

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

პოლინა თოიძე

ნანოკომპოზიტების ქიმიური შემადგენლობის და სტრუქტურის
გავლენა ჰიბრიდული კატალიზატორის თვისებებზე

სადოქტორო პროგრამა - ქიმიური და ბიოლოგიური ინჟინერია
შიფრი - 0410

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

წარდგენილი დისერტაციის

ავტორეფერატი

თბილისი

2019 წელი

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური
უნივერსიტეტში

ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტი

ქიმიური და ბიოლოგიური ტექნოლოგიების დეპარტამენტი

ხელაძღვანელი: ასოცირებული პროფესორი მაია გაბრიჩიძე

პროფესორი თამაზ აგლაძე

რეცენზენტი: _____

რეცენზენტი: _____

დაცვა შედგება 2019 წლის "-----" -----, ----- საათზე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და
მეტალურგიის საუნივერსიტეტო სადისერტაციო საბჭოს კოლეგიის
სხდომაზე, კორპუსი II, აუდიტორია
მისამართი: 0175, თბილისი, კოსტავას 69.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ის

ბიბლიოთეკაში, ხოლო ავტორეფერატის - სტუ-ს ვებგვერდზე

საუნივერსიტეტო სადისერტაციო საბჭოს მდივანი -----

ნაწრომის ზოგადი დახასიათება

თემის აქტუალობა: ჩვეულებრივ ლითონებთან და ქიმიურ ნაერთებთან შედარებით, ნანოსისტემები, რომლებიც შუალედურ მდგომარეობას იკავებენ მაკროზომების მასალებსა და იზოლირებულ ატომებს შორის, განსაზღვრავენ მათ ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებს. ცვლილებებს განიცდიან ნანონაწილაკების (10-15მ-მდე ზომის) ელექტრონული, მაგნიტური, ოპტიკური და სხვ. პარამეტრები. ამასთან, დიდ ინტერესს წარმოადგენს ნანოზომის ნაწილაკების და ლითონური ნანონაწილაკების კოლოიდური ხსნარების კატალიზის ქიმია. ნანონაწილაკების მაღალი ხვედრითი ზედაპირი და ლითონის ატომების დიდი წვლილი ნანონაწილაკის ზედაპირზე, ანიჭებთ მათ როგორც ჰომოგენურ ასევე ჰეტეროგენულ კატალიზატორების თვისებებს.

გლობალური დათბობა და გარემოს დაბინძურება, 21 საუკუნის უმნიშვნელოვანესი საკითხი, მჭიდროდ არის დაკავშირებული მანქანების გამონაბოლქვის ტოქსიკური აირებისაგან (CO, NO_x, CmHn) გასუფთვებასთან. დღეისათვის ფართოდ გავრცელებული „სამმომართულებიანი“ პლატინის ჯგუფის ლითონების შემცველი კატალიზატორების სამომავლო შეზღუდვა განპირობებული იქნება ძვირფასი ლითონების მარაგების შემცირებით და მათი ფასების მკვეთრი ზრდით. ინტენსიური მცდელობების მიუხედავად კატალიზატორებში პლატინის ჯგუფის მეტალების ჩანაცვლება კვლავ უდიდეს გამოწვევად რჩება. ნაჩვენები იყო, რომ არამძვირფასი ან ნახევრადძვირფასი ლითონების ნანონაწილაკების შეუღლებამ გარდამავალ ლითონთა ოქსიდებთან საგრძნობლად გაზარდა ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტების კატალიზური თვისებები. ნანოჰიბრიდების „ქვემოდან ზევით“ დიზაინი მოითხოვს ინდივიდუალური ნანოზომის საშენი ბლოკების ერთ ბლოკად შელღობას ზედაპირის სხვა ბლოკის ფორმირებისთვის. ეს პროცესი ხშირად გართულებულია აგლომერაციის ან კოროზიის დასაბლოკად ნანოკომპოზიტის ბირთვზე ზედაპირულად

აქტიური ნივთიერების გარსის არსებობით. ნანობირთვის სტაბილურობასა და რეაქტიულობას შორის ბალანსის შენარჩუნება ჰეტეროგენული ნუკლირების პროცესში ხშირად წარმოადგენს ნანოჰიბრიდული სინთეზისათვის კრიტიკულ საფეხურს.

