрал, эзэлхүүний бага өөрчлөлт зэргийг харуулдаг. Давсны гидратууд нь хямд өртөгтэйгөөр эрт дээр үеэс олны анхаарлыг татсан бөгөөд хайлах цэг нь 30-50°C температурын хооронд хэлбэлздэг тул ихэвчлэн бага температурт ашиглагддаг.



1.2-р зураг. Төрөл бүрийн ФШМ-ийн ангилал [12]

Гэсэн хэдий ч, тэдгээр нь хэд хэдэн дулааны циклийн дараагаар хэт хөрөлт, фазын салбарлалт, тогтворгүйжилт зэрэг зарим асуудлуудыг үүсгэдэг (халаалтын явцад ус алдагдсанаас). Ерөнхийдөө 15-70°C температурын мужийг хамарсан ФШМ-ийг барилга байгууламжийг халаах, хөргөхөд зориулж дулаан хуримтлуулах материал болгон судалж ирсэн. Бетон, гипсэн хавтан, тааз, шалыг ФШМ-аар хучиж болно. Өндөр температурт дулааны энергийг хадгалахад (нарны төвлөрсөн станцууд, CSP) хамгийн их ашиглагддаг ФШМ нь хлорид, фторид, гидроксид, нитрат, карбонат, давс зэрэг бөгөөд бас тэдгээрийн холимог (жишээ нь, эвтектик) юм. Нарны хэрэглээний хувьд давс нь хадгалах чадвар болон бусад дулааны шинж чанарууд, нуугдмал дулаан (ΔH), хувийн дулаан багтаамж (C_p), дулаан дамжуулал (k) зэргээрээ сонгогдсон хамгийн их ашиглагддаг ФШМ юм. Дундаж температурт (150-300°C) нитратын давсыг хамгийн их хэрэглэдэг. Бага температурт KNO_3 - $LiNO_3$ буюу KNO_3 - $NaNO_2$ - $NaNO_3$ зэрэг нитратуудыг ашигладаг, харин нарны энерги үйлдвэрлэхэд (илүү өндөр температурт) $NaNO_2$, $NaNO_3$, KNO_3 , $NaNO_3$ - KNO_3 -ыг сонгож болно. Гэсэн хэдий ч, эдгээр шинж чанаруудыг сайжруулах шаардлагатай бөгөөд сүүлийн үеийн судалгаанууд нарны давс (дулааны энергийг хадгалахад ашигладаг эвтектик хайлмал давснуудын холимог)-ны дулааны шинж чанарыг сайжруулах аргад анхаарлаа хандуулж

байна. Эрдэмтэд дулааны энерги хадгалах хэрэглээнд чухал ач холбогдолтой дулаан дамжуулал, хувийн дулаан багтаамж, нуугдмал дулаан зэрэг ФШМ-ийн зарим чухал дулааны шинж чанарыг сайжруулах аргуудыг хайж байна. Энэхүү сайжруулалтыг хийхдээ үндсэн шингэнд фазын шилжилттэй материал болгож төрөл бүрийн нанобүтэц нэмж оруулдаг ба түүнийг наношингэн гэж нэрлэдэг [12].

1.3 Фазын шилжилттэй материал болох хайлмал давсны дулааны шинж чанарыг сайжруулах

Ус, этилен гликол, синтетик тос зэрэг уламжлалт дулаан зөөвөрлөгч дээр суурилсан наношингэнийг боловсруулах анхны оролдлогуудыг хийж байна. CSP зэрэг дунд-өндөр температурын нарны төхөөрөмжийн хувьд өндөр дулаан багтаамжтай тул хайлсан давсны хэрэглээг өргөн ашигладаг. Энэхүү хэрэглээний хувьд нарны энергийн нийт ашигтүйлийн коэффициентийг нэмэгдүүлэхийн тулд HTFs нь сайн термодинамик шинж чанартай байх нь чухал юм. Гэхдээ хадгалах боломжтой энергийн хэмжээг нэмэгдүүлэхийн тулд хувийн дулаан багтаамжийг сайжруулах нь зүйтэй.

Хувийн дулаан багтаамж

Наношингэний хувийн дулаан багтаамжын туршилтын тооцооны тухай цөөн тооны ажил байдаг, учир нь хувийн дулаан багтаамжийг хольцын энгийн дүрмийн тусламжтайгаар тооцоолох боломжтой гэж үздэг.

Үүний эсрэгээр, сүүлийн үед зарим судалгааны ажлууд илүү нарийвчлалтай онолын загвар байж болохыг харуулсан [12].

$$C_{p,nf} = \frac{\rho_{np}\phi_{np}C_{p,np} + \rho_f\phi_fC_{p,f}}{\rho_{np}\phi_{np} + \rho_f\phi_f} \quad (1)$$

Үүнд: C_p нь тогтмол даралтын үеийн хувийн дулаан багтаамж, ϕ -ээлхүүний тоо хэмжээ, ρ - нягт ба np , nf , f индексүүд нь нанобөөмс, наношингэн, үндсэн шингэнийг тус тус илэрхийлдэг. Энэ нь нанобөөмсийн тодорхой тоо хэмжээг үндсэн шингэн рүү нэмэхэд бүртгэгддэг хувийн дулаан багтаамж нь их хэмжээгээр нэмэгдэхийг урьдчилан таамаглах боломжгүй юм. Ялангуяа, онолын загвараар таамагласан хайлмал давсан дээр суурилсан наношингэний хувийн дулаан багтаамжийн утга нь дифференциал тэмтрэх калориметр (DSC)-ийн туршилтын үр дүнгээс эрс ялгаатай болохыг өнөөг хүртэл хийсэн судалгаанууд

харуулж байна. Нанобөөмүүдийг дисперслэх үед үндсэн шингэний хувийн дулаан багтаамжын хэмжээ ихэсдэг болохыг тогтоожээ. Гэсэн хэдий ч, дулаан багтаамжийг нэмэгдүүлэх өвөрмөц механизм буюу тайлбар хараахан олдоогүй байна. Энергийн хадгалалт хэрхэн үүсч болохыг тайлбарлах гурван өөр горимыг санал болгосон. Үүнд: нанобөөмийн нэгж масс дээрх хувийн гадаргуугийн их энергийн улмаас балк цахиуртай харьцуулахад илүү өндөр хувийн дулаан багтаамжтай нанобөөмс; нанобөөмс ба хүрээлж буй шингэний молекулуудын хоорондох фаз хоорондын дулааны эсэргүүцлийн өндөр өсөлт; эзэлхүүнт шингэнээс өндөр дулааны шинж чанартай нанобөөмсийн гадаргуу дээр шингэний молекулуудын зүгээс хагас хатуу үе үүсэх. Ихэнх судлаачдын ашигладаг синтезийн протокол нь хоёр шаттай шингэн уусмалын арга дээр суурилдаг. Наношингэний хувийн дулаан багтаамж дээр нөлөөлдөг бусад чухал хүчин зүйлүүд нь нанобөөмийн хэмжээ ба нанобөөмийн процентийн агууламж юм. Эдгээр үр дүн нь, ялангуяа, NaNO_3 - KNO_3 -ийн нитратын холимоогоор хийсэн хайлсан давсны хольц дээр чиглэгдсэн зарим ажил (жингийн харьцаа 60:40)-ын үед олдсон. Энэ нь 225°C -ийн хайлах цэгтэй хайлмал давс юм. NaNO_3 - KNO_3 -ийн нитратын холимог руу (60:40 харьцаа) янз бүрийн хэмжээтэй цахиурын нанобөөмүүдийг (1.0 жин. %) нэмэхэд C_p нь том диаметртэй (5-аас 60 нм хүртэл) нанобөөмүүдийг нэмэх үед өсдөг болохыг харуулсан. Ялангуяа, хатуу фазад 3-10%, шингэн фазад илүү (5 нм-д 8%, 10 нм-д 12%, 30 нм-д 19%, 60 нм-д 27%) өссөн байна. Үүнтэй төстэй төлөв байдал адилхан ФШМ руу хөнгөн цагааны ислийн нанобөөмийг нэмэх үед бүртгэгдсэн. Наношингэний морфологи (ТЕМ-ээр гүйцэтгэсэн) нь нанобүтэц, нэвчилтийн сүлжээ, зүү шиг дэд бүтэц байгааг харуулсан бөгөөд тэдгээрийн үүсэл нь нанобөөмийн гадаргуугийн ойролцоох хагас хатуу үетэй холбоотой байж магадгүй юм. Түүгээр ч зогсохгүй, нанобөөмийн хэмжээ их байх тусам C_p ихсэх болно. Тиймээс, сайжруулалт нь эдгээр бүтцийн оролцоотой холбоотой байж магадгүй гэж үздэг. Дэд бүтэц үүссэнтэй холбоотой нано-ФШМ-ийн хувийн дулаан багтаамжийн аномаль өсөлтийг дараах байдлаар тайлбарлав: хайлмал давсны холимог дотор дисперслэгдсэн нанобөөмүүд нь давс ба нанобөөмүүдийн хоорондох цахилгаан-статик харилцан үйлчлэл дэх ялгааны улмаас хоёр давсыг тусгаарлах хандлагатай байдаг. Тусгаарлагдсан давс нь нанобөөмийн гадаргуу дээр талсжиж давсны цөм үүсэх газар болж, хатуу маягийн үе үүсгэдэг. Энэ үе нь ургаж эхлэн балк шингэнээс илүү өндөр хувийн дулаан багтаамж бүхий нанобүтцийг бий болгодог.

Хадгалсан дулааныг температурын функц маягаар ерөнхий дулааны тоо хэмжээг (мэдрэмтгий ба нуугдмал) авч үзье. Наношингэн тус бүрийн хадгалах багтаамжийг ажлын хамгийн бага ба хамгийн их температурын хоорондох температурын муж дахь дулааны урсгалын интеграл муруйгаар тооцоолж, нанобөөмсийг оруулснаас үүсэх нийт ашгийг дараах байдлаар тодорхойлсон болно:

$$Total_gain(\%) = \frac{\int_{T_{min}}^{T_{max}} h_{nanofluid}(T)dT}{\int_{T_{min}}^{T_{max}} h_{PCM}(T)dT} \cdot 100 \quad (2)$$

390°C температурт наношингэн тус бүрийн хамгийн их нийт ашиг нь: KNO₃ дээр суурилсан наношингэнд Al₂O₃, SiO₂-Al₂O₃ болон SiO₂ нанобөөмүүдийн жингийн 1.0 % дээр харгалзан 2%, 6%, 16% байдаг. Тиймээс, KNO₃ ба нанобөөмүүдийг холих замаар гарган авсан фазын шилжилттэй материалууд нь илүү их хэмжээний дулааныг хадгалах боломжтой.

Хайлалтын нуугдмал дулаан ба хайлах температур

Зарим судалгааны ажлууд хайлсан давс руу нанобөөмс нэмж, хайлалтын нуугдмал дулааны нөлөөг харуулсан (жишээ нь: хадгалах орчин нь хатуу төлвөөс шингэн буюу эсрэгээр фазын шилжилтэнд орох үед шингээгдсэн буюу ялгарах энерги). Фазын шилжилтээр хуримтлагдсан энергийн хэмжээ нь ФШМ-ийн нуугдмал дулаантай шууд пропорциональ тул энэ дулааны шинж чанар нь маш чухал юм. Түүнчлэн ФШМ-ийн хайлах температур нь бас чухал бөгөөд учир нь түүний бууралт нь фазын шилжилтийн эхэн үеийг илэрхийлдэг бөгөөд энэ нь энергийн эхэн үеийн хуримтлалд хүргэдэг. ФШМ-ийн хувьд хайлмал давс дээр анхаарлаа хандуулсан хэд хэдэн ажил нь нанобөөмсийг нэмсэн нь хайлах цэгийг бууруулж, жингийн 1.0%-ийг хэрэглэвэл нуугдмал дулааныг нэмэгдүүлэхэд дэмждэг болохыг харуулсан. Зарим үр дүнг мэдээлэх боломжтой: хөнгөн цагааны нанобөөмийг Хитекийн давс руу нэмэх, цахиур-хөнгөн цагааны нанобөөмсийг NaNO₃-KNO₃ руу нэмсэнээр хайлуулах дулааныг 15% хүртэл нэмэгдүүлж, хайлах температурыг 8°C орчим бууруулсан, KNO₃ дээрх нанобөөмсийн ижил хольц нь нуугдмал дулааныг 12% нэмэгдүүлж, хайлах температурыг бага зэрэг бууруулсан, NaNO₃-KNO₃ дээрх зэсийн ба титан ислийн нанобөөмүүд нь маш бага хувиар (0.1 жин. % орчим) ижил төсөөтэй хандлагыг үзүүлсэн байдаг [12].

1.4 Нуугдмал дулаан хадгалах зориулалттай фазын шилжилттэй материал, нанобөөмсийн тухай ирээдүйн судалгаа

Өнөөдрийг хүртэлх судалгаанууд нь үндсэн хайлсан давсанд нэмсэн ислийн нанобөөмсийг ашиглан нарны энергийн хэрэглээнд зориулсан нуугдмал дулаан хадгалах материал үйлдвэрлэхэд голчлон анхаарч байв. Гэсэн хэдий ч, бусад нанобөөмүүд нь нуугдмал дулаан хадгалах материалын дулааны шинж чанарыг сайжруулахад сонирхолтой байж магадгүй гэж үздэг. Одоогийн байдлаар бусад төрлийн нанобөөмүүдтэй хамт наношингэнийг туршилтаар үйлдвэрлэх нь сонирхол татахуйц сорилт болох юм. Нүүрстөрөгчийн нанохоолой, бал чулууг ашиглах нь эхлээд өндөр температурт давс (хлорид буюу карбонат) дээр судлагдсан боловч нитратуудын судалгаа нь ирээдүйн сорилт байж магадгүй юм. Нитратын хайлсан давс дээр суурилсан наношингэнийг нүүрстөрөгчийн суурьтай наноматериалуудыг нэмж боловсруулж байна. Ялангуяа, нүүрстөрөгчийн наногуурс, бал чулуун нанохавтангууд нь өндөр дулааны шинж чанартай бөгөөд үндсэн ФШМ-ийн хувийн дулаан багтаамж болон дулаан дамжуулалтыг хоёуланг нь нэмэгдүүлэх боломжтой. Эдгээр наноматериалуудыг үндсэн давсны холимогт ($\text{NaNO}_3\text{-KNO}_3$) нэмээд дараа нь 250°C -т усыг ууршуулдаг. Дисперслэлтийг механик холигчийн тусламжтайгаар гүйцэтгэнэ. Өнөөг хүртэл 1.0 жин. %-ийн нанобөөмсийн эффектийг шинжилж, үр дүн нь хатуу фазын хувийн дулаан багтаамжыг нэмэгдүүлэхэд хүргэсэн нь нитратын хольцын дулааны шинж чанарыг сайжруулахын тулд эдгээр нанобөөмсийг үр дүнтэй ашиглах бодит боломжийг харуулсан. Ирээдүйд фазын шилжилттэй материалын дулааны шинж чанарыг нэмэгдүүлэхийн тулд металлын нанобөөмсийн эффектыг харгалзан үзэх шаардлагатай. Төмрийн нанобөөмийг оруулах анхны оролдлогыг судлаачид ФШМ-тэй ижил давсны хольцыг ашиглан хийсэн байдаг. Ирээдүйн судалгаа нь ус ашиглахгүй холих янз бүрийн аргуудад анхаарлаа хандуулах ёстой. Бараг ихэнх судалгааны ажлууд нь давсыг нанобөөмүүдтэй хамт усан уусмалд хольж, хэт авианы долгионоор дисперслэж, дараа нь ууршуулах замаар наношингэнийг гаргаж авдаг. Гэсэн ч, энэ нь цаг хугацаа их шаарддаг арга бөгөөд усны хэрэглээ нь давсны төлөв байдалд нөлөөлдөг. Зарим судалгааны ажилд ус ашиглахгүйгээр 9 мм-ийн зэвэрдэггүй ган савтай бөмбөлөгт тээрэм ашиглан натрий, калийн нитратыг зэсийн ба титаны ислийн нанобөөмүүдтэй хольж сайжруулсан ФШМ үйлдвэрлэхийг санал болгосон. Үр дүн нь C_p -ийн утга нэмэгдэж байсан. Ирээдүйд судалгаа

нь дулааны шинж чанар сайтай, тогтвортой, жигд дисперслэгдсэн наношингэнийг гарган авахын тулд хамгийн сайн үзүүлэлтүүдийг (хугацаа, температур, холих хурд, түүнчлэн холих наношингэний тоо хэмжээ) хөгжүүлэхэд чиглэнэ. Дүгнэж хэлэхэд, нуугдмал дулаан хадгалах материал болгон ашиглах сайжруулсан шинж чанар бүхий ФШМ үйлдвэрлэхэд олон сорилт тулгарч байна. Нэгдүгээрт, нанобөөмс бүхий ФШМ-ийг өргөн цар хүрээтэй хэрэгжүүлэх нь тийм ч амар биш, учир нь ашигласан арга нь (гол төлөв хоёр шатлалт шингэн уусмал) удаан бөгөөд их хэмжээний наношингэн бэлтгэхэд хэрэглэх боломжгүй юм. Хоёрдугаарт, үйлдвэрлэлд хамаарах параметруудийг тогтоож, гарган авсан үр дүнтэй сайн уялдуулах шаардлагатай. Эцэст нь, хэд хэдэн хэрэглээнд зориулсан нуугдмал дулаан хадгалах материал болох ФШМ-ийн боломжит чадавхийг судлахын тулд янз бүрийн төрлийн нанобөөмсийг илүү өргөн хүрээнд ашиглах хэрэгтэй байна [12].

2-Р БҮЛЭГ. TiO₂-ийн талстын ба бөөмийн хэмжээг бууруулах судалгаа

2.1 Бөөмийн хэмжээний тухай ойлголт

Нанобөөмийн тухай хүлээн зөвшөөрөгдсөн олон улсын тодорхойлолт байдаггүй ч, Английн шинэ PAS71 баримт бичигт дараахь тодорхойлолтыг өгсөн байна: нэг буюу түүнээс олон хэмжээтэй, хэмжээсийн эрэмбээрээ 100 нм–ийн орчимд буюу түүнээс бага хэмжээтэй байх бөөмүүдийг нанобөөм гэнэ [44]. Энэ тодорхойлолттой хамааралтай “Нанобөөмийг том материалаас ялгаатай болгодог цоо шинэ шинж чанар нь 100 нм-ээс бага хэмжээнд биелдэг” гэсэн тайлбар байдаг. Дээр дурдсан “цоо шинэ шинж чанар”-ууд нанохэмжээнээс бүрэн хамаардаг, нанобөөмийн физик нь тэдгээрийн шинж чанар балк материалынхаас ялгаатай гэсэн утгатай. Энэ нь нанобөөмийн хамгийн чухал шинж чанар болох бөөмийн хэмжээ буюу хэмжээний хуваарийг бий болгодог [44].

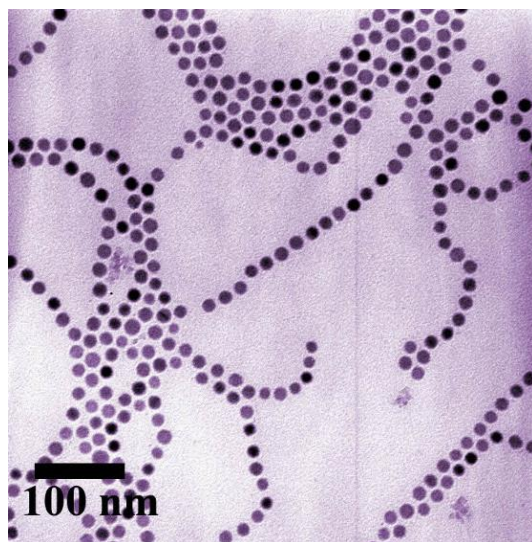
Нанобөөмс гэж юу вэ?

Нанобөөмсийг зөөлтийн үзэгдэл ба шинж чанарынх нь талаас авч үзвэл нэгэн бүхэл нэгж болдог жижиг зүйл юм. Нанобөөм нь шинж чанарыг тодорхойлогч бүх шугаман хэмжээ нь хэмжээсийн нэг эрэмбэтэй болдог квази-тэг хэмжээст нанообъект юм. Нанобөөм бөмбөлөг хэлбэртэй байдаг. Харин түүний атомууд буюу ионууд эмх цэгцтэй байрласан байвал нанокристалл гэж нэрлэдэг. Нанобөөмийг энергийн дискрет түвшнээр илэрхийлбэл “квант цэг” буюу “зохиомол атом” гэж нэрлэдэг. Нанобөөм нь нөгөө талаас, ихэнх тохиолдолд цөм ба үүлэн дотоод бүтэцтэй, гаднаа функциональ бүлэгтэй, нарийн түвэгтэй бүтэц бүхий асар том молекул юм. Түүний хувийн соронзон чанар нь 2-30 нм хэмжээнд илэрдэг. Нанобөөмс нь тодорхой хэмжээнд, тухайлбал, 30 нм-ээс бага болоход том бөөмөөсөө шинж чанараараа эрс ялгаатай болдог. Ерөнхийдөө 1-100нм хэмжээтэй бөөмийг нанобөөм гэж нэрлэдэг. Зарим материалын нанобөөмс маш сайн катализын болон шингээх шинж чанартай байдаг. Үүнээс гадна зарим бөөмс гайхалтай оптик шинж чанартай болдог. Жишээлбэл, органик материалын хэт нимгэн хальсыг нарны зайн үйлдвэрлэлд ашигладаг.

Нанобөөмийн хэмжээ

Нарийн бөөмсийн диаметр 100-2500 нм хооронд байдаг бол хэт нарийн бөөмсийн диаметр нь 1-100нм мужид оршино [44]. Нанобөөмсийн шинж чанар хэмжээнээсээ

хамаардаг, эсвэл үл хамаардаг байж болдог бөгөөд энэ нь нарийн бөөмсийн хувьд илэрдэг. Харин хэт нарийн бөөмсийн хэмжээг үл тооцвол салангид молекулууд нанобөөмст хамаардаггүй. Нанокластерийн дор хаяж нэг хэмжээс нь 1-10 нм байх ба хэмжээний түгэлтийн интервал нь нарийн байдаг. Нөгөө талаас, нанонунтаг нь хэт нарийн бөөмс, нанобөөм, нанокластерийн агломерац юм. Харин нанобөөмийн хэмжээтэй кристаллыг нанокристалл гэнэ.



2.1-р зураг. Өнгөт электрон микроскопоор авсан кобальтын нанобөөмийн гинжин цуваа [44]

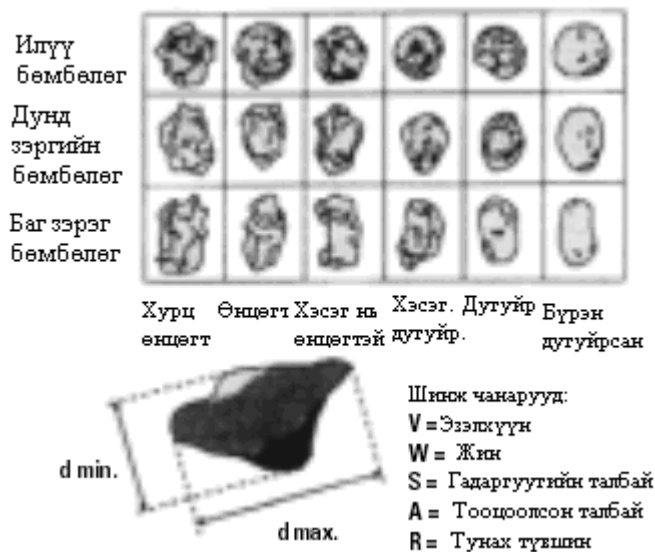
Нанобөөмсийн судалгааны түүх

Нанобөөмсийн судалгааны түүх урт бөгөөд эдгээр бөөмсийг хэрэглэж эхэлсэн нь 9-р зууны Месопатамаас эхэлдэг. Энэ үед дархчууд бөөмсийг шавар цомын гадаргууг гялалзуулахад хэрэглэж байсан байна. Дундад зууны үеийн энэ шавар ваарын гэрэлтэж гялалздаг хээ нь тунгалаг гадаргууд металын нимгэн хальсаар өнгөлгөө хийснээс үүсдэг. Хэрэв хальс нь агаар болон бусад исэлдүүлэгчидтэй исэлддэггүй бол үргэлж гялалзан харагдана. Керамик паалангийн шилэн дэвсгэр дээр мөнгө ба зэсийн нанобөөмүүд жигд тархсанаар ингэж гялалзан харагддаг байна. Дархчууд нанобөөмс дээр зэс, мөнгөний давс ба ислийг цагаан цуу, зос цавуутай холин гадаргуу дээр нь түрхдэг байжээ. Тэгээд ваараа зууханд хийж 600°C хүртэл халаана. Паалан зөөлрөхөд зэс ба мөнгөний ионууд паалангийн гадна тал руу шилждэг. Үүнийг анх Майкл Фарадей шинжлэх ухааны үүднээс тайлбарлаж, нанохэмжээтэй металлын оптик шинж чанарын тухай өгүүлээ 1857 онд хэвлүүлсэн байна [13, 14].

Бөөмийн хэмжээний шинжилгээний үндсэн зарчмууд

Бөөм гэж юу вэ?

Дисперлэх процесс болон материалын хэлбэрээс болоод бөөмийн хэмжээний шинжилгээ ярвигтай ажил болдог [14].



2.2-р зураг. Элсний мөхлөгүүд

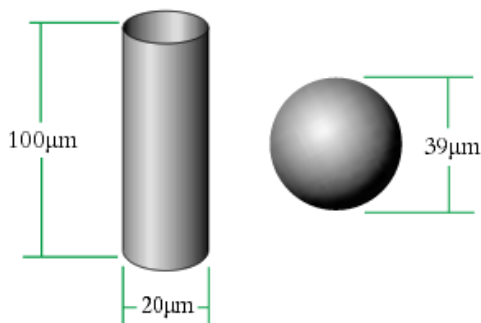
Эквивалент бөмбөрцөг

Цор ганц тоогоор илэрхийлэгдэж болох зөвхөн ганц хэлбэр байдаг нь бөмбөрцөг юм. Хэрвээ бид 50мкм-ийн бөмбөрцөг байна гэвэл уг бөмбөрцгийг яв цав илэрхийллээ гэсэн уг. Бид үүнийг кубын хувьд хэлж чадахгүй. Учир нь 50мкм нь түүний ирмэг диагональ хоёрын аль нэг нь байх болно. Манай шүдэнзний хайрцагны хувьд гэхэд цор ганц тоогоор илэрхийлэгдэж болох олон шинж чанар бий. Жишээлбэл, түүний жин бол мөн эзэлхүүн, гадаргын талбайтай нь адилхан нэг цор ганц тоо юм. Тэгэхлээр, хэрэв бид шүдэнзний хайрцагны жинг хэмжих аргатай бол

$$\text{жин} = \frac{4}{3} \pi r^3 \cdot \rho$$

томъёог ашиглан хэмжсэн жингээ бөмбөрцгийн жин болгон хувиргаад нэг цор ганц тоо ($2r$)-г бодож чадна. Тэр нь шүдэнзний хайрцагтай адил жинтэй бөмбөрцгийн диаметр байх болно. Үүнийг эквивалент бөмбөрцгийн онол гэдэг. Бид бөөмийн ямарваа нэг шинж чанарыг хэмжиж, үр дүн нь бөмбөрцөгт хамаарна гэж үзэн уг бөөмөө илэрхийлж чадах цор ганц тоо (бөмбөрцгийн диаметр)-г гарган авна. Ингэснээр бид 3-хэмжээст бөөмөө гурав буюу түүнээс дээш тоо хэрэглэхгүйгээр бичиглэх боломжтой болдог. Энэ олон тоо илүү

нарийн (яв цав) байж болох ч менежментийн процесст тохиромжгүй байдаг. Гэхдээ энэ аргад объектийн хэлбэрээс хамааран зарим сонирхолтой үзэгдэл үүсэж болохыг бид үзэж болно. Үүнийг цилиндрийн эквивалент бөмбөрцгийн жишээгээр харуулах болно (2.3-р зураг). Хэрэв цилиндр нь хэлбэр буюу хэмжээгээ өөрчилж байвал эзэлхүүн (жин) ч бас өөрчлөгдөх бөгөөд бид эквивалент бөмбөрцгийн загварын тусламжтайгаар дор хаяад цилиндр томорч байна уу, эсвэл жижигэрч байна уу гэдгийг хэлэх боломжтой.



2.3-р зураг. Эквивалент цилиндр ба бөмбөрцөг

100x20мкм цилиндрийн эквивалент бөмбөрцгийн диаметр

$D_1=20\text{мкм}$ (өөрөөр хэлбэл, $r=10\text{мкм}$) диаметр ба 100мкм өндөртэй цилиндр байг. Уг цилиндрийн эквивалент эзэлхүүнтэй D_2 диаметр бүхий бөмбөрцөг байг. Энэ диаметрийг дараахь байдлаар тооцоолж болно.

$$\text{Цилиндрийн эзэлхүүн} = \pi r^2 h = 10000\pi (\text{мкм}^3)$$

$$\text{Бөмбөрцгийн эзэлхүүн} = \frac{4}{3}\pi X^3$$

Энд X бол эквивалент эзэлхүүний радиус

$$\therefore X = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} = 0.62\sqrt[3]{V}$$

$$X = \sqrt[3]{\frac{30000\pi}{4\pi}} = \sqrt[3]{7500} = 19.5\text{мкм}$$

$$\therefore D_2 = 39.1\text{мкм}$$

100мкм өндөр, 20мкм диаметртэй цилиндрийн хувьд эквивалент бөмбөрцгийн диаметр 40мкм орчим. Дараахь хүснэгтэнд янз бүрийн харьцаатай цилиндрийн эквивалент бөмбөрцгийн диаметрийг харуулав.

2.1-р хүснэгт. Цилиндрийн эквивалент бөмбөрцгийн диаметр

Цилиндрийн хэмжээ		Харьцаа	Эквивалент бөмбөрцгийн диаметр
Өндөр	Диаметр		
20	20	1:1	22.9
40	20	2:1	28.8
100	20	5:1	39.1
200	20	10:1	49.3
400	20	20:1	62.1
10	20	0.5:1	18.2
4	20	0.2:1	13.4
2	20	0.1:1	10.6

Хүснэгтээс доош орших, хүснэгтэнд харуулаагүй харьцаа диск хэлбэртэй том шаврын бөөмийн хувьд ажиглагддаг. Энд 20мкм диаметртэй боловч дөнгөж 0.2мкм зузаан байх бөгөөд ийм хэмжээг бид авч үзэхгүй. Ийм бөөмийг багажаар хэмжвэл бөмбөрцгийн диаметр нь 5мкм орчим гэсэн үр дүн гарна. Иймд өөр өөр аргуудын өгөх үр дүн маргаантай байх боломжтой! Түүнчлэн эдгээр бүх цилиндр 25мкм-ийн шигшүүрт яг адилхан хэмжээтэй байх бөгөөд үүнийг бүх материал 25мкм-ээс бага гэж тогтоодог. Лазерын дифракцаар эдгээр “цилиндр” өөр өөр харагдах учир өөр хэмжээний утгатай.

2.2. Өндөр хурдны өндөр энергийн бөмбөгөн тээрэм (VQ-N)

Бага оврын VQ-N өндөр хурдны чичиргээт бөмбөгөн тээрмийг нь янз бүрийн материалыг нунтаглах, холиход ашигладаг. Энэ нь лабораторид хэт нарийн хэмжээтэй нунтаг болон наноматериал бэлтгэх зориулалттай жижиг оврын төхөөрөмж юм. Эдгээр нь өндөр үр ашигтай, жижиг, хөнгөн жинтэй, хямд үнэтэй байдаг. Өндөр хурдны чичиргээт бөмбөлөг тээрэм VQ-N нь нунтаглах, холихоос гадна механик хайлшлалтыг хийх чадвартай. Хэд хэдэн төрлийн металл ба металлын бус элементүүдийн нунтаг, бөөмүүдийг өндөр энергийн бөмбөлөгт тээрэмд олон дахин холих, бутлах, хүйтнээр ширгээх, бөмбөлөгт тээрэмд нунтаглах замаар хайлшлах уламжлалт процессын тусламжтайгаар зарим бодисыг хайлшлахад төвөгтэй, мөн тээрэмдэх процесст хайлшлалтыг улам бодитой болгодог зэрэг

хатуу төлөвт хайлшийн фазын цөмийг алгуур үүсгэдэг. VQ-N өндөр хурдны чичиргээт бөмбөлөгт тээрэм нь янз бүрийн мөхлөгүүд ба материалын хатуу бөөмүүд, суспенз, зуурмагийг хуурай буюу нойтон аргаар нунтаглах эсвэл холих боломжтой [15].

VQ-N өндөр хурдны чичиргээт бөмбөлөгт тээрмийн үндсэн тэнхлэгийн нэг үзүүр нь үндсэн тэнхлэгтэй тодорхой өнцгийн градусаар эксцентр (голлоогүй) дугуйтай холбогддог ба эксцентр дугуй нь суналтын пүршээр дамжин бөмбөлөгт тээрмийн суурьтай холбогддог. Цахилгаан машин өндөр хурдтай ажиллах үед пүршний таталцалаас болж эксцентр дугуй нь өндөр хурдтайгаар савлана. Эксцентр дугуйны өндөр хурдтай савлалтаас үүссэн хүчтэй чичиргээний тусламжтайгаар эксцентр дугуй дээр бэхлэгдсэн бөмбөлөг тээрэмдэх савтай хамт мөн өндөр хурдтай эргэлдэн чичирдэг.

Бөмбөлөгт тээрмийн бүтэц

Туршилтанд ашигласан өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрмийг 2.4-р зураг дээр үзүүлэв. Тус тээрэм нь ШУТИС-ийн ХШУС-ийн материал судлал, нанотехнологийн лабораторид байдаг.



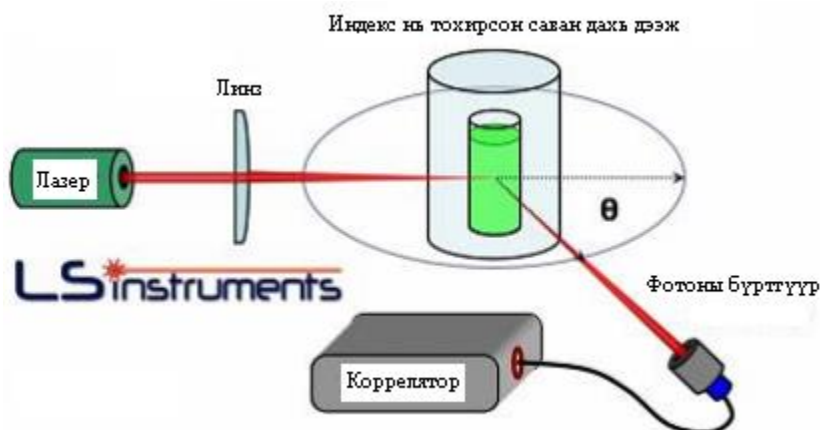
2.4-р зураг. VQ-N өндөр хурдны чичиргээт бөмбөгөн тээрэм

Тээрэмдэх материал: материалын мөхлөгийн хэмжээ 1 мм-ээс бага байх ёстой. Сав тус бүрийн материалын хамгийн их ачаалал: Бөмбөлгөөр тээрэмдэх савны гуравны хоёр (тээрэмдэх бөмбөлгүүдийг).

2.3 Фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскоп (PCCS)

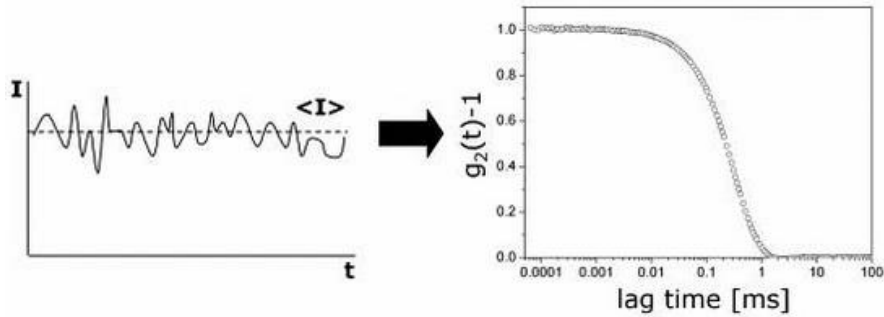
Гэрлийн динамик сарнил: бөөмийн хэмжээний түгэлтийн хэмжилт

Динамик гэрлийн сарнил (ДГС-фотоны хөндлөн корреляц буюу гэрлийн квази харимхай сарнил) нь бөөмийн хэмжээсийг 1нм-ээс бага диаметртэй үед хэмжих боломжтой хамгийн түгээмэл хэрэглэддэг гэрлийн сарнилын техник юм. Энэхүү багажийг эмульс, мицелл, полимер, уураг, нанобөөм, коллоидийн хувьд хэрэглэдэг. Түүний ажиллах зарчим нь маш энгийн: дээжийг лазерын цацрагаар гэрэлтүүлж, сарнисан гэрлийн хэлбэлзлийг /флуктуацыг/ мэдэгдэж буй θ өнцгөөр фотоны хурдан бүртгүүрээр бүртгэнэ. Энгийн ДГС-ийн төхөөрөмж нь бөөмийн дундаж хэмжээг тодорхой хэмжээсийн мужид тогтсон өнцгөөр хэмждэг. Харин илүү боловсронгуй олон өнцгийн төхөөрөмжөөр бөөмийн хэмжээсийн бүтэн түгэлтийг хэмждэг [16].



2.5-р зураг. Динамик гэрлийн сарнилын төхөөрөмж

Бөөмийн сарнил ба гэрлийн цацрал, түүний хөдөлгөөнийх нь ул мөр байдаг. Иймээс сарнисан гэрлийн флуктуацын анализ нь бөөмсийн мэдээллийг өгдөг. Корреляцын функцыг нь тооцоолсон эрчмийн флуктуац $g_2(t)$ -ыг туршлагаар тогтоож бөөмийн диффузийн коэффициентийг тодорхойлж болдог.



2.6-р зураг. Сарнисан гэрлийн флуктуац ба автокорреляцын функцийн харилцан хамаарал

Стокс-Эйнштейний тэгшитгэлээр диффузийн D коэффициент бөөмийн R радиустай дараахь харьцаатай байна.

$$D = \frac{kT}{6\pi R\eta}$$

Үүнд: k – Больцманы тогтмол, T – температур, η – зуурамтгай чанар.

Эрчмийн корреляцийг фотоны статистикийн электроникийн төхөөрөмж ба програмын анализаар тодорхойлж болдог. Учир нь флуктуацын хугацаа наносекунд ба миллисекундын интервалд явагддаг. Иймд, электрон төхөөрөмж үүнийг тодорхойлоход илүү хурдан ба найдвартай байдаг.

Өгөгдлийн шинжилгээ

Куммулятив арга

Диффузийн коэффициентийг тодорхойлохын тулд эрчмийн корреляцын функцийг шинжлэх хэрэгтэй. Куммулятив аргыг ашиглаж энэ шинжилгээг хийдэг. Гуравдугаар зэргийн олон гишүүнтийг эрчмийн корреляцын функцийн логарифмд тохируулан Γ бууралтын хурдыг тогтоодог. Бууралтын хурд ба диффузийн коэффициентийн хамаарал:

$$\Gamma = q^2 D$$

Үүнд: q – сарнилын өнцгөөс хамаардаг долгионы вектор.

Өндөр эрэмбийн үр дүн нь дээжийн полидисперсийн индексийг тодорхойлдог. Орчин үеийн гэрлийн сарнилын төхөөрөмж куммулятив шинжилгээг автоматаар хийдэг. Куммулятив шинжилгээгээр бөөмийн хэмжээсийн түгэлтийг бөөмийн дундаж хэмжээсийн ойролцоох Гауссын түгэлтээс тодорхойлдог. Харин 2 буюу түүнээс олон хэмжээсийн түгэлтийн хувьд Контин (Contin) арга гэх мэт илүү нарийн шинжилгээг шаарддаг.

Хэмжилтийн чанар

ДГС-ийн хэмжилтийн чанар хэд хэдэн хүчин зүйлээс хамаардаг. Зарим хүчин зүйлүүд нь (лазер, бүртгүүр ба корреляторын чанар) илэрхий нөлөөлдөггүй бол бусад хүчин зүйлүүд хэмжилтэнд шууд нөлөөлдөггүй байж болно.