კვლევის მიზანი და ამოცანები: ატომების მცირე რიცხვის მქონე ნანოზომის კლასტერები უკიდურესად არასტაბილურია. ვერცხლის კლასტერების მაღალი აქტივობა და განსხვავებული თვისებები განპირობებულია შეუწყვილებელი ელექტრონების არსებობით. დროში კლასტერები განიცდიან აგლომერაციას, რის შედეგად კარგავენ რეაქციისუნარიანობას, რის გამოც აუცილებელია მათი სტაბილიზაცია. ვერცხლის ნანონაწილაკების გამოყენება მულტიფუნქციურ ჰიბრიდულ ნანოკომპოზიტების სინთეზისთვის მნიშვნელოვანს ხდის ვერცხლის ნანონაწილაკსა და მასტაბილიზირებად ლიგანდს შორის ურთიერთქმედების მექანიზმის დადგენას და მიღებული კატალიზატორის ეფექტურობის შესწავლა.

კვლევის ობიექტი და მეთოდები: დამუშავებულია ნანოჰიბრიდის სინთეზის სტრატეგია და ელექტროქიმიურად სინთეზირებულია თავისუფლად მდგომი ბირთვი/გარსი ლითონური ნანონაწილაკები. ზედაპირი მოდიფიცირებულია გარსის მოლეკულების პირდაპირი ურთიერთქმედებით ლითონის ოქსიდის პრეკურსორთან. ეს მიდგომა გამოყენებული იქნა ორმაგი, Ag@MnO_2 -ტიპის, ჰიბრიდული ნანონაწილაკების სინთეზისთვის. ტრანსმისიური ელექტრონული მიკროსკოპიის, თერმოგრაფიმეტრიული მეთოდების, ფურიე ტრანსმისიური ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის, მონაცემებით დადგინდა ოლეინჟავას კონცენტრაციის გავლენა ნანოკომპოზიტის სტრუქტურაზე და მის საფუძველზე მიღებული ნანოჰიბრიდის კატალუზურ აქტივობაზე.

პრაქტიკული მნიშვნელობა: კატალიზური ქიმიასა და ტექნოლოგიებში ლითონის და ლითონის ოქსიდების გაერთიანება საგრძნობლად ზრდის კატალიზატორის კატალიზურ თვისებებს. ამგვარი ტექნოლოგიების ფართო კომერციალიზაცია ნაწილობრივ შეზღუდულია ავტომობილების

გამონაბოლქვი აირების გარდამქმნელებისთვის მთავარი კომპონენტის, დამჟანგველი პლატინის ლითონთა ჯგუფის შემცველი კატალიზატორების მაღალი და სტაბილურად მზარდი ფასებით. მიუხედავად შთამბეჭდავი წარმატებისა, მაღალი ეფექტიანობის და დაბალი გამონაბოლქვის მქონე ჰიბრიდული და ბიოსაწვავზე მომუშვე ავტომობილების განვითარების საქმეში, ტრადიციულ საწვავზე მოთხოვნა კვლავ დიდია და სავარაუდოდ კიდევ გაიზრდება, განსაკუთრებით განვითარებად ქვეყნებში, როგორც არის საქართველო. ჩვენს ქვეყანაში ამგვარი მანქანების საერთო რაოდენობა 1.1 მილიონს აღწევს და მათი 80%, 20 წლის სიძველის ავტომობილები ან მოიხმარს გახარჯულ კატალიზატორს ან საერთოდ არ არის აღჭურვილი კატალიზატორით. მათი წვლილი ჰაერის დაბინძურებაში ძალიან დიდია (70%): თბილისში (ქვეყნის მოსახლეობის 30% და ავტომობილების საერთო რაოდენობის 40%) საავტომობილო გამონაბოლქვი შეადგენს აირის დაბინძურების 95%-ს, რის გამოც ჰაერის დაბინძურება რამდენჯერმე აღემატება ზღვრულ სიდიდეს. სხვა დიდ ქალაქებშიც ჰაერის დაბინძურების მდგომარეობა ძალიან არადაამაკმაყოფილებელია, რაც ქვეყანაში საფრთხეს უქმნის ადამიანთა ჯანმრთელობას.

ევროკავშირთან ასოცირების შეთანხმება მოითხოვს საქართველოს რეგულაციების ჰარმონიზაციას ევროკავშირის სტანდარტებთან. ამრიგად, საქართველოს მთავრობამ გამოსცა განკარგულება 2018 წლიდან ყველა სახის ავტომობილის სავალდებულო ტექნიკური დათვალიერების (გაუქმებული 2004 წელს) შესახებ.

მიუხედავად იმისა, რომ ეს ქმედებები ხელს უწყობს ურბანული გარემოს გაჯანსაღებას და ადამიანთა ჯანმრთელობის გაუმჯობესებას, პლატინის ჯგუფის ლითონების შემცველი ძვირადღირებული (600-3000\$) კატალიზატორების შექმნა სცილდება იმ ავტომფლობელთა ფინანსურ შესაძლებლობებს ვისთვისაც მოძველებული, იაფი (1500-2500\$) ავტომობილების კომერციული გამოყენება საარსებო წყაროს წარმოადგენს. პლატინის ჯგუფის ლითონებისაგან თავისუფალი კატალიზატორის შექმნა

გააუმჯობესებს გარემოს ეკოლოგიურ მდგომარეობას და შეამცირებს სოციალურ დაძაბულობას.

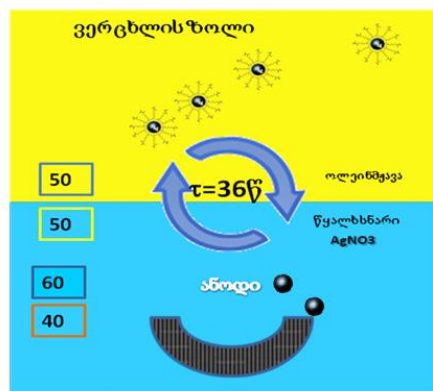
სამუშაოს აპრობაცია: სადისერტაციო ნაშრომში აღწერილი კვლევის შედეგები გამოქვეყნებულია ოთხ სამეცნიერო სტატიაში და მოხსენებულია სამ საერთაშორისო სამეცნიერო კონფერენციაზე: 32nd Conference of The European Colloid and Interface Society (2018) Ljubljana, Slovenia; 5th International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials (2017) Tbilisi, Georgia; International Scientific Conference (2016) Ureki, Georgia.

სამუშაოს მოცულობა და სტრუქტურა: დისერტაცია შედგება შემდეგი ნაწილებისაგან: შესავალი, რეზიუმე, ცხრილებისა, სურათების და სქემების ნუსხა, ლიტერატურის მიმოხილვა, შედეგების განსჯა, დასკვნა და გამოყენებული ლიტერატურის ჩამონათვალი. დისერტაცია გაფორმებულია 139 გვერდზე და მოიცავს 6 ცხრილს, 72 სურათს და 11 სქემას.

შედგები და მათი განსჯა

ვერცხლის ნანონაწილაკების ზოლები მიიღება რეაქტორში (ორშრიანი აბაზანა) ელექტროქიმიური მეთოდით (სურათი 1). რეაქტორი შედგება ვერცხლის ანოდისგან (99,9% სისუფთავით) და ალუმინის კათოდისგან (99,9% სისუფთავით). ბრუნვის დროს კათოდი კვეთს წყალხსნარის (AgNO_3 -ის წყალხსნარი) და ორგანულ (ჰექსანი, ოლეინმჟავა) ფენებს. ვერცხლის ანოდის გახსნისას წარმოქმნილი ვერცხლის იონები აღდგება კათოდის ოლეინმჟავით პასივირებულ ზედაპირზე. ოლეინმჟავით სტაბილიზებული ვერცხლის ნანონაწილაკები კათოდის ბრუნვისას ადვილად ჩამოირეცხება და მიიღება ვერცხლის ნანონაწილაკების სტაბილური ზოლი.

მიღების პირობები: წყალხსნარის ფაზა: 0,05M AgNO_3 -ის წყალხსნარი (ვერცხლის ნიტრატი-ქიმიურად სუფთა, გოსტი-1277-75); ორგანული ფაზა: 1% ოლეინმჟავა ჰექსანში (ოლეინმჟავა -ქიმიურად სუფთა, უკრაინა; ჰექსანი-ქიმიურად სუფთა, „Merck“, კანადა); დენის სიმკვრივე - 70-80 ა/დმ²; კათოდის ბრუნვის სიხშირე-960წთ⁻¹.