Сарнилын өнцөг

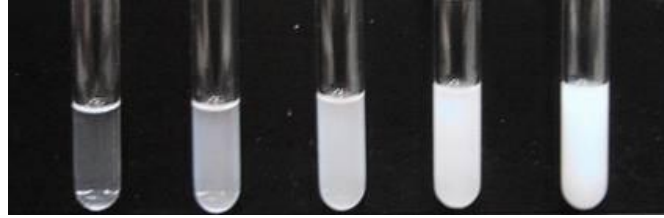
Бууралтын хурд долгионы вектороос, тухайлбал, сарнилын өнцгөөс хамаардаг. Өөр өөр хэмжээтэй бөөмс сарнилын өнцгөөс хамаарсан өөр өөр гэрлийн эрчмийг сарниулна. Иймээс бөөмийн хэмжээ бүрт тодорхой өнцгийн бүртгүүр хэрэгтэй болдог. Өндөр чанарын шинжилгээг хэд хэдэн өнцгийн сарнилд гүйцэтгэдэг (олон өнцгийн ДГС). Энэ нь бөөмийн хэмжээсийн түгэлт нь үл мэдэгдэх полидисперс дээжинд чухал байдаг. Зарим бөөмийн тодорхой өнцөг дэхь сарнилын эрчим бусад бөөмийн сул сарнисан эрчмийг бүрэн давж гарах ба тэдгээр нь өгөгдөл боловсруулахад үл харагддаг. ДГС төхөөрөмж зөвхөн тогтсон тодорхой өнцөгт ажиллаж зарим бөөмийн хувьд сайн үр дүн гаргадаг.

Олон өнцгийн сарнил

Динамик гэрлийн сарнилын онол нь зөвхөн дан сарнисан гэрлийн хувьд хүчинтэй байдаг. Бусад сарнилын аргын адилаар олон сарнилын системийн хувьд тайлбар хийх нь түвэгтэй байдаг. Олон сарнилын бага нөлөө ч том алдаанд хүргэдэг. ДГС-ийн олон сарнилыг хөндлөн корреляцаар хааж болдог. Ерөнхийдөө, дан сарнисан гэрлийг ялган авч олон сарнилыг нь дарж тооцдог. Эдгээрээс 3D хөндлөн-корреляцын арга нь хамгийн их хэрэглэгддэг арга болно. Олон өнцгийн сарнилын нөлөөг засах өөр нэг арга нь Статик Гэрлийн Сарнил юм. Мөн Диффузийн Долгионы Спектроскопийн аргыг олон өнцгийн хүчтэй сарнилын хувьд ашиглаж байна.

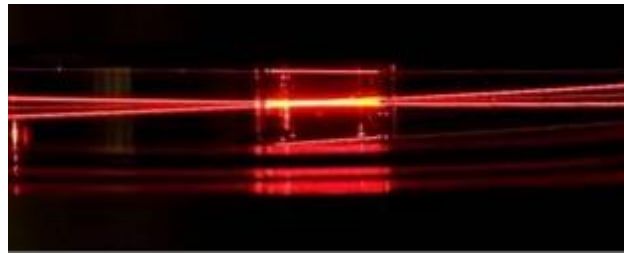
Гэрлийн сарнилын 3D хөндлөн корреляци [45]

Динамик ба статик гэрлийн сарнилын технологиуд дан сарнисан гэрлийг хэмжиж, шинжилгээ хийдэг бөгөөд тунгалаг дээжинд тохирдоггүй нь гол дутагдалтай тал юм. Булингартай болон тунгалаг биш дээжнээс олон дахин сарнисан гэрэл хэмжилтийн үр дүнд маш хүчтэй нөлөөлдөг байна. Энэ нь бага зэрэг булингартай дээжинд ч мөн нөлөөлдөг.



2.7-р зураг. Булингартай дээжийг олон дахин шингэрүүлэх замаар тунгалаг дээж болгох аргачлал

Олон дахин сарних сарнилыг дарах хүчтэй техник нь нэг ижил эзэлхүүнтэй дээжинд, ижил сарнилын векторт хоёр гэрлийн сарнилын туршилтыг нэгэн зэрэг хийж, хоёуланд нь ижил байх дан сарнилын мэдээллийг ялган авч боловсруулдаг 3D хөндлөн-корреляц юм.



2.8-р зураг. 3D хөндлөн-корреляцыг гүйцэтгэдэг призм

Хоёр туршилтаар хэмжсэн сарнилын эрчмүүдийн хоорондын корреляцын дохионд зөвхөн дан сарнил нөлөөлнө. Иймээс 3D хөндлөн-корреляц нь гэрлийн сарнилын сонгодог техник болно.

3D хөндлөн-корреляц нь хүчтэй сарнисан дээжин дэхь гэрлийн сарнилын статистикийг нийт хэмжигдсэн сарнилын эрчмийг засаж, өнцгөөс хамаарсан дан сарнилын нөлөөг тооцох замаар олдог. 3D гэрлийн сарнилын спектрометр нь сарнилын бүх өнцгийн гэрлийн сарнилын динамик ба статистикийг засварладаг гониометрийн тохируулгатай, 3D хөндлөн-корреляцийн технологийн шинж чанарыг илэрхийлэх төхөөрөмж юм.

Напорхох стандарт сав



2.9-р зураг. *Напорхох-т хэрэглэдэг нэг удаагийн стандарт сав, дотоод хэмжээ нь 10x10x46 мм³, акрил шил, 100 ширхэгтэй.*

Напорхох крон шилэн сав



2.10-р зураг. *Напорхох-т хэрэглэдэг тусгай оптик шилээр хийсэн сав, дотоод хэмжээ нь 10x10x44.75мм³, крон шил UK 5 (Schott), PTFE тагтай, 1 ширхэгтэй.*

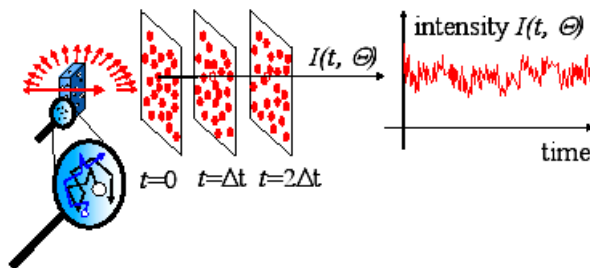
Бүтээгдэхүүний код: NZ0000



2.11-р зураг. Nanorhox-ийн стандарт савны эрэгтэй таг, гадаад талбай нь $10 \times 10 \text{ мм}^2$, жийргэвч материал нь силикон, 5 ширхэгтэй.

Фотоны корреляцийн спектрометр (PCS)

PCS нь нанометрийн горимд бөөмийн хэмжээсийг хэмжихэд өргөн ашиглагддаг. Ерөнхийдөө бөөмүүд нь суспензийн дээж бүхий жижиг кувет сав руу чиглэгдсэн лазерийн гэрлээр гэрэлтүүлэгддэг. Сарнилын спектр нь хоёр зүйлийг агуулдаг: тусгаар бөөмүүдийн сарнил ба бөөмүүдийн Броуны хөдөлгөөний явцад өөрчлөлтөнд орсон бөөмийн сарнил юм. Сарнилын тодорхой Θ өнцөг дээр бичигдсэн эрчим I нь хугацаанаас хамааран хэрхэн өөрчлөгддөгийг 2.12-р зураг дээр харуулав.



2.12-р зураг. Ердийн PCS-ийн зохион байгууламж дахь сарнисан эрчим

Бөөмийн диффуз D ба гидродинамик диаметр x -ийн хамаарлыг Стокс-Эйнштейний тэгшитгэлээр тайлбарладаг.

$$D(x) = k_B T / 3\pi\eta x \quad (1)$$

үүнд: k_B – Больцманы тогтмол, η – шингэний динамик зуурамтгайн коэффициент.

Нэг удаагийн сарнилын хувьд автокорреляцийн функц $G(\tau)$ -ийг эрчим I^S –ээр илэрхийлбэл:

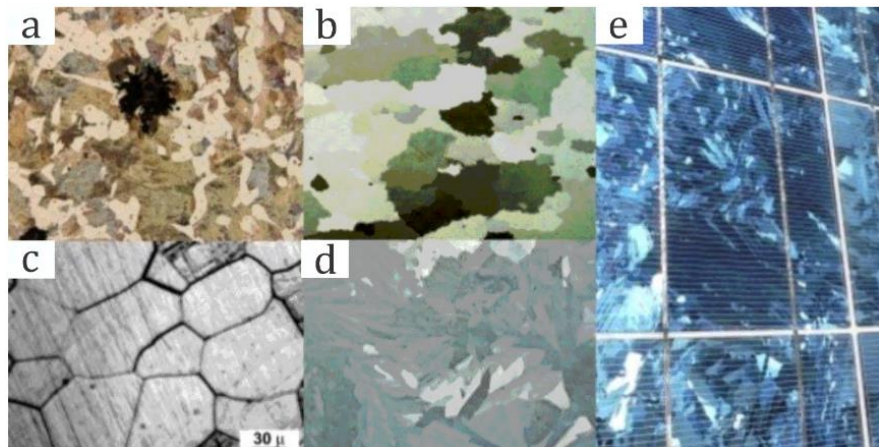
$$G(\tau) = \langle I^S(\theta, 0) I^S(\theta, \tau) \rangle = \langle I \rangle^2 (1 + \exp(-2D(x)q^2\tau)) = \langle I \rangle^2 (1 + \exp(-2q^2 k_B T \tau / 3\pi\eta x)) \quad (2)$$

(2) тэгшитгэл нь PCS-д ерөнхийдөө ашигладаг $\ln(G(\tau) - 1)$ –ийн налуугаас температурын T –ийн утгад η мэдэгдэж байх тохиолдолд бөөмийн хэмжээс x –ийг олохыг зөвшөөрдөг. Энэхүү энгийн тооцоо нь харилцан үйлчлэлгүй бөмбөлөг бөөмс ба нэг удаа сарнисан гэрлийн дотор хязгаарлагддаг. Олон удаагийн сарнилын ямар нэг тархалт нь, өөрөөр хэлбэл, тунгалаг бус буюу өтгөрсөн суспенз нь концентрац, оптик зам, өөрөөр хэлбэл, куветийн байрлалаас хамаарсан зэрэг алдаатай үр дүнг өгдөг. Цаашдаа дээжүүдийг хүчтэй шингэрүүлж байх шаардлагатай. Энэ нь тоолох хурд бага, муу статистик буюу удаан хугацааны хэмжилт зэргийн үр дүн юм. Хүчтэй шингэрүүлэлт нь x^6 –д пропорциональ сарниулагч том бөөм (тоос)-үүдтэй бохирдолд мэдрэмтгий багажыг хэрэглэдэг. Ямарваа нэг PCS-ийн амжилттай хэмжилтийн хувьд орчны цэвэр байх нөхцлыг заавал биелүүлэх шаардлагатай.

2.4 Талстын хэмжээг тодорхойлох Шеррерийн тэгшитгэл

Олон материалыг хөргөх явцад үүсэх жижиг микроскопик кристаллыг талстууд гэж нэрлэдэг [46]. Кристалитуудын чиглэл нь санамсаргүй байдлаар ямар ч давуу чиглэлгүй, санамсаргүй текстуртэй гэж нэрлэгддэг, эсвэл ургалт, боловсруулалтын нөхцлөөс үүдэлтэй байж болно. Мяндсан текстур нь сүүлчийн жишээ юм. Талстуудыг мөн мөхлөг гэж нэрлэдэг. Талстуудын уулздаг мужуудийг мөхлөгийн хил хязгаар гэж нэрлэдэг. Поликристал материалууд буюу поликристалууд нь янз бүрийн хэмжээ, чиглэл бүхий олон талстаас бүрдсэн хатуу бодис юм. Ихэнх органик бус хатуу бодисууд нь ерөнхий металлууд, олон керамикууд, хүдрийн чулуулаг, мөс зэргийг багтаасан поликристал юм. Хатуу биеийн талстын хэмжээ (талжилт) нь түүний физик шинж чанарт чухал нөлөө үзүүлдэг. Хүхэр нь ихэвчлэн поликристал байдаг боловч огт өөр шинж чанартай бусад аллотроп хэлбэрээр оршиж болно. Хэдийгээр талстыг мөхлөг гэж нэрлэдэг боловч нунтаг мөхлөгүүд нь өөр өөр байдаг тул тэдгээр нь өөрсдөө жижиг поликристал мөхлөгүүдээс бүрдэх боломжтой. Монокристаллын бүтэц нь өндөр эрэмбэлэгдсэн, тор нь тасралтгүй, эвдрээгүй байдаг бол шилэн болон олон полимер зэрэг аморф материалууд нь талст биш бөгөөд тэдгээрийн

бүрдэл хэсгүүд нь эмх цэгцтэй байрлаагүй тул ямар ч бүтэц харагддаггүй. Поликристал бүтэц ба паракристаллын фазууд нь эдгээр хоёр туйлын хооронд байрладаг.



2.13-р зураг. Талстуудаас бүрдсэн поликристал бүтэц. Зүүн дээд талаас цагийн зүүний дагуу: а) уян хаттай төмөр, б) хучаасгүй цахилгаан ган, в) олон талст цахиураар хийсэн нарны элементүүд, д) цайрын цайрдсан гадаргуу, е) мөхлөгийн хил хязгаарыг тусгаарлан хүчлээр идүүлсэн металлын бичил фотозураг [46]

Монодисперсийн микробүтцүүдэд талстын хэмжээг ихэвчлэн рентген туяаны дифракцийн арга ба мөхлөгийн хэмжээнээс шилжилтийн электрон микроскоп зэрэг бусад туршилтын аргуудаар тооцоолдог. Үзэж харах, боловсруулах хангалттай том хатуу биетүүд цөөхөн тохиолдлоос (эрдэнийн чулуу, электроникийн үйлдвэрт зориулсан цахиурын монокристаллууд, зарим төрлийн мяндсууд, турбо тийрэлтэт хөдөлгүүрт зориулсан никель-суурьтай супер хайлшийн монокристаллууд, диаметр нь 0.5 метрээс хэтрэх боломжтой зарим мөсөн кристаллууд) бусад тохиолдолд монокристаллаас бүрдэх нь ховор байдаг. Ихэнх материалууд нь аморф хатуу нимгэн давхаргуудаар бэхлэгдсэн олон тооны талстаас бүрддэг поликристал юм. Талстын хэмжээ нь хэдэн нанометрээс хэдэн миллиметр хүрч болно. Хэрэв тус тусдаа талстууд нь санамсаргүй байдлаар чиглэсэн байвал хангалттай хэмжээний поликристал материал нь ойролцоогоор изотроп болно. Энэхүү шинж чанар нь тасралтгүй механикын таамаглалыг бодит ертөнцөд хэрэглэхэд хялбар болгоход тусалдаг. Гэсэн хэдий ч ихэнх үйлдвэрлэсэн материалууд нь текстурийг бүрдүүлэх өөрсдийн талстуудтай уялдаатай байдаг тул тэдгээрийн төлөв байдал, шинж чанаруудын үнэн зөв таамаглалыг анхаарч үзэх хэрэгтэй. Талстууд нь ихэвчлэн санамсаргүй чиглэлийн дагуу эрэмбэлэгдсэн мозайк кристалл байдаг.

Энэ нэр томъёог ерөнхийдөө нанонунтаг, коллоид, гель, шүршиж-хатаасан бөөгнөрөлүүд гэж нэрлэдэг. Талстын хэмжээ бага байх тусам агшилтыг үр дүнтэй хийдэг

(боломжит агшилтын температур бага байна). Гэсэн хэдий ч хатаах, шатаалтын агшилт маш өндөр байх болно. Ерөнхийдөө талстын хэмжээг шилжилтийн электрон микроскоп (ТЕМ) буюу рентген дифракцийн шугамын өргөсөлтөөр хэмждэг. Талстын хэмжээ нь харгалзах дифракцын пикийн хувьд материал дахь когерент эзэлхүүнд харгалздаг. Заримдаа энэ нь нунтаг дээжний мөхлөгийн хэмжээ, эсвэл поликристалл нимгэн хальс буюу балк материалын зузаантай тохирч байдаг. Анх Д.Шеррер 1918 онд талстын хэмжээ бага үед дифракцын пикийн өргөн ихсэж байгааг ажигласан. Шеррерийн тэгшитгэлийг нунтаг хэлбэрт байгаа кристаллын бөөмийн хэмжээг тодорхойлоход ашигладаг бөгөөд үүнийг дараах байдлаар илэрхийлж болно.

$$D_c = \frac{K \cdot \lambda}{FWHM \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

Үүнд: D_c нь эрэмбэлэгдсэн (талст) домайнуудын дундаж хэмжээ, K нь 0.8-1.2 мужид тогтмол утга авдаг талстын хэлбэрийн фактор (ихэвчлэн 0.9-тэй тэнцүү), λ нь рентген цацрагийн долгионы урт, FWHM-пикийн өндрийн хагас дээрх бүтэн өргөн, θ нь Брэггийн өнцөг юм.

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

Рентген туяа нь 0.01нм-ээс 10нм хооронд хэлбэлздэг. Тиймээс рентген туяа нь аливаа материалын кристалл бүтцэд амархан нэвтэрч чаддаг; мөн тухайн материалаас гарахдаа материалын шинж чанарыг бидэнд хэлж өгдөг. Тиймээс рентген спектроскопи нь янз бүрийн төрлийн материалыг тодорхойлоход маш их хэрэгтэй арга юм. Бид Шеррерийн томъёоноос бөөмийн талстын хэмжээг хялбархан тооцоолж болно. FWHM ба D_c нь хоорондоо харилцан хамааралтай болохыг бид харж байна: өргөсөх тусам талстын хэмжээ бага байх нь [47].

2.5 Судалгааны ажлын үр дүн

TiO_2 бол байгалийн гаралтай материал юм. Энэ нь метал титанийн органик бус хагас дамжуулагч исэл болно. TiO_2 нанонунтаг нь орчин үеийн нанотехнологийн салбар дахь бидний сайн мэдэх синтетик материал юм. Тус материал нь олон сонирхолтой, ашиг орлого сайтай, онцлох шинж чанартай. Эдгээр шинжүүд нь судлаачдыг тус материалыг эрчим хүч,

хүрээлэн буй орчин зэрэгт ашиглахад чиглүүлж байна. TiO_2 нь өндөр мэдрэмтгий, маш сайн фотокатализатор юм. TiO_2 нанонунтаг бодисыг золь-гель, химийн ууршуулалтаар тундасжуулах, гидро-дулааны, микро-эмульс гэх мэт олон аргаар бэлтгэдэг. Гэсэн хэдий ч, хямд өртөгтэй зах зээлд зориулагдсан нанобөөмүүдийг их хэмжээгээр гарган авах нь өнөөгийн хувьд гол бэрхшээл болж байна. Механикаар тээрэмдэх нь нунтаглах хугацаа маш чухал үүрэгтэй нанонунтаг бэлтгэх энгийн арга юм. Тээрэмдэх хугацаа 0÷60 цагийн хооронд хэлбэлзэж болно. Талстжилт, фаз, хэмжээ, хэлбэр, гадаргуугийн онцлог нь тээрэмдэх процесст нөлөөлдөг зарим хүчин зүйлүүд болно. TiO_2 наноматериал бэлтгэхийн тулд механик хуурай аргаар тээрэмдэх нь бусад аргуудаас илүү давуу талтай. Энэ нь химийн өндөр тогтвортой байдлыг санал болгодог хямд өртөгтэй, хоргүй арга болно. TiO_2 -ийг тээрэмдэх нь бөөмийн хэмжээг багасгах зорилгоор хийгддэг. TiO_2 нь анатаз, рутил, броукит гэсэн гурван фазтай байдаг. Фаз ба бөөмийн хэмжээ нь материалын физик шинж чанарт нөлөөлдөг. Брукит ба рутилийн кристалл бүтэцүүдтэй харьцуулах үед анатазийн кристалл бүтэц илүү идэвхитэй байдаг [20].

Нунтаг материал, металл эсвэл ислүүдэд механик нунтаглалт [21]-ийн явцад аморфжих [22], нанобөөмийн үүслийн дүнд гадаргуугийн урвалд орох чадварыг нэмэгдүүлэх [23], механик хайлшлалт [24], фазын хувирал [25, 26] зэрэг үзэгдлүүд явагддаг байна.

Тус бүлгийн зорилго нь нуугдмал дулаан хадгалдаг наноматериалуудын кристалл бүтэц ба тэдгээрийн зарим шинж чанарыг механик үйлчлэлээс хамааруулж судлахад оршино. Тус ажилд бид өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрмээр тээрэмдсэн анатаз TiO_2 -ийн туршилтын үр дүнг рентген дифракци (XRD), тэмтрэх электрон микроскоп (SEM), фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскоп зэрэг багажуудаар нарийвчлан тодорхойлсон туршилтын үр дүнгийн талаар мэдээлж байна. Мөн тээрэмдэх нөхцөл, хурд, хугацаанаас хамаарч TiO_2 -ийн талст ба бөөмийн хэмжээ, улмаар тэдгээрийн кристалл бүтэц хэрхэн өөрчлөгдөх механизмыг холбож ойлгохыг хичээж байгаа болно.

Туршилт: тээрэмдэх процесс

“Алдрич” компанийн өндөр цэвэршилттэй (99.8%) анатаз төрлийн $\text{TiO}_2(\text{IV})$ нунтаг нь анхдагч материал болгон ашиглагдсан. 10 г нунтаг дээжийг АНУ-д үйлдвэрлэгдсэн 1200 эргэлт/мин. бүхий өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрэмд өндөр цэвэршилттэй ган бөмбөг бүхий хуурай 80мл-ийн ган цилиндр саванд хийсэн. Агломерацийн процессоос

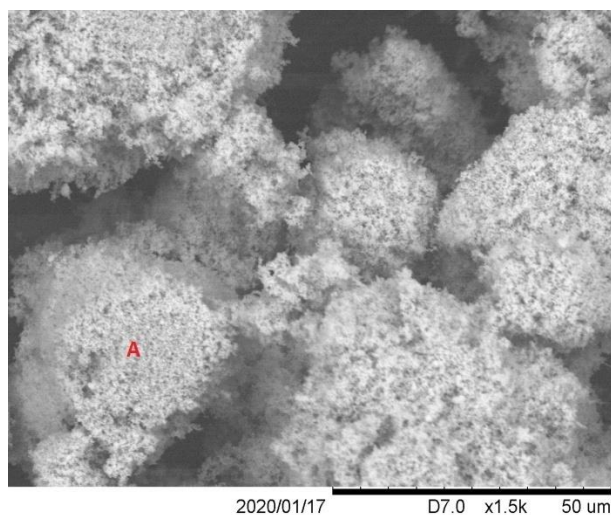
зайлсхийхийн тулд 5 минут тээрэмдээд -35°C -ийн температурын орчинд 1цаг хөргөх дарааллаар гүйцэтгэсэн. Нунтаглах явцад ган бөмбөгүүд нунтаг материалыг цохилтоор бутлана. Тээрэмдэх нь янз бүрийн түвшний бөөмийн хэмжээг багасгах энгийн арга бөгөөд өөрөөр хэлбэл макро түвшнээс нано түвшинд хүргэх явдал юм. Бөмбөгөөр тээрэмдэх нь үр дүнтэй механикаар тээрэмдэх процессуудын нэг бөгөөд тээрэмдэх хугацаа нь маш чухал үүрэг гүйцэтгэдэг. Энэ процессын явцад нойтон эсвэл хуурай тээрэмдэх нөхцлийг бий болгоно. Бөөмийн хэмжээ буурч байгаа нь нунтаг-бөмбөгийн жингийн харьцаанаас хамаарна. Эцсийн бүтээгдэхүүний бөөмийн хэлбэр нь бөмбөлөг хэлбэртэй байдаг. Бөмбөгний диаметрийг тохируулах замаар түүний нарийвчлалыг тохируулж болно. Тээрэмдэх ажлыг 15 минутаас 8 цаг 25 минутийн хооронд явуулсан. 15 ба 30 минутаар тээрэмдэх үед 1мм-ийн диаметртэй 8 том ган бөмбөг ашигласан. Тэдгээр бөмбөгүүдийн нийт жин нь 65.71 г байсан. Энэ үед нунтаг дээж ба ган бөмбөгийн массын харьцаа 1:6 байв. 1 ба 3 цагаар тээрэмдэх үед 0.5мм-ийн диаметртэй, нийт жин нь 58.05 г байх 17 жижиг ган бөмбөг ашигласан. Нунтаг дээж ба ган бөмбөгийн массын харьцаа 1:5 байв. Цааш нь 5, 6, 7 цагаар тээрэмдэх үед 0.3мм-ийн диаметртэй 36 маш жижиг ган бөмбөгүүд ашигласан. Тэдгээр бөмбөгний нийт жин 34.52 г байв. Энэ тохиолдолд нунтаг дээж ба ган бөмбөгийн массын харьцаа 1:3 байв. Улмаар 8 цаг 25 минут тээрэмдэх үед янз бүрийн (1мм-ийн диаметртэй 2 ширхэг ган бөмбөг, 0.8мм-ийн диаметртэй 4 ширхэг ган бөмбөг, 0.5мм-ийн диаметртэй 3 ширхэг ган бөмбөг, 0.3мм-ийн диаметртэй 7 ширхэг ган бөмбөг) диаметртэй холимог бөмбөг ашигласан. Тэдгээрийн нийт жин нь 41.9 г, нунтаг дээж ба ган бөмбөгийн массын харьцаа 1:4 байв. Нунтаглах процесс (2.19-р зургийн а, с, е, f) болон судалгааны явцад (2.19-р зургийн b, d) ашигласан төхөөрөмжүүдийг 2.19-р зураг дээр үзүүлэв.



2.14-р зураг. Нунтаглах процесс явуулахад ашигласан багажууд: а) Өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрэм, б) рентген дифрактометр, с) нунтаг TiO_2 дээж, д) Фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскоп (PCCS with Nanophox), е) янз бүрийн диаметртэй зэвэрдэггүй ган бөмбөгүүд, ф) нунтаг дээж хийх зориулалттай ган сав

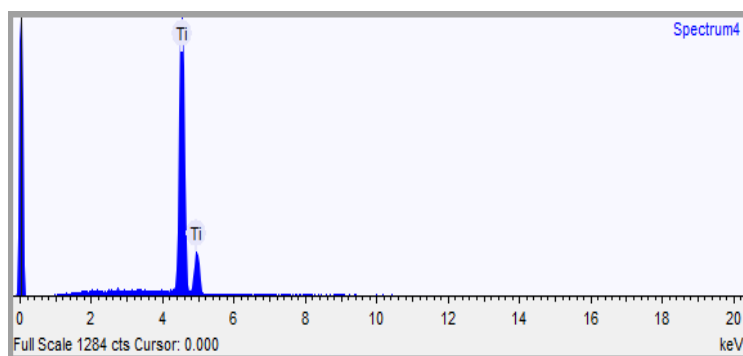
Тэмтрэх электрон микроскопын судалгаа (SEM):

Судалгааны дээжийг тэмтрэх электрон микроскоп (Energy dispersive x-ray spectroscopy (EDX)) багаж дээр хэмжсэн. Хэмжилтийн үр дүнгүүдийг 2.20, 2.21-р зургууд дээр үзүүлэв.



2.15-р зураг. Электрон микроскоп (SEM)-оор авсан анхдагч TiO_2 нунтгийн микро-зураг (1500 дахин өсгөсөн дүрс)

2.20-р зураг дээр сэвсгэр хэлбэртэй 50-80 мкм хэмжээтэй том бөөмүүд ажиглагдсан. 2.20-р зургийн А үсгээр тэмдэглэсэн хэсэгт шинжилгээ хийхэд зөвхөн дан ганц Ti гэсэн элементүүд илэрсэн. Үр дүнг 2.21-р зураг дээр үзүүлэв.

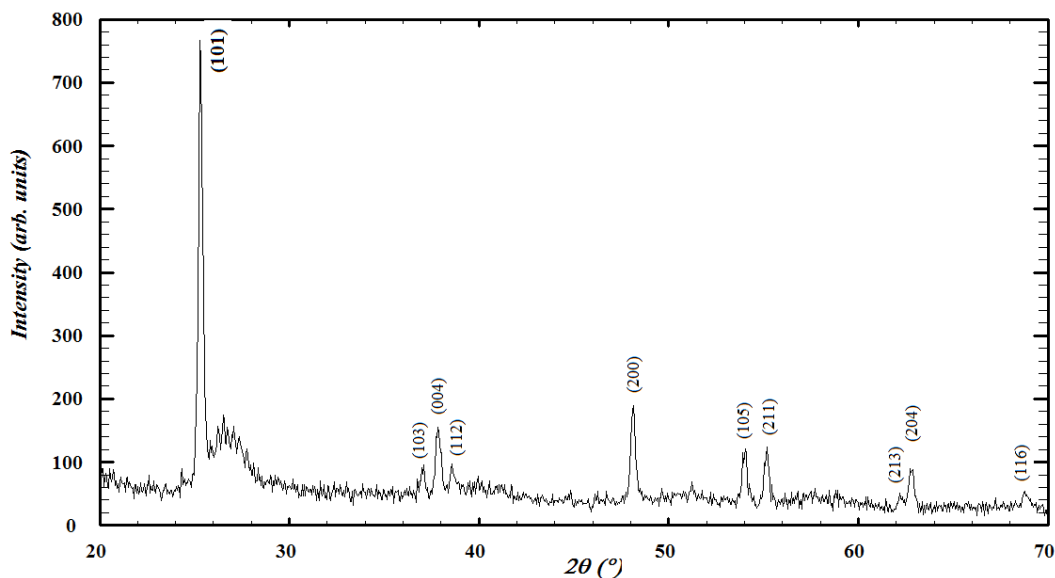


2.16-р зураг. Бие даасан том бөөм (А) дээр гүйцэтгэсэн элементийн шинжилгээний үр дүн

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

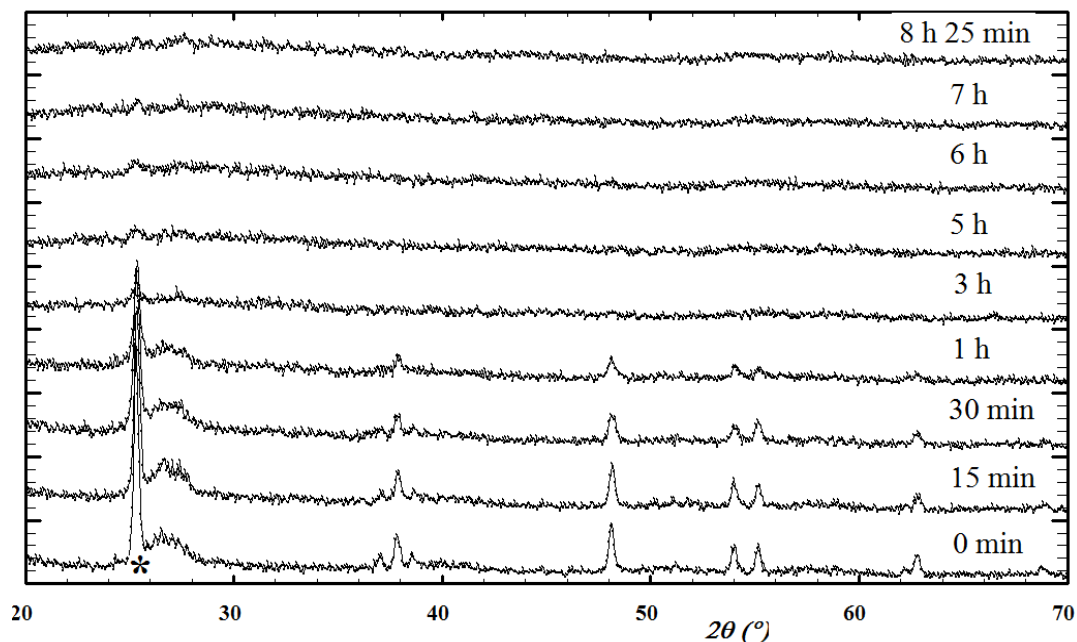
Рентген цацрагийн дифракцийн судалгаа (XRD):

Рентген цацрагийн дифракцийн нарийвчилсан хэмжилт (эрчмийн интеграл хэмжилт ба шугамын өргөсөлтийг шинжлэх замаар пикийн байрлалыг хэмжих, пикийн талбайг тодорхойлох зэрэг)-ийг $2\theta=13^{\circ}-70^{\circ}$ өнцөг мужид 0.02° өнцөг алхамтайгаар, алхам тус бүр дээр 2 секундйн зогсолттойгоор, гониомтрээр тоноглогдсон, шүүгдсэн монохроматик $\text{CuK}\alpha$ цацраг бүхий нунтгийн рентген дифрактометр “Enraf Nonius Delft” дээр гүйцэтгэсэн. Үүний тулд дифракцийн пикийн профилийн гаусс түгэлтийг хэрэглэсэн пикийг боловсруулдаг программыг ашигласан [27]. Уг рентген дифрактометрийн зургийг 2.19-р зургийн b) дээр үзүүлсэн. Рентген цацрагийн спектрийг боловсруулахад “FullProf Suite” программыг ашигласан [28]. Тээрэмдээгүй анхдагч дээжний рентген дифракцийн спектрийг 2.22-р зурагт үзүүлэв.



2.17-р зураг. Анхдагч дээж TiO_2 -ийн рентген дифрактограмм

Рентген фазын шинжилгээний дүнд анхдагч дээж TiO_2 нь $I41/amd$ гэсэн огторгуйн групп бүхий тетрагональ тэгш хэмтэй анатаз төрлийн титаны исэл ($TiO_2(IV)$) болох нь тогтоогдсон. 2.33-р зураг дээр анатаз төрлийн TiO_2 -ийн дифракцийн пикүүдэд харгалзах Миллерийн индекс (hkl) -үүдийг хаалтанд байгаа тоогоор тэмдэглэн үзүүлэв. Эндээс хамгийн их эрчимтэй дифракцийн пикийн Миллерийн индекс (101) болох нь харагдана. Дифракцийн спектрийн шугамын өргөсөлтийн шинжилгээг (101) индекстэй пикийн бодит профиль дээр гүйцэтгэсэн. 8 цаг хүртэл тээрэмдэх явцад рентгенограмм дээр ямар нэг фазын хувирал үзэгдэл ажиглагдаагүй болно. Харин 5 цагаас эхлэн дифракцын эрчим буурах замаар аморф фаз руу шилжиж байв. Гэтэл [27] ажилд анатаз төрлийн нунтаг TiO_2 -ийг 100 цаг хүртэл тээрэмдэх явцад бүтцийн фазын хоёр шилжилт (метастабиль фаз $TiO_2(II)$, өндөр даралтын $TiO_2(V)$)-үүдийг ажигласан байсан. 2.23-р зураг дээр янз бүрийн хугацаанд тээрэмдэж рентген дифрактометр дээр хэмжсэн TiO_2 дээжүүдийн рентгенограммыг харьцуулан үзүүлэв. Хэмжилтийг ШУТИС-ийн ХШУС-ийн Нанотехнологи, материал судлалын лаборатор дахь нунтгийн рентген дифрактометр “Enraf Nonius Delft 583” дээр гүйцэтгэсэн.



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

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

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

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

2.23-р зургийн дээжүүдийн рентгенограмм дээрх хамгийн өндөр пикийн өндрийн хагас дээрх бүтэн өргөний утгыг мэдсэнээр (1) томъёог ашиглан TiO_2 -ийн талстын хэмжээг тодорхойлж 2.2-р хүснэгтэнд үзүүлэв.

2.2-р хүснэгт. Тээрэмдэх хугацаа ба нунтаг TiO₂-ийн талстын хэмжээний хамаарал

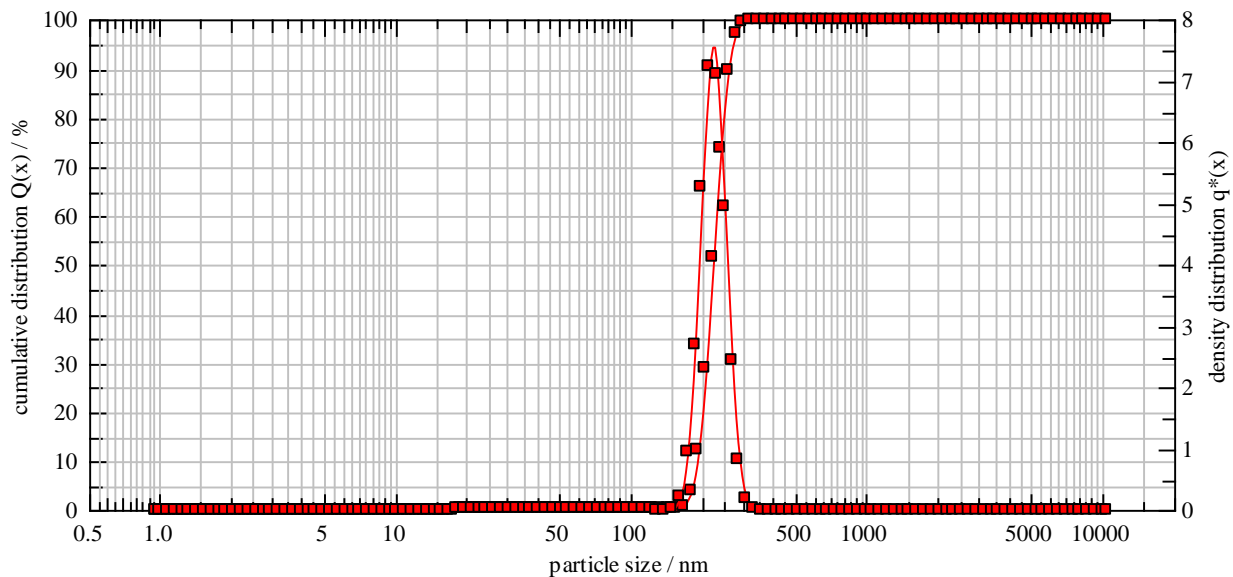
№	Тээрэмдсэн хугацаа	θ_0	$\cos(\theta_0)$	$\Delta B(2\theta_0)$	K	$\lambda, \text{нм}$ (Cu/K α)	D _c , нм
1	0	12.64 ⁰	0.9757	0.25 ⁰	0.94	0.154	34.0
2	15мин	12.69 ⁰	0.9755	0.29 ⁰	-	-	29.3
3	30мин	12.67 ⁰	0.9756	0.31 ⁰	-	-	27.4
4	1цаг	12.69 ⁰	0.9755	0.30 ⁰	-	-	28.3
5	3цаг	12.67 ⁰	0.9756	0.38 ⁰	-	-	22.3
6	5цаг	12.67 ⁰	0.9756	0.83 ⁰	-	-	10.2
7	6цаг	12.64 ⁰	0.9757	1.03 ⁰	-	-	8.2
8	7цаг	12.66 ⁰	0.9756	0.53 ⁰	-	-	16.0
9	8 цаг 25 мин	12.69 ⁰	0.9755	0.49 ⁰	-	-	17.3

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

Нунтаг TiO₂ бөөмийн хэмжээний судалгаа:

Фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскоп (PCCS) нь тунгалаг бус суспенз ба эмульсийн бөөмийн хэмжээ ба тогтворжилтийг 1нм-ээс 10.000 нм-ийн мужид нарийн хэмжилтийг нэгэн зэрэг гүйцэтгэдэг багаж юм. Нунтаг TiO₂ дээжийг нунтаглах хугацаанаас хамааруулан давхар нэрсэн усанд хийж суспензийн дээжүүд маягаар бэлдсэн. Тус суспензийг дисперслэхэд хэт авианы үүсгүүр KS-900F-ээр 1 минутын турш үйлчилсэн. PCCS-ийн хэмжилтэнд зориулсан суспензийн дээжийг 12.5мм өргөнтэй, 12.5мм-ийн гүнтэй, 36мм-ийн өндөртэй, 50мкл-2.000мкл хүртэл дүүргэх эзлэхүүн бүхий нэг удаагийн тунгалаг пластик уветт (Eppendorf UVette®, Sympatec Item No.NZ0020) саванд хийж бэлдсэн. Дээж бүхий уветтийг 632.8нм долгионы урттай HeNe-лазерийн цацрагийн замд ортогональ байхаар термостатийн тохируулга бүхий цэвэр устай саванд хийж төхөөрөмж дотор байрлуулдаг. Термостат бүхий савыг 0.22мкм шүүлтүүрээр шүүсэн давхар нэрсэн

усаар өндрийн $\frac{3}{4}$ байхаар дүүргэдэг. Хэмжилтийн үр дүнг боловсруулахад Windox 5 программыг ашигласан. Жишээ болгож 6 цагийн туршид нунтагласан TiO_2 дээжний үр дүнг 2.24-р зураг дээр сонгож үзүүлэв. 2.24-р зурагтай адилхан графикуудыг бусад тээрэмдсэн дээжүүдэд гарган авсан болно.



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

Кумулятив тархалтын 50%-д харгалзах бөөмийн хэмжээ нь тухайн дээжний бөөмийн дундаж хэмжээг заадаг. 2.24-р зургаас харахад бөөмийн дундаж хэмжээ 221 нм, бөөмийн хэмжээний тархалтын муж $41\text{нм} \div 343\text{нм}$, хувийн гадаргуугийн талбай $27.35 \text{ (m}^3/\text{cm}^3)$ гэж тус тус тодорхойлогдоно. Нанохэмжээтэй ($<100\text{нм}$) бөөмүүдийн тоо хэмжээ эзэлхүүний 0.04% -ийг эзэлж байв. Нягтын тархалтын хамаарлын муруйн хэлбэр Гаусс тэгш хэмтэй байв. Янз бүрийн хугацаанд нунтаглаж PCCS багажаар хэмжсэн бөөмийн хэмжээний утгуудыг туршилтын үр дүнг графикуудаас түүвэрлэн авч 2.3-р хүснэгтэнд эмхэтгэн үзүүлэв.

2.3-р хүснэгт. TiO_2 -ийн бөөмийн хэмжээний параметрууд

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

Материалын бөөмийн хэмжээ буурахад гадаргуугийн талбай ба гадаргуугийн эзлэхүүний харьцаа эрс нэмэгддэг. TiO_2 дээжийг 6 цаг тээрэмдсэний дараагаар хувийн гадаргуугийн талбайг 1.30-аас $27.35(m^2/cm^3)$ хүртэл өсгөж чадсан. TiO_2 дээжийн бөөмийн дундаж хэмжээг 4.6 мкм-ээс 221 нм хүртэл бууруулсан. 7 ба 8 цаг хүртэл тээрэмдсэн дээжүүдийн хувьд усанд тогтвортой суспензүүд бэлтгэж чадаагүй учраас PCCS багажаар хэмжих боломжгүй болсон.

Товч дүгнэлт

1. Рентген дифракцийн анализын дүнд анатаз TiO_2 -ийн хувьд нунтаглах хугацаанаас хамаарч ямар нэг фазын шилжилт ба аморфжих үзэгдэл ажиглагдаагүй.
2. Өндөр энергийн бөмбөгөн тээрмийн аргаар анатаз төрлийн TiO_2 нунтаг дээжийн талстын хэмжээг 34 нм-ээс 8 нм хүртэл бууруулсан.
3. Фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскопийн хэмжилтээр ~8нм хэмжээтэй талст агуулсан TiO_2 бөөмийн дундаж хэмжээ 221 нм гэж тодорхойлсон. Нанохэмжээтэй (<100нм) бөөмүүдийн тоо хэмжээ эзлэхүүний 0.04% -ийг эзэлж байв.

3-Р БҮЛЭГ. Нанохэмжээт Ti_3O_5 кристаллыг гарган авах судалгаа

3.1 Өндөр температурт нанохэмжээт Ti_3O_5 кристаллыг синтезлэх

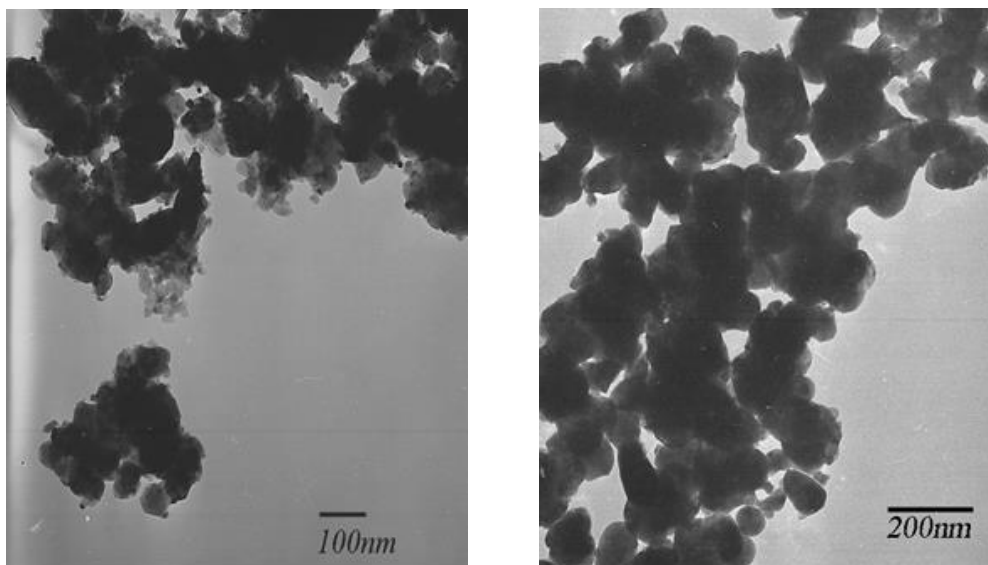
Нанохэмжээт Ti_3O_5 кристаллыг өндөр температурт синтезлэхийн тулд бид өмнөх судалгааны ажлаараа өндөр энергийн бөмбөгөн тээрмээр гарган авсан талстын хэмжээ нь 8нм бүхий анатаз төрлийн TiO_2 бөөмийг ашигласан [29]. Туршилтыг ШУТИС-ийн ХШУС-ийн Химийн инженерчлэлийн салбарын Т-404 тоот лабораторид суурилуулсан өндөр температурын <Nabertherm> зууханд явуулсан (3.1-р зураг). Нэгдсэн хяналтын систем бүхий кварцан хоолойт зуухыг олон процесст ашиглах боломжтой.



3.1-р зураг. Өндөр температурын <Nabertherm> шатаах зуух

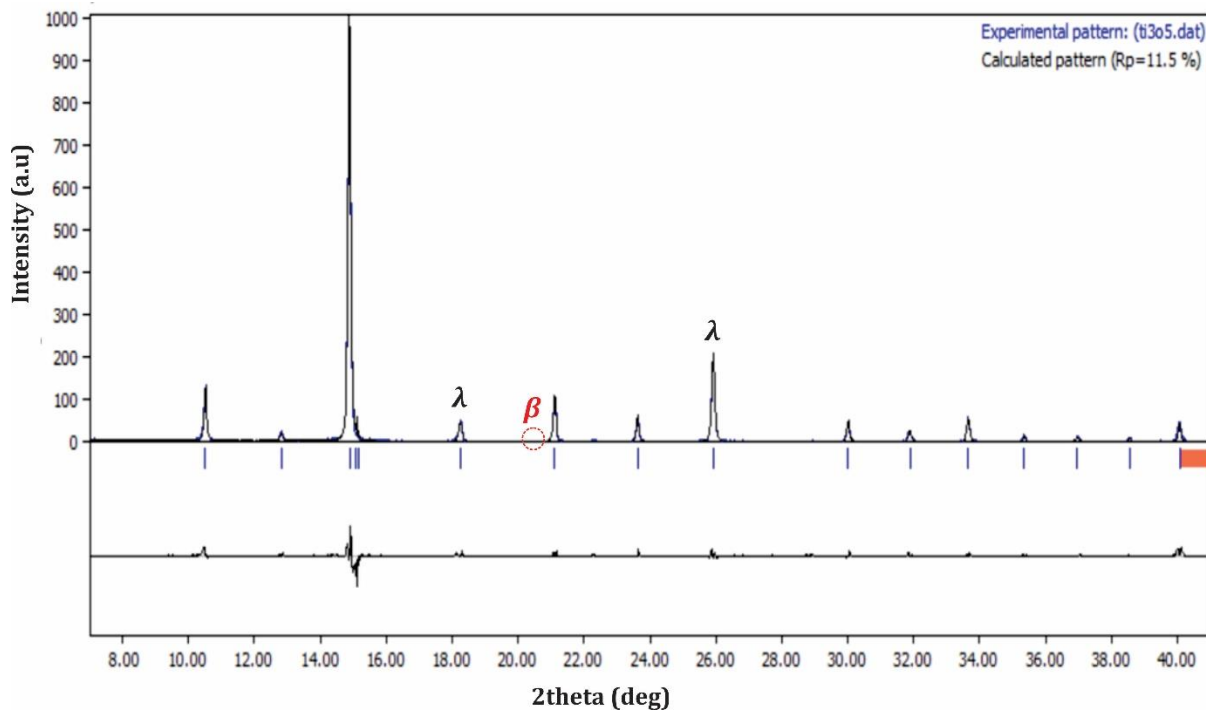
Тус шатаах зуух нь $1700^{\circ}C$ хүртэл халаах чадвартай, зуухыг ажилуулахаас өмнө 1 бар хүртэл даралттай вакуумын орчин үүсгэх боломжтой. Дээжийг $1200^{\circ}C$ температурт 5 цагийн туршид инертийн хийн орчинд гүйцэтгэсэн. Энэ үед инертийн хийн урсгал 0.7л/мин. байв.

Нанохэмжээт Ti_3O_5 нэгдэл үүссэнийг шалгахын тулд шилжилтийн электрон микроскоп (ТЕМ) дээр хэмжилт хийсэн. ТЕМ (JEOL JEM-2000 EXII)-ийн хэмжилтийг Япон улсын Нигитагийн их сургуульд гүйцэтгэсэн. ТЕМ-ийн үр дүнг 3.2-р зурагт үзүүлэв.



3.2-р зураг. SiO_2 -ийн матриц дотор шигдэж үүссэн нанохэмжээт Ti_3O_5 кристаллыг TEM микроскопоор авсан микрозураг

Зургаас дээж нь микрометрийн урттай блок-хэлбэртэй талстуудаас бүрдэнэ. Энэ кристаллын хэмжээ том юм. Энэ үүднээс тус дээжийг блок-хэлбэрийн ламбда трититан пентоксид (блок-төрлийн λ - Ti_3O_5) гэж нэрлэх боломжтой юм. Энэ үр дүнг бас XRD-ийн шинжилгээгээр баталгаажуулсан (3.3-р зураг).



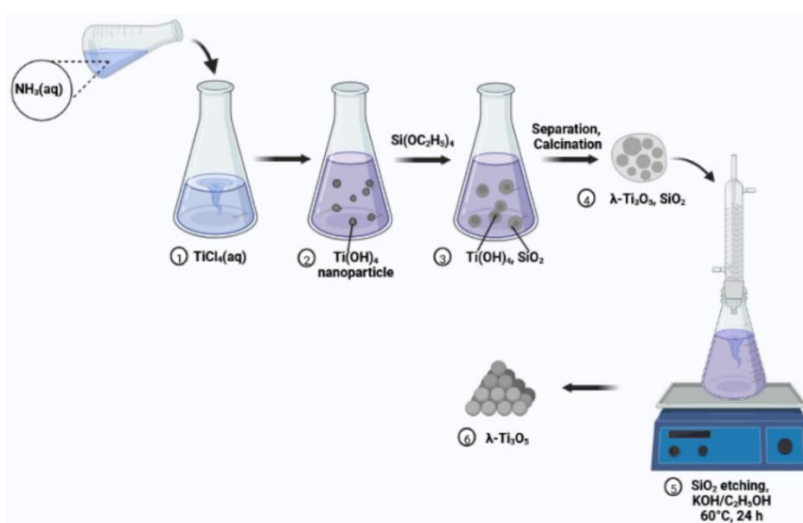
3.3-р зураг. Инертийн хийн орчинд 1200°C температурт гарган авсан нанохэмжээт Ti_3O_5 дээжийн рентгенограмм

Рентген дифракцийн анализын үр дүнгээс тухайн дээжид моноклин тэгш хэмтэй хоёр фаз (λ - Ti_3O_5 ба β - Ti_3O_5)-ууд тодорхой хэмжээгээр үүссэнийг тодорхойлсон. Мөн үүний хажуугаар дараахь хольцын фазууд ажиглагдсан: Ti_4O_7 , Ti_9O_{17} , анатаз төрлийн TiO_2 . Дифрактограмм дахь хамгийн өндөр эрчимтэй дифракцын пик дээр үл мэдэгдэх фаз харгалзана.

3.2 Золь-гел аргаар нанохэмжээт Ti_3O_5 -ийг гарган авах

Сүүлийн жилүүдэд дулааны энергийг хадгалах, оптик хадгалах хэрэгсэл зориулж нанохэмжээт Ti_3O_5 материалын кристалл бүтэц ба бусад шинж чанаруудыг эрчимтэй судалж байна. Тухайлбал, Ti_3O_5 -ийг гарган авах аргууд, Ti_3O_5 фазуудын бүтэц, фазын шилжилтийн онцлог шинжүүд болон хийн мэдрэгч, дулааны энерги хадгалалт, оптик хадгалах хэрэгсэл, катализатор, фотокатализ, хэт дамжуулал гэх мэт бусад шинэ хэрэглээнүүд, мөн тэдгээрийн хэтийн төлвийн тухай иж бүрэн тоймыг нэгтгэн дүгнэсэн байв. Өнөөдрийн байдлаар судлаачид Ti_3O_5 -ийг гарган авахад олон тооны аргуудыг туршиж үзээд байна. Тухайлбал, метал-дулааны ангижруулалт, нүүрстөрөгчийн дулаанаар ангижруулах, устөрөгчөөр ангижруулах, нүүрстөрөгчийн моно-ислээр ангижруулах, цахилгаан-химийн ангижруулалт, химийн ууршуулалтаар зөөвөрлөх гэх мэт.

Золь-гел аргаар дээжийг синтезлэхийн тулд дараахь процедурын дагуу туршилтыг гүйцэтгэсэн. Туршилтын диаграммыг 3.4-р зураг дээр үзүүлэв.



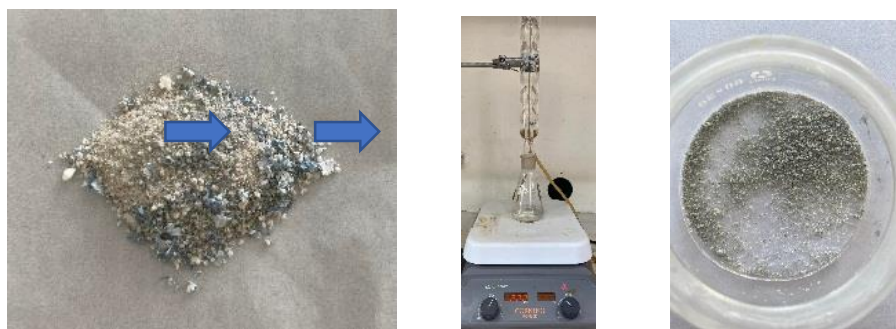
3.4-р зураг. Туршилт гүйцэтгэсэн аргачлалын диаграмм

Золь-гель аргаар гарган авсан дээжийг янз бүрийн температурт шатааж, тохиромжтой шатаалтын горимыг сонгон авсан ба тохиромжтой шатаалтын нөхцөл болох 1300 °С-д янз бүрийн урсгал хурдтай аргон хийн ба азот хийн орчинд шатааж тохиромжтой хийн урсгал хурдыг тодорхойлсон.



3.5-р зураг. Ti₃O₅-ийг гарган авах дараалал

Гарган авсан SiO₂-ийн агуулгатай λ-Ti₃O₅-ийн нунтаг дээжийг шүлтлэг орчинд уусгаж, цэвэршилийн зэргийг өндөр болгосон.

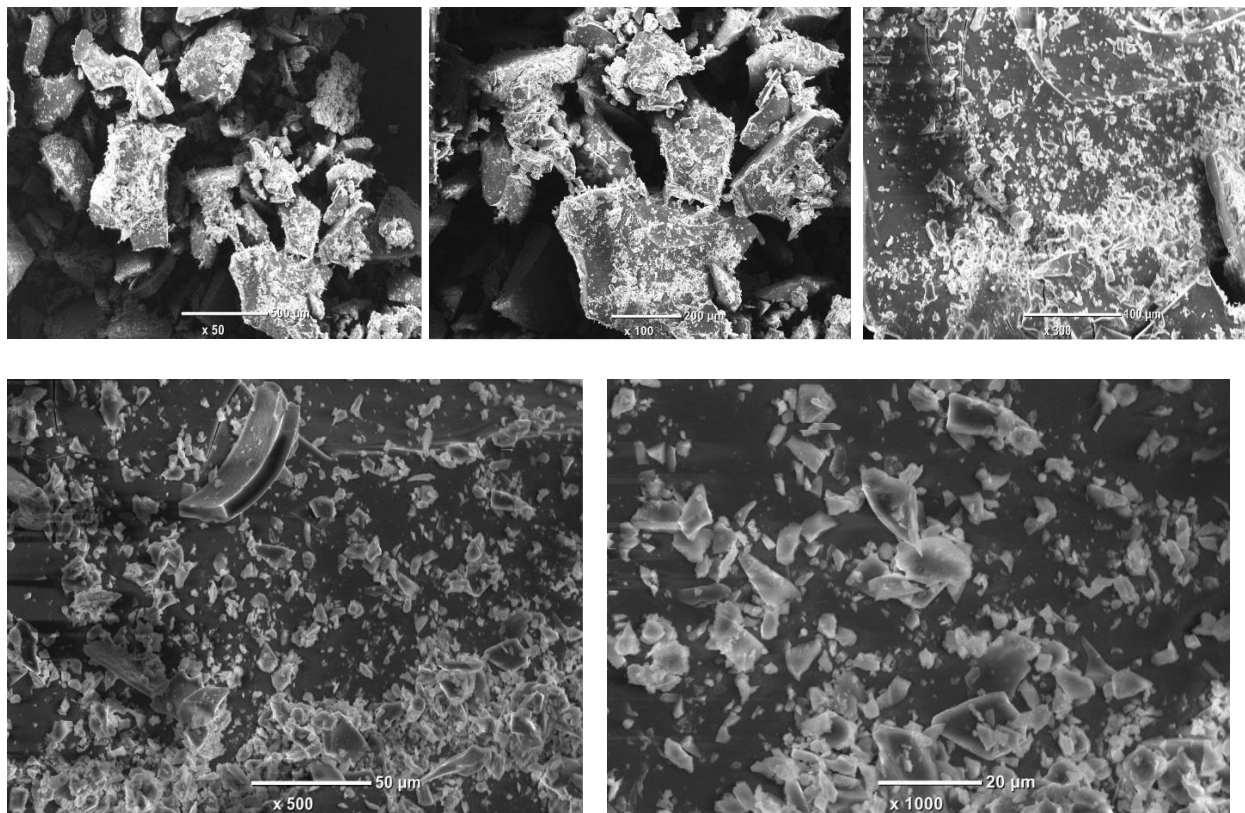


3.6-р зураг. Судалгааны дээжийг хутгаж холих, хатаах дараалал

Хутгах явцад 9.6 мл усан аммиак (6.8×10^{-2} моль дм⁻³)-ийг 420 мл TiCl₄ усан уусмал руу (2.8×10^{-2} моль дм⁻³) нэмсэн. Дараа нь 24 мл тетраэтоксисилан (TEOS) нэмж, тус уусмалыг 20 цагийн турш хутгана. Дараа нь гарган авсан гелийг центрифугийн аргаар бөөгнөрүүлж, метанол ба хлороформоор угааж, 60°C температурт нэг өдрийн туршид хатаана. Үүссэн хуурай нунтгыг янз бүрийн температурт таван цагийн турш 0.7-5 (м/мин) урсгалын хурдтайгаар аргон ба азотын хийд оруулж синтезийн процессуудыг явуулна. Өөрөөр хэлбэл, 1100°C, 1200°C, 1300°C температурын утгуудад #1, #2, #3 дээжүүд, харин бусад #3, #4, #5, #6 дээжүүд нь 1300°C температурын үе дэх аргон ба азотын хийн урсгалын

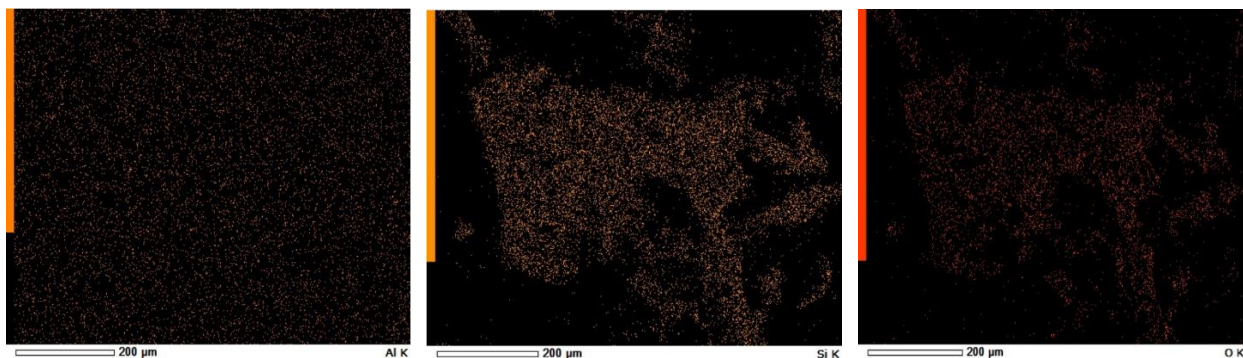
хурдны өөрчлөлтүүдэд тус тус харгалзана. 1300°C температурт КОН уусмалаар угаасны дараахь дээжийг #7-оор тэмдэглэсэн болно.

Өндөр температурт шатаахаас өмнөх үеийн дээжийн хэмжилтийг Япон улсын SEM/EDX (TM1000-Hitachi, Japan) дээр гүйцэтгэж үр дүнг 3.7-р зурагт үзүүлэв. Дээж дэх талстуудын зургийг тэмтрэхдээ 500мкм (50 дахин өсгөсөн), 200мкм (100 дахин өсгөсөн), 100мкм (300 дахин өсгөсөн), 50мкм (500 дахин өсгөсөн), 20мкм (1000 дахин өсгөсөн)-ийн масштаб хүртэл өсгөж авсан. 3.7-р зургаас харахад өндөр температурт шатаахаас өмнөх үеийн дээж дахь бөөмсийн хэлбэр нь янз бүрийн өнцөг үүсгэсэн өөр өөр хэлбэртэй хатуу кристалл талстуудаас тогтож байгаа нь харагдана.



3.7-р зураг. Дээжийг шатаахаас өмнөх үеийн SEM/EDX-ийн 500мкм, 200мкм, 100мкм, 50мкм, 20мкм-ийн масштаб хүртэл өсгөж авсан микрозураг

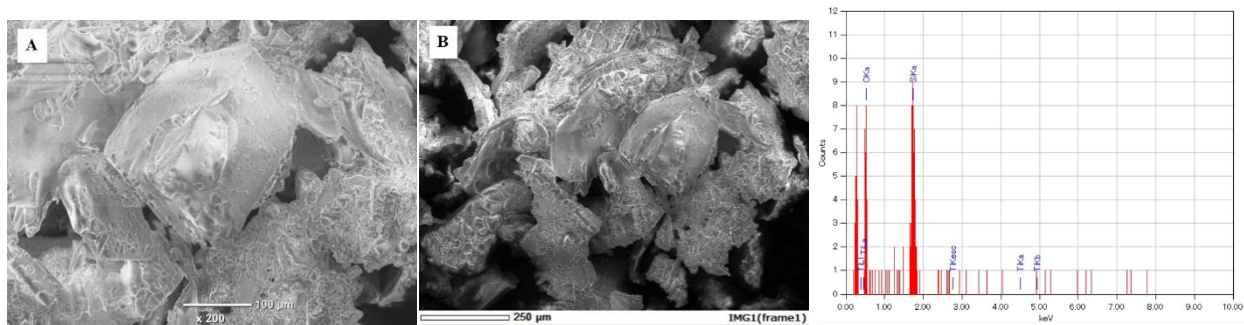
50мкм-ийн хэмжээс дээрх микрозургаас янз бүрийн хэлбэртэй кристалл талстуудаас гадна зөв тэгш өнцөгт хэлбэртэй цөөн тооны талстууд ажиглагдсан. 3.8-р зураг дээр дээж дэх Ti, Si, O-атомуудын тоон хэмжээний тархалтыг 200мкм-ийн масштаб дээр харьцуулан үзүүлэв.



3.8-р зураг. Дээжийг шатаахаас өмнөх үеийн SEM/EDX-ийн 200мкм-ийн масштабаар Ti , Si , O -ийн атомуудын найрлагын тархалтууд

EDX анализын дүнд тухайн дээж дахь Ti (21.58%), Si (28.93%), O (49.94%)-ийн атомуудын тоо хэмжээг тус тус тодорхойлсон. 3.8-р зургаас 200мкм-ийн масштаб дээр Ti атомууд жигд, Si -ийн атомууд гол хэсэгтээ шигүү, харин O -ийн атомууд гол хэсэгтээ сийрэг хэлбэрээр тархаж хуваарилагдсан байгаа нь харагдаж байна.

1300°C-ийн синтезийн температурт гарган авсан Ti_3O_5 кристаллын морфологи болон EDX хэмжилтийн үр дүнг 3.9-р зурагт үзүүлэв. 100 мкм ба 250 мкм-ийн масштабууд дээр Ti_3O_5 кристаллуудын SEM-ийн зургуудыг өсгөж гарган авсан. Зургаас харахад бөөмсийн морфологийн дийлэнх хэсгийг жигд бус хавтгай хэлбэртэй кристаллууд эзлэн оршиж байна.



3.9-р зураг. 1300°C дээр гарган авсан Ti_3O_5 кристаллын 100мкм (200 дахин өсгөсөн) ба 250мкм масштабуудад харгалзах SEM микрозургууд (а, б). Ti_3O_5 кристаллын EDX спектр ба элементийн зураглал (с).

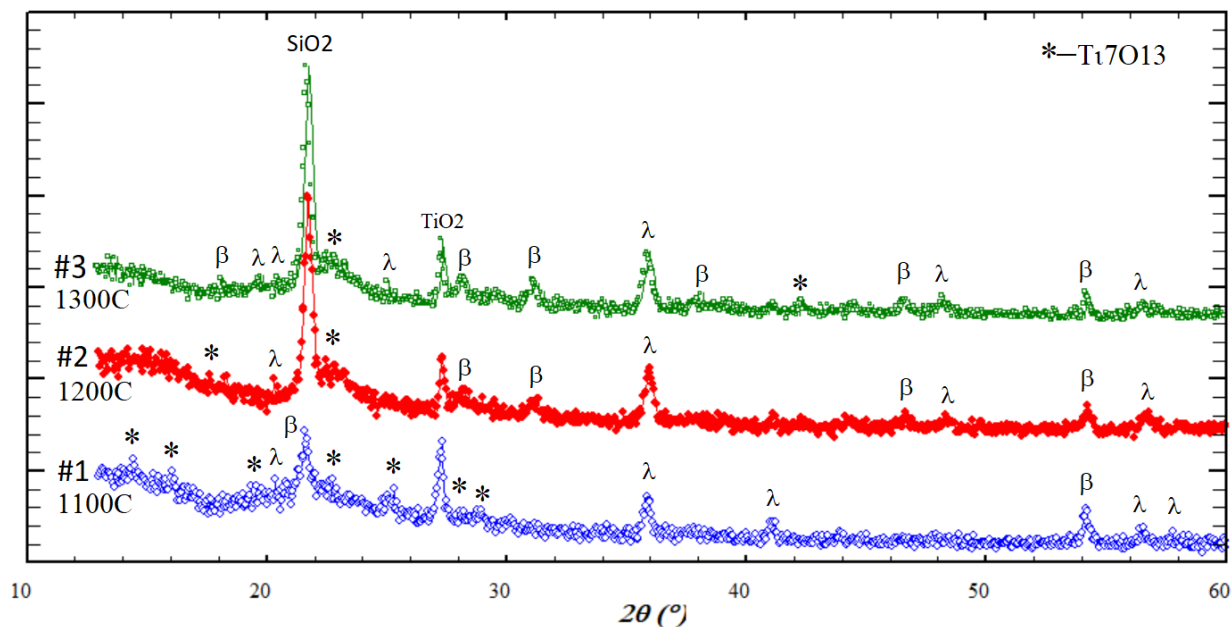
Ti_3O_5 кристаллын найрлагыг EDX шинжилгээгээр тодорхойлсон. EDX шинжилгээний үр дүнгээс үзэхэд дээж дэх Ti , Si , O -ийн найрлагууд харгалзан 0.20%, 38.25%, 61.54% утгуудтай байна.

Рентген туяаны дифракц (XRD)-ийн хэмжилтийг Cu K α цацраг ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) бүхий <Enraf Nonius Diffractis 583> дээр хийсэн. Рентген фазын шинжилгээг гүйцэтгэхэд “FullProf. Suite” ба <Match!> зэрэг програмуудыг ашигласан.

Синтезийн температурын нөлөөлөл

Синтезийн зорилго нь SiO₂-ийн матриц дотор шигдсэн нанохэмжээт Ti₃O₅ кристаллуудыг үүсгэх зорилготой. Дээжүүдийг синтезлэх процессын үед аргон хийн урсгалын хурд 0.7 (л/мин) гэсэн тогтмол утгатай байсан. Харин дээжүүдийг өндөр температурт 5 цагийн туршид шатаасан. Дээжүүдийг гарган авах үед шатаах зуухан доторхи агаарыг 1бар даралттай вакуум үүсгэх хүртэл соруулж байсан.

3.10-р зураг дээр тасалгааны температур дахь дээжүүдийн (#1÷#7) рентген дифрактограммуудыг харьцуулан үзүүлэв. Рентген дифрактометр дээр дээжүүдийг дараахь нөхцлөөр хэмжсэн: сарнилын өнцгийн муж $2\theta^0=13^0-60^0$, өнцөг алхам 0.02^0 , өнцөг алхам тус бүр дээр хэмжих хугацаа 2 секунд.



3.10-р зураг. 1100⁰C (1-р дээж, хөх), 1200⁰C (2-р дээж, улаан), 1300⁰C (3-р дээж, ногоон) дээр синтезэлсэн дээжүүдийн рентген дифрактограмм

Урвалын процессын параметрууд болон рентген фазын анализын дүнд гарган авсан үр дүнг 3.1-р хүснэгтэд эмхэтгэн үзүүлэв.

3.1-р хүснэгт. Урвалын параметрууд ба үүссэн фазуудын тоо хэмжээ

Дээж	#1	#2	#3
Синтезийн температур (°C)	1100	1200	1300
Аргон хийн урсгалын хурд (л/мин)	0.7	0.7	0.7
λ -Ti ₃ O ₅ (%)	23.4	28.1	27.6
β -Ti ₃ O ₅ (%)	10.9	11.2	20.1
Рутил төрлийн TiO ₂ (%)	9.7	6.9	7.8
Субоксид Ti ₇ O ₁₃ (%)	45.3	34.5	22.1
Цахиурын давхар исэл SiO ₂ (%)	10.6	19.1	22.0

3.10-р зураг дээрх өндөр эрчимтэй дифракцийн том пик нь SiO₂-аас шалтгаалан үүсч байгаа юм. SiO₂-ийн (Entry # 00-076-1390, Match!) өндөр эрчимтэй өргөн пик 1100°C температурт $2\theta^0=21.60^0$, 1200°C температурт $2\theta^0=21.70^0$, 1300°C температурт $2\theta^0=21.74^0$ өнцгийн утгууд дээр өсөх эрэмбээр ажиглагдсан. Синтезийн температур нэмэгдэхийн хирээр тус дифракцийн пикийн эрчим өсч байв. Өөрөөр хэлбэл, SiO₂-ийн талсжилтийн зэрэг нэмэгдэж байсан. Рентген фазын анализын дүнд синтезийн температураас хамааруулж дээжүүдэд агуулагдах фазуудын төрөл ба тэдгээрийн тоо хэмжээг дараахь байдлаар тодорхойлсон: 1100°C температурт λ -Ti₃O₅ (Entry # 00-082-1137 Match!)(23.4%), β -Ti₃O₅ (Entry # 00-011-0217 Match!)(10.9%), рутил төрлийн TiO₂ (Entry # 00-089-0552 Match!)(9.7%), субоксид Ti₇O₁₃ (Entry # 00-085-1059 Mathch!)(45.3%), цахиурын давхар исэл SiO₂ (10.6%); 1200°C температурт λ -Ti₃O₅ (28.1%), β -Ti₃O₅ (11.2%), рутил төрлийн TiO₂ (6.9%), Ti₇O₁₃ (34.5%), цахиурын давхар исэл SiO₂ (19.1%); 1300°C температурт λ -Ti₃O₅ (27.6%), β -Ti₃O₅ (20.1%), рутил төрлийн TiO₂ (7.8%), Ti₇O₁₃ (22.1%), цахиурын давхар исэл SiO₂ (22.0%). Синтезийн температур өсөх үед λ -Ti₃O₅ фазын тоо хэмжээ 23.4%-оос 28.1% хүртэл өсөөд 1300°C дээр бага зэрэг буурч 27.6% утгатай болох үед рутил-TiO₂-ийн хувьд 9.7%-аас 6.9% хүртэл буурч, 1300°C утга дээр буцаад 7.8% хүртэл бага зэрэг өсөх хандлага ажиглагдсан. Гэтэл β -Ti₃O₅ фазын тоо хэмжээ 10.9%-аас 20.1% хүртэл нэмэгдэх үед субоксид Ti₇O₁₃ фазын тоо хэмжээ 45.3%-аас 22.1% хүртэл буурч байсан. Гарган авах температураас хамаарч аморф SiO₂ фазын тоо хэмжээ 10.6%-аас 22.1% хүртэл нэмэгдэхэд 1100°C температурт субоксид Ti₇O₁₃ фаз их хэмжээгээр үүсч байв. Ti₇O₁₃ нь P-1 огторгуйн

групп бүхий триклиник тэгш хэмтэй фаз руу талсждаг [48]. Бууруулах процессын явцад Ti_7O_{13} субоксид үүсдэг [30]. Судалгааны зарим ажлуудад Ti_nO_{2n-1} ($3 \leq n \leq 7$) гэсэн ерөнхий томъёо бүхий Ti_4O_7 , Ti_8O_{15} зэрэг магнели фаз (Magnéli phase)-уудыг электродын материал [31, 32], цахилгаан катализ [33]-д хэрэглэх талаас нь судалсан байсан. Эндээс үзэхэд бидний судалгааны хувьд нанохэмжээт Ti_3O_5 фазауудыг синтезлэхэд хамгийн тохиромжтой температур $1300^\circ C$ болох нь харагдана. Учир нь синтезлэх температураас хамаарч нанохэмжээт Ti_3O_5 фазауудын нийт тоо хэмжээ 34.3%-оос 47.7% хүртэл нэмэгдэж байна.

Дээжүүдийн талстын хэмжээ ба синтезийн температур хамаарлыг 3.2-р хүснэгтэд үзүүлэв. Талстын хэмжээг тооцоолохдоо Шеррерийн тэгшитгэлийг ашиглан 3.10-р зургийн рентгенограмм дээрх сарнилын $2\theta = 35.93^\circ$ өнцөгт харгалзах λ - Ti_3O_5 -ийн өндөр эрчимтэй пикийг сонгон авсан болно.

3.2-р хүснэгт. Талстын хэмжээ ба синтезийн температурын хамаарал

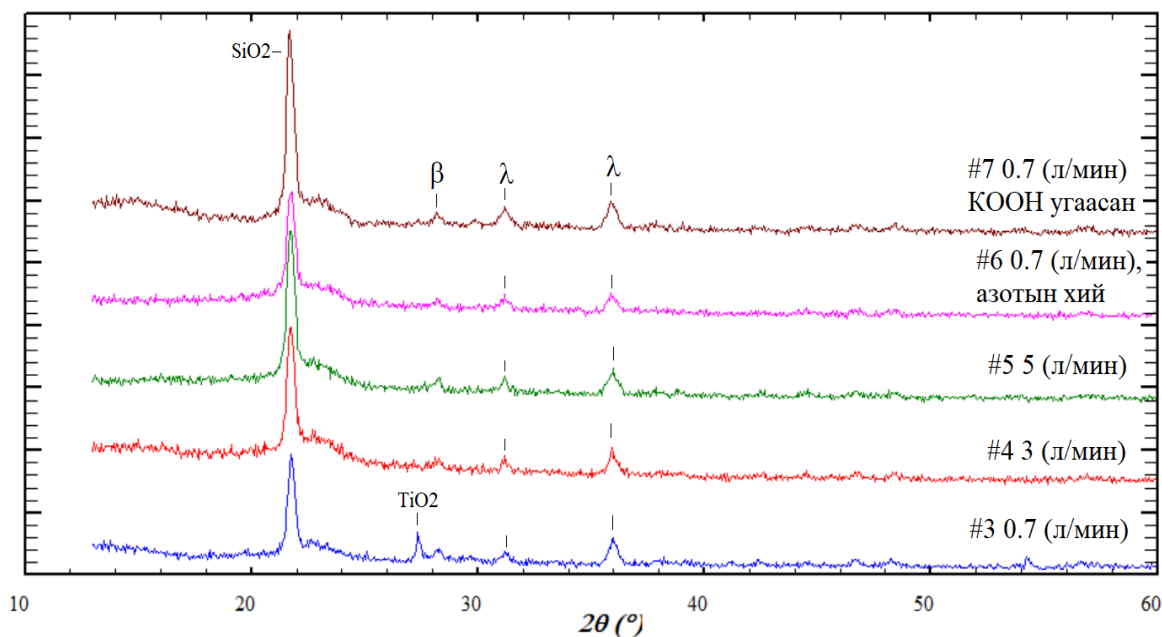
Синтезийн температур, $^\circ C$	Талстын хэмжээ, нм
1100	14.77
1200	16.45
1300	18.16

3.2-р хүснэгтээс харахад дээжүүдийг гарган авах температур $1100^\circ C$ -ээс $1300^\circ C$ хүртэл өсөхөд талстын хэмжээ 14.77 нм-ээс 18.16 нм хүртэл нэмэгдэж байна.

Аргон ба азотын хийн урсгалын нөлөөлөл

Тус дэд бүлгийн зорилго нь $1300^\circ C$ тогтмол температурт гарган авч буй дээжийн кристалл бүтцэд аргон ба азотын хийн урсгалын хурд хэрхэн нөлөөллөхийг судлахад оршино. #3÷#7 дугаартай дээжүүдийг тогтмол $1300^\circ C$ температурт гарган авсан бөгөөд аргоны хийн урсгалын хурд 0.7÷5 л/мин-ийн хооронд өөрчлөгдөнө. Харин #6 дээжийн хувьд 0.7 л/мин урсгалын хурдтай азотын хий ашигласан. Мөн #7 дээжийг 0.7 л/мин урсгалын хурдтай аргон хийн орчинд гарган авсан хэдий SiO_2 -ийг зайлуулахын тулд КОН уусмалаар угаасан болно. 3.11-р зураг нь #3÷#7 дугаартай дээжүүдийн харьцуулсан рентгенограммуудыг харуулна. Рентген фазын анализын дүн нь #4÷#7 дээжүүдийн ерөнхий

фазуудын кристалл бүтэц нь $C2/m$ гэсэн огторгуйн групп бүхий моноклин тэгш хэмтэй болохыг баталсан.



3.11-р зураг. Хийн урсгалын хурд өөрчлөгдөх үед 1300°C дээр синтезэлсэн дээжүүдийн харьцуулсан рентген дифрактограмм

Урвалын процессийн параметрууд болон үүсч буй фазуудын тоо хэмжээг 3.3-р хүснэгтэнд эмхэтгэн үзүүлэв.