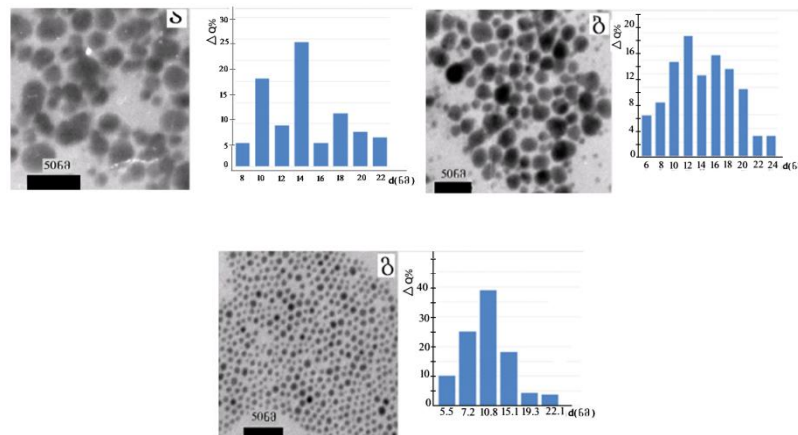


სურათი 1. ვერცხლის ნანონაწილაკების მიღება ორშრიან აბაზანაში დისკოს ფორმის კათოდის გამოყენებით

ჰიბრიდული მასალის მიღება: ჰიბრიდული მასალის მისაღებად 100მლ ვერცხლის ნანონაწილაკების ზოლს ემატებოდა 40 მლ 0,2M

კალიუმის პერმანგანატის წყალხსნარი (KMnO_4 -ქიმიურად სუფთა, გოსტი-20490-75). 1სთ-ის მორევის შემდეგ (პერმანგანატის ხსნარის გაუფერულებამდე), ცენტრიფუგირდა 0,5 სთ-ის განმავლობაში 8000 ბრ/წთ-ში 25°C -ზე.

ნანონაწილაკების მორფოლოგიის და ზომის დასადგენად გამოვიყენეთ ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპიის მეთოდი (TEM). ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დროის (τ) ცვლილებით, 1% ოლეინმჟავას შემთხვევაში, მივიღეთ სხვადასხვა ზომის ნანონაწილაკები, რაც მოყვანილია ტრანსმისიური ელექტრონული მიკროსკოპიის მეთოდით მიღებულ სურათზე (სურათი 2. ა,ბ,გ). ნანონაწილაკების ზომა განვსაზღვრეთ „Image Tool“ პროგრამის გამოყენებით. ჰისტოგრამებზე მოყვანილია ვერცხლის ნანონაწილაკების პროცენტული რაოდენობის შეფარდება ზომასთან, კათოდის ორგანულ ფაზაში სხვადასხვა დაყოვნების დროს.

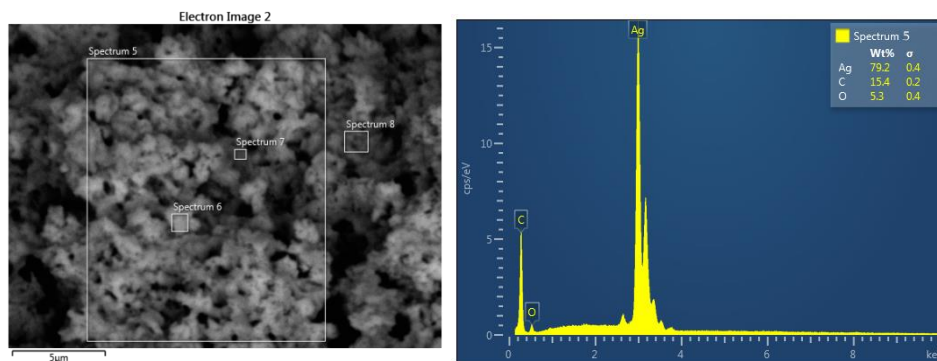


სურათი 2. ვერცხლის ნანონაწილაკების TEM-ის მიკროფოტოები და ჰისტოგრამები კათოდის ორგანული ფაზაში სხვადასხვა დაყოვნების დრო: $\tau=30$ წმ(ა); $\tau=36$ წმ(ბ); $\tau=42$ წმ (გ)