3.3-р хүснэгт. Урвалын параметрууд ба үүссэн фазуудын тоо хэмжээ

Дээж	#3	#4	#5	#6	#7
Синтезийн температур ($^{\circ}\text{C}$)	1300	1300	1300	1300	1300
Аргон хийн урсгалын хурд (л/мин)	0.7	3	5	-	0.7
Азотын хийн урсгалын хурд (л/мин)	-	-	-	0.7	-
КОН уусмалаар угаасны дараа	-	-	-	-	√
λ - Ti_3O_5 (%)	27.6	60.3	49.1	55.0	42.9
β - Ti_3O_5 (%)	20.1	7.7	14.0	18.7	7.0
Рутил төрлийн TiO_2 (%)	7.2	-	-	-	-
Ti_7O_{13} (%)	22.1	-	-	-	-
Цахиурын давхар исэл SiO_2 (%)	22.0	31.0	36.9	26.3	49.9

3.3-р хүснэгтээс харахад аргон хийн урсгалын хурд 0.7 (л/мин) бүхий #3 дээж нь дараахь 5 фазаас тогтож байв: λ -Ti₃O₅ (27.6%), β -Ti₃O₅ (20.1%), рутил төрлийн TiO₂ (7.8%), Ti₇O₁₃ (22.1%), аморф кристобалит SiO₂ (22.0%). Аргон хийн урсгалын хурдыг 3-аас 5 (л/мин) хүртэл хүртэл өөрчлөхөд #4 ба #5 дээжүүдийн хувьд рутил төрлийн TiO₂ ба Ti₇O₁₃ фазууд ажиглагдаагүй. Энэ үед λ -Ti₃O₅ фазын тоо хэмжээ өсч, β -Ti₃O₅ фазын тоо хэмжээ буурч байв. Азотын хийн урсгалын хурд 0.7 (л/мин) бүхий #6 дээжийн хувьд λ -Ti₃O₅ ба β -Ti₃O₅ фазуудын тоо хэмжээ өсч, TiO₂ ба Ti₇O₁₃ фазууд ажиглагдаагүй. Аргон хийн урсгалын хурд 0.7 (л/мин) бүхий #7 дээжийг КОН уусмалаар үйлчилсэн боловч SiO₂ фазыг дээжээс зайлуулж чадаагүй ба харин эсрэгээр SiO₂ фазын тоо хэмжээ нэмэгдэж байсан. Тус дээжийн хувьд TiO₂ ба Ti₇O₁₃ фазууд ажиглагдаагүй. Хэрвээ бид судалгааны дээжүүдээс SiO₂ фазыг зайлуулж чадсан гэж үзээд λ -Ti₃O₅ ба β -Ti₃O₅ фазуудын тоо хэмжээг дахин тооцоолбол дараахь үр дүнд хүрэх болно: #4 дээжийн хувьд λ -Ti₃O₅ (88.4%), β -Ti₃O₅ (11.6%); #5 дээжийн хувьд λ -Ti₃O₅ (77.8%), β -Ti₃O₅ (22.2%); #6 дээжийн хувьд λ -Ti₃O₅ (74.5%), β -Ti₃O₅ (25.6%); #7 дээжийн хувьд λ -Ti₃O₅ (85.9%), β -Ti₃O₅ (14.1%). Эндээс үзэхэд λ -Ti₃O₅ ба β -Ti₃O₅ фазуудын үүсэл дээр хийн урсгалын хурд хүчтэй нөлөөлдөг болох нь харагдаж байна. Дээжүүдийн талстын хэмжээ ба хийн урсгалын хурдны хамаарлыг 3.4-р хүснэгтэд үзүүлэв.

3.4-р хүснэгт. Талстын хэмжээ ба хийн урсгалын хурдны хамаарал

Хийн урсгалын хурд, (л/мин)	Талстын хэмжээ, нм
0.7	18.16
3	15.03
5	9.69

3.4-р хүснэгтээс харахад дээжүүдийг гарган авах үеийн хийн урсгалын хурдыг 0.7-оос 5 (л/мин) хүртэл нэмэгдүүлэхэд талстын хэмжээ 18.16-аас 9.69 нм хүртэл буурч байгаа нь ажиглагдсан. Хийн урсгалын хурдыг нэмэгдүүлэхэд рентгенограмм дээрх дифракцын пикийн өргөн өргөсч байсан. Үүнээс шалтгаалж дээжүүд дэх талстын хэмжээ буурч байгаа юм.

Өөрөөр хэлбэл, бид синтезийн 1300⁰С температурт, аргоны хийн урсгалын хурд 5 (л/мин) байх үед хамгийн бага таслтын хэмжээ бүхий (~ 9.7нм) λ -Ti₃O₅ -ийг үүсгэж чадсан.

Синтезийн температур 1300°C , азотын хийн урсгалын хурд $0.7(\text{л/мин})$ үед $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (55.0%) ба $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (18.7%) фазууд үүсдэгийг тогтоосон. Дараа нь тус дээжийг КОН уусмалаар үйлчлэхэд $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ фазын тоо хэмжээ 86% хүртэл өсч, харин $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ фазын тоо хэмжээ 14% хүртэл буурч байв. Аргоны хийн урсгалын хурдыг нэмэгдүүлэхэд субоксид Ti_7O_{13} ба рутил төрлийн TiO_2 фазуудыг ажиглагдаагүй. Синтезийн 1300°C температурт, аргоны хийн урсгалын хурд $5(\text{л/мин})$ байх үед хамгийн бага таслтын хэмжээ бүхий ($\sim 9\text{нм}$) $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ -ийг үүсгэж чадсан.

4-Р БҮЛЭГ. Ритвельдийн боловсруулалтаар Ti_3O_5 кристалл бүтцийг тодорхойлох

4.1 Ритвельдийн арга

Ритвельдийн боловсруулалт нь кристалл материалын бүтцийг тодорхойлоход зориулагдсан Хюго Ритвелдийн зохиосон арга юм. Нунтаг дээжийн рентген ба нейтроны дифракц нь тодорхой байрлал дахь рефлексүүдээр (пикийн эрчим) тодорхойлогдох дүрсийг (дифрактограмм) өгдөг. Эдгээр рефлексийн өндөр, өргөн, байрлалуудыг ашиглан материалын бүтцийн олон параметруудийг тодорхойлж болно. Ритвельдийн арга нь онолын рефлексийн шугамын профайлыг туршлагаар хэмжсэн рефлексийн профайлтай давхцаж нийлэх хүртэл нь сайжруулахын тулд хамгийн бага квадратын аргыг ашигладаг. Энэ аргыг нэвтрүүлсэн нь нунтаг дээжийн дифракцийн судалгаанд чухал ахиц дэвшил болсон бөгөөд тухайн үеийн бусад аргаас ялгаатай нь хүчтэй холилдож нийлсэн рефлексүүдийг ялгаж тооцоолох боломж олгосон юм. Уг аргыг анх 1967 онд [34] хэрэгжүүлж, 1969 онд [35] монокроматик нейтроны дифракцын хувьд ашигласан ба рефлексийн байрлалыг Брэггийн 2θ өнцгөөр илэрхийлдэг. Энэ арга нь рентген цацрагийн энерги буюу нейтроны нисэлтийн хугацаа гэх мэт өөр хэмжүүрүүдэд адилхан хамаарах боловч энэ нэр томъёог энд ашиглах болно. Долгионы урт ба аргаас хамааралгүй цорын ганц энэхүү хэмжигдэхүүн нь урвуу огторгуйн нэгж буюу зөөлтийн импульс Q -д байдаг бөгөөд түүхэндээ түүнийг нунтгийн дифракцид ховор хэрэглэгддэг боловч бусад бүх дифракц ба оптикийн аргуудад маш түгээмэл ашигладаг. Харьцаа нь

$$Q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}.$$

Орчин үед хэрэглэж байгаа хамгийн түгээмэл нунтгийн рентген цацрагийн дифракц (XRD) боловсруулах арга нь 1960-аад онд Хюго Ритвельд [35]-ийн санал болгосон аргад суурилдаг. Ритвельдийн арга нь тооцоолсон профилыг (бүх бүтцийн буюу багажийн параметруудийг оролцуулаад) туршилтын өгөгдөл рүү ойртуулдаг. Энэ нь шугаман бус хамгийн бага квадратын аргыг ашигладаг бөгөөд пикийн хэлбэр, эгэл үүрийн хэмжээ, кристалл бүтэц дэх бүх атомын координат зэрэг олон чөлөөт параметруудийг багтаасан анхны ойролцоолсон загварыг шаарддаг. Боловсруулалт хангалттай болоод ирэх үед бусад параметруудийг тааж тодорхойлох боломжтой. Ийм байдлаар, PXRD өгөгдлөөс нунтаг

материалын кристалл бүтцийг нарийвчлан бодож чадна. Боловсруулалтын амжилттай үр дүн нь хэмжсэн өгөгдлийн чанар, загварын чанар (анхны ойролцооллыг оролцуулаад), хэрэглэгчийн туршлагаас шууд хамаардаг. Ритвельдийн арга нь нунтгийн XRD ба материал судлалын гайхалтай эрин үеийг эхлүүлсэн хүчирхэг техник юм. Хэдийгээр, PXRD өгөгдлийн нэг хэмжээст байдал, хязгаарлагдмал ялгах чадвараар бага зэрэг хязгаарлагддаг ч, нунтгийн XRD-ийн боломж нь гайхалтай юм. Кристалл бүтцийн загварын нарийвчлал нь өнцгөөс хамааруулан хэмжсэн эрчмийн нэг хэмжээст график руу профилог дөхүүлэн тодорхойлох боломжтой. Ритвельдийн боловсруулалт нь кристалл бүтцийн загварыг шаарддаг бөгөөд ийм загварыг бие даан гаргах боломжгүй гэдгийг санах нь чухал юм. Гэсэн хэдий ч, энэ нь эгэл үүрийн хэмжээ, фазын тоо хэмжээ, талстын хэмжээ/хэлбэр, атомын координат/холбоосын урт, кристалл тор дахь микрохүчлэг, текстур, ваканс гэх мэт хэсэгчилсэн буюу бүрэн бүтцийн шийдлийн “ab initio”-д байхгүй бүтцийн нарийн зарим параметруудийг олоход ашиглаж болно [36, 37].

Нунтгийн дифракцийн профил: *пикийн байрлал ба хэлбэр*

Ритвельдийн боловсруулалтыг судлахаас өмнө дифракцийн зургийг хэрхэн үүсгэх, ойлгохын тулд нунтгийн дифракцийн өгөгдөл, тэдгээр ямар мэдээлэл кодлогдсон тухай илүү сайн ойлголттой болох шаардлагатай бөгөөд энэ нь мэдээж Ритвельдийн боловсруулалтанд зайлшгүй шаардлагатай. Ердийн дифракцийн зургийг Брэггийн олон ойлтын байрлал, хэлбэр, эрчимээр тодорхойлж болно. Энэхүү дурдсан гурван шинж чанар нь кристалл бүтэц, дээжийн шинж чанар, багажийн шинж чанаруудтай холбоотой зарим мэдээллийг кодчилдог. Эдгээр нөлөөллүүдийн заримыг нь доорхи 4.1-р хүснэгтэд үзүүлэв.

4.1-р хүснэгт. Төрөл бүрийн кристалл бүтэц, сорьц, багажийн параметруудийн функц болох нунтгийн дифрактограмм [38].

Дифрактограммын компонентууд	Кристалл бүтэц	Дээжийн шинж чанар	Багажын параметрууд
Пикийн байрлал	Эгэл үүрийн параметрууд (a, b, c, α , β , γ)	-Шингээлт -Сүвэрхэгжилт	-Цацраг (долгионы урт) -Багаж/дээжийн тохируулга -Цацрагийн тэнхлэгийн дивергенц
Пикийн эрчим	Атомын параметрууд (x, y, z, B гэх мэт)	-Сонгосон баримжаа -Шингээлт -Сүвэрхэгжилт	-Геометр ба тохиргоо -Цацраг (Лоренцын туйлшрал)

Пикийн хэлбэр	-Талсжилт -Эрэмбэгүйжилт -Дефектүүд	-Мөхлөгийн хэмжээ -Хүчлэг -Даралт	-Цацраг (спектрийн цэвэр байдал) -Геометр -Цацрагийн нөхцөл байдал
---------------	---	---	--

Нунтгийн дифрактограммын бүтцийг үндсэндээ багажийн параметрууд ба хоёр кристаллографын параметруудээр тодорхойлдог. Үүнд: эгэл үүрийн хэмжээ, атомын тоо хэмжээ, координац. Тиймээс, нунтгийн дифрактограммын загварыг дараах байдлаар бүтээж болно:

1. Пикийн байрлалыг тогтоох: Брэггийн пикийн байрлалыг тухайн эгэл үүрийн долгионы урт ба d -зайг ашиглан Брэггийн хуулиас үндэслэн тогтооно.
2. Пикийн эрчмийг тодорхойлох: Эрчим нь бүтцийн фактоороос хамаардаг бөгөөд бие даасан пикүүдийн бүтцийн загвараас тооцоолж болно. Энэ нь эгэл үүрийн тодорхой атомын координац ба геометр параметруудийн тухай мэдлэгийг шаарддаг.
3. Тусгаар Брэггийн пикүүдийн хэлбэр: пикийн хэлбэрийн функцууд гэж нэрлэгддэг FWHM-ийн функцээр (Брэггийн өнцгөөс хамаарч өөрчлөгддөг) төлөөлдөг. Бодит байдалд “ab initio” загвар нь хүндэвтэр тул эмпирикээр сонгосон пикийн хэлбэрийн функц ба параметруудийг загварчлалд ашигладаг.
4. Нийлбэр: үр дүнг өгч буй пикийн нунтгийн дифрактограммыг үлдээж, хэлбэрийн бие даасан функцүүдийг нэгтгэн фонын функц руу нийлбэрчилдэг.

Материалын кристалл бүтцийг мэдэж нунтгийн дифрактограммыг загварчлахад хялбар байдаг. Үүний эсрэгээр, кристалл бүтцийг нунтгийн дифрактограммаас тодорхойлох нь илүү төвөгтэй. Нунтгийн дифрактограммаас бүтцийг тодорхойлохын тулд дараахь алхмуудыг хийх шаардлагатай. Нэгдүгээрт, фоныг оролцуулсан пикийн хэлбэрийн функцийг тохируулах замаар Брэггийн пикийн байрлал, эрчмийг олох хэрэгтэй. Дараа нь пикийн байрлалыг индексжүүлж, эгэл үүрийн параметр, тэгш хэм, агууламжыг тодорхойлоход ашиглана. Гуравдугаарт, пикийн эрчим нь огторгуйн бүлгийн тэгш хэм, атомын координацыг тодорхойлдог. Эцэст нь, загвар нь кристаллографын ба пикийн хэлбэрийн функцийн бүх параметруудийг тооцоолоход хэрэглэгддэг. Үүнийг амжилттай хийхийн тулд сайн ялгах чадвар, бага фон, их өнцгийн муж гэсэн утгатай маш сайн өгөгдөл шаардагдана.

Пикийн хэлбэрийн функцууд

Ритвельдийн аргын ерөнхий хэрэглээний хувьд ашигласан програм хангамжаас үл хамааран нунтаг дифракцийн дифрактограммд ажиглагдсан Брэггийн пикүүдийг пикийн хэлбэрийн функц (PSF- peak shape function) гэж тайлбарлах нь хамгийн сайн арга юм. PSF нь гурван функцээс бүрддэг: багажийн өргөсөлт $\Omega(\theta)$, долгионы уртын дисперс $\Lambda(\theta)$, дээжийн функц $\Psi(\theta)$, дээр нь фонын функц $b(\theta)$ нэмэгдэнэ. Үүнийг дараах байдлаар илэрхийлнэ:

$$\text{PSF}(\theta) = \Omega(\theta) \otimes \Lambda(\theta) \otimes \Psi(\theta) + b(\theta),$$

Үүнд: \otimes - энэ нь интеграл маягийн f ба g гэсэн хоёр функцээр тодорхойлогдох хуйлалтыг тэмдэглэнэ.

$$f(t) \otimes g(t) = \int_{-\infty}^{\infty} f(\tau) g(t - \tau) d\tau = \int_{-\infty}^{\infty} g(\tau) f(t - \tau) d\tau$$

Багажийн функц нь үүсгүүрийн геометр, монохроматор ба дээжийн байршилаас хамаарна. Долгионы уртын функц нь үүсгүүр дэх долгионы уртын түгэлтийг тодорхойлдог бөгөөд үүсгүүрийн шинж чанар, монохроматжуулалтын техникээс хамаарч өөр өөр байдаг. Дээжийн функц нь хэд хэдэн зүйлээс хамаардаг. Нэгдүгээрт, динамик сарнил, хоёрдугаарт дээжийн физик шинж чанар, тухайлбал, талсжилтын хэмжээ, микрохүчлэг. Товчхондоо: бусад нөлөөллөөс ялгаатай нь дээжийн функцийг нөлөөлөл нь материалын характеристикийн хувьд сонирхолтой байж болно. Иймд талстын дундаж хэмжээс τ , микрохүчлэг ε , Брэггийн пикийн өргөсөлт дээрх эффект β (радианаар) зэргийг дараахь байдлаар тайлбарлаж болно. Үүнд: k -тогтмол.

$$\beta = \frac{\lambda}{\tau \cdot \cos\theta}, \quad \beta = k \cdot \varepsilon \cdot \tan\theta.$$

Пикийн хэлбэрийн функц руу буцах зорилго нь ажиглагдсан нунтаг дифракцийн өгөгдөлд байгаа Брэггийн пикүүдийг зөв загварчлах явдал юм. Хамгийн ерөнхий хэлбэрээр, эрчим $Y(i)$ нь i -р цэгийн m -тооны давхцсан Брэггийн пикүүдээс өгөх түгэлт y_k , фон $b(i)$ -ийн нийлбэр бөгөөд дараах байдлаар тодорхойлж болно.

$$Y(i) = b(i) + \sum_{k=1}^m I_k [y_k(x_k)]$$

Үүнд: I_k нь k -р цэгийн Брэггийн эрчим, $x_i = 2\theta_i - 2\theta_k$. I_k нь үржүүлэгч тул пикийн хэлбэрийн функц (PSF)-ийн хязгааргүй дээрх интеграл нь нэгтэй тэнцүү нөхцөлд, $y(x)$ -ийн янз бүрийн нормчлогдсон пикүүдийн функцүүдийн төлвийг пикийн эрчмээс үл хамааран

шинжлэх боломжтой. Үүний тулд ялгаатай хүндэвтэр түвшиний зэргүүд бүхий янз бүрийн функцуудыг сонгох боломжтой. Брэггийн рефлексүүдийг илэрхийлэхэд ашигладаг хамгийн үндсэн функцууд нь Гаусс ба Лоренцын функцууд юм. Ихэнх тохиолдолд псевдо-Войгтын функц нь өмнөх хоёрын жигнэсэн нийлбэр юм (бүтэн Войгт профил нь энэ хоёрыг нэгтгэсэн боловч тооцооллын хувьд илүү ихийг шаарддаг). Псевдо-Войгт профил нь хамгийн түгээмэл бөгөөд бусад дийлэнх PSF-ийн үндэс суурь болдог. Псевдо-Войгт функцийг дараах байдлаар илэрхийлж болно:

$$y(x) = V_p(x) = n \cdot G(x) + (1 - n) \cdot L(x),$$

$$\text{Үүнд: } G(x) = \frac{C_G^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi \cdot H}} \cdot e^{-C_G \cdot x^2}$$

$$\text{ба } L(x) = \frac{C_L^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi \cdot H'}} (1 + C_L \cdot x^2)^{-1} \text{ гэсэн Гаусс ба Лоренц түгэлтүүд юм. Тэгэхээр,}$$

$$V_p(x) = \eta \frac{C_G^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi H}} e^{-C_G x^2} + (1 - \eta) \frac{C_L^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi H'}} (1 + C_L x^2)^{-1}.$$

Үүнд:

- H ба H' — хамгийн өндөр пикийн хагас дээрх бүтэн өргөн (FWHM).
- $x = \frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k}$ бол пикийн FWHM дээр хуваагдсан k -р пикийн байрлалд эхтэй нунтгийн дифрактограмм дээрх i -р цэгийн Брэггийн өнцгийг төсөөлнө.
- $C_G = 4 \ln 2$, $C_L = 4$ ба $\frac{C_G^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi H}}$ ба $\frac{C_L^{\frac{1}{2}}}{\sqrt{\pi H'}}$ нь $\int_{-\infty}^{\infty} G(x) = 1$ ба $\int_{-\infty}^{\infty} L(x) dx = 1$ -д харгалзах нормчлолын факторууд юм.
- $H^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W$ -ийг Каглиотийн томьёо гэдэг, FWHM нь Гаусс ба псевдо-Войгт профилын θ -ийн функц юм. U , V , W -параметрууд.
- $H' = \frac{X}{\cos \theta} + Y \tan \theta$ бол Лоренц функцид харгалзах FWHM ба 2θ -ийн хамаарал юм. X ба Y -хувьсагчууд.
- $\eta = \eta_0 + \eta_1 2\theta + \eta_2 \theta^2$, энд: $0 \leq \eta \leq 1$ нь псевдо-Войгт холимог параметр, $\eta_{0,1,2}$ — чөлөөт хувьсагчууд юм.

Псевдо-Войгтын функц нь Гаусс ба Лоренцын функцүүдийн нэгэн адил төвийн тэгш хэмтэй функц учраас тэгш хэмт бус загварыг гүйцэтгэхгүй. Энэ нь синхротрон цацрагийн үүсгүүрээс цуглуулсан өгөгдөл шиг нунтгийн рентгенографийн өгөгдлийн хувьд

асуудалтай байж болох бөгөөд тэдгээр нь олон тооны фокусралт бүхий оптик системүүдийг ашигласнаас болж ерөнхийдөө тэгш хэмт бус байдлыг харуулдаг. Фингер-Кокс-Жипкоутийн функц нь псевдо-Войгттой төстэй боловч тэнхлэгийн дивергенцийн үүднээс боловсруулсан тэгш бус 12-ыг (12 асимметр) сайн боловсруулдаг. Энэ функц нь хоёр геометр параметр (S/L, H/L)-ийг ашиглан дифракцийн конус ба хязгаарлагдмал хүлээн авах завсарын уртын огтлолцол бүхий псевдо-Войгтын хуйлалтаар төсөөлөгддөг, үүнд S ба D нь гониометрийн тэнхлэгтэй параллель чиглэлд байгаа дээж ба детекторын завсарын хэмжээсүүд, L нь 12 гониометрийн радиус.

Пикийн хэлбэрийг тайлбарлах

Нунтгийн дифракцийн сарнилын хэлбэрт цацрагийн шинж чанар, туршилтын зохион байгуулалт, дээжийн хэмжээ, хэлбэр нөлөөлдөг. Монохроматик нейтроны үүсгүүрийн хувьд янз бүрийн эффектүүдийн хуйлалт нь бараг яг Гауссын хэлбэртэй рефлекс үүсгэдэг болохыг тогтоосон байдаг. Хэрвээ энэ түгэлтийг тооцвол, $2\theta_i$ байрлал дахь y_i профилд өгөгдсөн рефлексийн нөлөөлөл нь:

$$y_i = I_k \exp \left[\frac{-4 \ln(2)}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2 \right]$$

Үүнд: H_k – пикийн өндрийн хагас дээрх бүрэн өргөн (full-width half-maximum), $2\theta_k$ – рефлексийн төв, I_k – рефлексийн тооцоолсон эрчим (бүтцийн фактор, Лоренц фактор, рефлексийн давтагдалт).

Дифракцийн маш бага өнцгөөр рефлекс нь цацрагийн босоо дивергенцээс болж пикийн асимметр байдлыг олж авч болно. Ритвельд асимметр пикийг тооцохын тулд хагас эмпирик засварын фактор болох A_s -ийг ашигласан:

$$A_s = 1 - \left[\frac{P(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{tg\theta_k} \right]$$

Үүнд: P – асимметр фактор, s нь $(2\theta_i - 2\theta_k)$ ялгавар эерэг, тэг, сөрөг байхаас хамааран +1, 0, буюу -1 утга авдаг.

Өгөгдсөн байрлалд нэгээс илүү дифракцийн пик нь профилд нөлөөлж болно. Эрчим нь ердөө л $2\theta_i$ цэгт түгсэн бүх рефлексийн нийлбэр юм.

Интеграл эрчим

Брэггийн пикийн хувьд туршлагаар хэмжсэн интеграл эрчим I_{hkl} нь тоон интеграцаар тодорхойлогддог:

$$I_{hkl} = \sum_{i=1}^j (Y_i^{\text{тип}} - b_i),$$

Үүнд: j-Брэгтийн пикийн муж дахь өгөгдлийн цэгийн нийт тоо. Интеграл эрчим нь давтагдалтын фактороос хамаардаг бөгөөд дараахь байдлаар илэрхийлдэг:

$$I_{hkl} = K \times p_{hkl} \times L_{\theta} \times P_{\theta} \times A_{\theta} \times T_{hkl} \times E_{hkl} \times |F_{hkl}|^2$$

Үүнд:

- K – хэмжээсийн фактор
- p_{hkl} – урвуу торын тэгш хэмт эквивалент цэгүүдийг тооцоолсон давтагдалтын фактор
- L_{θ} – дифракцын геометрийг тодорхойлдог Лоренц фактор
- P_{θ} – туйлшралын фактор
- A_{θ} – шингээлтийн үржигдэхүүн
- T_{hkl} – хамгийн зохимжтой чиглэлийн фактор
- E_{hkl} – экстинкцийн фактор (нунтаг дээжүүдэд ач холбогдолгүй тул ихэвчлэн үл тооцдог)
- F_{hkl} – материалын кристалл бүтцээр тодорхойлогддог бүтцийн фактор

Пикийн өргөн

Дифракцын пикүүдийн өргөн нь Брэгтийн их өнцгүүд дээр өргөсдөг. Энэ өнцгийн хамаарлыг тодорхойлбол

$$H_k^2 = U \tan^2 \theta_k + V \tan \theta_k + W$$

Үүнд: U, V, W- пикийн хагас өргөний параметрууд ба боловсруулалтын явцад тодорхойлж болно.

Хамгийн тохиромжтой чиглэл

Нунтаг дээжүүдэд хавтгай буюу саваа хэлбэртэй талстууд нь дээжийн цилиндр тогтоогчийн тэнхлэгийн дагуу жигдрэх хандлагатай болдог. Хатуу поликристалл дээжүүдэд материалын үйлдвэрлэл нь тодорхой талстын чиглэлийн эзэлхүүний тоо хэмжээг ихэсгэхэд хүргэдэг (ерөнхийдөө, текстур гэж нэрлэдэг). Ийм тохиолдолуудад рефлексийн эрчимүүд нь бүрэн санамсаргүй түгэлтийн таамаглаж байснаас ялгаатай байх болно. Ритвельд засварын коэффициентуудыг оруулснаар өмнөх дундаж зэргийн тохиолдлуудыг зөвшөөрсөн:

$$I_{\text{засвар}} = I_{\text{туршлага}} \cdot \exp(-G \cdot \alpha^2)$$

Үүнд: $I_{\text{туршлага}}$ –санамсаргүй дээжийн хувьд хүлээгдэж буй эрчим, G –хамгийн тохиромжтой чиглэлийн параметр, α – сарнилын вектор ба талстуудын нормалийн хоорондох хурц өнцөг.

Боловсруулалт (Refinement)

Ритвельдийн аргын зарчим нь тооцоолсон профил y^{cal} ба туршилтын өгөгдөл y^{obs} –ийн хоорондох ялгааг шинжилдэг M функцийг минимумчлах явдал юм. Ритвельд энэ тэгшитгэлийг дараахь байдлаар тодорхойлсон:

$$M = \sum_i W_i \left\{ y_i^{obs} - \frac{1}{c} y_i^{cal} \right\}^2$$

Үүнд: W_i –статистик жин, c нь $y^{cal} = c \cdot y^{obs}$ байх ерөнхий хэмжээсийн фактор юм.

Хамгийн бага квадратын арга

Ритвельдийн боловсруулалтанд ашигладаг тохируулах арга бол шугаман бус хамгийн бага квадратын арга юм. Шугаман бус хамгийн бага квадратын тохируулгын нарийвчилсан гарал үүслийг энд авч үзэхгүй. Илүү дэлгэрэнгүйг Печарский, Завали нарын бүтээлээс мэдэж болно. Гэсэн хэдий ч, анхаарах хэд хэдэн зүйл бий. Нэгдүгээрт, шугаман бус хамгийн бага квадратын тохируулга нь давтагдах шинж чанартай бөгөөд хэрвээ анхны ойролцоолсон тооцоолол бодит байдлаас хэт хол байх буюу минимумчлалын функц нь буруу тодорхойлогдвол нийлэхэд хэцүү байж болно. Сүүлд нь корреляц бүхий параметруудийг нэгэн зэрэг тооцоолох үед энэ нь дивергенци ба минимумчлалыг тогтворгүй байдалд хүргэж болзошгүй юм. Энэхүү итерацийн чанар нь аргын хувьд яг нарийн биш тул шийдэлд ойртох нь шууд биеэлдэггүй гэсэн үг юм. Итерац бүр нь сүүлчийн үр дүнгээс хамаардаг бөгөөд энэ нь боловсруулалтанд ашигласан шинэ параметруудийг зааж өгдөг. Тиймээс, эцсийн эцэст боломжит шийдэлд ойртохын тулд олон тооны итерацийн давталт шаардлагатай болно.

Ритвельдийн аргын үндэс

Шугаман бус хамгийн бага квадратын минимумчлах аргыг ашиглан дараах системийг шийддэг:

$$\begin{pmatrix} Y_i^{calc} = kY_i^{obs} \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ Y_n^{calc} = kY_n^{obs} \end{pmatrix}$$

Үүнд: Y_i^{calc} -тооцоолсон эрчим, Y_i^{obs} – нунтгийн дифрактограмм дахь i –р цэгийн туршлагын эрчим, k –хэмжээсийн фактор, n –хэмжсэн өгөгдлийн цэгүүдийн тоо. Минимумчлалын функц дараахь байдлаар өгөгдөнө:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2$$

Үүнд: w_i –жин, k – нь өмнөх тэгшитгэлээс гарч ирсэн нэгж (учир нь, k нь ихэвчлэн фазын хэмжээсийн фактор дотор шингэдэг). Нийлбэрчлэл нь бүх өгөгдлийн n цэг хүртэл үргэлжилнэ. XRD өгөгдлийн нэг хэмжээст байдлаас шалтгаалан пикийн хэлбэрийн функцууд ба Брэггийн пикүүдийн давхцлыг тооцохдоо нэг долгионы уртаар хэмжсэн нэг фазын тохиолдолд дээрх тэгшитгэлийн өргөтгөсөн хэлбэр нь дараах хэлбэртэй байна:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n w_i (Y_i^{obs} - (b_i + K \sum_{j=1}^m I_j y_j(x_j)))^2$$

Үүнд: b_i –өгөгдлийн i -р цэг дээрх фон, K -фазын хэмжээсийн фактор, m нь i -р сарнилын эрчимд нөлөө үзүүлдэг Брэггийн рефлексийн тоо, I_j – j -р Брэггийн пикийн интеграл эрчим, $y_j(x_j)$ – пикийн хэлбэрийн функц.

Ашигтай бүтцийн мэдээлэл агуулаагүй фоныг туршилтаар багасгаж хасах нь профилог амжилттай боловсруулахад чухал ач холбогдолтой болохыг дээрх тэгшитгэлээс хялбархан харж болно. Бага фонын хувьд функцуудыг интеграл эрчим ба пикийн хэлбэрийн параметруудийн нөлөөгөөр тодорхойлдог. Гэхдээ өндөр фонтой үед функцийн минимумчлал нь фонын хүрэлцээнээс шалтгаална, харин интеграл эрчим ба пикийн хэлбэрээс хамаарахгүй. Иймээс, бүтцийн боловсруулалт нь томоохон фонтой нөхцөлд бүтцийн мэдээллийг хангалттай гаргаж чадахгүй. Түүнчлэн, олон фазуудын оролцоотой холбоотойгоор үүссэн нарийн төвөгтэй байдлыг тэмдэглэх нь зүйтэй. Нэмэлт фаз тус бүр нь тохируулга, илүү олон Брэггийн пикүүд, харгалзах бүтцийн параметрууд ба пикийн хэлбэртэй холбогдсон өөр нэг масштабын факторыг нэмдэг. Математикийн хувьд тэдгээрийг хялбархан тооцдог боловч бодит байдал дээр туршилтын өгөгдлийн хязгаарлагдмал зөвшөөрөх чадвар, хязгаарлагдмал нарийвчлалаас шалтгаалан шинэ фаз тус бүр нь боловсруулалтын чанар, тогтвортой байдлыг бууруулдаг. Материалын бүтцийн нарийвчилсан параметруудийг олох сонирхолтой үед нэг фазат материалыг ашиглах нь давуу талтай. Гэсэн хэдий ч, фаз тус бүрийн масштабын факторыг бие даан тодорхойлдог тул олон фазат материалыг Ритвельд боловсруулсанаар материал дахь фаз тус бүрийн хольцын харьцааг тоон байдлаар шалгаж болно.

Боловсруулалтын параметрууд

Фон

Ерөнхийдөө, фоныг Чебышевын олон гишүүнт гэж тооцдог. GSAS ба GSAS-II-д дараах байдлаар харагдана. Дахин хэлэхэд, фоныг нэгдүгээр төрлийн Чебышевын олон гишүүнт ("*Handbook of Mathematical Functions*", *M. Abramowitz and IA. Stegun, Ch. 22*) гэж үздэг бөгөөд эрчмийг дараахь байдлаар өгсөн болно:

$$I_i = \sum_{j=1}^N P_j T'_{j-1}$$

Үүнд: T'_{j-1} - дээр дурьдсан гарын авлагын 795-р хуудас дахь хүснэгт 22.3-аас авагдсан Чебышевын полиномийн коэффициентууд. Коэффициентууд дараахь хэлбэртэй байна:

$$T'_n = \sum_{m=0}^{i-1} C_m X^m$$

C_m –ийн утгыг гарын авлагаас олж болно. Чебышевын олон гишүүнтийг ортогональ болгохын тулд (2θ) өнцгийн мужийг X болгон хувиргав.

$$X = \frac{2}{\alpha} - 1$$

Мөн, энэ функцийн ортогональ муж нь -1 -ээс $+1$ хүртэл байна.

Бусад параметрууд

Одоо фон, пикийн хэлбэрийн функц, интеграл эрчим, шугаман бус хамгийн бага квадратын минимумчлал зэргийг харгалзан үзвэл эдгээр зүйлсийг нэгтгэсэн Ритвелдийн боловсруулалтанд ашигласан параметруудийг танилцуулж болно. Ритвельдийн боловсруулалтаар ерөнхийдөө боловсруулсан бие даасан хамгийн бага квадратын параметруудийн бүлгүүдийг доор харуулав.

- Фонын параметрууд: ихэвчлэн 1-ээс 12 хүртэл параметртэй байдаг.
- Дээжийн шилжилт: дээжийн тунгалаг чанар, тэг шилжилтийн засвар (пикийн байрлалыг шилжүүлэх)
- Олон тооны пикийн хэлбэрийн параметрууд.
 - FWHM параметрууд: өөрөөр хэлбэл, Caglioti-ийн параметрууд
 - Тэгш бусын параметрууд (FCJ параметрууд)
- Эгэл үүрийн хэмжээсүүд
 - Нэгээс зургаан параметр ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$), кристаллын бүл/системээс хамаарч фазын тус бүрийн хувьд харгалзана.

- Фаз тус бүрийн хувьд бие даасан байж болох хамгийн тохиромжтой чиглэл, заримдаа шингээлт, сүвэрхэгжилт, экстинкцийн коэффициентүүд.
- Хэмжээсийн факторууд (фаз тус бүрийн хувьд)
- Кристаллын загвар дахь үл хамаарах атомуудын байрлалын параметрууд (ерөнхийдөө, нэг атомд 0-3 байна)
- Популяцийн параметрууд
Атомын суурьшил дээрх орц
- Атомын шилжилтийн параметрууд
Изотроп ба анизотроп (температурын) параметрууд

Ритвельдийн боловсруулалт бүр өвөрмөц бөгөөд боловсруулалтанд оруулах параметруудийн тогтоосон дараалал байдаггүй. Боловсруулах параметруудийн хамгийн сайн дарааллыг тодорхойлж, олох нь хэрэглэгчээс хамаарна. Хамгийн бага квадратын тохируулга тогтворгүй болох буюу худал минимумд хүргэх тул бүх холбогдох хувьсагчуудыг тооцоолох төлөв байдлыг эхнээс болон төгсгөлд нь зэрэг сайжруулах нь ховор гэдгийг тэмдэглэх нь зүйтэй. Хэрэглэгч өгөгдсөн боловсруулалтыг зогсоох цэгийг тооцоолох нь чухал юм. Ритвелдийн боловсруулалтын нарийн төвөгтэй байдлыг харгалзан үр дүн нь үнэн зөв, бодитой, утга учиртай байхын тулд судалж буй системийг (дээж, багаж хэрэгсэл) тодорхой сайн ойлгох нь чухал. Ритвельдийг амжилттай, найдвартай, утга учиртай боловсруулахын тулд хэмжилтийн өгөгдлийн өндөр чанар, хангалттай их 2θ муж, хамгийн бага квадратын тохируулгын анхны ойролцоолсон сайн загвар нь зайлшгүй шаардлагатай.

Дифрактограммын боловсруулалтыг үнэлэх факторууд

Боловсруулалт нь тооцоолсон болон туршилтын дифрактограммуудын хооронд хамгийн сайн тохиролыг олохоос хамаардаг тул тохирох чанарыг тоон үзүүлэлтээр илэрхийлдэг тоон факторуудтай байх нь чухал юм. Боловсруулалтын чанарыг тодорхойлоход ихэвчлэн хэрэглэгддэг гол тоонууд нь дифрактограммын боловсруулалтыг үнэлэх факторууд юм. Тэд загвар нь туршилтаар ажиглагдсан өгөгдөлд хэр нийцэж байгаа талаар ойлголт өгдөг.

Профилын үлдэгдэл (найдвартай байдлын фактор):

$$R_p = \sum_i^n \frac{|Y_i^{obs} - Y_i^{calc}|}{\sum_i Y_i^{obs}} \times 100\%$$

Жинлэсэн профайлын үлдэгдэл:

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_i^n w_i (Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{\sum_i^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \times 100\%$$

Брэггийн үлдэгдэл:

$$R_B = \sum_i^m \frac{|I_j^{obs} - I_j^{calc}|}{\sum_i^n I_j^{obs}} \times 100\%$$

Хүлээгдэж буй профилын үлдэгдэл:

$$R_{exp} = \left(\frac{n-p}{\sum_i^n w_i (Y_i^{obs})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \times 100\%$$

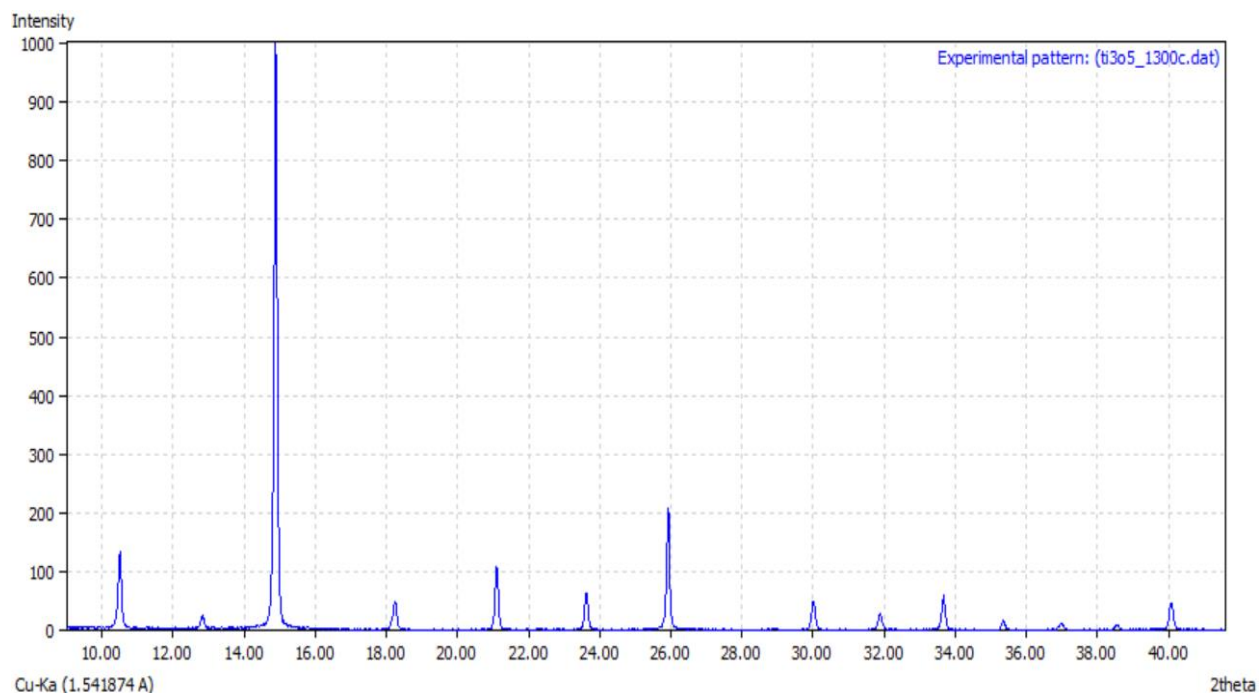
Тохируулгын чанар:

$$\chi^2 = \sum_i^n \frac{(Y_i^{obs} - Y_i^{calc})^2}{n-p} = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)$$

Ганцхан (R_B)-аас бусад бүх R -факторуудад фонын нөлөөг оруулсныг дурдах нь зүйтэй. Ашигласан факторуудын хамгийн түгээмэл бөгөөд уламжлалт үзүүлэлт бол төгс тохирох тохиолдолд нэг рүү ойртох ёстой, гэхдээ энэ нь ховор тохиолддог. Практикт чанарыг үнэлэх хамгийн сайн арга бол ижил масштабаар байгуулсан туршлагын ба тооцооллын өгөгдлийн хоорондох ялгааг графикаар дүрслэх замаар тохирох байдлын харааны шинжилгээ юм. Зарим судлаачид R -факторуудын утга 5%-оос доош утга авч байвал боловсруулалт сайн гэж үнэлдэг.

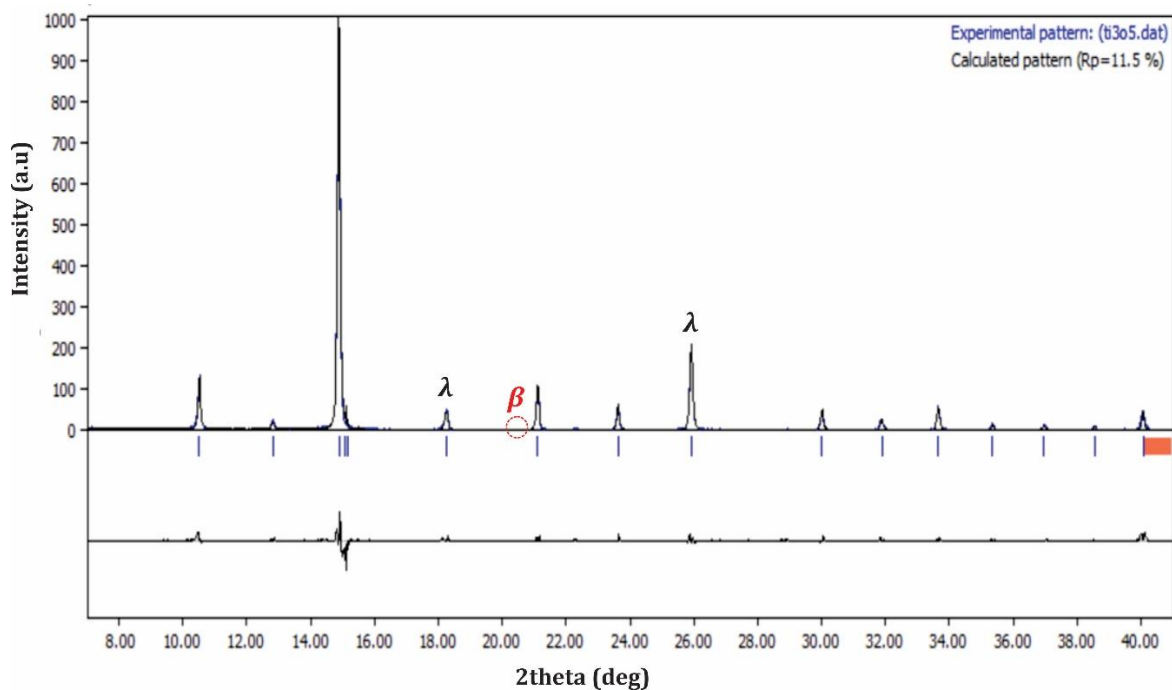
4.2 Боловсруулалт ба үр дүн

Бид өмнөх ажлаараа өндөр энергийн бөмбөгөн тээрмийн аргаар ~8 нм-ийн талст агуулсан анатаз төрлийн TiO_2 нунтаг дээжийг гарган авсан. Тус дээжийг аргоны хийн орчинд өндөр температурын зууханд $1200^{\circ}C$ -ийн температурт халааж өндөр температурын завсарын фаз болох нанохэмжээт Ti_3O_5 фазыг амжилттай синтезлэсэн. Нанохэмжээт Ti_3O_5 дээжийн кристалл бүтцийг судлахын тулд нунтгийн рентген дифрактометр “Enraf Nonius D580”-ийг ашигласан. Хэмжсэн нөхцөл нь: рентген цацрагийн сарнилын өнцгийн муж $2\theta=3^{\circ}-80^{\circ}$, өнцөг алхам 0.01° , өнцөг алхам дээрх хэмжих хугацаа 3 секунд. Энэ үед ашиглаж буй рентген цацрагийн долгионы урт нь $\lambda_{Cu} = 1.54\text{\AA}$ байв. $1200^{\circ}C$ -ийн температурт аргоны хийн орчинд гарган авсан, синтезлэсэн нанохэмжээт Ti_3O_5 нэгдлийн рентген дифрактограммыг 4.1-р зураг дээр үзүүлэв.



4.1-р зураг. Ритвельдийн аргаар боловсруулахаас өмнөх үеийн нанохэмжээт Ti_3O_5 нэгдлийн рентген дифрактограмм

Хэмжилтээр гарган авсан рентген дифрактограммыг Ритвельдийн арга дээр үндэслэсэн “FullProf.Suite” программ [39]- аар боловсруулж 4.2-р зураг дээр үзүүлэв.



4.2-р зураг. Ритвельдийн аргаар боловсруулсан нанохэмжээт Ti_3O_5 -ийн рентген дифрактограмм: улаан цэг-туришлагаар хэмжсэн өгөгдөл, хар шулуун-загвараар тооцоолсон утга, доод талын цэнхэр-туришлага ба загвараар тооцоолсон утгуудын ялгавар, босоо ногоон шулуун-Брэггийн рефлексийн байрлал

Рентген дифракцийн анализын үр дүнгээс тухайн дээж нь дараахь моноклин тэгш хэмтэй хоёр фазаас тогтож байгааг тодорхойлсон: λ -Ti₃O₅ (21.7%) ба β -Ti₃O₅ (16.2%). Үлдсэн хувь дээр нь дараахь фазууд харгалзаж байв: Ti₄O₇ (4.9%), Ti₉O₁₇ (2.8%), анатаз-TiO₂ (0.94%), үл мэдэгдэх фаз (53.3%). Дифрактограмм дахь хамгийн өндөр эрчимтэй дифракцын пик дээр харгалзах фазын төрөл ба түүний тоо хэмжээг тодорхойлж чадаагүй.

Эдгээр хоёр фаз тус бүрийн бүтцийн боловсруулалтын кристаллографын өгөгдлүүдийг 4.2 ба 4.3-р хүснэгтүүд дээр үзүүлэв.

4.2-р хүснэгт. Ритвельдийн боловсруулалтаар гарган авсан λ -Ti₃O₅ -ийн кристаллографын өгөгдлүүд (x/b , y/b , z/c -атомын координат, B_{ij} -атомын температурын фактор)

Атом	x/b	y/b	z/c	B_{ij}
Ti(1)	0.6245(1)	0.0000	0.0496(3)	1.54(1)
Ti(2)	0.3056(2)	0.0000	0.2354(4)	1.32(2)
Ti(3)	0.6223(6)	0.0000	0.4490(1)	0.76(4)
O(1)	0.4367(4)	0.0000	0.3805(4)	1.78(9)
O(2)	0.1795(2)	0.0000	0.0783(7)	0.34(6)
O(3)	0.7201(3)	0.0000	0.2395(3)	2.67(2)
O(4)	0.5498(1)	0.0000	0.7946(1)	0.89(5)
O(5)	0.1733(9)	0.0000	0.3978(2)	0.23(5)
Кристаллын сингони: Моноклин				
Огторгуйн групп: C 2/m (№12)				
Торын параметрууд: $a=9.83(3) \text{ \AA}$, $b=3.79(2) \text{ \AA}$, $c=9.98(7) \text{ \AA}$, $\beta=90.92(5)^\circ$, $V=373.6(1) \text{ \AA}^3$				

4.3-р хүснэгт. Ритвельдийн боловсруулалтаар гарган авсан β - Ti_3O_5 -ийн кристаллографын өгөгдлүүд (x/b , y/b , z/c -атомын координат, B_{ij} -атомын температурын фактор)

Атом	x/b	y/b	z/c	B_{ij}
Ti(1)	0.6339(2)	0.0000	0.0533(6)	1.74(5)
Ti(2)	0.3033(1)	0.0000	0.2476(2)	0.01(8)
Ti(3)	0.6359(1)	0.0000	0.4363(5)	2.16(7)
O(1)	0.4429(4)	0.0000	0.3898(3)	0.45(1)
O(2)	0.1851(7)	0.0000	0.088(6)	1.65(2)
O(3)	0.7267(5)	0.0000	0.2365(1)	1.67(8)
O(4)	0.5496(3)	0.0000	0.8734(2)	0.78(5)
O(5)	0.1834(7)	0.0000	0.4234(7)	0.56(3)
Кристаллын сингони: Моноклин				
Огторгуйн групп: C 2/m (№12)				
Торын параметрүүд: $a=9.75(1)\text{Å}$, $b=3.81(2)\text{Å}$, $c=9.43(4)\text{Å}$, $\beta=91.45(6)^\circ$, $V=347.8(1)\text{Å}^3$				

Торын параметрүүд, атомын координат, огторгуйн группын утгуудыг олон улсын багц өгөгдөл ICSD-ээс авсан болно. Рентген дифрактограммын боловсруулалтын үр дүнг илтгэх R_{wp} -факторын утгуудыг 4.2 ба 4.3-р хүснэгтүүдэд харуулсан. Ритвельдийн аргаар боловсруулсан рентген дифрактограмм дээр фаз тус бүрийг тусгайлан харгалзуулж сумаар зааж өгөв. Боловсруулалтын явцад фаз тус бүрийн атомуудын дулаан факторын утга тохиромжтой утгуудыг авч байв. Дээжийн спектр боловсруулалтын дараа R_p фактор 11.5% -ийн утга авч байв. Бид энд хольцын фазын химийн томъёо, кристалл торын тэгш хэм, атомын координат зэргийг мэдэж чадахгүй учраас эдгээр хоёр фазуудын тоон утгыг нарийн тодорхойлох боломжгүй юм. λ - Ti_3O_5 ба β - Ti_3O_5 фазуудын кристалл бүтцийн зарим параметрүүдийг хооронд нь харьцуулан 4.4-р хүснэгт дээр үзүүлэв.

4.4-р хүснэгт. λ - Ti_3O_5 ба β - Ti_3O_5 фазуудын кристалл бүтцийн параметруудийн харьцуулалт

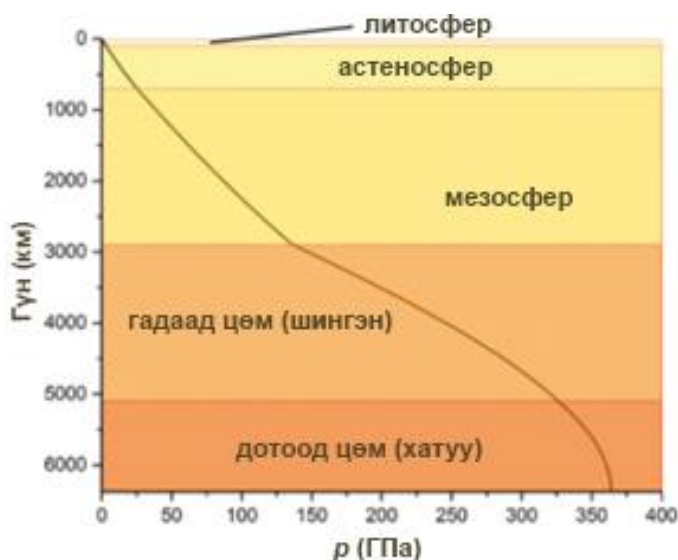
Фазууд	Сингони	Огторгуйн групп	Кристалл торын параметрууд, Å	Эгэл үүрийн эзэлхүүн, Å^3
λ - Ti_3O_5	Моноклин	C 2/m (№12)	a=9.83(3) b=3.79(2) c=9.98(7) $\beta=90.92(5)^0$	V=373.6(1)
β - Ti_3O_5	Моноклин	C 2/m (№12)	a=9.75(1) b=3.81(2) c=9.43(4) $\beta=91.45(6)^0$	V=347.8(2)

4.4-р хүснэгтээс харахад дээрх хоёр фазууд нь кристалл бүтцийн тэгш хэмийн хувьд адилхан боловч торын параметрууд болон эгэл үүрийн эзэлхүүний хэмжээгээрээ ялгаатай болох нь харагдана. Өөрөөр хэлбэл, β - Ti_3O_5 фазын эгэл үүрийн эзэлхүүн λ - Ti_3O_5 фазын эгэл үүрийн эзэлхүүнээс бага болно.

5-Р БҮЛЭГ. Нанохэмжээт Ti_3O_5 дээрх даралтын нөлөөллийн судалгаа

5.1 Бодис дээрх даралтын нөлөө

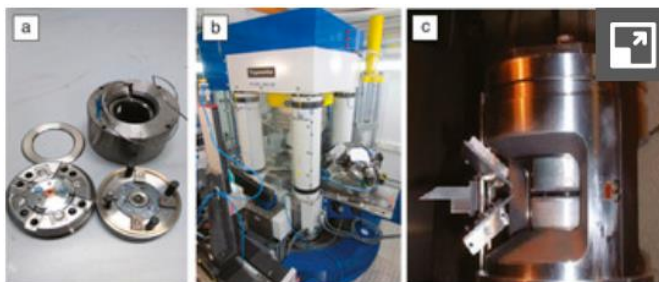
Даралт нь материйн төлөв байдлыг тодорхойлоход үйлдвэрлэл, физикийн шинжлэх ухаан, байгалийн шинжлэх ухааны гол үзүүлэлт юм. Даралтаас үүдэлтэй шинэ соронзон ба энергийн материалыг бэлтгэхэд тэдгээрийн бүтцийн ба электронт өөрчлөлтүүдийн харилцан үйлчлэлийг судлах шаардлагатай. Дэлхий дээр даралт нь гадаргуу дээрх нэг баар (10^{-4} ГПа)-аас, далайн ёроол дахь хэдэн зуун баар (10^{-2} ГПа), дэлхийн төвд ойролцоогоор 3.6×10^6 баар (360 ГПа) хүртэл хэлбэлзэж болно. Нарны төв дэх даралт ойролцоогоор 26.5×10^6 ГПа байдаг.



5.1-р зураг. Гүнээс функц маягаар хамаарсан дэлхийн доторх даралт [40]

Эрдэмтэд олон жилийн турш лабораторийн нөхцөлд илүү өндөр даралтанд хүрэх, бодит амьдрал дээр ажиглагдсан зарим үзэгдлийг хуулбарлах ба судлах, шинэ өвөрмөц шинж чанартай материалыг бүтээхийг эрмэлзсээр ирсэн. Даралт нь атомын электронт бүтэц, химийн холбоос, атомын орчны координац, боломжит урвалын хурд болон төрөлд хүчтэй нөлөөлдөг. Бодисын төлвийг хяналттай байдлаар өөрчилж болно. Нэмж дурдахад, багаж төхөөрөмжийн дэвшил нь оронт фазын шинэ мужийг туршилтаар судлах боломжийг олгохын зэрэгцээ материалтай холбоотой асуудлыг шийдвэрлэхэд шаардлагатай мэдээлэлд нэвтрэх боломжийг нэмэгдүүлж байна. "Өндөр даралт" гэсэн тодорхойлолт нь сонирхлын

мужаас хамаарна. Далайн ёроолд амьдардаг экстремофиль организм гэх мэт биологийн системийг судлах, уургийн нугалааг судлах зэрэг даралт нь бага бөгөөд хэдхэн арван МПа, эсвэл 1 ТПа-аас их байж болно, эдгээр нь дэлхий дээр байгальд тааралдаггүй боловч хүчтэй шахах туршилтаар боломжтой, энэ нь бодисын шинэ төлөв байдал, физик-химийн шинэ үзэгдлүүдийг нээхэд хүргэх боломжтой.



5.2-р зураг. Синхротрон ба нейтроны үүсгүүрт ашигладаг өндөр даралтын янз бүрийн төрлийн төхөөрөмжийн жишээ: а) мембранаар удирддаг алмазан дөшт хайрцаг, б) том эзэлхүүнтэй, хэд хэдэн тулгууртай дөрвөн баганти 20 МН шахагч, с) нейтроны сарнилын судалгаанд зориулагдсан коллиматор ба хамгаалалттай VХ Парис-Эдинбургийн шахагч.

Даралтыг агаарын нөхцөлд ашиглах боломжгүй бүтцийн ба электронт конфигурацыг бүтээхэд арга болгон ашигладаг. Хүссэн шинж чанар ба бүтцийг нь тодорхойлсны дараагаар синтезийн өөр аргуудыг ашиглан энэ бүтцийг бүтээх оролдлого хийж болно. Нөгөө талаас өндөр даралтын шинжлэх ухаан нь хатуу биеийн физикийн хурдацтай хөгжиж буй шинэ салбар бөгөөд үүнийг цоо шинэ хэмжээсийн хайгуул гэж үзэж болно.

5.2 Туршилтын үр дүн

“Stye-2000” дижитал дэлгэцийн гидравлик шахалтын туршилтын машин:

Stye-2000 дижитал дэлгэцийн гидравлик шахалтын туршилтын машин нь олон улсын стандартын дагуу сав, кубик бетон, цилиндр, хөндий блок болон бусад төрөл бүрийн материалын шахалт, бутлах, бат бэхийн туршилт хийх зориулалттай. Машин нь цахилгаан гидравлик хөдөлгүүртэй. Удирдлагын самбар нь гидравлик тэжээлийн багц, дижитал унших систем, үйлдлийн унтраалга, ачааллын хяналтын хавхлага, туршилтын өгөгдлийн гаралтын хэвлэх хэсгээс бүрдэнэ.

$\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ дээж дээрх даралтын үйлчлэлийн нөлөөг судлахдаа Барилга архитектур корпорацийн “Бетон дүүргэгчийн” лаборатори дахь “Stye-2000 Ctm” дижитал дэлгэцтэй гидравлик шархалтын туршилтын машин дээр гүйцэтгэсэн. Тус багаж нь 0-3000 кН мужид

шахдаг. Тулгуурт хавтангийн хэмжээ 320×260мм. Бүлүүрийн хамгийн ихээр цохих хэмжээ 90мм. Бүлүүрийн өргөх хурд 50мм/мин. Харьцангуй заалтын алдаа ±1%. Тус шахалтын машины зургийг 5.3-р зураг дээр үзүүлэв.



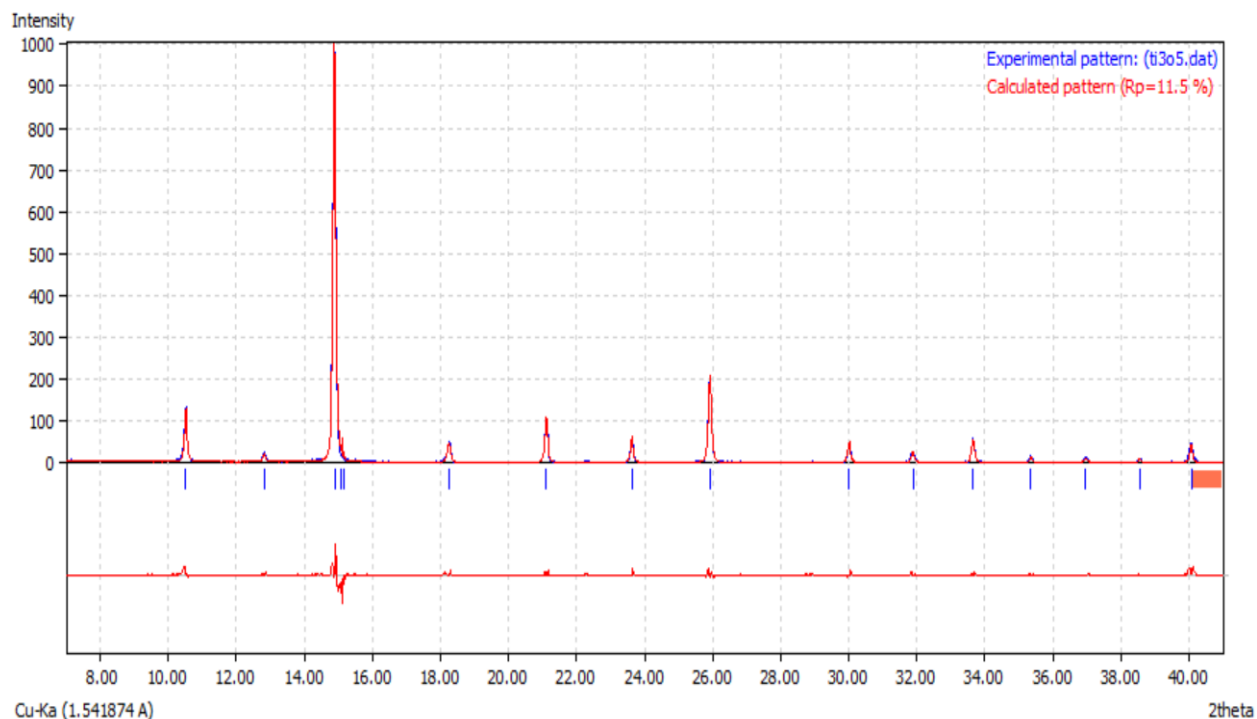
5.3-р зураг. “Stye-2000 Ctm” дижитал дэлгэцтэй гидравлик шархалтын туршилтын машин

2 грамм λ - Ti_3O_5 нунтаг дээжийг тусгайлсан шахах төхөөрөмж дотор хийж “Stye-2000” машин дээр байрлуулна. 5.4-р зураг дээр Герман улсад үйлдвэрлэгдсэн бага хэмжээтэй нунтаг дээжийг шахахад зориулагдсан, дотор нь вакуум үүсгэх боломж бүхий дөшийг үзүүлэв.



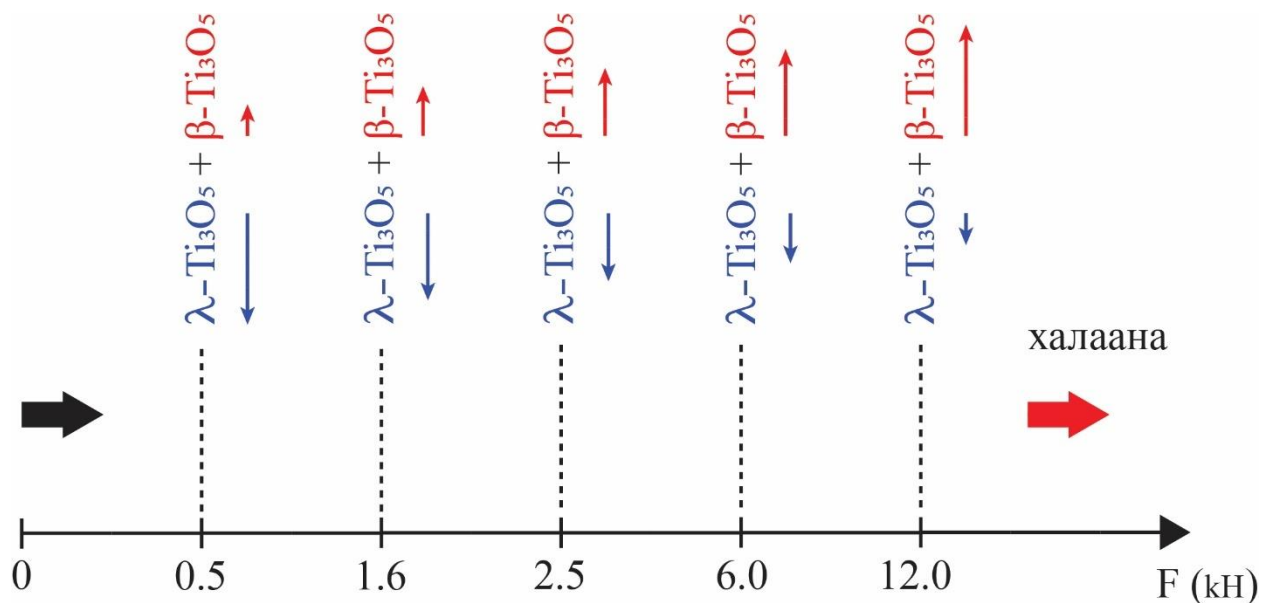
5.4-р зураг. Бага хэмжээтэй нунтаг дээж шахахад зориулагдсан төхөөрөмж

λ - Ti_3O_5 дээрх даралтын нөлөөллийг 0.5, 1.6, 2.5, 6, 12 кН хүчээр үйлчилсэний дараа дээж тус бүрийг XRD хэмжилтүүдээр судалсан. Хүчээр үйлчлэхээс өмнөх үеийн дээжийн рентгенограммыг 5.5-р зураг дээр үзүүлэв.



5.5-р зураг. Даралтаар шахахаас өмнөх үеийн дээжийн рентгенограмм

Даралтын нөлөөгөөр 5.5-р зурагт харуулсан рентгенограмм дээрх λ -Ti₃O₅ ба β -Ti₃O₅ фазуудад харгалзах дифракцийн рефлексүүдийн эрчим харилцан адилгүй өсөх ба буурах маягаар өөрчлөгдөж байсан. Даралт нэмэгдэхийн хирээр λ -Ti₃O₅-ийн фазын тоо хэмжээ буурч, β -Ti₃O₅-ийн тоо хэмжээ өсч байв. Фазуудын тоо хэмжээг рентген дифракцын аргаар тодорхойлсон. Дээжид гадны хүчээр үйлчлэхэд үүсэх процессыг 5.6-р зургийн диаграммаар тайлбарлаж болно. Тус диаграммаас харахад дулаан хадгалсан дээжийг гадны хүчүүдээр үйлчилж (хар өнгийн сумаар тэмдэглэв) дулааныг ялгаруулж дууссаны дараагаар халааж дулааныг хадгалах шаардлагатай (диаграмм дээр улаан сумаар дүрслэв).



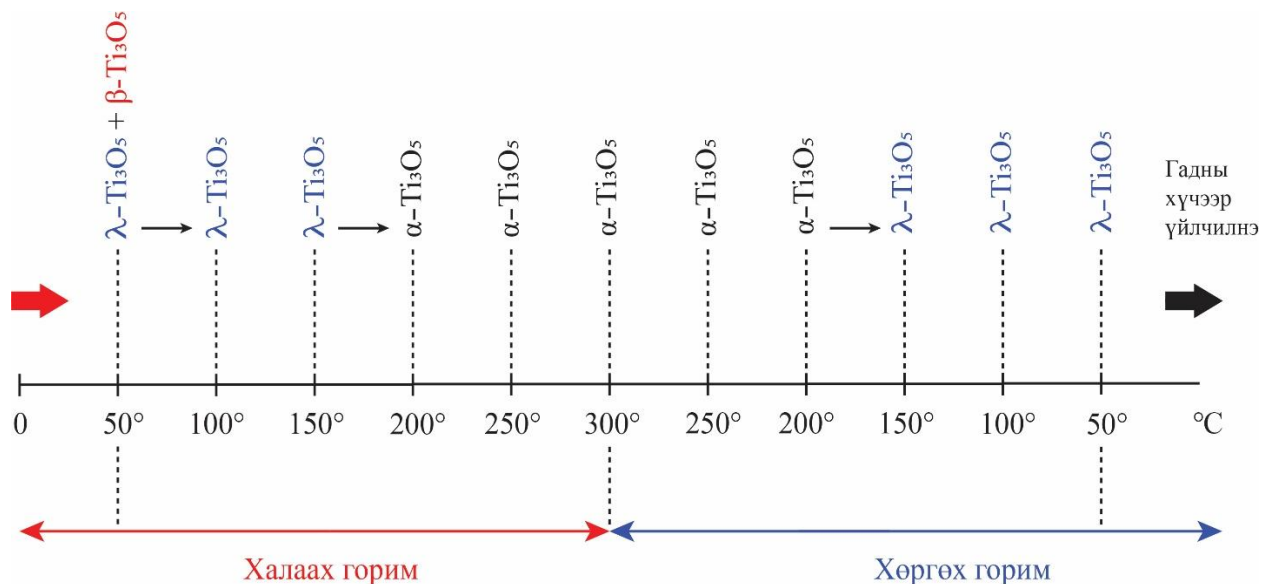
5.6-р зураг. Гадны хүчний үйлчлэл ба λ - Ti_3O_5 , β - Ti_3O_5 фазуудын тоо хэмжээний хамаарал

Нанохэмжээт Ti_3O_5 дээрх температурын нөлөөллийн судалгаа

Бид хүчээр үйлчлэхээс өмнөх судалгааны нунтаг дээжээ (λ - Ti_3O_5 , β - Ti_3O_5) температурын $50^\circ C$ -ээс $300^\circ C$ хүртэл өндөр температурын зууханд халаахад $150^\circ C$ температур хүртэл λ - Ti_3O_5 фазын тоо хэмжээ нэмэгдэж, харин β - Ti_3O_5 фазын тоо хэмжээ буурсанаар β - Ti_3O_5 фаз нь бүрэн λ - Ti_3O_5 фаз руу шилжсэн.

Цааш нь температурыг $150^\circ C$ -ээс $200^\circ C$ хүртэл нэмэгдүүлэхэд λ - Ti_3O_5 фаз нь α - Ti_3O_5 фаз руу хувирч байв. Температурыг $200^\circ C$ -ээс $300^\circ C$ хүртэл халаахад α - Ti_3O_5 фаз бүрэн хадгалагдан үлдэж байсан. Өөрөөр хэлбэл, температур нэмэгдэхийн хэрээр λ - Ti_3O_5 (20-3) ба λ - Ti_3O_5 (203) дифракцын пикүүд α - Ti_3O_5 (023) пик руу хувиран өөрчлөгдөж байна.

Температурыг $300^\circ C$ -ээс $50^\circ C$ хүртэл аажим хөргөхөд дээжид фазын хувирал явагдсан. Температур $300^\circ C$ -ээс $200^\circ C$ хүртэл буурахад α - Ti_3O_5 фаз хадгалагдан хэвээр үлдэж байна. Цааш температур $150^\circ C$ -ээс $50^\circ C$ хүртэл α - Ti_3O_5 фаз нь λ - Ti_3O_5 фаз руу бүрэн хувирч байв. Харин температур $300^\circ C$ -ээс $50^\circ C$ хүртэл хөрөх явцад β - Ti_3O_5 фаз ажиглагдаагүй болно. Халаах ба хөргөх температураас хамааран үүсч буй фазын шилжилтийн үзэгдлийг тоймлон ойлгомжтой болгох үүднээс 5.7-р зураг дээр диаграммаар харуулав.



5.7-р зураг. Температурын өөрчлөлтөөс хамааран үүсэх Ti_3O_5 кристаллын фазын шилжилтүүд.

Дээрх диаграммаас харахад халаах процессын явцад $\beta-Ti_3O_5$ фаз алга болж, харин $\lambda-Ti_3O_5$, $\alpha-Ti_3O_5$ фазууд дулааныг нөөцлөх болно. Уг нөөцөлсөн дулааныг шаардлагатай нөхцөлд гадны хүчээр үйлчлэн гадагшлуулна (диаграмм дээр хар өнгийн сумаар тэмдэглэв). $\beta-Ti_3O_5$ фазын тоо хэмжээ өсөх эрэмбээр төдий чинээ дулаан ялгарах ёстой. Тус дулааныг ялгаруулж дууссаны дараагаар дээжээ буцаагаад халаах шаардлагатай (диаграмм дээр улаан сумаар тэмдэглэв).

Рентген дифрактограмм дээрх фазын хувирлыг фаз тус бүрт харгалзах атомын хавтгай хоорондын зай (d , Å)-н утгаар тодорхойлсон.

Өөрөөр хэлбэл, температур буурах явцад $\alpha-Ti_3O_5$ (023) дифракцын пик $\lambda-Ti_3O_5$ (20-3) ба $\lambda-Ti_3O_5$ (203) гэсэн дифракцийн пикүүд руу өөрчлөгдөж байна. Дулааны шинжилгээний үр дүнгээс температур буурахад $\lambda-Ti_3O_5$ нь дулааныг нөөцөлж, харин ялгаруулдаггүй болохыг тодорхойлсон.

λ ба β фазуудын хоорондох даралт ба дулаанаас шалтгаалсан дээрх фазын шилжилтүүд нь ихээхэн дулааны энергийг кристалл тор дотроо хадгалдаг болох нь бидний судалгааны ажлын үр дүнгээс харагдаж байна. Дээрх үр дүн гадаадын бусад судлаачдын гарган авсан үр дүнтэй тохирч байсан [39].

6-Р БҮЛЭГ. Фазууд хоорондын шилжилтээр дулаан хадгалах процессын судалгаа

Дулааны анализ

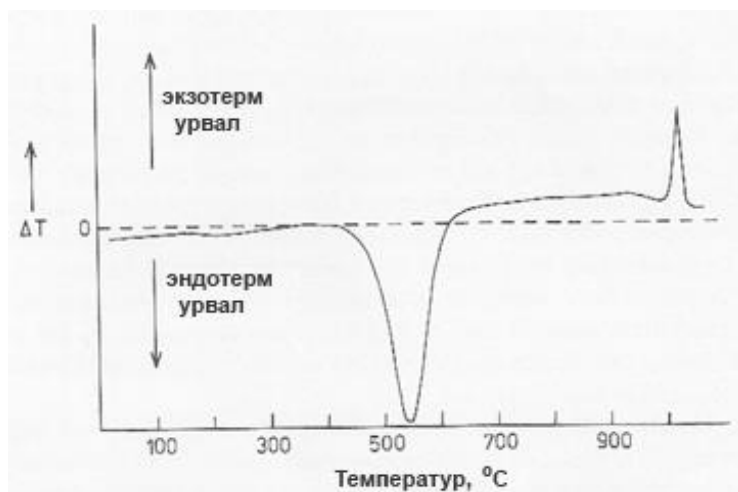
Бодисын шинж чанарыг тодорхойлоход ашиглаж байгаа бүх аргуудаас дулааны шинжилгээ нь хамгийн эртний арга юм. Хяналттай дулааныг ашиглаад бодисын физик ба химийн шинж чанарыг амархан өөрчлөх боломжтой (өөрөөр хэлбэл, бодис дээр дулаанаар үйлчлэх). Янз бүрийн хүдрийг хайлуулах ажлыг 5000 жилийн өмнө хийдэг байсан [41]. Дулааны аналитик аргуудын үндсэн хэрэглээ нь хольцот бодисуудад чанарын ба тоон шинжилгээ хийхэд оршино. Энэ зорилгоор, дулааны аналитак аргууд нь рентген дифракц (XRD) болон үндсэн судалгааны багажуудад нэмэлт болж өгдөг.

Дулааны шинжилгээ гэдэг нь үнэн хэрэгтээ бодис температурын хяналттай горимд орох үед бодисын болон түүний урвалын бүтээгдэхүүний физик шинж чанарыг температурын функц маягаар хэмждэг аргуудын цогц юм [42].

Дулааны шинж чанарыг хэмждэг аргууд

Дифференциал дулааны анализ (DTA)

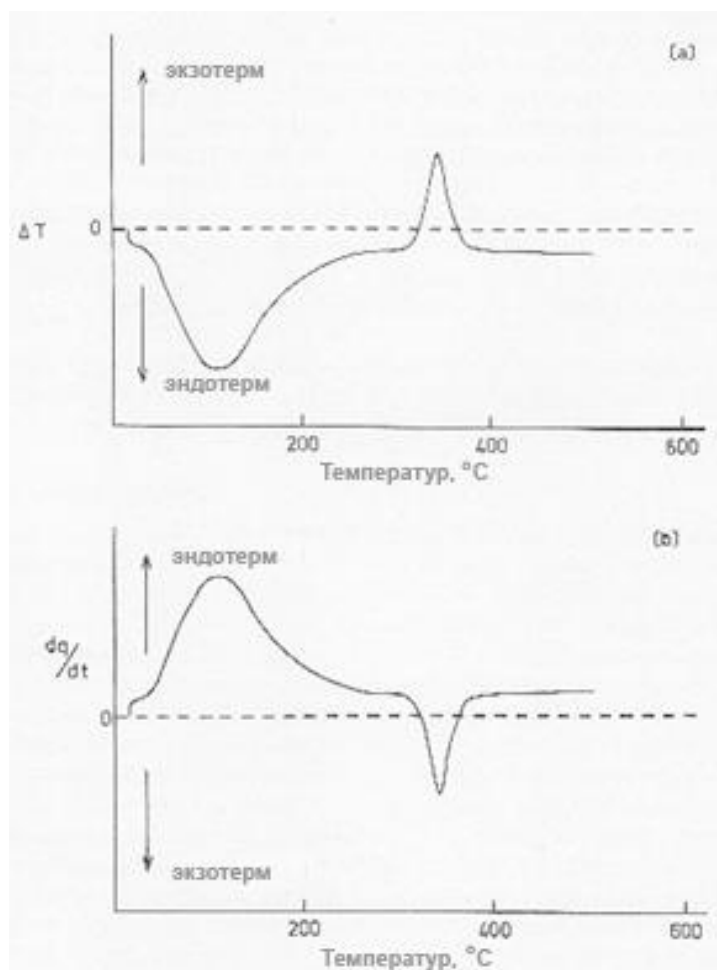
DTA-ийн хэмждэг физик параметр нь ΔT юм, энэ нь дээж ба эталон материалын хоорондох температурын зөрүү бөгөөд харин хоёулаа температурын хяналттай горимд ордог. Туршилтын хэмжилт нь DTA муруй бөгөөд конвекцоор ΔT нь доошоо чиглэсэн эндотерм пикүүд бүхий ординат дээр байрлана, харин абцисс дээр дээжийн буюу эталон материалын хувьд хугацаа буюу температурын аль нэг нь зүүнээс баруун тийш өсч байхаар хэмжигдэнэ (6.1-р зураг).



6.1-р зураг. DTA муруй [42]

Дифференциал тэмтрэх калориметр (DSC)

DSC-д хэмждэг физик параметр нь дээж ба эталон материал дахь оролтын энергийн зөрүү бөгөөд эдгээр нь хоёулаа температурын хяналттай программд хамаарна. Хэмжих замаар хоёр ялгаатай аргыг боловсруулснаар DSC-ийг дулааны урсгал ба цахилгаан нөхөн олговрын аргууд болгон хуваах үр дүнд хүрчээ. Гүйцэтгэх хэмжилтээрээ ялгаатай хоёр аргуудын хөгжүүлэлт нь DSC-ийг дулааны-урсгал ба чадал-компенсацийн аргууд болгон хуваах үр дүнд хүргэсэн байна. Эдгээр хоёр ялгаатай хандлага нь өөрсдийн муруйгаа тайлбарлах өөр аргуудыг ашигладаг. Дулааны урсгалын багажийн хувьд эндотерм пикүүд нь доошоо чиглэж, зүүнээс баруун тийш температур нэмэгддэг DTA-д ашигладагтай адил конвекцийг дагаж мөрддөг (6.2-р зураг (а)).



6.2-р зураг. (a) Дулааны урсгалын DSC муруй [42], (b) Чадал-компенсацийн DSC муруй

Гэсэн хэдий ч, чадал-компенсацийн DSC муруйд калориметрийн конвекцийг дагаж мөрдөх бөгөөд ординат тэнхлэгийн дагуу дээшээ чиглэсэн эндотермийн эффектын үр дүнг өгдөг ба энэ үед абцисс тэнхлэг дээр температур буюу хугацаа зүүнээс баруун тийш нэмэгддэг (6.2-р зураг (b)).