როგორც სურათიდან ჩანს, ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომა კათოდის ორგანულ ფაზაში დაყოვნების (τ) 30 წმ-ის შემთხვევაში $d=14,4\pm 4,2$ ნმ-ია (ა); $\tau=36$ წმ, $d=12 \pm 4,5$ ნმ (ბ); ხოლო $\tau=42$ წმ, $d=10,8\pm 1,2$ ნმ (გ). ვერცხლის ნანონაწილაკების მინიმალური ზომა ($d=10.8$ ნმ) მიღებულია ორგანულ ფაზაში 42წმ-ის დაყოვნების დროს. ნანოვერცხლის ელექტროქიმიური სინთეზის ტექნოლოგია იძლევა ნაწილაკების ზომის რეგულირების

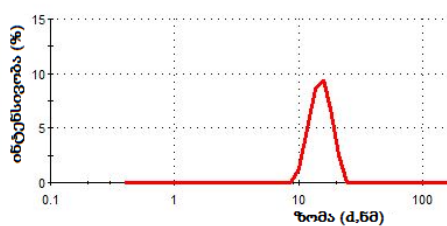
საშუალებას ოლეინმჟავას კონცენტრაციასა და ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დროის ცვლილებით.

ზედაპირის ტოპოგრაფიის შესასწავლად გამოვიყენეთ სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის მეთოდი (ხელასწყო-JSM-6510LV). ვერცხლის ნანონაწილაკების SEM -ის მიკროფოტოები მოყვანილია სურათზე 3. როგორც სურათიდან ჩანს, ზედაპირზე ვერცხლის ნანონაწილაკები თანაბრად განაწილებულია და ხასითდებიან სფერული ფორმით. ელემენტური ანალიზი ადასტურებს ნიმუშში ვერცხლის ნანონაწილაკების არსებობას (79,2%).



სურათი 3. ვერცხლის ნანონაწილაკების SEM -ის მიკროფოტოები

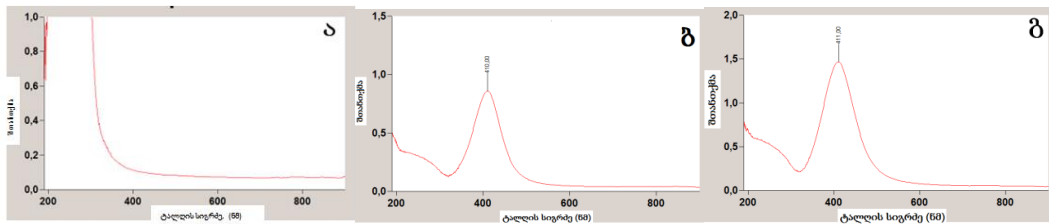
დინამიური შუქგაბნევის მეთოდით განსაზღვრული ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის განაწილება მოყვანილია სურათზე 4:



სურათი 4. ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის განაწილების მრუდი

UV-Vis მეთოდით მიღებულია ოლეინმჟავას (ა), Ag&0.25%OA (ბ) და Ag&0.75%OA (გ) ნიმუშების სპექტრები (სურათი 5). ზედაპირული პლაზმონური რეზონანსის 410.0-411.0 ნმ-ის შთანქმის პიკის მნიშვნელობა

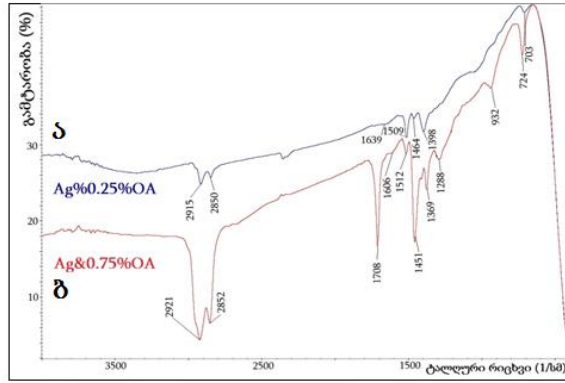
Ag&0.25%OA და Ag&0.75%OA მეტყველებს ვერცხლის ნანონაწილაკების არსებობაზე. ოლეინმჟავას UV-Vis სპექტრი არ გააჩნია.