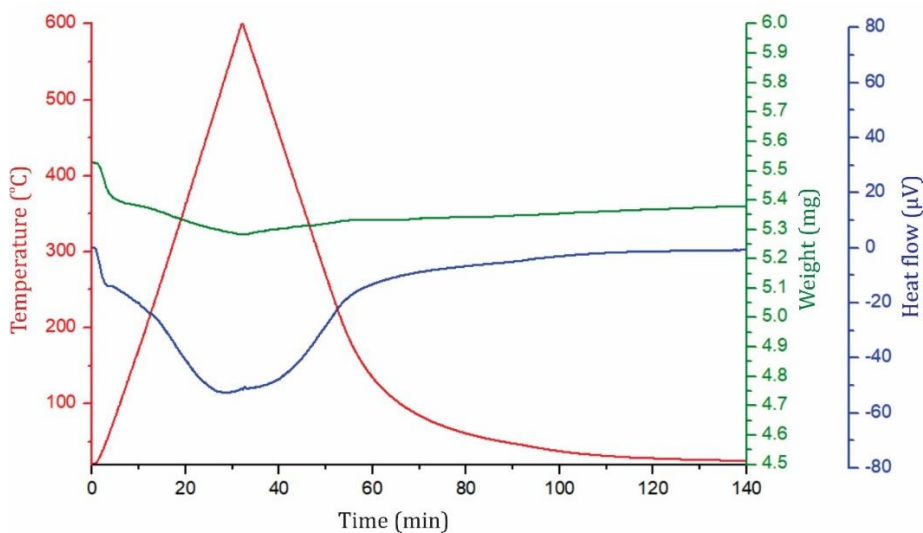
Дифференциал тэмтрэх калориметр (DSC)

DSC дахь бүртгэх систем нь DTA-ээс илүү хувьсах чадвартай байдаг. Хоёр төрлийн DSC үүр байдаг: дулааны урсгалын ба чадлын компенсаци. Гэхдээ хэд хэдэн завсарынх бий [41]. Ду Понтын үйлдвэрлэсэн дулааны урсгалын системд дээж, эталон материал ба дулааны үүсгүүрийн хооронд сайн тодорхойлогдсон дулаан солилцооны зам байдаг. Тэгэхээр, дээжийн шингээх буюу ялгаруулж буй дулаанаар бий болсон системийн аливаа тэнцвэргүй байдлыг энэ сайн тодорхойлсон замаар дамжуулан, дамжуулж буй дулааны

урсгалыг тэнцвэржүүлдэг. Хэмжигдэж буй параметр нь ДТА-ийн адил температурын дифференциал боловч тэнцвэрийн нөхцөл руу нилээд ойртох тусам калориметрийн хариу үйлдлийг бүртгэх боломжтой болно. Перкин-Элмер DSC зэрэг чадлын компенсацийн багажуудад дээж ба эталоныг тусад нь халааж, тэнцвэргүй байдал илэрсэн тохиолдолд харгалзах үүрийг янз бүрээр халаана. Тэнцвэрийн байдалд эргэж ороход шаардагдах энерги зарцуулалтын хэмжээг хугацааны хувьд дахин бүртгэнэ. Энэ аргын нэг давуу тал нь изотерм ажлыг гүйцэтгэх боломжтой. Калориметрийн хувьд DSC-ийн онолын хувьд давуу талтай боловч температурын хязгаарлагдмал хүрээ нь минералогийн судалгаанд түүний хэрэглээг хязгаарладаг [43].

Япон улсын Нигитагийн их сургууль дахь ДТА-г ашигласан. Хэмжилтэнд зориулагдсан дээжүүдийн хэмжээ ойролцоогоор 0.5 гр байсан. Хэмжилтийг азотын хөргүүртэй хөнгөн цагаан цилиндр саванд гүйцэтгэсэн. Тус багажын температурын хэмжилтийн утга нь -100°C хүртэл хөргөж, 800°C хүртэл халаадаг.

Хэмжилтийн хувьд даралтаас үүссэн β -фазыг ашигласан (0.5кН хүчээр үйлчилсэн дээж). Тасалгааны температураас 600°C хүртэл халаах эхний процесст 110°C температурт эндотермик пик (жишээлбэл, дулаан хадгалах пик) ажиглагдсан. Дулаан шингээлт нь шингээлтийн оргил үед ажиглагддаг. ДТА муруйн шинжилгээнээс харахад хуримтлагдсан дулааны энерги 60мкВ байна (6.3-р зураг).



6.3-р зураг. $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ -ийн дулаан хадгалах шинж чанар (цэнхэр муруй). Температурын өсөлт (нил улаан шугам) ба буурч буй температур (нил улаан шугам) бүхий $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ -ийн ДТА график. Ногоон өнгийн муруй нь дээжийн жингийн алдагдлыг илэрхийлнэ.

Үүний эсрэгээр, 600°C -аас 25°C хүртэл хөргөх явцад экзотермик пик (өөрөөр хэлбэл, дулаан ялгаруулах пик) ажиглагддаггүй. Мэдрэгдэхүйц дулаан хадгалдаг материалуудад халаах явцад тодорхой дулааныг шингээж улмаар хөргөх явцад тэрхүү шингээсэн дулаанаа буцаагаад ялгаруулдаг. Эдгээр үзэгдэл нь $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ фаз 60 мкВ дулааны энергийг хадгалсан болохыг харуулж байна.

Даралтын үйлчлэлээр энэ хоёр фазын хоорондох энергийн саад арилдаг тул λ -фаз нь β -фаз руу хувирч хуримтлагдсан нуугдмал дулааны энергийг ялгаруулдаг бөгөөд энэ нь хатуу-шингэн фазын шилжилтийн материалын нуугдмал дулааны энергитэй харьцуулахад жишихүйц байдаг. Жишээ нь усны хувьд 320 кЖЛ^{-1} , парафины хувьд 140 кЖЛ^{-1} , полиэтилен гликолын хувьд 165 кЖЛ^{-1} .

Токиогийн Их Сургуулийн Шинжлэх ухааны сургуулийн профессор Онкошигийн судалгааны багийн устөрөгчийн хийн орчинд гарган авсан дулаан хадгалах керамик нь 230 кЖЛ^{-1} дулааныг шингээж, ялгаруулж чаддаг байсан. Бид дээжийн хадгалсан дулааныг хэмжихдээ DTA арга ашиглаж тоо хэмжээг нь мкВ-оор тооцоолсон. Харин гадны судлаачид дулааны тоо хэмжээг DSC багажаар хэмжиж кЖЛ^{-1} нэгжээр тооцоолсон байдаг. Эдгээр хоёр өөр аргуудын нэгжүүд нь хоорондоо шилжих боломжгүй учраас тэдгээрийг харьцуулах боломжгүй юм.

Эндээс нанохэмжээт $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ ба $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ фазууд агуулсан тус материалыг халаах буюу хөргөх замаар нуугдмал дулааны энергийг хуримтлуулдаг систем болгож ашиглах боломжтой нь харагдаж байна.

Ерөнхий дүгнэлт

1. Өндөр энергийн бөмбөгөн тээрмийн аргаар нанохэмжээт талстууд агуулсан TiO_2 нунтаг дээж гарган авах боломжтойг харуулсан.
2. Нанохэмжээт TiO_2 нунтаг дээжийг өндөр температурт аргоны хийн орчинд халаах замаар λ ба β фазуудыг агуулсан нанохэмжээт Ti_3O_5 кристаллыг амжилттай синтезэлсэн.
3. Аргон ба азотын хийн орчинд химийн золь-гель аргыг хэрэглэх нь нанохэмжээт λ - Ti_3O_5 кристаллыг гарган авахад нилээд үр дүнтэй хэдий ч, эдийн засгийн хувьд зардал ихтэй болох нь ажиглагдсан. Цаашид нанохэмжээт λ - Ti_3O_5 кристаллыг синтезлэх хэцүү бэрхшээлүүдийг даван туулах, түүнийг үйлдвэрлэх хэмнэлттэй горимыг хайх шаардлагатай.
4. Ti_3O_5 нанокристалл нь λ - Ti_3O_5 ба β - Ti_3O_5 гэсэн хоёр фазаас тогтох бөгөөд энэ хоёр фазын хоорондох шилжилтийг гадны даралт (хүч)-аар удирдаж болохыг тодорхойлсон.
5. Ti_3O_5 нанокристаллыг 600°C температур хүртэл халаахад тодорхой дулааныг нөөцлөнө. Тус кристаллыг 300°C -ээс 27°C хүртэл хөргөхөд хадгалсан дулаанаа буцаагаад гадагшлуулдаггүй болохыг ДТА аргаар тогтоосон. Нөөцөлсөн дулааны тоо хэмжээ нь мэдрэгдэхүйц дулаан хадгалдаг зарим материалууд болон гадаадын судлаачдын ижил төсөөтэй ажлын үр дүнгүүдтэй харьцуулахад бага байсан. Энэ нь бидний гарган авсан дээжийн бохирдол болон синтезийн процесст аргон хий ашигласан зэрэгтэй холбоотой байж болох юм.
6. Дээрх судалгааны үр дүнд тухайн Ti_3O_5 нанокристаллын нөөцөлсөн дулааныг шаардлагатай тохиолдолд гадны хүчээр үйлчлэн гадагшлуулах, дараа нь халаагаад хөргөх зэрэг цикл процессоор дамжуулан дулааныг хадгалах хатуу-хатуу гэсэн I төрлийн фазын шилжилттэй наноматериал болгон ашиглах боломжтойг тогтоосон.
7. Цаашдын судалгаагаар β -аас λ хүртэлх шилжилтийн температурын утгыг бууруулж чадвал практик хэрэглээний өргөн мужийг хангах боломж бий. Энэ нь халуун уснаас дулааны энергийг шингээх замаар дулааны цахилгаан станцуудад ашиглах асар их боломжийг харуулж байна. Гэсэн хэдий ч, λ -ээс β руу шилжих

- харьцангуй өндөр даралт буюу хүч нь практик хэрэглээг хязгаарлах бэрхшээл байна.
8. Бид судалгаандаа анатаз-TiO₂-ийг түүхий эдээр сонгож авсан. Мөн өндөр энергийн бөмбөгөн тээрэм ашиглан анатаз төрлийн TiO₂ нунтгийн талстын хэмжээг 9 нм хүртэл бууруулаад дараа нь өндөр температурт аргоны хийн орчинд ангижруулж, нанохэмжээт Ti₃O₅ фазыг бага хэмжээ (37.9%)-гээр гарган авсан зэрэг нь гадаадын судлаачдын ажлаас ялгагдах онцлогтой юм.
 9. Хатуу-хатуу төрлийн фазын шилжилттэй Ti₃O₅ төрлийн кристаллыг өгөгдөл хадгалах, дулаан нөөцлөх, оптоэлектроникийн төхөөрөмжүүд, барилга байгууламжийн халаалтын тав тухтай орчныг бүрдүүлэх, автомашины хэт их дулаан буюу үйлдвэрийн хаягдал дулааныг дахин ашиглах зэрэгт хэрэглэх өргөн боломж харагдаж байгаа юм.

Ном зүй

1. Ikram Daoua, Latifa El-Kaddadia, Omar Zegaouia, Mohamed Asbika, Nadia Zari. Structural, morphological and thermal properties of novel hybrid-microencapsulated phase change materials based on Fe_2O_3 , ZnO and TiO_2 nanoparticles for latent heat thermal energy storage applications. *Journal of Energy Storage*. 7 (2018) 84–92.
2. Amir Baniassadi, David J. Sailor, Harvey J. Bryan. Effectiveness of phase change materials for improving the resiliency of residential buildings to extreme thermal conditions. *Solar Energy*. Volume 188, August 2019, Pages 190-199.
3. Minh Tri Luu, Dia Milani, Mobin Nomvar, Ali Abbas. Computer-aided design for high efficiency latent heat storage—a case study of a novel domestic solar hot water process. *Computer Aided Chemical Engineering*. Volume 40, 2017, Pages 1153-1158.
4. Milan Ostrya, Pavel Charvat, *Materials for Advanced Heat Storage in Buildings*. 11th International Conference on Modern Building Materials, Structures and Techniques, MBMST 2013. *Procedia Engineering* 57 (2013) 837–843.
5. Ali Fallahi, Gert Guldentops, Mingjiang Tao, Sergio Granados-Focil, Steven Van Dessel. Review on solid-solid phase change materials for thermal energy storage: Molecular structure and thermal properties. *Applied Thermal Engineering* 127 (2017) 1427-1441.
6. Khaireldin Faraj, Mahmoud Khaled, Jalal Faraj, Farouk Hachem, Cathy Castelain. A review on phase change materials for thermal energy storage in buildings: Heating and hybrid applications. *Journal of Energy Storage*. Elsevier. pp.101913. [ff10.1016/j.est.2020.101913](https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101913). hal-02965149.
7. V.S. Hajare, B.S. Gawali. Experimental Study of Latent Heat Storage System using Nano-Mixed Phase Change Material. *International Journal of Engineering Technology, Management and Applied Sciences*. www.ijetmas.com August 2015, Volume 3, Issue 8, ISSN 2349-4476.
8. Kinga Pielichowska and Krzysztof Pielichowski. *Phase Change Nanomaterials for Thermal Energy Storage*. Chapter 20. Wiley online library. 01. Feb. 2017.
9. Peng-fei Zhao, Guang-shi Li, Wen-li Li, Peng Cheng, Zhong-ya Pang, Xiao-lu Xiong, Xing-li Zou, Qian Xu, Xiong-gang Lu. Progress in Ti_3O_5 : Synthesis, properties and applications. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 31(2021) 3310–3327.

10. Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro, Kosuke Nakagawa, Marie Yoshikiyo, Fangda Jia, and Asuka Namai. Low-pressure-responsive heat-storage ceramics for automobiles. Scientific Reports. Doi:10.1038/s41598-019-49690-0.
11. Shin-ichi Ohkoshi, Yoshihide Tsunobuchi, Tomoyuki Matsuda, Kazuhito Hashimoto, Asuka Namai, Fumiyoshi Hakoe and Hiroko Tokoro. Synthesis of a metal oxide with a room-temperature photoreversible phase transition. Nature Chemistry. Advance online publication. www.nature.com/naturechemistry.
12. Manila Chieruzzi, Elisabetta Veca, Adio Miliozzi and Luigi Torre. Phase change materials for latent heat storage: research and future trend. Assisi, Italy. April 7-9, 2016. 16 th CIRIAF National Congress.
13. Г.Батдэмбэрэл, Н.Ганбямба, Ш.Чадраабал. Нанотехнологийн эхлэл. Улаанбаатар, “Жиком пресс”, 2011 он. х.52.
14. Г.Батдэмбэрэл, Н.Ганбямба, Ш.Чадраабал, Г.Цэрмаа., Нанохими ба наноматериал. Улаанбаатар, “Адмон”, 2012 он. х.64.
15. www.malvern.co.uk. Basic principles of particles size analysis. Malvern Instruments Nordic AB. Written by Dr. Alan Rawle. Technical paper. p.1-8.
16. Across International VQ-N High Speed High Energy Ball Mill (220V). Operational Manual. 200 Connell Drive, Suite 1900, Berkely Heights, NJ 07922 USA.
17. W.Witt, Aberle L., Geers, H., Measurement of Particle Size and Stability of Nanoparticles in Opaque Suspensions and Emulsions with Photon Cross Correlation Spectroscopy (PCCS). 2003. Harrogate. UK.
18. W.Witt, Aberle L., Geers, H., Measurement of Particle Size and Stability of Nanoparticles in Opaque Suspensions and Emulsions with Photon Cross Correlation Spectroscopy (PCCS). 2003. Harrogate. UK.
19. Malvern, Worcestershire, WR14 1XZ, UK. p.
20. Aberle, L. B., et. al., (1997), Progr. Colloid. Polym. Sci., 104, pp. 121.
21. T.Theivasanthi, Review on Titania Nanopowder- Processing and Applications. International Research Center, Kalasalingam University, Krishnankoil– 626126, India.
22. I. J. Lin and S. Nadiv, Mater. Sci. Eng. 39, 193 (1979).
23. T. D. Shen, C. C. Koch, T. L. McCormick, R. J. Nemanich, J. Y.Huang, and J. G. Huang, J. Mater. Res. 10, 139 (1995).

24. C. C. Koch and Y. S. Cho. Nanocrystals by High Energy Ball Mill. *Nanostructured Materials*. Volume 1, Issue 3, May-June 1992. Pages 207-212.
25. K. Suzuki. A structural study of the solid state vitrification of metals and oxides by ball milling. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Volume 112, Issue 1-3, October 1989. Pages 23-32.
26. K. Kubo and T. Miyazaki, *Journal of Chemical Society of Japan*. 71, 1301 (1968).
27. Suchitra Sen, M.L. Ram, S. Roy, and B.K.Sarkar. The structural transformation of anatase TiO₂ by high-energy vibrational ball milling. *Journal of Material Research*. Vol. 14, No. 3, Mar 1999.
28. T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, FullProf Suite: WinPLOTR, a graphic tool for powder diffraction. [Version: April 2014].
29. Ganbat Batdemberel, Dugerjav Otgonbayar, Gonchigsuren Munkhsaikhan. Effect of High-Energy Vibrating Ball Milling in the Reduction of the Crystallite Size of TiO₂ Particles. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*. Scientific Research Publishing. Volume 9, Issue 11, Pages 7-14. 2021/11/17. <https://www.scirp.org/journal/msce>.
30. Hauf, C., Kniep, R. & Pfaff, G. Preparation of various titanium suboxide powders by reduction of TiO₂ with silicon. *Journal of Materials Science* 34, 1287–1292 (1999). <https://doi.org/10.1023/A:1004589813050>.
31. Smith, J. R., Walsh, F. C., & Clarke, R. L. (1998). Electrodes based on Magnéli phase titanium oxides: the properties and applications of Ebonex® materials. *Journal of Applied Electrochemistry*, 28(10), 1021-1033. <https://doi.org/10.1023/A:1003469427858>.
32. Xiaoxia Li, Aaron Li Zhu, Wei Qu, Haijiang Wang, Rob Hui, Lei Zhang, Jiujun Zhang. Magnéli phase Ti₄O₇ electrode for oxygen reduction reaction and its implication for zinc-air rechargeable batteries. *Electrochimica Acta*. 55 (2010) 5891–5898.
33. Perica Paunovic, Orce Popovski, Emilija Fidancevska, Bogdan Rangelov, Dafinka Stoevska Gogovska, Aleksandar T. Dimitrov, Svetomir Hadzi Jordanov. Co-Magnéli phases electrocatalysts for hydrogen/oxygen evolution. *International journal of hydrogen energy* 35 (2010) 10073-10080.
34. Hewat, A.; David, W. I. F.; Eijck, L. van (1 August 2016). "Hugo Rietveld (1932–2016)" (<https://doi.org/10.1107/2FS1600576716012061>). *Journal of Applied Crystallography*. 49 (4): 1394–1395.

35. Rietveld, H. M. "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures". *Journal of Applied Crystallography*. 2 (2): 65– 71. (2 June 1969).
36. Pecharsky and Zavalij chapters 2, 6 and 7.
37. Longo, Elson; La Porta, Felipe de Almeida, eds. (2017). "Recent Advances in Complex Functional Materials" (<https://link.springer.com/book/10.1007/978-3-319-53898-3>).
38. Pecharsky, Vitalij K. (24 November 2008). *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. ISBN 9780387095790.
39. T.Nasu et all. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 54 (2014) 012008.
40. Rietveld, Profile Matching & Integrated Intensiteis Refinement of X-ray and /or Neutron Data (powder and/or single-crystal). Version 3.5d Oct98-LLB-JRC. Juan Rodriguez-Carvajal, Laboratories Leon Brillouin (CEA-CNRS).
41. Machenzie R.C. (1984a) De Calore: prelude to thermal analysis. *Thermochim. Acta*, 73, 251-306.
42. Lombardi, G. (1980) For Better Thermal Analysis, International Confederation for Thermal Analysis, and the Univ. of Rome, Italy.
43. M.J.Wilson. *A Handbook of determinative methods in clay minerals*. Glaggow and London. 1987.

Вэбсайт

44. <http://www.news-medical.net/health/Nanoparticles-What-are-Nanoparticles.aspx>.
45. http://www.lsinstruments.ch/technology/dynamic_light_scattering_dls/3d_cross
46. <https://en.wikipedia.org/wiki/Crystallite>
47. <https://www.instanano.com/2017/01/xrd-crystallite-size-calculator-scherrer-equation.html>
48. <https://materialsproject.org/materials/mp-556724/>

Хавсралт. Төслийн хүрээнд гадаад ба дотоодод хэвлүүлсэн бүтээлүүдийн хуулбар



Journal of Materials Science and Chemical Engineering, 2021, 9, 7-14

<https://www.scirp.org/journal/msce>

ISSN Online: 2327-6053

ISSN Print: 2327-6045

Effect of High-Energy Vibrating Ball Milling in the Reduction of the Crystallite Size of TiO₂ Particles

Ganbat Batdemberel, Dugerjav Otgonbayar, Gonchigsuren Munkhsaikhan

Department of Physics, School of Applied Sciences, Mongolian University of Science and Technology, Ulaanbaatar, Mongolia
Email: gdembee@must.edu.mn

How to cite this paper: Batdemberel, G., Otgonbayar, D. and Munkhsaikhan, G. (2021) Effect of High-Energy Vibrating Ball Milling in the Reduction of the Crystallite Size of TiO₂ Particles. *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 9, 7-14. <https://doi.org/10.4236/msce.2021.911002>

Received: September 3, 2021

Accepted: November 14, 2021

Published: November 17, 2021

Copyright © 2021 by author(s) and Scientific Research Publishing Inc. This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Abstract

In this work, TiO₂ powders were prepared by high energy vibrating ball milling. X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscopy (SEM) and Photon cross correlation spectroscopy (PCCS with Nanophox) were used to determine the crystallite size of anatase TiO₂. Depending on the grinding conditions (short grinding time, ball diameter, stainless steel ball and grinding powder ratio), the crystallite size decreased from 34 nm to 8 nm. The average diameter of a TiO₂ particle with 8 nm crystals was ~221 nm. No structural phase transition was observed during milling.

Keywords

X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, Anatase, Nanoparticle

1. Introduction

The TiO₂ compound has two main modifications, anatase and rutile, and at high temperatures the anatase phase is converted to the rutile phase. TiO₂ powder is used to produce white paint. Nanostructured TiO₂ is widely used in photocatalysis, electronics, energy and environment [1] [2] [3]. In recent years, much research has been conducted on the use of nanostructured rutile TiO₂ as a phase transition material for latent heat energy storage [4] [5] [6] [7]. TiO₂ has been used to improve some parameters of phosphate glass for solid state batteries [8] [9]. Long-term (up to 100 h) grinding of anatase TiO₂ in a high-energy vibrating ball mill has been shown to lead to structural phase changes, but not to an amorphous process [10]. In the mechanochemical synthesis of TiO₂ nanoparticles, it has been observed that the anatase phase transforms into the rutile phase with increasing temperature [11].

In this work, we aim to reduce the crystal size of anatase-type TiO_2 powder using a high-energy ball mill for the study of heat storage materials.

2. Experimental

1) *Milling process*: High purity (99.8%) anatase type TiO_2 (IV) powder was used in the present study. The 10 g powder sample was placed in a dry 80 ml steel cylindrical container with a high-purity steel ball in a 1200 rpm/min. Table-top high-energy vibrating ball mill (Across International, Material Processing Equipment-ISO 9001:2015) manufactured in the United States. To avoid the agglomeration process of particle and device overheating, it was milled for 5 minutes and cooled for 1 h at -35°C temperature. This milling procedure is an advanced part of our work. Milling was carried out between 15 minutes and 8 hours and 25 minutes. The milling process of TiO_2 powder is summarized in Table 1.

Eight large steel balls with a diameter of 1 mm were used for 15 and 30 minutes of grinding. The total weight of these balls was 65.71 g. At this time, the mass ratio between the powder sample and the steel ball was 1:6. 17 small steel balls with a diameter of 0.5 mm and a total weight of 58.05 g were used during the 1- and 3-hour grinding periods. The mass ratio between the powder sample and the steel ball was 1:5. Also, 36 small steel balls with a diameter of 0.3 mm were ground for 5, 6, and 7 hours. The total weight of these balls was 34.52 g. In this case, the mass ratio between the powder sample and the steel ball was 1:3. Then, a mixture of balls with different diameters (2 steel balls with a diameter of 1 mm, 4 steel balls with a diameter of 0.8 mm, 3 steel balls with a diameter of 0.5 mm, 7 steel balls with a diameter of 0.3 mm) was used during the milling period of 8 hours and 25 minutes. Their total weight was 41.9 g and the mass ratio between the powder sample and the steel ball was 1:4. Figure 1 shows the grinding process and the tools used in the study.

Table 1. Number, diameter, powder/balls mass ratio, and total weight of steel balls at different meals.

Milling time	Number of steel balls	Diameter of steel balls, mm	Mass ratio of powder/balls	The total weight of the balls, g
15 min	8	1	1:6	65.71
30 min	8	1	1:6	65.71
1 h	17	0.5	1:5	58.05
3 h	17	0.5	1:5	58.05
5 h	36	0.3	1:3	34.52
6 h	36	0.3	1:3	34.52
7 h	36	0.3	1:3	34.52
8 h and 25 min	(2 + 4 + 3 + 7)	1 + 0.8 + 0.5 + 0.3	1:4	41.90

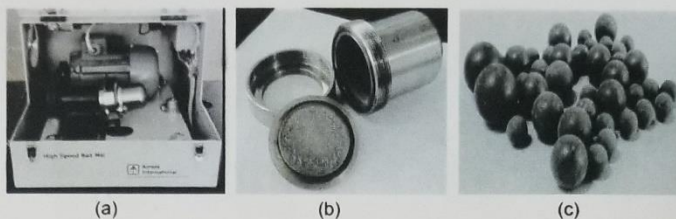


Figure 1. Tools and equipment used in the grinding process: (a) High energy vibrating ball mill; (b) Steel container for powder sample; (c) Stainless steel balls with different diameters.

The grinding method we used reduced the crystallite size in a short time, and this grinding method is slightly different from the grinding methods used by other researchers.

2) *Scanning electron microscopy (SEM)*: The study samples were measured by scanning electron microscope with EDX. The measurement results are shown in Figure 2 and Figure 3.

In Figure 2, large particles with a size of 5 μm can be seen. Due to the low resolution of SEM, the shape and size of the particles could not be observed well. In the section marked with the letter A in Figure 2, the analysis only detected the elements Ti.

The elemental analysis did not reveal any elements other than only Ti.

3) *X-ray diffraction study (XRD)*: XRD measurements were performed at ambient conditions using an X-ray powder diffractometer (Enraf Nonius Delft). A step size of 0.02° , an integration time of 2 s per step and a scan range of 13° to 70° were used. The program “FullProf. Suite” [12] was used to calculate peak position, peak width and peak intensity in the X-ray patterns. The X-ray diffraction spectrum of the non-milled primary sample is shown in Figure 4.

X-ray phase analysis revealed that the primary sample TiO_2 is a tetragonal symmetric anatase-type titanium oxide (TiO_2 (IV)) with space group $I4_1/amd$. Figure 3 shows the Miller indices (hkl) corresponding to the diffraction peaks of the anatase type of TiO_2 , with the numbers in parentheses. This shows that the diffraction peak with the highest intensity is the Miller index (101). The extension of the diffraction line analysis was performed on an actual peak profile with an index (101). No phase changes and no amorphization were observed in the X-ray pattern during the milling period of up to 8 hours. However, in [8], two structural phase transitions (metastable phase TiO_2 (II) and high pressure TiO_2 (B)) were observed during milling of anatase-type TiO_2 powder for up to 100 hours. Figure 5 compares the X-ray patterns of TiO_2 samples measured at different times using an X-ray diffractometer. As can be seen in Figure 5, the intensity of the diffraction peaks decreases and the width of the peaks increases with increasing grinding time.

The following Scherrer's equation was used to determine the crystallite size of the samples:

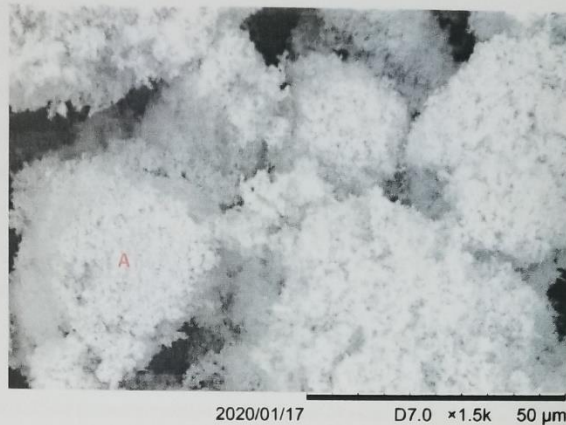


Figure 2. Micrograph of the original TiO₂ powder taken by Scanning Electron Microscopy (SEM) (Image magnified up to 50 μm).

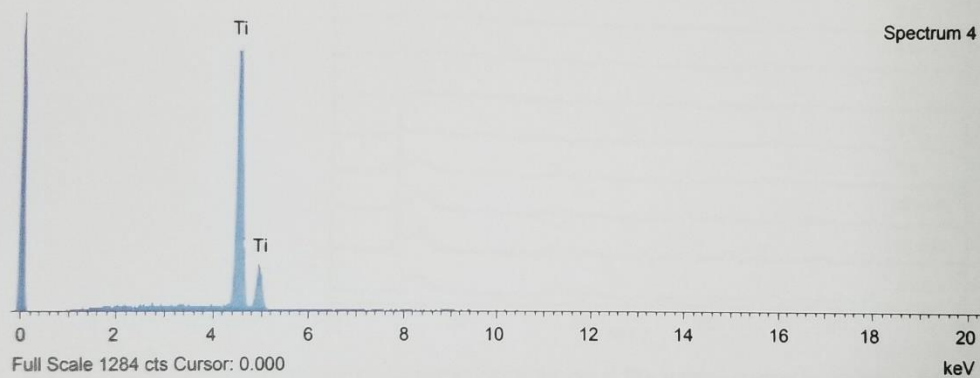


Figure 3. Results of elemental analysis performed on individual large particles (A).

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

where λ is the wavelength of the X-rays ($\text{Cu}/K_\alpha = 0.154 \text{ nm}$), $\Delta B(2\theta)$ is the full width corresponding to half the height of the highest intensity peak in the X-ray pattern, θ is the Bragg angle. The factor K depends on the shape of the particle and is 0.94 in the case of spherical particles.

The crystallite sizes of TiO₂ were determined using Equation (1). The values of the full width at half height of the highest peak on the X-ray pattern of the samples (see Figure 5) were used. The results are shown in Table 2.

As can be seen from Table 2, the corresponding crystallite size in the original sample was fixed at 34 nm. After grinding for 15 to 30 minutes, the crystallite size was reduced to 27 nm. However, during 1 hour grinding, it increased

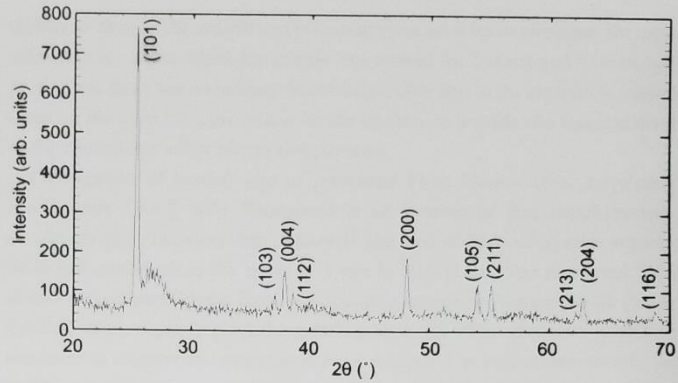


Figure 4. X-ray diffraction pattern of the (unmilled) primary sample TiO_2 .

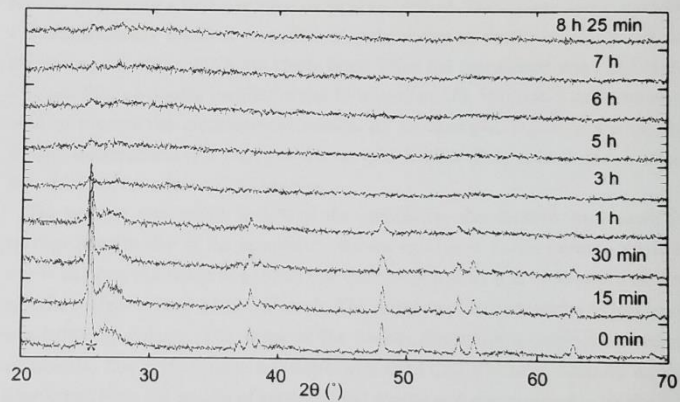


Figure 5. Comparative X-ray patterns of TiO_2 samples measured by grinding at different times (15 and 30 min; 1, 3, 5, 6, 7 and 8 h).

Table 2. The relationship between grinding time and crystallite size of TiO_2 powder.

N	Milling time	θ	$\cos \theta_0$	$\Delta B(2\theta_0)$	K	λ , nm (Cu/ K_{α})	D_0 , nm
1	0 (unmilled)	12.640	0.9757	0.250	0.94	0.154	34.0
2	15 min	12.690	0.9755	0.290	-	-	29.3
3	30 min	12.670	0.9756	0.310	-	-	27.4
4	1 h	12.690	0.9755	0.300	-	-	28.3
5	3 h	12.670	0.9756	0.380	-	-	22.3
6	5 h	12.670	0.9756	0.830	-	-	10.2
7	6 h	12.640	0.9757	1.030	-	-	8.2
8	7 h	12.660	0.9756	0.530	-	-	16.0
9	8 h 25 min.	12.690	0.9755	0.490	-	-	17.3

slightly to 28 nm. The sample was further ground for 6 hours to reduce the crystallite size to ~8 nm. When the sample was ground for 7 hours and 8 hours and 25 minutes, there was a tendency that the crystallite size in the samples increased again. In the work [11], the reason for the increase in particle size was explained by the electrostatic effect of very fine particles.

Investigation of particle size of powdered TiO₂: Photon cross correlation spectroscopy (PCCS with Nanophox) is an instrument that simultaneously makes accurate measurements of particle size and stability of opaque suspensions and emulsions in the range of 1 nm to 10,000 nm. The powdered TiO₂ sample was prepared in the form of suspension samples by immersion in double distilled water, depending on the grinding time. KS 900F ultrasonic generator was used to disperse the suspension for 1 minute. The suspension sample for PCCS measurements was prepared in a 12.5 mm wide, 12.5 mm deep, and 36 mm high disposable clear plastic cuvette (Eppendorf UVette®, Sympatec part No. NZ0020) with a filling volume of 50 µl to 2000 µl. The cuvette was placed in a thermostatically adjusted container of clean water so that it is orthogonal to the beam path of the 632.8 nm HeNe laser. Then the thermostat was filled with 0.22 µm filtered double distilled water to a level of 3/4. Windox 5 software was used to process the measurement results. As an example, Figure 6 shows the density distributions of a TiO₂ powder sample. Similar plots as in Figure 6 were also obtained for other milled samples.

The particle size, which is 50% of the cumulative distribution, indicates the average particle size of the sample. As shown in Figure 6, the average particle size is 221 nm, the range of particle size distribution is 41 nm - 343 nm, and the specific surface area is 27.35 (m²/cm³). The number of nanoparticles (<100 nm) was 0.04% by volume. The shape of the density distribution curve is Gaussian symmetric. The particle sizes measured with the PCCS device at different meals were taken from the graphs of experimental results and summarized in Table 3.

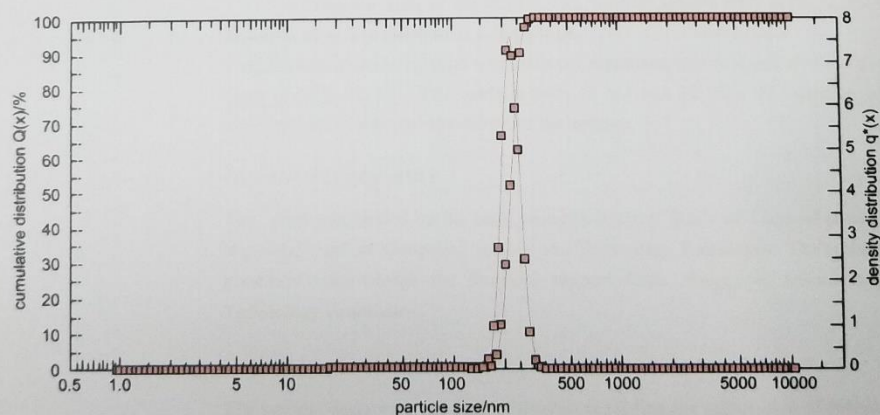


Figure 6. Particle size and cumulative distribution ($Q(x)$), particle size and density distribution ($q^*(x)$).

Table 3. Particle size parameters of TiO₂.

N	Grinding time (t)	The average particle size (\bar{x}_{50})	Particle size distribution	Specific surface area (m ² /cm ³)
1	0 (unmilled)	4.6 μm	133 nm + 7.7 μm	1.30
2	15 min	429 nm	319 nm + 6.5 μm	14.06
3	30 min	381 nm	296 nm + 530 nm	15.80
4	1 h	470 nm	368 nm + 659 nm	12.81
5	3 h	280 nm	238 nm + 368 nm	21.49
6	5 h	406 nm	319 nm + 570 nm	14.84
7	6 h	221 nm	41 nm + 343 nm	27.35

The surface area to surface volume ratio increases drastically with the decrease of particle size. After the TiO₂ sample was ground for 6 hours, the specific surface area increased from 1.30 to 27.35 (m²/cm³). This indicates an increase in the chemical activity of the TiO₂ powder. The average particle size of the TiO₂ sample was reduced from 4.6 μm to 221 nm. The lack of PCCS measurements for ground samples up to 7 and 8 hours is due to the inability to prepare water stable suspensions.

3. Conclusions

Based on the above analysis, the conclusions were summarized as follows:

- 1) Short-time grinding and slow cooling can be an effective way to rapidly reduce the crystallite size of powder materials.
- 2) X-ray diffraction analysis showed that no phase transition was observed in anatase TiO₂ as a function of the short grinding time.
- 3) The crystallite sizes of the anatase TiO₂ powder sample were reduced from 34 nm to 8 nm as a function of milling time.
- 4) Photon cross-correlation spectroscopic measurements revealed that the average particle size of a TiO₂ particle with ~8 nm was 221 nm. The number of nanoparticles (<100 nm) was 0.04% of the volume.

Acknowledgements

This work was funded by the basic research project "Study of Thermal Storage Nanomaterials" of Mongolian Science and Technology Foundation. The authors gratefully acknowledge the financial support from Mongolian Science and Technology Foundation.

Conflicts of Interest

The authors declare no conflicts of interest regarding the publication of this paper.

References

- [1] Hanaor, D.A.H. and Sorrell, C.C. (2011) Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *Journal of Materials Science*, **46**, 885-874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- [2] Ge, M., Cao, C., Huang, J., Shuhui, L. and Chen, Z. (2016) A Review of One-Dimensional TiO₂ Nanostructured Materials for Environmental and Energy Applications. *Journal of Materials Chemistry A*, **4**, 6772-6801. <https://doi.org/10.1039/C5TA09323F>
- [3] Theivasanthi, T. (2017) Review on Titania Nanopowder—Processing and Applications. arXiv:1704.00981 [cond-mat.mtrl-sci]
- [4] Ohkoshi, S., Tsunobuchi, Y., Matsuda, T., *et al.* (2010) Synthesis of a Metal Oxide with a Room-Temperature Photoreversible Phase Transition. *Nature Chemistry*, **2**, 539-545. <https://doi.org/10.1038/nchem.670>
- [5] Kumar, G.N. and Reddy, G.B. (2017) Experimental Analysis on Nano-Based Phase Change Material for Cooling Applications in Tropical Buildings. *Journal of Science and Technology*, **13**, 101-116.
- [6] Daou, I., El-Kaddadi, L., Zegaoui, O., Asbik, M. and Zari, N. (2017) Structural, Morphological and Thermal Properties of Novel Hybrid-Microencapsulated Phase Change Materials Based on Fe₂O₃, ZnO and TiO₂ Nanoparticles for Latent Heat Thermal Energy Storage Applications. *Journal of Energy Storage*, **17**, 84-92. <https://doi.org/10.1016/j.est.2018.02.011>
- [7] Al-Kayiem, H.H., Lin, S.C. and Lukmon, A. (2013) Review on Nanomaterials for Thermal Energy Storage Technologies. *Nanoscience and Nanotechnology-Asia*, **3**, 60-71. <https://doi.org/10.2174/22113525113119990011>
- [8] Es-Soufi, H. and Bih, L. (2021) Effect of TiO₂ on the Chemical Durability and Optical Properties of Mo-Based Phosphate Glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **558**, Article ID: 120655. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.120655>
- [9] Es-Soufi, H., Bih, L., Lima, A.R.F., *et al.* (2021) Investigation DSC and XRD on the Crystallization Kinetics in the Phosphate Li₂O-Li₂WO₄-TiO₂-P₂O₅ Glassy Ionic System. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **32**, 101-112. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-190511/v1>
- [10] Sen, S., Ram, M.L., Roy, S. and Sarkar, B.K. (1999) The Structural Transformation of Anatase TiO₂ by High-Energy Vibrational Ball Milling. *Journal of Materials Research*, **14**, 841-848. <https://doi.org/10.1557/JMR.1999.0112>
- [11] Salari, M., Rezaee, M., Mousavi Koie, S.M., Marashi, P. and Aboutalebi, H. (2008) Effect of Milling Time on Mechanochemical Synthesis of TiO₂ Nanoparticles. *International Journal of Modern Physics B*, **22**, 2955-2961. <https://doi.org/10.1142/S0217979208047808>
- [12] Roisnel, T. and Rodriguez-Carvajal, J. (2014) FullProf Suite: Winplotr, A Graphic Tool for Powder Diffraction. Version: April 2014.

Conference Program

ICMSET 2022

2022 11th International Conference on
Material Science and Engineering Technology

ICNNN 2022

2022 The 11th International Conference on
Nanostructures, Nanomaterials and Nanoengineering

ICCME 2022 | ICMTA 2022

November 26-28, 2022 | Hybrid (Tokyo, Japan & Virtual)



Sponsored by



Assisted by



Acceptance Notification and Invitation Letter

2022 11th International Conference on Material Science and Engineering Technology
(ICMSET 2022)

Tokyo, Japan November 26-28, 2022

<http://www.icmset.com/>



G. Batdemberel, Yu. Ganchimeg, M. Enkhtuul, O. Enkhtsolmon, G. Munkhsaikhan, D. Otgonbayar

Department of Physics, School of Applied Sciences, Mongolian University of Science and Technology;

Department of Chemical Engineering, School of Applied Sciences, Mongolian University of Science and Technology.

Email: gdembee@must.edu.mn, ganchimeg.yu@must.edu.mn, enkhtuul@must.edu.mn, enkhtsolmon@must.edu.mn, gmunkhsaikhan@must.edu.mn, otgoo8111@gmail.com

Dear G. Batdemberel, Yu. Ganchimeg, M. Enkhtuul, O. Enkhtsolmon, G. Munkhsaikhan, D. Otgonbayar,

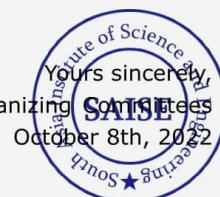
We are pleased to inform you that, after our peer review (please refer to the attached files), your manuscript identified below has been accepted for publication and oral presentation by 2022 11th International Conference on Material Science and Engineering Technology (ICMSET 2022) to be held in Tokyo, Japan during November 26-28, 2022.

Paper ID: **ET22-263**

Paper Title: **Synthesis and characterization of nanosized Ti3O5 crystals under inert gas flow**

If the above paper is registered on time, it will be published by **Materials Science Forum** (ISSN print 0255-5476 / ISSN web 1662-9752, Trans Tech Publications), Indexed by Elsevier: SCOPUS.

Yours sincerely,
ICMSET 2022 Organizing Committee
October 8th, 2022



November 27, 2022

Session 4 - Preparation and Properties of Nanomaterials and Advanced Engineering Materials
Chairperson: Prof. Beata Derkowska-Zielinska, Nicolaus Copernicus University in Torun,
Poland
Conference Room 8D

**Note: The schedule of each presentation is for reference only. Authors are required to attend the whole session, in case there may be some changes on conference day. Please join in the room 5-10 minutes earlier.*

15:00-15:15 ET22-239	Synthesis and Characterization of Carbon Quantum Dots from Saba (Musa acuminata × balbisiana) Banana Peel Waste: Effect of Maturity and Carbonization Temperature Ian Daniell S. Magsino , Alyssa Jehn M. Aloria, Jhon Wesley B. Magallanes, Marian B. Bauan, Marjelyn Mae M. Castillo, Nicole Karen A. Agena, Prances Rowa A. Capina, Anita P. Aquino, Reymark D. Maalihan Batangas State University, Philippines
15:15-15:30 ET22-263	Synthesis and characterization of nanosized Ti3O5 crystals under inert gas flow G.Batdemberel, Yu.Ganchimeg, M.Enkhtuul, O.Enkhtsolmon , G.Munkhsaikhan, D.Otgonbayar Mongolian University of Science and Technology, Mongolia
15:30-15:45 C1031	Green Synthesis and Characterizations of Chromium Oxide Nanoparticles (Cr2O3 NPs) Derived from Pomegranate Husk and its α -amylase Inhibitory and Antioxidant Properties Shi-Yan Cheah , Lai-Hock Tey, Mohammad Aminuzzaman, You-Kang Phang, Yu-Bin Chan, Sinouvassane Djearamane, Ling-Shing Wong, Akira Watanabe Universiti Tunku Abdul Rahman (UTAR), Malaysia
15:45-16:00 ET22-432-A	Effect of Additives on Setting Time Activated High Calcium Fly Ash-Based Geopolymer Naritsara Toobpeng , Parjaree Thavomiti, Sirithan Jiemsirilers Chulalongkorn University, Thailand
16:00-16:15 ET22-210	Development of a Novel Low-Energy Building: Effects of Room Orientation and Wall Materials Ahmad Sedaghat , Sayed Mohamad Soleimani, Mohamad Iyad Al-Khiami, Mohammad Sabati, Mohammad Rasul, Masud Khan, Ramadas Narayanan Australian University, Kuwait
16:15-16:30 C2026	The Effect of N and Pt co-dopants in Sequential and Vice-versa Mode Preparations on TiO2 Photocatalyst for Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye Nadiyah Sabihah Natar , Wan Ismail Nawawi, Nureel Imanina Ghani, Siti Raihan Hamzah, Muhammad Afiq Rosli, Mohammad Saifulddin Azami, Mohd Azlan Mohd Ishak, Sharin Razak, Nur Aien Muhamad Universiti Teknologi MARA, Malaysia
16:30-16:45 C2025-A	Effect Of Dissolved Oxygen In The Application Of Waterbased Immobilized Ag-TiO2 For Photodegradation of RR4 Dye Nureel Imanina Abdul Ghani, Muhammad Afiq Rosli, Siti Raihan Hamzah, Nadiyah Sabihah Natar, Nur Aien Muhamad, Nur Syamimi Mohamad Abdul Adzis, Rahil Azhar, Mohammad Saifulddin Mohd Azami, Wan Izhan Nawawi Wan Ismail Universiti Teknologi MARA (UiTM), Malaysia
16:45-17:00 ET22-245-A	Synthesis and Characterization of Germanium Telluride Nanowires Alam Saj, Shaikha Alketbi, Sumayya M. Ansari, Inas Taha, Dalaver H. Anjum, Baker Mohammad, Haila M. Aldosari United Arab Emirates University, United Arab Emirates
Best Presentation Award & Session Group Photo	

CERTIFICATE OF ACHIEVEMENT

— This is to certify that —

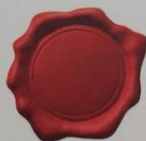
Enkhtsolmon Otgonbayar

Mongolian University of Science and Technology, Mongolia

*Paper: Synthesis and characterization of nanosized TiO₂ crystals
under inert gas flow*

In honor of your oral presentation at 2022 11th International
Conference on Material Science and Engineering Technology
(ICMSET 2022), held in Tokyo, Japan during November 26-28, 2022.

PAPER ID
ET22-263





МОНГОЛ УЛСЫН ИХ СУРГУУЛЬ

ШИНЖЛЭХ УХААНЫ СУРГУУЛЬ

МОНГОЛ
УЛСЫН
ИХ
СУРГУУЛЬ

ФИЗИК

2020 №31 (536)

Анатаз төрлийн TiO_2 бөөмийн талстийн хэмжээг бууруулах судалгаа

Г.Батдэмбэрэл*, Д.Отгонбаяр

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

Өндөр энергийн чичиргээг бөмбөгөн тээрмээр анатаз TiO_2 -ийн талстийн хэмжээг бууруулах судалгааг рентген дифракци (XRD), тэмтрэх электрон микроскоп (SEM), фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскоп (PCCS with Nanophox) зэрэг багажуудаар нарийвчлан судлав. Нунтаглах нөхцөл (эргэлтийн хурд, нунтаглах хугацаа, ган бөмбөг ба нунтаглах материалын харьцаа, материалын концентрацийн өөрчлөлт)-өөс хамаарч талстийн хэмжээ 34 нм-ээс 8.2 нм хүртэл буурч байсан. 8.2 нм хэмжээтэй талст агуулсан TiO_2 бөөмийн диаметрийн дундаж хэмжээ ~221 нм байв. Нунтаглах явцад ямар нэг метастабиль, өндөр даралт болон аморф фазууд ажиглагдаагүй.

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

ОРШИЛ

TiO_2 бол байгалийн гаралтай материал юм. Энэ нь металл титанийн органик бус хагас дамжуулагч исэл болно. TiO_2 нанонунтаг нь орчин үеийн нанотехнологийн салбар дахь бидний сайн мэдэх синтетик материал юм. Тус материал нь олон сонирхолтой, ашигтай, онцгой шинж чанартай. Эдгээр шинж чанарууд нь судлаачдыг тус материалыг эрчим хүч, хүрээлэн буй орчин зэрэгт ашиглахад чиглүүлж байна. TiO_2 нь өндөр мэдрэмтгий, маш сайн фотокатализатор юм. TiO_2 нанонунтаг бодисыг золь-гель, химийн ууршуулалтаар тундасжуулах, гидро-дулааны, микро-эмульс гэх мэт олон аргаар бэлтгэдэг. Гэсэн хэдий ч, хямд өртөгтэй зах зээлд зориулагдсан нанобөөмүүдийг их хэмжээгээр гарган авах нь өнөөдрийг хүртэл гол бэрхшээл болсоор байна. Механикаар тээрэмдэх нь нунтаглах хугацаа чухал үүрэгтэй нанонунтаг бэлтгэх энгийн арга юм. Тээрэмдэх хугацаа 0-60 цагийн хооронд хэлбэлзэж болно. Талстжилт, фаз, хэмжээ, хэлбэр, гадаргуугийн онцлог нь тээрэмдэх процесст нөлөөлдөг зарим хүчин зүйлүүд болно. TiO_2 наноматериал бэлтгэхийн тулд механик хуурай аргаар тээрэмдэх нь бусад аргуудаас илүү давуу талтай. Энэ нь химийн өндөр тогтвортой байдлыг санал болгодог хямд өртөгтэй, хоргүй арга болно. TiO_2 -ийг тээрэмдэх нь бөөмийн хэмжээг багасгах зорилгоор хийгддэг. TiO_2 нь анатаз, рутил, броукит гэсэн гурван фазтай байдаг. Фаз ба бөөмийн хэмжээ нь материалын физик шинж чанарт нөлөөлдөг.

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

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

Бидний ажлын зорилго нь нуугдмал дулаан хадгалдаг наноматериалуудын кристалл бүтэц ба тэдгээрийн зарим шинж чанарыг механик үйлчлэлээс хамааруулж судлахад оршино. Тус ажилд бид өндөр энергийн чичиргээг бөмбөгөн тээрмээр тээрэмдсэн анатаз TiO_2 -ийн туршилтын үр дүнг рентген дифракци (XRD), тэмтрэх электрон микроскоп (SEM), фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскоп зэрэг багажуудаар нарийвчлан тодорхойлсон туршилтын үр дүнгийн талаар мэдээлж байна. Мөн тээрэмдэх нөхцөл, хурд, хугацаанаас хамаарч TiO_2 -ийн талст ба бөөмийн хэмжээ, улмаар тэдгээрийн кристалл бүтэц хэрхэн өөрчлөгдөх механизмыг холбож ойлгохыг хичээж байгаа болно.

ТУРШИЛТ

Тээрэмдэх процесс:

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

* Electronic address: gdembee@must.edu.mn

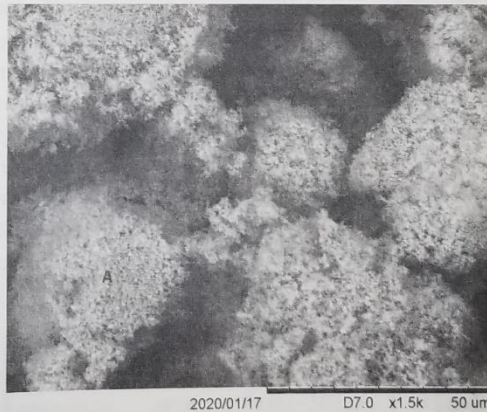
бөмбөгөн тээрэмд өндөр цэвэршилттэй ган бөмбөг бүхий хуурай 80мл-ийн ган цилиндр саванд хийсэн. Агломерацийн процессоос зайлсхийхийн тулд 5 минут тээрэмдээд -35°C -ийн температурын орчинд 1цаг хөргөх дарааллаар гүйцэтгэсэн. Нунтаглах явцад ган бөмбөгүүд нунтаг материалыг цохилтоор бутлана. Тээрэмдэх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



1-р зураг. Нунтаглах процесс явуулахад ашигласан багажууд: a) Өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрэм, b) рентген дифрактометр, c) нунтаг TiO_2 дээж, d) Фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскоп (PCCS with Nanophox), e) янз бүрийн диаметртэй зэвэрдэггүй ган бөмбөгүүд, f) нунтаг дээж хийх зориулалттай ган сав.

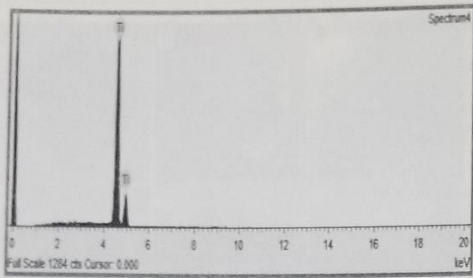
Тэмтрэх электрон микроскопын судалгаа (SEM):

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



2-р зураг. Электрон микроскоп (SEM)-оор авсан анхдагч TiO_2 нунтагийн микро-зураг (50мкм хүртэл өсгөсөн дүрс).

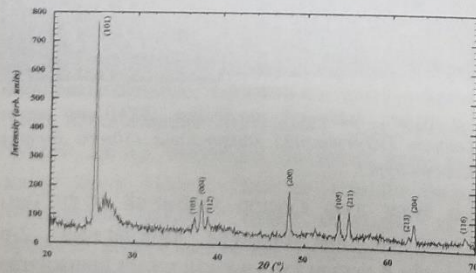
2-р зураг дээр сэвсгэр хэлбэртэй 50-80 мкм хэмжээтэй том бөөмүүд ажиглагдсан. 2-р зургийн А үсгээр тэмдэглэсэн хэсэгт шинжилгээ хийхэд зөвхөн дан ганц Ti гэсэн элементүүд илэрсэн. Үр дүнг 3-р зураг дээр үзүүлэв.



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

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

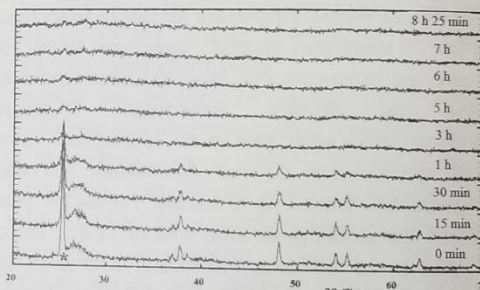
Рентген цацрагийн дифракцийн судалгаа(XRD): Рентген цацрагийн дифракцийн нарийвчилсан хэмжилт (эрчмийн интеграл хэмжилт ба шугамын өргөсөлтийг шинжлэх замаар пикийн байрлалыг хэмжих, пикийн талбайг тодорхойлох зэрэг)-ийг $2\theta=13^{\circ}-70^{\circ}$ өнцөг мужид 0.02° өнцөг алхамтайгаар, алхам тус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



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

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

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



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

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

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

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

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

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

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

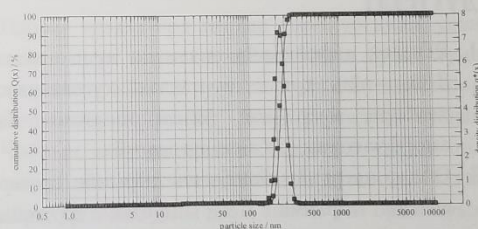
№	Тээрэмдсэн хугацаа	θ_0	$\cos(\theta_0)$	$\Delta B(2\theta_0)$	K	λ , нм (Cu/ $K\alpha$)	D_c , нм
1	0	12.64 ⁰	0.9757	0.25 ⁰	0.94	0.154	34.0
2	15мин	12.69 ⁰	0.9755	0.29 ⁰	-	-	29.3
3	30мин	12.67 ⁰	0.9756	0.31 ⁰	-	-	27.4
4	1цаг	12.69 ⁰	0.9755	0.30 ⁰	-	-	28.3
5	3цаг	12.67 ⁰	0.9756	0.38 ⁰	-	-	22.3
6	5цаг	12.67 ⁰	0.9756	0.83 ⁰	-	-	10.2
7	6цаг	12.64 ⁰	0.9757	1.03 ⁰	-	-	8.2
8	7цаг	12.66 ⁰	0.9756	0.53 ⁰	-	-	16.0
9	8 цаг 25 мин	12.69 ⁰	0.9755	0.49 ⁰	-	-	17.3

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

Нунтаг TiO_2 бөөмийн хэмжээний судалгаа:

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

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



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

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

2-р хүснэгт. TiO₂-ийн бөөмийн хэмжээний параметрууд.

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

Материалын бөөмийн хэмжээ буурахад гадаргуугийн талбай ба гадаргуугийн эзлэхүүний харьцаа эрс нэмэгддэг. TiO₂ дээжийг 6 цаг тээрэмдсэний дараагаар хувийн гадаргуугийн талбайг 1.30-аас 27.35(м²/см³) хүртэл өсгөж чадсан. TiO₂ дээжийн бөөмийн дундаж хэмжээг 4.6 мкм-ээс 221 нм хүртэл бууруулсан. 7 ба 8 цаг хүртэл тээрэмдсэн дээжүүдийн хувьд усанд тогтвортой суспензүүд бэлтгэж чадаагүй учраас PCCS багажаар хэмжих боломжгүй болсон.

ДҮГНЭЛТ

1. Рентген дифракцийн анализын дүнд анатаз TiO₂ -ийн хувьд нунтаглах хугацаанаас хамаарч ямар нэг фазын шилжилт ба аморфжих үзэгдэл ажиглагдаагүй.
2. Өндөр энергийн бөмбөгөн тээрмийн аргаар анатаз төрлийн TiO₂ нунтаг дээжийн талстийн хэмжээг 34 нм-ээс 8 нм хүртэл бууруулж чадсан.
3. Фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскопийн хэмжилтээр ~8 нм талст агуулсан TiO₂ бөөмийн дундаж хэмжээ 221 нм гэж тодорхойлсон. Нанохэмжээтэй (<100нм) бөөмүүдийн тоо хэмжээ эзэлхүүний 0.04% -ийг эзэлж байв.

ТАЛАРХАЛ

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

НОМ ЗҮЙ

- [1] T.Theivasanthi, Review on Titania Nanopowder- Processing and Applications. International Research Center, Kalasalingam University, Krishnankoil– 626126, India.
- [2] I. J. Lin and S. Nadiv, Mater. Sci. Eng. 39, 193 (1979).
- [3] T. D. Shen, C. C. Koch, T. L. McCormick, R. J. Nemanich, J. Y.Huang, and J. G. Huang, J. Mater. Res. 10, 139 (1995).
- [4] C. C. Koch and Y. S. Cho, Nanostruct. Mater. 1, 207 (1992).
- [5] K. Suzuki, J. Non-Cryst. Solids 112, 23 (1989).
- [6] K. Kubo and T. Miyazaki, J. Chem. Soc. Jpn. 71, 1301 (1968).
- [7] Suchitra Sen, M.L. Ram, S. Roy, and B.KSarkar. The structural transformation of anatase TiO₂ by high-energy vibrational ball milling. Journal of Material Research. Vol. 14, No. 3, Mar 1999.
- [8] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, FullProf Suite: WinPLOTR, a graphic tool for powder diffraction. [Version: April 2014].

Ханын илтгэл:

№	Илтгэгч	Илтгэлийн сэдэв
1.	<u>J.Munkhsaikhan</u> , M.Odsuren, G.Khuukhenkhuu	Systematics of alpha-active nuclides and on the validity of the Geiger-Nuttall law
2.	<u>Г.Даваадулам</u> , М.Тамара, Б.Даваасүрэн, Н.Ганбаатар, Ж.Эрдэнэтогтох	Цайны антиоксидант идэвхийг спектрофотометрийн аргаар тодорхойлсон дүнгээс
3.	<u>Б.Хонгор</u> , О.Жаргалсайхан, Б.Даваасүрэн, Р.Хоролжав, Д.Найдан, Ж.Эрдэнэтогтох	Нэрс жимсний хальсны антиоксидант идэвх
4.	<u>Б.Даваасүрэн</u> , Ж.Эрдэнэтогтох, Г.Даваадулам, Б.Хонгор, М.Тамара, Р.Хоролжав, М.Цогбадрах, Н.Ганбаатар	“Монгол Цай”-ны антиоксидант нэгдлийн идээших чанарын судалгаа
5.	<u>Цэндсүрэн Амаржаргал</u> , Мөнхбат Бямбажав, Одмаа Самбуу, Норов Нанзад	Бага чадлын түлшээ үржүүлэн шатаадаг реакторын нейтроник судалгаа
6.	<u>G.Damdinsuren</u> , Kh.Tegshjargal, N.Erdene, M.Aikawa	Medical radioisotopes production: activation cross-sections of ^{52}Mn by the alpha-induced reaction on natural vanadium(V)
7.	<u>Н.Төвжаргал</u> , А.Амарзаяа, Нинжин, Алата, Ж.Даваасамбуу, О.Төгс	Органик нарны зайн идэвхит гадагуун гэрлийн шингээлтийг сайжруулах судалгаа
8.	<u>Д.Баярчимэг</u> , А.Каривай, С.Шинэхүү, Г.Тамираа	Хараатын орд орчмын ургамал, ус, хөрсний зарим элементүүдийн судалгааны үр дүнгээс
9.	<u>Н.Отгонпүрэв</u> , Д.Болортуяа, П.Зузаан	Шаварлаг Хөрсний Рентген-флуоресценцийн Шинжилгээний Дүн
10.	<u>Н. Норов</u> , С.Одмаа, Б.Мөнхбат, Т.Жамъянсүрэн, Г.Нарантунгалаг, Б. Хөхсүвд	Цөм-устөрөгчийн эрчим хүчнийг Монголд хөгжүүлэх үзэл баримтлалыг боловсруулах асуудалд
11.	<u>Г.Батдэмбэрэл</u> , Д.Отгонбаяр	Анатаз төрлийн TiO_2 бөөмийн талстийн хэмжээг бууруулах судалгаа

МОНГОЛ УЛСЫН ШИНЖЛЭХ УХААН,
ТЕХНОЛОГИЙН ИХ СУРГУУЛЬ

ᠮᠣᠩᠭᠣᠯ
ᠤᠯᠤᠰ
ᠰᠢᠨᠵᠢᠯᠡᠬᠡ
ᠤᠬᠠᠭᠠᠨ,
ᠲᠡᠬᠨᠣᠯᠣᠭᠢ
ᠶᠢᠨ
ᠶ᠋ᠢᠬᠡ
ᠰᠤᠷᠭᠠᠭᠤᠯᠢ

ЭРДЭМ ШИНЖИЛГЭЭНИЙ БҮТЭЭЛИЙН ЭМХЭТГЭЛ

№(1/272)

2020 №2 (34)

УЛААНБААТАР ХОТ
2020 он

ӨНДӨР ЭНЕРГИЙН ЧИЧИРГЭЭТ БӨМБӨГӨН ТЭЭРМЭЭР TiO_2 БӨӨМИЙН ТАЛСТЫН ХЭМЖЭЭГ БУУРУУЛАХ СУДАЛГАА

¹Г.Батдэмбэрэл, ²Д.Отгонбаяр

Шинжлэх Ухаан Технологийн Их Сургууль
Хэрэглээний шинжлэх ухааны сургууль
Физикийн тэнхим

¹gdembee@must.edu.mn

Хураангуй

Өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрмээр анатаз TiO_2 -ийн талстын хэмжээг бууруулах судалгааг рентген дифракци (XRD), тэмтрэх электрон микроскоп (SEM), фотоны хөндлөн корреляцын спектроскоп (PCCS with Nanorhox) зэрэг багажуудаар нарийвчлан судлав. Нунтаглах нөхцөл (эргэлтийн хурд, нунтаглах хугацаа, ган бөмбөг ба нунтаглах материалын харьцаа, материалын концентрацын өөрчлөлт)-өөс хамаарч талстын хэмжээ 34 нм-ээс 8.2 нм хүртэл буурч байсан. 8.2 нм хэмжээтэй талст агуулсан TiO_2 бөөмийн диаметрийн дундаж хэмжээ ~221 нм байв. Нунтаглах явцад ямар нэг метастабиль, өндөр даралт болон аморф фазууд ажиглагдаагүй.

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

Удиртгал

TiO_2 бол байгалийн гаралтай материал юм. Энэ нь металл титанын органик бус хагас дамжуулагч исэл болно. TiO_2 нанонунтаг нь орчин үеийн нанотехнологийн салбар дахь бидний сайн мэдэх синтетик материал юм. Тус материал нь олон сонирхолтой, ашигтай, онцлох шинж чанартай. Эдгээр шинжүүд нь судлаачдыг тус материалыг эрчим хүч, хүрээлэн буй орчин зэрэгт ашиглахад чиглүүлж байна. TiO_2 нь өндөр мэдрэмтгий, маш сайн фото-катализатор юм.

TiO_2 нанонунтаг бодисыг золь-гель, химийн ууршуулалтаар тундасжуулах, гидро-дулааны, микро-эмульс гэх мэт олон аргаар бэлтгэдэг. Гэсэн хэдий ч, хямд өртөгтэй зах зээлд зориулагдсан нанобөөмүүдийг их хэмжээгээр гарган авах нь өнөөдрийг хүртэл гол бэрхшээл болсоор ирсэн. Механикаар тээрэмдэх нь нунтаглах хугацаа чухал үүрэгтэй нанонунтаг бэлтгэх энгийн арга юм. Тээрэмдэх хугацаа 0-60 цагийн хооронд хэлбэлзэж болно. Талстжилт, фаз, хэмжээ, хэлбэр, гадаргуугийн онцлог нь тээрэмдэх процесст нөлөөлдөг зарим хүчин зүйлүүд болно. TiO_2 наноматериал бэлтгэхийн тулд

механик хуурай аргаар тээрэмдэх нь бусад аргаас илүү давуу талтай. Энэ нь химийн өндөр тогтвортой байдлыг санал болгодог хямд өртөгтэй арга юм. TiO_2 -ийг тээрэмдэх нь бөөмийн хэмжээг багасгах зорилгоор хийгддэг. TiO_2 нь анатаз, рутил, брукит гэсэн гурван фазтай байдаг. Фаз ба бөөмийн хэмжээ нь материалын физик шинж чанарт нөлөөлдөг. Брукит ба рутилийн кристалл бүтэцүүдтэй харьцуулах үед анатазийн кристалл бүтэц илүү идэвхтэй [1]. Нунтаг материал, металл эсвэл ислүүдэд механик нунтаглалт [2]-ийн явцад аморфжих [3], нанобөөмийн үүслийн дүнд гадаргуугийн урвалд орох чадварыг нэмэгдүүлэх [4], механик хайлшилт [5], фазын хувирал [6, 7] зэрэг үзэгдлүүд явагддаг байна.

Бидний ажлын зорилго нь нуугдмал дулаан хадгалдаг наноматериалуудын кристалл бүтэц ба тэдгээрийн зарим шинж чанарыг механик үйлчлэлээс хамааруулж судлахад оршино. Тус ажилд бид өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрмээр нунтагласан анатаз TiO_2 -ийн туршилтын үр дүнг рентген дифракци (XRD), тэмтрэх электрон микроскоп (SEM),

фотоны хөндлөн корреляцын спектроскоп зэрэг багажуудаар нарийвчлан тодорхойлсон туршилтын үр дүнгийн талаар мэдээлж байна. Мөн тээрэмдэх нөхцөл, хурд, хугацаанаас хамаарч TiO_2 -ийн талст ба бөөмийн хэмжээ, улмаар тэдгээрийн кристалл бүтэц хэрхэн өөрчлөгдөх механизмыг холбож ойлгохыг хичээж байна.

Туршилт

1. Тээрэмдэх процесс:

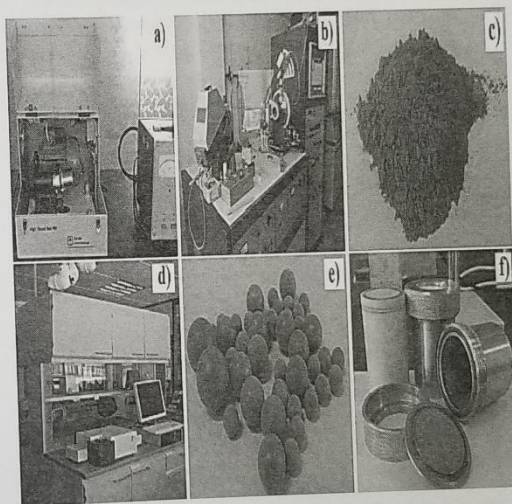
“Алдрич” компанийн өндөр цэвэршилттэй (99.8%) анатаз төрлийн $TiO_2(IV)$ нунтаг нь анхдагч материал болгон ашиглагдсан. 10 г нунтаг дээжийг АНУ-д үйлдвэрлэгдсэн 1200 эргэлт/мин. бүхий өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрэмд өндөр цэвэршилттэй ган бөмбөг бүхий хуурай 80мл-ийн ган цилиндр саванд хийсэн.

Агломерацийн процессоос зайлсхийхийн тулд 5 минут тээрэмдээд $-35^{\circ}C$ -ийн температурын орчинд 1цаг хөргөх дарааллаар гүйцэтгэсэн. Нунтаглах явцад ган бөмбөгүүд нунтаг материалыг цохилтоор бутална. Тээрэмдэх нь янз бүрийн түвшний бөөмийн хэмжээг багасгах энгийн арга бөгөөд өөрөөр хэлбэл макро-түвшнээс нано-түвшинд хүргэх явдал юм. Бөмбөгөөр тээрэмдэх нь үр дүнтэй механикаар тээрэмдэх процессуудын нэг бөгөөд тээрэмдэх хугацаа нь маш чухал үүрэг гүйцэтгэдэг. Энэ процессын явцад нойтон эсвэл хуурай тээрэмдэх нөхцөлийг бий болгоно. Бөөмийн хэмжээ буурч байгаа нь нунтаг-бөмбөгийн жингийн харьцаанаас хамаарна. Эцсийн бүтээгдэхүүний бөөмийн хэлбэр нь дугуй байдаг.

Бөмбөгийн диаметрийг тохируулах замаар түүний нарийвчлалыг тохируулж болно. Тээрэмдэх ажлыг 15 минутаас 8 цаг 25 минутын хооронд явуулсан. 15 ба 30 минутаар тээрэмдэх үед 1мм-ийн диаметртэй 8 том ган бөмбөг ашигласан. Тэдгээр бөмбөгийн нийт жин нь 65.71 г байсан. Энэ үед нунтаг дээж ба ган бөмбөгийн массын харьцаа 1:6 байв. 1 ба 3 цагаар тээрэмдэх үед 0.5мм-ийн диаметртэй, нийт жин нь 58.05 г байх 17 жижиг ган бөмбөг ашигласан. Нунтаг дээж ба ган бөмбөгийн массын харьцаа 1:5 байв. Цааш нь 5, 6, 7 цагаар тээрэмдэх үед 0.3мм-ийн диаметртэй 36 маш жижиг ган бөмбөг ашигласан.

Тэдгээр бөмбөгийн нийт жин 34.52 г. Энэ тохиолдолд нунтаг дээж ба ган бөмбөгийн массын харьцаа 1:3 байв. Улмаар 8 цаг 25 минут тээрэмдэх үед янз бүрийн (1мм-ийн диаметртэй 2 ширхэг ган бөмбөг, 0.8мм-ийн диаметртэй 4 ширхэг ган бөмбөг, 0.5мм-ийн диаметртэй 3 ширхэг ган бөмбөг, 0.3мм-ийн диаметртэй 7 ширхэг ган бөмбөг) диаметртэй холимог бөмбөг ашигласан. Тэдгээрийн нийт жин нь 41.9 г, нунтаг дээж ба ган бөмбөгийн массын харьцаа 1:4 байсан.

Нунтаглах процесс (Зураг 1-ийн а, с, е, f) болон судалгааны явцад (Зураг 1-ийн b, d) ашигласан төхөөрөмжүүдийг Зураг 1-д үзүүлэв.

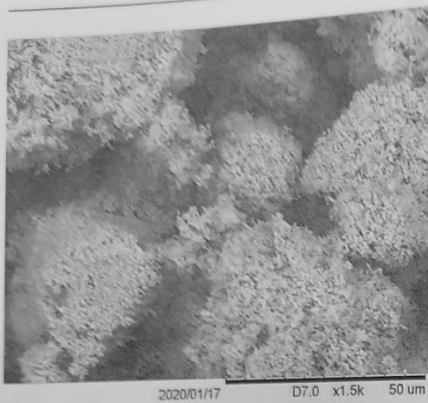


Зураг 1. Нунтаглах процесс явуулахад ашигласан багажууд:

- a) Өндөр энергийн чичиргээт бөмбөгөн тээрэм, b) Рентген дифрактометр, c) нунтаг TiO_2 дээж, d) Фотоны хөндлөн корреляцын спектроскоп, e) Янз бүрийн диаметртэй зэвэрдэггүй ган бөмбөгүүд, f) Нунтаг дээж хийх зориулалттай ган сав.

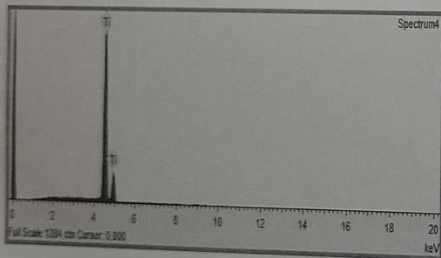
2. Тэмтрэх электрон микроскопын судалгаа (SEM):

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



Зураг 2. Электрон микроскоп (SEM)-оор авсан анхдагч TiO_2 нунтгийн микро-зураг (50мкм хүртэл өсгөсөн дүрс)

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



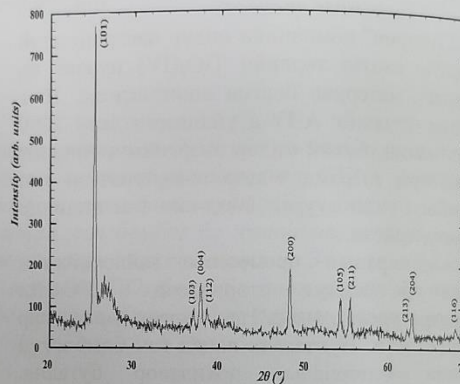
Зураг 3. Бие даасан том бөөм (А) дээр гүйцэтгэсэн элементийн шинжилгээний үр дүн

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

3. Рентген цацрагийн дифракцийн судалгаа(XRD):

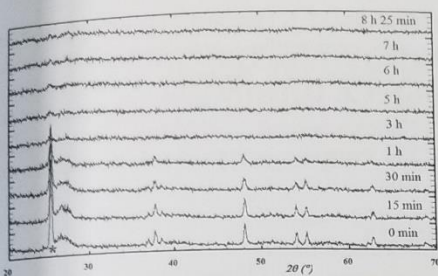
Рентген цацрагийн дифракцийн нарийвчилсан хэмжилт (эрчмийн интеграл хэмжилт ба шугамын өргөсөлтийг шинжлэх замаар пикийн байрлалыг хэмжих, пикийн талбайг тодорхойлох зэрэг)-ийг $2\theta=13^{\circ}-70^{\circ}$ өнцөг мужид 0.02° өнцөг алхамтайгаар, алхам тус бүр дээр 2 секундийн зогсолттойгоор, гониометрээр тоноглогдсон, шүүгдсэн монохроматик CuK_{α} цацраг бүхий нунтгийн

рентген дифрактометр “Enraf Nonius Delft” дээр гүйцэтгэсэн. Үүний тулд дифракцийн пикийн профилийн гаусс түгэлтийг хэрэглэсэн пикийг боловсруулдаг программыг ашигласан [8]. Уг рентген дифрактометрийн зургийг Зураг 1-т b) дээр үзүүлсэн. Рентген цацрагийн спектрийг боловсруулахад “FullProf Suite” программыг ашигласан [8]. Тээрэмдээгүй анхдагч дээжийн рентген дифракцийн спектрийг Зураг-1г үзүүлэв.



Зураг 4. Анхдагч дээж TiO_2 -ийн рентген дифрактограмм

Рентген фазын шинжилгээний дүнд анхдагч дээж TiO_2 нь I41/amd гэсэн огторгуйн групп бүхий тетрагональ тэгш хэмтэй анатаз төрлийн титаны исэл ($TiO_2(IV)$) болох нь тогтоогдсон. Зураг 3-т анатаз төрлийн TiO_2 -ийн дифракцийн пикүүдэд харгалзах Миллерийн индекс (hkl)-үүдийг хаалтад байгаа тоогоор тэмдэглэн үзүүлэв. Эндээс хамгийн их эрчимтэй дифракцийн пикийн Миллерийн индекс (101) болох нь харагдана. Дифракцийн спектрийн шугамын өргөсөлтийн шинжилгээг (101) индексстэй пикийн бодит профиль дээр гүйцэтгэсэн. 8 цаг хүртэл тээрэмдэх явцад рентгенограмм дээр ямар нэг фазын хувирал болон аморфжих үзэгдэл ажиглагдаагүй болно. Гэтэл [7] ажилд анатаз төрлийн нунтаг TiO_2 -ийг 100 цаг хүртэл тээрэмдэх явцад бүтцийн фазын хоёр шилжилт (метастабиль фаз $TiO_2(II)$, өндөр даралтын $TiO_2(V)$)-үүдийг ажигласан байсан. 4-р зураг дээр янз бүрийн хугацаанд тээрэмдэж рентген дифрактометр дээр хэмжсэн TiO_2 дээжүүдийн рентгенограммыг харьцуулан үзүүлэв.



Зураг 5. Янз бүрийн хугацаа (15, 30 мин; 1, 3, 5, 6, 7, 8 цаг)-нд тээрэмдэж хэмжсэн TiO₂ дээжүүдийн харьцуулсан дифрактограммууд.

Зураг 5-аас үзэхэд тээрэмдэх хугацаа ихсэхэд дифракцийн пикийн эрчим буурч, пикийн өргөн нэмэгдэж байв. Дээжүүдийн талстын хэмжээг тодорхойлохын тулд Шеррегийн дараах тэгшитгэлийг ашигласан:

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

Үүнд:

K- бөөмийн хэлбэрээс хамаарсан фактор, бөмбөлөг хэлбэртэй бөөмийн тохиолдолд 0.94 гэсэн утгатай. λ-ашигласан рентген цацрагийн долгионы урт (Cu/Kα=0.154нм), B(2θ)-дифрактограмм дахь хамгийн өндөр эрчимтэй пикийн өндрийн хагаст харгалзах бүтэн өргөн, θ- Брэггийн өнцөг.

Зураг 5-ын дээжүүдийн рентгенограмм дээрх хамгийн өндөр пикийн өндрийн хагас дээрх бүтэн өргөний утгыг мэдсэнээр (1) томъёог ашиглан TiO₂-ийн талстын хэмжээг тодорхойлж Хүснэгт 1-д үзүүлэв.