სურათი 5. UV სპექტრები
 ა) ოლეინმჟავას, ბ) Ag&0.25%OA და გ) Ag&0.75%OA

ნიმუშების გამოკვლევა ჩავატარეთ FT-IR - ფურიე გარდაქმნის ინფრაწითელ სპექტრომეტრზე “ Thermo Nicolet, Avatar 370 ”, დიაპაზონი: 400 – 4000 სმ⁻¹ ; გაზომვის სიზუსტე: 0,5 სმ⁻¹ . სპექტრებს ვიღებდით ვაზელინის ზეთში (nujol). კერძოდ, საკვლევი ნიმუშის წვრილ-დისპერსიულ ფხვნილებს აგატის როდინზე კარგად ვურევდით ვაზელინის ზეთში და შემდეგ KBr-ის ფირფიტაზე ხდებოდა მისი დატანება.

შევისწავლეთ ელექტროქიმიურად მიღებული Ag&0,75%OA და Ag&0,25%OA ნიმუშების ფურიე ინფრაწითელი სპექტრები. ცნობილია, რომ უჯერი კარბოქსილის მჟავების კარბოქსილის ჯგუფის C=O ბმის რხევის სიხშირე 1700-1725სმ⁻¹ დიაპაზონში მდებარეობს. მონოფენის შემთხვევაში ინფრაწითელ სპექტრში ამ ბმის რხევის სიხშირე არ უნდა ჩანდეს, ვინაიდან ოლეინმჟავა კარბოქსილის ჯგუფით ქემოსორბირებულია ნანოვერცხლის ზედაპირზე. ბიშრის შემთხვევაში ეს სიხშირე უნდა ჩანდეს სპექტრში, ვინაიდან მეორე შრის ოლეინმჟავას მოლეკულების კარბოქსილის ჯგუფი თავისუფალია და მიმართულია გარე არესკენ.