Хүснэгт 1. Тээрэмдэх хугацаа ба нунтаг TiO₂-ийн талстын хэмжээний хамаарал

Нунтаглах хугацаа	θ ₀	cos(θ ₀)	ΔB(2θ ₀)	D _c , нм
0	12.64°	0.9757	0.25°	34.0
15мин	12.69°	0.9755	0.29°	29.3
30мин	12.67°	0.9756	0.31°	27.4
1цаг	12.69°	0.9755	0.30°	28.3
3цаг	12.67°	0.9756	0.38°	22.3
5цаг	12.67°	0.9756	0.83°	10.2
6цаг	12.64°	0.9757	1.03°	8.2
7цаг	12.66°	0.9756	0.53°	16.0
8 цаг 25 мин	12.69°	0.9755	0.49°	17.3

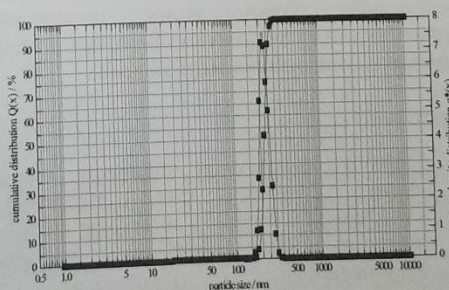
Хүснэгт 1-ээс үзэхэд судалгааны анхдагч дээжид харгалзах талстын хэмжээ 34 нм байсан. 15-30 минут хүртэл тээрэмдэхэд талстын хэмжээ 27 нм хүртэл буурсан.

Харин 1 цаг тээрэмдэх явцад 28 нм болж бага зэрэг өссөн. Цааш нь 6 цаг хүртэл тээрэмдээд талстын хэмжээг 8.2 нм хүртэл бууруулж чадсан. 7 цаг, 8 цаг 25 минут хүртэл нунтаглахад дээжүүд дэх талстын хэмжээ буцаад өсөх хандлага ажиглагдсан. Эндээс бид цаашдын судалгаандаа талстын хэмжээ нь 8.2 нм бүхий дээжийг сонгож авсан.

4. Нунтаг TiO₂ бөөмийн хэмжээний судалгаа:

PCCS нь тунгалаг бус суспенз ба эмульсийн бөөмийн хэмжээ ба тогтворжилтыг 1нм-ээс 10.000нм-ийн мужид нарийн хэмжилтийг нэгэн зэрэг гүйцэтгэдэг багаж юм. Нунтаг TiO₂ дээжийг нунтаглах хугацаанаас хамааруулан давхар нэрсэн усанд хийж суспензийн дээжүүд маягаар бэлдсэн.

Тус суспензийг дисперслэхэд хэт авианы үүсгүүр KS-900F-ээр 1 минутын турш үйлчилсэн. PCCS-ийн хэмжилтэд зориулсан суспензийн дээжийг 12.5мм өргөнтэй, 12.5мм-ийн гүнтэй, 36мм-ийн өндөртэй, 50мкл-2.000мкл хүртэл дүүргэх эзлэхүүн бүхий нэг удаагийн тунгалаг пластик уветт (Eppendorf UVette®, Sympatec Item No.NZ0020) саванд хийж бэлдсэн. Дээж бүхий уветтийг 632.8нм долгионы урттай HeNe-лазерын цацрагийн замд ортогональ байхаар термостатын тохируулга бүхий цэвэр устай саванд хийж төхөөрөмж дотор байрлуулдаг. Термостат бүхий савыг 0.22мкм шүүлтүүрээр шүүсэн давхар нэрсэн усаар өндрийн ¼ байхаар дүүргэдэг. Хэмжилтийн үр дүнг боловсруулахад WINDOX 5 программыг ашигласан. Жишээ болгож 6 цагийн туршид нунтагласан TiO₂ дээжийн үр дүнг Зураг 6-д сонгож үзүүлэв. Зураг 6-тай адилхан графикуудыг бусад тээрэмдсэн дээжүүдэд гарган авсан болно.



Зураг 6. Бөөмийн хэмжээ ба кумулятив тархалт (Q(x)), бөөмийн хэмжээ ба нягтын тархалтын хамаарал (q*(x))

Кумулятив тархалтын 50%-д харгалзах бөөмийн хэмжээ нь тухайн дээжийн бөөмийн дундаж хэмжээг заадаг. Зураг 6-аас харахад бөөмийн дундаж хэмжээ 221 нм, бөөмийн хэмжээний тархалтын муж 41÷343нм, хувийн гадаргуугийн талбай $27.35(\text{м}^2/\text{см}^3)$ гэж тус тус тодорхойлогдоно.

Нанохэмжээтэй (<100нм) бөөмүүдийн тоо хэмжээ эзлэхүүний 0.04% -ийг эзэлж байв. Нягтын тархалтын хамаарлын муруйн хэлбэр Гаусс тэгш хэмтэй байв.

Янз бүрийн хугацаанд нунтаглаж PCCS багажаар хэмжсэн бөөмийн хэмжээний утгуудыг туршилтын үр дүнгийн графикуудаас түүвэрлэн авч Хүснэгт 2-т эмхэтгэн үзүүлэв.

Хүснэгт 2. TiO_2 -ийн бөөмийн хэмжээний параметрууд

Нунтагласан хугацаа (t)	Бөөмийн дундаж хэмжээ (\bar{X}_0 , нм)	Бөөмийн хэмжээний тархалт (нм)	Хувийн гадаргуугийн талбай ($\text{м}^2/\text{см}^3$)
0(эх дээж)	4.6 мкм	133нм±7.7мкм	1.30
15 мин.	429 нм	319нм±6.5мкм	14.06
30 мин.	381 нм	296нм±530нм	15.80
1 цаг	470 нм	368нм±659нм	12.81
3 цаг	280 нм	238нм±368нм	21.49
5 цаг	406 нм	319нм±570нм	14.84
6 цаг	221 нм	41нм±343нм	27.35

Материалын бөөмийн хэмжээ буурахад гадаргуугийн талбай ба гадаргуугийн эзлэхүүний харьцаа эрс нэмэгддэг. TiO_2 дээжийг 6 цаг тээрэмдсэний дараагаар хувийн гадаргуугийн талбайг 1.30-аас $27.35(\text{м}^2/\text{см}^3)$ хүртэл өсгөж чадсан. TiO_2 дээжийн бөөмийн дундаж хэмжээг 4.6 мкм-ээс 221 нм хүртэл бууруулсан. 7 ба 8 цаг хүртэл тээрэмдсэн дээжүүдийн хувьд усанд тогтвортой суспензүүд бэлтгэж чадаагүй учраас PCCS багажаар хэмжих боломжгүй болсон.

Дүгнэлт

1. Рентген дифракцийн анализын дүнд анатаз TiO_2 -ийн хувьд нунтаглах хугацаанаас хамаарч ямар нэг фазын шилжилт ба аморфжих үзэгдэл ажиглагдаагүй.
2. Өндөр энергийн бөмбөгөн тээрмийн аргаар анатаз төрлийн TiO_2 нунтаг дээжийн талстын хэмжээг 34 нм-ээс 8 нм хүртэл бууруулж чадсан.

3. Фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскопийн хэмжилтээр ~8 нм талст агуулсан TiO_2 бөөмийн дундаж хэмжээ 221 нм гэж тодорхойлсон. Нанохэмжээтэй (<100нм) бөөмүүдийн тоо хэмжээ эзлэхүүний 0.04% -ийг эзэлж байв.

Талархал

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

Ном зүй:

- [1] T.Theivasanthi, Review on Titania Nanopowder - Processing and Applications. International Research Center, Kalasalingam University, Krishnankoil- 626126, India.
- [2] I. J. Lin and S. Nadiv, Mater. Sci. Eng. 39, 193 (1979).
- [3] T. D. Shen, C. C. Koch, T. L. McCormick, R. J. Nemanich, J. Y.Huang, and J. G. Huang, J. Mater. Res. 10, 139 (1995).
- [4] C. C. Koch and Y. S. Cho, Nanostruct. Mater. 1, 207 (1992).
- [5] K. Suzuki, J. Non-Cryst. Solids 112, 23 (1989).
- [6] K. Kubo and T. Miyazaki, J. Chem. Soc. Jpn. 71, 1301 (1968).
- [7] Suchitra Sen, M.L. Ram, S. Roy, and B.K.Sarkar. The structural transformation of anatase TiO_2 by high-energy vibrational ball milling. Journal of Material Research. Vol. 14, No. 3, Mar 1999.
- [8] T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, FullProf Suite: WinPLOTR, a graphic tool for powder diffraction. [Version: April 2014].

Зохиогчид:

Ганбатын Батдэмбэрэл-ШУТИС-ийн ХШУС-ийн Физикийн тэнхимийн профессор. Физикч, физикийн багш мэргэжилтэй. Наношинжлэх ухаан ба нанотехнологийн чиглэлээр хичээл зааж, эрдэм шинжилгээний ажил хийдэг.

Дүгэржавын Отгонбаяр-ШУТИС-ийн ХШУС-ийн Физикийн тэнхимийн багш. Физикч, физикийн багш мэргэжилтэй. 2013 онд БНСУ-ын Чонбукын үндэсний их сургуульд докторын зэрэг хамгаалсан. Тэмтрэх туннелийн микроскоп ашиглан бодисын атомт бүтцийг судалдаг.



МОНГОЛ УЛСЫН ШИНЖЛЭХ УХААН
ТЕХНОЛОГИЙН ИХ СУРГУУЛЬ

MONGOLIAN UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

“МАТЕРИАЛ СУДЛАЛ БА ОРЧИН ҮЕ-IV”

ЭРДЭМ ШИНЖИЛГЭЭНИЙ ХУРЛЫН ЭМХЭТГЭЛ

№22(11)
299

УЛААНБААТАР ХОТ
2022-ОН

НУУГДМАЛ ДУЛААН ХАДГАЛАХАД ЗОРИУЛАГДСАН НАНОХЭМЖЭЭТ Ti_3O_5 КРИСТАЛЛЫГ ГАРГАН АВАХ НЬ

Г.Батдэмбэрэл¹, Ю.Ганчимэг², М.Энхтуул²

¹Монгол улс, Улаанбаатар хот, ШУТИС, Хэрэглээний шинжлэх ухааны сургууль,
Физикийн тэнхим

² Монгол улс, Улаанбаатар хот, ШУТИС, Хэрэглээний шинжлэх ухааны сургууль,
Химийн инженерчлэлийн салбар,
и-мэйл хаяг: gdembee@must.edu.mn

Хураангуй— Золь-гелийн аргаар цахиурын давхар исэл SiO_2 матриц дотор дисперслэгдсэн нанохэмжээт Ti_3O_5 кристаллуудыг амжилттай синтезэлсэн. Аргоны хийн урсгалын хурд тогтмол үед синтезийн температурыг нэмэгдүүлэхэд ерөнхий Ti_3O_5 фазын хажуугаар субоксид Ti_2O_3 ба рутил төрлийн TiO_2 фазууд үүсдэг болох нь ажиглагдсан. Синтезийн температур тогтмол үед аргоны хийн урсгалын хурдыг нэмэгдүүлсэнээр субоксид Ti_2O_3 ба рутил төрлийн TiO_2 фазуудыг арилгаж чадсан. $1300^\circ C$ -ийн температурт ~ 9 нм талстийн хэмжээтэй Ti_3O_5 нанокристаллуудыг үүсгэх боломжтойг харуулсан.

Түлхүүр үг— золь-гель арга, нанокристалл, талстийн хэмжээ, рентген цацрагийн дифракци бүлэг

I. ОРШИЛ

Сүүлийн жилүүдэд дулааны энергийг хадгалах, оптик хадгалах хэрэгсэл зориулж нанохэмжээт Ti_3O_5 материалын кристалл бүтэц ба бусад шинж чанаруудыг эрчимтэй судалж байна [1-4]. Ti_3O_5 -ийг гарган авах аргууд, Ti_3O_5 фазуудын бүтэц, фазын шилжилтийн онцлог шинжүүд болон хийн мэдрэгч, дулааны энерги хадгалалт, оптик хадгалах хэрэгсэл, катализатор, фотокатализ, хэт дамжуулал гэх мэт бусад шинэ хэрэглээнүүд, мөн тэдгээрийн хэтийн төлвийн тухай иж бүрэн тоймыг нэгтгэн дүгнэсэн байв [5]. Өнөөдрийн байдлаар судлаачид Ti_3O_5 -ийг гарган авахад олон тооны аргуудыг туршиж үзээд байна. Тухайлбал, металл-дулааны ангижруулалт, нүүрстөрөгчийн дулаанаар ангижруулах, устөрөгчөөр ангижруулах, нүүрстөрөгчийн моно-ислээр ангижруулах, цахилгаан-химийн ангижруулалт, химийн ууршуулалтаар зөөвөрлөх гэх мэт [5].

[6] ажилд синтезийн янз бүрийн температурт, устөрөгчийн хийн урсгалын хурд ялгаатай үед золь-гели аргыг ашиглан

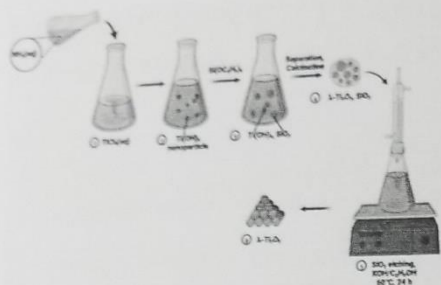
SiO_2 матрицад дисперслэгдсэн λ - Ti_3O_5 нанокристаллуудыг амжилттай гарган авсан.

Бид [6] ажилд гүйцэтгэсэн процедурын дагуу синтезийн температур ба ангижруулагч хийн хурдаас хамааруулан SiO_2 матриц дотор шигдсэн нанохэмжээт Ti_3O_5 кристаллуудыг синтезлэх зорилт тавьсан.

II. ТУРШИЛТ

Ti_3O_5 нанокристаллыг синтезлэхэд [6] ажилд гүйцэтгэсэн золь-гели аргын технологийн горимыг баримталсан (1-р зураг). Тус ажлаас ялгаатай нь дээжийг синтезлэхэд бид аргон ба азотын хийнүүд ашигласан. Мөн синтезийн температурын утгууд нь ялгаатай болно.

Туршилтад ионгүйжүүлсэн ус хэрэглэсэн. Хутгах явцад 9.6 мл усан аммиак (6.8×10^{-2} моль $дм^{-3}$)-ийг 420 мл $TiCl_4$ усан уусмал руу (2.8×10^{-2} моль $дм^{-3}$) нэмсэн. Дараа нь 24 мл тетраэтоксисилан (TEOS) нэмж, тус уусмалыг 20 цагийн турш хутгана.



1-р зураг. Нанохэмжээт Ti_3O_5 -ийн золь-гелийн синтезлэлт.

Дараа нь гарган авсан гелийг центрифугийн аргаар бөөгнөрүүлж, метанол ба хлороформоор угааж, $60^\circ C$ температурт нэг өдрийн туршид хатаана. Үүссэн хуурай нунтагыг янз бүрийн температурт таван цагийн турш 0.7-5 (м/мин) урсгалын хурдтайгаар аргон ба азотын хийд оруулж синтезийн процессуудыг явуулна. Өөрөөр хэлбэл, $1100^\circ C$, $1200^\circ C$, $1300^\circ C$ температурын утгуудад #1, #2, #3 дээжүүд, харин бусад #3, #4, #5, #6 дээжүүд нь $1300^\circ C$ температурын үе дэх аргон ба азотын хийн урсгалын хурдны өөрчлөлтүүдэд тус тус харгалзана. $1300^\circ C$ температурт КОН уусмалаар угаасны дараахь дээжийг #7-оор тэмдэглэсэн болно.

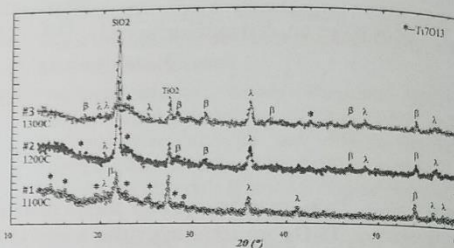
Рентген туяаны дифракц (XRD)-ийн хэмжилтийг Cu K α цацраг ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) бүхий <Enraf Nonius Diffractis 583> дээр хийсэн. Рентген фазын шинжилгээг гүйцэтгэхэд "FullProf. Suite" [7] ба <Match!> [8] зэрэг програмуудыг ашигласан.

III. СУДАЛГААНЫ АЖЛЫН ҮР ДҮН

A. Синтезийн температурын нөлөөлөл

Синтезийн зорилго нь SiO_2 -ийн матриц дотор шигдсэн нанохэмжээт Ti_3O_5 кристаллуудыг үүсгэх зорилготой. Дээжүүдийг синтезлэх процессийн үед аргон хийн урсгалын хурд 0.7 (л/мин) гэсэн тогтмол утгатай байсан. Харин дээжүүдийг өндөр температурт 5 цагийн туршид шатаасан. Дээжүүдийг гарган авах үед шатаах зуухан доторхи агаарыг 1 бар даралттай вакуум үүсгэх хүртэл соруулж байсан.

2-р зураг дээр тасалгааны температур дахь дээжүүдийн (#1÷#7) рентген дифрактограммуудыг харьцуулан үзүүлэв. Рентген дифрактометр дээр дээжүүдийг дараахь нөхцлөөр хэмжсэн: сарнилын өнцгийн муж $2\theta=130-600$, өнцөг алхам 0.020 , өнцөг алхам тус бүр дээр хэмжих хугацаа 2 секунд.



2-р зураг. $1100^\circ C$ (1-р дээж, хөх), $1200^\circ C$ (2-р дээж, улаан), $1300^\circ C$ (3-р дээж, ногоон) дээр синтезэлсэн дээжүүдийн рентген дифрактограмм.

Урвалын процессийн параметрууд болон рентген фазын анализын дүнд гарган авсан үр дүнг 1-р хүснэгтэд эмхэтгэн үзүүлэв.

1-Р ХҮСНЭГТ. УРВАЛЫН ПАРАМЕТРУУД БА ҮҮССЭН ФАЗУУДЫН ТОО ХЭМЖЭЭ

Дээж	#1	#2	#3
Синтезийн температур ($^\circ C$)	1100	1200	1300
Аргон хийн урсгалын хурд (л/мин)	0.7	0.7	0.7
λ - Ti_3O_5 (%)	23.4	28.1	27.6
β - Ti_3O_5 (%)	10.9	11.2	20.1
Рутил төрлийн TiO_2 (%)	9.7	6.9	7.8
Субоксид Ti_7O_{13} (%)	45.3	34.5	22.1
Цахиурын давхар исэл SiO_2 (%)	10.6	19.1	22.0

2-р зураг дээрх өндөр эрчимтэй дифракцийн том пик нь SiO_2 -аас шалтгаалан үүсч байгаа юм. SiO_2 -ийн (Entry # 00-076-1390, Match!) өндөр эрчимтэй өргөн пик $1100^\circ C$ температурт $2\theta=21.600$, $1200^\circ C$ температурт $2\theta=21.700$, $1300^\circ C$

температурт $2\theta=21.740$ өнцгийн утгууд дээр өсөх эрэмбээр ажиглагдсан.

Өөрөөр хэлбэл, SiO_2 -ийн талсжилтийн зэрэг нэмэгдэж байсан. Рентген фазын анализын дүнд синтезийн температураас хамааруулж дээжүүдэд агуулагдах фазуудын төрөл ба тэдгээрийн тоо хэмжээг дараахь байдлаар тодорхойлсон:

1100°C температурт $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (Entry # 00-082-1137 Match!)(23.4%), $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (Entry # 00-011-0217 Match!)(10.9%), рутил төрлийн TiO_2 (Entry # 00-089-0552 Match!)(9.7%), субоксид Ti_7O_{13} (Entry # 00-085-1059 Match!)(45.3%), цахиурын давхар исэл SiO_2 (10.6%); 1200°C температурт $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (28.1%), $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (11.2%), рутил төрлийн TiO_2 (6.9%), Ti_7O_{13} (34.5%), цахиурын давхар исэл SiO_2 (19.1%); 1300°C температурт $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (27.6%), $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ (20.1%), рутил төрлийн TiO_2 (7.8%), Ti_7O_{13} (22.1%), цахиурын давхар исэл SiO_2 (22.0%). Синтезийн температур өсөх үед $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ фазын тоо хэмжээ 23.4%-оос 28.1% хүртэл өсөөд 1300°C дээр бага зэрэг буурч 27.6% утгатай болох үед рутил- TiO_2 -ийн хувьд 9.7%-аас 6.9% хүртэл буурч, 1300°C утга дээр буцаад 7.8% хүртэл бага зэрэг өсөх хандлага ажиглагдсан.

Гэтэл $\beta\text{-Ti}_3\text{O}_5$ фазын тоо хэмжээ 10.9%-аас 20.1% хүртэл нэмэгдэх үед субоксид Ti_7O_{13} фазын тоо хэмжээ 45.3%-аас 22.1% хүртэл буурч байсан. Гарган авах температураас хамаарч аморф SiO_2 фазын тоо хэмжээ 10.6%-аас 22.1% хүртэл нэмэгдэхэд 1100°C температурт субоксид Ti_7O_{13} фаз их хэмжээгээр үүсч байв. Ti_7O_{13} нь R-1 огторгуйн групп бүхий триклин тэгш хэмтэй фаз руу талсждаг [9]. Бууруулах процессийн явцад Ti_7O_{13} субоксид үүсдэг [10]. Судалгааны зарим ажлуудад $\text{Ti}_n\text{O}_{2n-1}$ ($3 \leq n \leq 7$) гэсэн ерөнхий томъёо бүхий Ti_4O_7 , Ti_8O_{15} зэрэг магнели фаз (Magnéli phase)-уудыг электродын материал [11, 12], цахилгаан катализ [13]-д хэрэглэх талаас нь судалсан байсан. Эндээс үзэхэд бидний судалгааны хувьд нанохэмжээт Ti_3O_5 фазуудыг синтезлэхэд хамгийн тохиромжтой температур 1300°C болох нь харагдана. Учир нь синтезлэх температураас хамаарч нанохэмжээт Ti_3O_5

фазуудын нийт тоо хэмжээ 34.3%-оос 47.7% хүртэл нэмэгдэж байна.

Дээжүүдийн талстийн хэмжээ ба синтезийн температур хамаарлыг 2-р хүснэгтэд үзүүлэв. Талстийн хэмжээг тооцоолоходоо Шеррерийн тэгшитгэл [14]-ийг ашиглан 2-р зургийн рентгенограмм дээрх сарнилын $2\theta=35.93^\circ$ өнцөгт харгалзах $\lambda\text{-Ti}_3\text{O}_5$ -ийн өндөр эрчимтэй пикийг сонгон авсан болно.

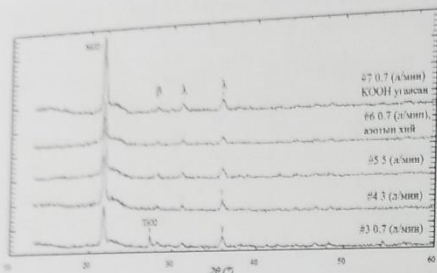
2-Р ХҮСНЭГТ. ТАЛСТИЙН ХЭМЖЭЭ БА СИНТЕЗИЙН ТЕМПЕРАТУРЫН ХАМААРАЛ

Синтезийн температур, °C	Талстийн хэмжээ, нм
1100	14.77
1200	16.45
1300	18.16

2-р хүснэгтэд харахад дээжүүдийг гарган авах температур 1100°C-ээс 1300°C хүртэл өсөхөд талстийн хэмжээ 14.77 нм-ээс 18.16 нм хүртэл нэмэгдэж байна.

В. Аргон ба азотын хийн урсгалын нөлөөлөл

Тус дэд бүлгийн зорилго нь 1300°C тогтмол температурт гарган авч буй дээжийн кристалл бүтцэд аргон ба азотын хийн урсгалын хурд хэрхэн нөлөөлөхийг судлахад оршино. #3÷#7 дугаартай дээжүүдийг тогтмол 1300°C температурт гарган авсан бөгөөд аргоны хийн урсгалын хурд 0.7÷5 л/мин-ийн хооронд өөрчлөгдөнө. Харин #6 дээжийн хувьд 0.7 л/мин урсгалын хурдтай азотын хий ашигласан. Мөн #7 дээжийг 0.7 л/мин урсгалын хурдтай аргон хийн орчинд гарган авсан хэдий SiO_2 -ийг зайлуулахын тулд КОН уусмалаар угаасан болно. 3-р зураг нь #3÷#7 дугаартай дээжүүдийн харьцуулсан рентгенограммуудыг харуулна. Рентген фазын анализын дүн нь #4÷#7 дээжүүдийн ерөнхий фазуудын кристалл бүтэц нь C2/m гэсэн огторгуйн групп бүхий моноклин тэгш хэмтэй болохыг баталсан.



3-р зураг. Хийн урсгалын хурд өөрчлөгдөх үед 1300°C дээр синтезэлсэн дээжүүдийн харьцуулсан рентген дифрактограмм.

Урвалын процессийн параметрууд болон үүсч буй фазуудын тоо хэмжээг 3-р хүснэгтэд эмхэтгэн үзүүлэв.

3-р хүснэгтээс харахад аргон хийн урсгалын хурд 0.7 (л/мин) бүхий #3 дээж нь дараахь 5 фазаас тогтож байв: λ - Ti_3O_5 (27.6%), β - Ti_3O_5 (20.1%), рутил төрлийн TiO_2 (7.8%), Ti_7O_{13} (22.1%), аморф кристобалит SiO_2 (22.0%). Аргон хийн урсгалын хурдыг 3-аас 5 (л/мин) хүртэл хүртэл өөрчлөхөд #4 ба #5 дээжүүдийн хувьд рутил төрлийн TiO_2 ба Ti_7O_{13} фазууд ажиглагдаагүй. Энэ үед λ - Ti_3O_5 фазын тоо хэмжээ өсч, β - Ti_3O_5 фазын тоо хэмжээ буурч байв.

3-Р ХҮСНЭГТ. УРВАЛЫН ПАРАМЕТРУУД БА ҮҮССЭН ФАЗУУДЫН ТОО ХЭМЖЭЭ

Дээж	#3	#4	#5	#6	#7
Синтезийн температур (°C)	1300	1300	1300	1300	1300
Аргон хийн урсгалын хурд (л/мин)	0.7	3	5	-	0.7
Азотын хийн урсгалын хурд (л/мин)	-	-	-	0.7	-
КОН уусмалаар угаасны дараа	27.6	60.3	49.1	-	√
λ - Ti_3O_5 (%)	20.1	7.7	14.0	55.0	42.9
β - Ti_3O_5 (%)	7.2	-	-	18.7	7.0
Рутил төрлийн TiO_2 (%)	22.1	-	-	-	-
Ti_7O_{13} (%)	22.0	-	-	-	-
Цахиурын давхар исэл SiO_2 (%)	22.0	31.0	36.9	26.3	49.9

Азотын хийн урсгалын хурд 0.7 (л/мин) бүхий #6 дээжийн хувьд λ - Ti_3O_5 ба β - Ti_3O_5 фазуудын тоо хэмжээ өсч, TiO_2 ба Ti_7O_{13} фазууд ажиглагдаагүй. Аргон хийн урсгалын хурд 0.7 (л/мин) бүхий #7 дээжийг КОН уусмалаар үйлчилсэн боловч SiO_2 фазыг дээжээс зайлуулж чадаагүй ба харин эсрэгээр SiO_2 фазын тоо хэмжээ нэмэгдэж байсан. Тус дээжийн хувьд TiO_2 ба Ti_7O_{13} фазууд ажиглагдаагүй. Хэрвээ бид судалгааны дээжүүдээс SiO_2 фазыг зайлуулж чадсан гэж үзээд λ - Ti_3O_5 ба β -

Ti_3O_5 фазуудын тоо хэмжээг дахин тооцоолбол дараахь үр дүнд хүрэх болно: #4 дээжийн хувьд λ - Ti_3O_5 (88.4%), β - Ti_3O_5 (11.6%); #5 дээжийн хувьд λ - Ti_3O_5 (77.8%), β - Ti_3O_5 (22.2%); #6 дээжийн хувьд λ - Ti_3O_5 (74.5%), β - Ti_3O_5 (25.6%); #7 дээжийн хувьд λ - Ti_3O_5 (85.9%), β - Ti_3O_5 (14.1%). Эндээс үзэхэд λ - Ti_3O_5 ба β - Ti_3O_5 фазуудын үүсэл дээр хийн урсгалын хурд хүчтэй нөлөөлдөг болох нь харагдаж байна. Дээжүүдийн талстийн хэмжээ ба хийн урсгалын хурдны хамаарлыг 4-р хүснэгтэд үзүүлэв.

*4-Р ХҮСНЭГТ. ТАЛСТИЙН ХЭМЖЭЭ БА ХИЙН УРСГАЛЫН ХУРДНЫ ХАМААРЛ

Хийн урсгалын хурд, (л/мин)	Талстийн хэмжээ, нм
0.7	18.16
3	15.03
5	9.69

4-р хүснэгтээд харахад дээжүүдийг гарган авах үеийн хийн урсгалын хурдыг 0.7-оос 5 (л/мин) хүртэл нэмэгдүүлэхэд талстийн хэмжээ 18.16-аас 9.69 нм хүртэл буурч байгаа нь ажиглагдсан.

Өөрөөр хэлбэл, бид синтезийн 1300°C температурт, аргоны хийн урсгалын хурд 5 (л/мин) байх үед хамгийн бага талстийн хэмжээ бүхий (~9нм) λ -Ti₃O₅ -ийг үүсгэж чадсан.

V. ДҮГНЭЛТ

Синтезийн температур 1300°C, азотын хийн урсгалын хурд 0.7 (л/мин) үед λ -Ti₃O₅ (74.6%) ба β -Ti₃O₅ (25.4%) фазууд үүсдэгийг тогтоосон.

Дараа нь тус дээжийг КОН уусмалаар үйлчлэхэд λ -Ti₃O₅ фазын тоо хэмжээ 86% хүртэл өсч, харин β -Ti₃O₅ фазын тоо хэмжээ 14% хүртэл буурч байв. Аргоны хийн урсгалын хурдыг нэмэгдүүлэхэд субоксид Ti₇O₁₃ ба рутил төрлийн TiO₂ фазуудыг ажиглагдаагүй.

Синтезийн 1300°C температурт, аргоны хийн урсгалын хурд 5 (л/мин) байх үед хамгийн бага талстийн хэмжээ бүхий (~9 нм) λ -Ti₃O₅ -ийг үүсгэж чадсан. Аргон ба азотын хийн орчинд золь-гель аргыг хэрэглэх нь нанохэмжээт λ -Ti₃O₅ кристаллыг гарган авахад нилээд үр дүнтэй болохыг харуулсан.

НОМ ЗҮЙ

- [1] Shin-ichi Ohkoshi, Hiroko Tokoro, Kosuke Nakagawa, Marie Yoshikiyo, Fangda Jia and Asuka Namai. Low-pressure-responsive heat-storage ceramics for automobiles. Scientific reports. (2019) 9:13203.
- [2] Hiroko Tokoro, Marie Yoshikiyo, Kenta Imoto, Asuka Namai, Tomomichi Nasu, Kosuke Nakagawa, Noriaki Ozaki, Fumiyoshi Hakoe, Kenji Tanaka, Kouji Chiba, Rie Makiura, Kosmas Prassides and Shin-ichi Ohkoshi. External stimulation-controllable heat-storage ceramics.
- [3] Shin-ichi Ohkoshi, Yoshihide Tsunobuchi, Tomoyuki Matsuda, Kazuhito Hashimoto, Asuka Namai, Fumiyoshi Hakoe and Hiroko Tokoro. Synthesis of a metal oxide with a roomtemperature photoreversible phase transition. Nature chemistry. 23 May 2010. Doi: 10.1038/NCHEM.670.
- [4] Yoshitaka Nakamura, Yuki Sakai, Masaki Azuma, Shin-ichi Ohkoshi. Long-term heat-storage ceramics absorbing thermal energy from hot water. Science Advances. 6 (27), eaaz5264. • DOI: 10.1126/sciadv.aaz5264.
- [5] Peng-fei, Guang-shi, Wen-li Li, Peng Cheng, Zhong-ya Pang, Xiao-lu Xiong, Xing-li Zou Qian Xu, Xiong-gang Lu. Progress in Ti3O5: Synthesis, properties and applications. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, Volume 31, Issue 11, November 2021, Pages: 3310-3327.
- [6] T.Nasu, H.Tokoro, K.Tanaka, F.Hakoe, A.Namai and S.Ohkoshi. Sol-gel synthesis of nanosized λ -Ti₃O₅ crystals. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 54 (2014) 012008. doi:10.1088/1757-899X/54/1/012008.
- [7] T.Roisnel, J.Rodriguez-Carvajal. FullProf Suite: Winplotr, a graphic tool for powder diffraction. [Version: April 2014].
- [8] Dr. Holger Putz and Dr. K.Brandenburg GbR. Phase Identification form Powder Diffraction (Match!). Version 1.11. Copyright © 2003-2013 by Crystal Impact. Kreuzherrenstr. 102. D-53227 Bonn. Germany.
- [9] The Materials Project. Materials Data on Ti7O13 by Materials Project. United States: N. p., 2020. Web. doi:10.17188/1269500.
- [10] Hauf, C; Kniep, R; Pfaff, G. Journal of Materials Science; New York Vol. 34, Iss. 6, (Mar 1999): 1287-1292. DOI:10.1023/A:1004589813050.
- [11] Walsh F C, Wills R G A. The continuing development of Magnéli phase titanium sub-oxides and Ebonex® electrodes [J]. Electrochimica Acta, 2010, 55: 6342–6351.
- [12] Lin Hui, Xiao Run-lin, Xie Ru-zhen, Yang Li-hui, Tang Cai-ming, Wang Rong-rong, Chen Jie, LV Si-hao, Huang Qing-guo. Defect engineering on a Ti₄O₇ electrode by Ce³⁺ doping for the efficient electrooxidation of perfluorooctanesulfonate [J]. Environmental Science & Technology, 2021, 55: 2597–2607.
- [13] He Chun-yong, Chang Shi-yong, Huang Xiang-dong, Wang Qing-quan, Mei Ao, Shen Pei-kang. Direct synthesis of pure single-crystalline Magnéli phase Ti₈O₁₅ nanowires as conductive carbon-free materials for electrocatalysis [J]. Nanoscale, 2015, 7: 2856–2861.
- [14] Patterson, A. "The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination". Phys. Rev. 56 (10): 978–982.



**“МАТЕРИАЛ СУДЛАЛ БА ОРЧИН ҮЕ-IV” УЛСЫН ЭРДЭМ ШИНЖИЛГЭЭНИЙ
ХУРЛЫН ХӨТӨЛБӨР**

8.30-8.50:	ХУРЛЫН БҮРТГЭЛ
9.00-9.30:	ХУРЛЫН НЭЭЛТ <ul style="list-style-type: none"> • В.Өлзийбаяр, ШУТИС-ийн ХШУС-ийн захирал дэд профессор, доктор (Ph.D) • Д.Гантулга, БХБЯ-ны ББМУБХЗГазрын дарга • Г.Цэрмаа, МБМУХ ТББ-ын гүйцэтгэх захирал МУ-ын зөвлөх инженер
9.30-9.50:	<i>Хуралд оролцогчдын зураг авалт</i>
9.50-10.10:	“МАТЕРИАЛ СУДЛАЛЫН ХӨГЖЛИЙН ЧИГ ХАНДЛАГА” Г.Саран, ШУТИС-ийн ХШУС-ийн Материал судлалын төвийн захирал, дэд профессор, доктор (Ph.D), МУ-ын зөвлөх инженер
10.10-10.30:	“ХБНГУ-Д ИНЖЕНЕР, ТЕХНИКИЙН АЖИЛТАН БЭЛТГЭДЭГ ХОСОЛСОН СУРГАЛТ” Катрин Хойслер, Фрайбергийн Уул уурхайн Академи, Шил ба шилний технологийн институтын эрдэм шинжилгээний ахлах ажилтан, ERASMUS төслийн координатор
10.30-11.00:	<i>Цайны завсарлага</i>
11.00-11.20:	“ЦАЦААСАН БЕТОНЫ ФИЗИК МЕХАНИК ШИНЖ ЧАНАРЫН СУДАЛГАА” Ж.Амгалан, ШУТИС-ийн ДаТС-ийн Технологийн салбарын профессор, доктор (Ph.D), профессор, МУ-ын зөвлөх инженер, Э.Вандансумьяа, Оюутолгойн инженер
11.20-11.40:	“ХҮЙТЭН ЦАГ УУРЫН НӨХЦӨЛД ӨНДӨР КАЛЫЦИ АГУУЛСАН ҮНСТЭЙ БЕТОНЫ ШАХАЛТЫН БАТ БЭХ БА ЭДЭЛГЭЭНИЙ ШИНЖ ЧАНАР” Д.Сүнжидмаа, ШУТИС-ийн БАС-ын Барилгын Инженерийн салбарын профессор, доктор (Ph.D), МУ-ын зөвлөх инженер
11.40-13.00:	<i>Үдийн завсарлага</i>
13.00-13.20:	“ОРЧИН ҮЕИЙН ДУЛААН ТУСГААРЛАХ МАТЕРИАЛУУД БОЛОН БАРИЛГЫН МАТЕРИАЛЫН ШИНЖИЛГЭЭНИЙ ТУСГАЙ АРГУУД” Герт Шмидт, Фрайбергийн Уул уурхайн Академи, Керамик, галд тэсвэртэй материал ба композит материалын институтын эрдэм шинжилгээний ажилтан, доктор (Ph.D)
13.20-13.40:	“ӨНДӨР ҮЗҮҮЛЭЛТТЭЙ БЕТОН ГАРГАН АВАХ БОЛОМЖИЙН СУДАЛГАА” Д.Оюунбилэг, ШУТИС-ийн ДаТС-ийн Технологийн салбарын профессор, дэд профессор, доктор (Ph.D), МУ-ын зөвлөх инженер
13.40-14.00:	“ГОВИЙН НӨХЦӨЛД БЕТОНД ХЭРЭГЛЭХ ДҮҮРГЭГЧ МАТЕРИАЛ БА НЭМЭЛТҮҮД ТҮҮНД ТАВИГДАХ ШААРДЛАГА” Д.Алтантуяа, МУ-ын зөвлөх инженер
14.00-14.20:	<i>Цайны завсарлага</i>
14.20-14.40:	“42.5 АНГИЙН ПОРТЛАНДЦЕМЕНТИЙГ ТӨМӨР ЗАМЫН ДЭР БЕТОНД АШИГЛАХ СУДАЛГААНЫ ҮР ДҮН” С.Ууганбаяр, ШУТИС-ийн БАС-ийн Барилгын Инженерийн салбарын багш, техникийн ухааны магистр
14.40-15.00:	“ХОНИНЫ НООСОН ДУЛААЛГАТАЙ ДААЦЫН БУС ХАНАНЫ АДИАБАТЫН ҮЗҮҮЛЭЛТ” Б.Бат-Учрал, Завхан аймгийн Мэргэжлийн хяналтын газрын Барилгын техникийн хяналтын улсын байцаагч, БНСУ-ын “Ойн шинжлэх ухааны үндэсний хүрээлэн”-ийн докторант
15.00-15.20:	“ДУЛААН ТУСГААРЛАХ МАТЕРИАЛЫН ӨНӨӨГИЙН ЧИГ ХАНДЛАГА БА ДЭВШИЛТЭТ ТЕХНОЛОГИ” Б.Анударь, “Пирамид индустри ХХК”-ийн ахлах менежер
15.20-15.40	Хаалт

Хурлын постер шлтгэлүүд

1. МОНГОЛ ОРНЫ ХАЙРГАН ХУЧИЛТТАЙ ДАВААНЫ ХӨРСИЙГ БЭХЖҮҮЛЭХ ТУРШИЛТ СУДАЛГАА
Д.Энхбаатар, М.Цэцэгэ, Д.Ганбилэг, Э.Норовсүрэн, Б.Болдбаатар, Б.Түвшинтөр, Ч.Ганзориг
2. НУУГДМАЛ ДУЛААН ХАДГАЛАХАД ЗОРИУЛАГДСАН НАНОХЭМЖЭЭТ TiO_2 КРИСТАЛЛЫГ ГАРГАН АВАХ НЬ
3. Г.Батдэмбэрэл, Ю.Ганчимэг, М.Энхтуул
4. ЭРДЭНЭТИЙН ЦАГААН ТООСНООС ХОЛБОГЧ МАТЕРИАЛ ГАРГАН АВАХ СУДАЛГАА
Р.Долгоржав, А.Доржготов
5. БАРИЛГЫН ТӨСӨВТ ӨРТГИЙН МАТЕРИАЛЫН БОЛОН ТЭЭВРИЙН ЗАРДАЛД ХИЙСЭН ХАРЬЦУУЛСАН СУДАЛГАА
С. Энхболд
6. БУТАЛСАН БЕТОНОН ДҮҮРГЭГЧИЙГ БЕТОН ХОЛЦОД ХЭРЭГЛЭХ
П.Сэргэлэн, Б.Нарантуяа, Ш. Энхтөр