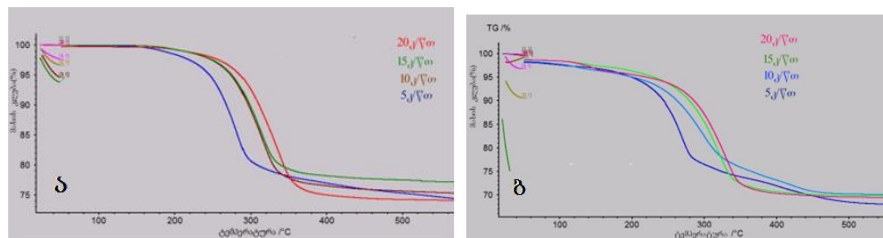


სურათი 6. ფურიე-ინფრაწითელი სპექტრები
 ა) Ag&0,75%OA და ბ) Ag&0,25%OA

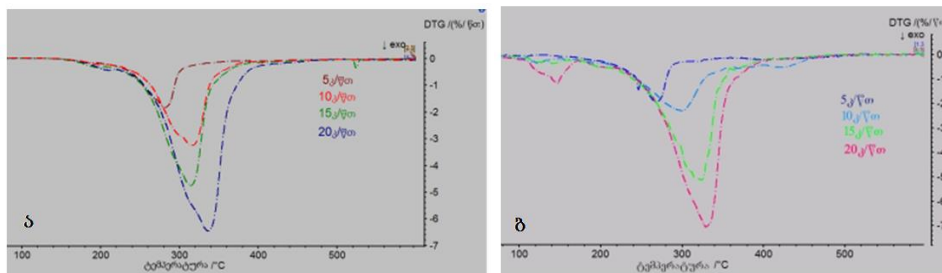
Ag&0,75%OA სპექტრში (სურათი 6ბ) (ოლეინმჟავას მაღალი კონცენტრაცია) ჩანს C=O ბმის რხევისთვის დამახასიათებელი პიკი 1708,6სმ-1 და, სავარაუდოთ, ბიშრიან მოდელს შეესაბამება. Ag&0,25%OA ნიმუშის სპექტრში (სურათი 6ა) (ოლეინ მჟავას დაბალი კონცენტრაცია) C=O ბმის რხევის 1708,6 სმ-1 სანაცვლოდ გაჩნდა რხევის ორი პიკი 1606,5 და 1512,5 სმ-1, რაც ასიმეტრიული [vas (COO-)] და სიმეტრიული [vs (COO -)] კარბოქსილის ჯგუფის რხევებს შეესაბამება. ამ რხევების სიხშირეების $\Delta = \text{vas (COO-)} - \text{vs(COO-)}$ სხვაობის სიდიდის შეფასებით შესაძლებელია გაკეთდეს დასკვნა კარბოქსილის ჯგუფის ნანოვერცხლის ზედაპირთან კოორდინაციის ბუნებაზე. Ag&0,25%OA ნიმუშისათვის $\Delta=94\text{სმ}^{-1}$, რაც კარბოქსილის ჯგუფის COO ჟანგბადის ატომებსა და ნანოვერცხლს შორის ბიდენტანტურ ბმას შეესაბამება და ადასტურებს ოლეინმჟავას ქემოსორბციას ნანოვერცხლის ზედაპირზე მონოშრის სახით. პიკები 2921სმ^{-1} და 2852სმ^{-1} როგორც Ag&0,75%OA, ასევე Ag&0,25%OA ნიმუშისთვის გრძელ ჯაჭვიან ოლეატების CH₂ ჯგუფების ასიმეტრიულ და სიმეტრიულ რხევებს შეესაბამება.

ნიმუშების თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზი შევისწავლეთ NETZSCH, STA-2500, Regulus თერმოგრაფიმეტრიულ ანალიზატორის გამოყენებით, სადაც ნიმუშებს ვაცხელებდით ჰაერის ნაკადის ატმოსფეროში, გაცხელების სიჩქარე 5°C /წთ, ტემპერატურის დიაპაზონი 50-650 °C.

ნანოვერცხლის ზედაპირზე მონო- და ბი-შრის ჩამოყალიბების დასა-
დასტურებლად შევისწავლეთ Ag&0,75%OA და Ag&0,25%OA ნიმუშების
თერმული რღვევის კინეტიკა. ნიმუშებს ვაცხელებდით 25⁰-600⁰C
ტემპერატურის დიაპაზონში მუდმივ გაცხელების სიჩქარით, 5,10,15 და
20⁰C /წთ შესაბამისად. Ag&0,25%OA და Ag&0,75%OA ნიმუშების თერმო-
გრავიმეტრიის და დიფერენციული თერმოგრავიმეტრიის მრუდები მივი-
ღეთ გაცხელების სხვადასხვა სიჩქარეზე. ორივე ნიმუშის თერმოგრამებზე
გაცხელების სიჩქარის ზრდასთან, ხდება მასის დანაკარგის მრუდის
მარჯვნივ წანაცვლება (სურათი 7ა,ბ; სურათი 8 ა, ბ)

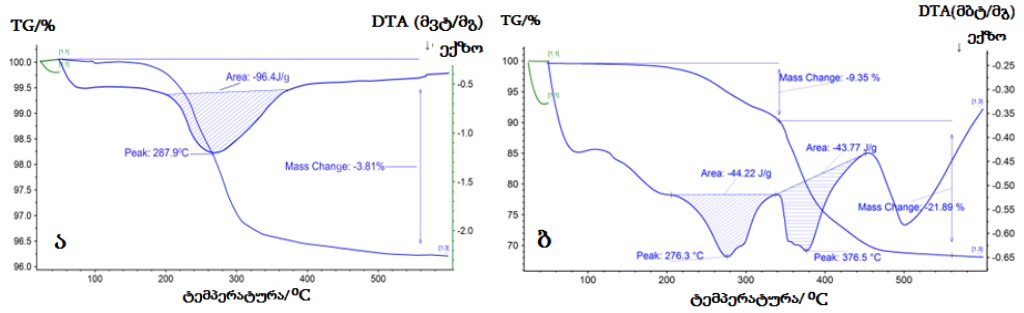


სურათი 7. თერმოგრავიმეტრიული მრუდები
ა)Ag&0,25% OA და ბ)Ag&0,75% OA ნიმუშების 5,10,15,20⁰C/წთ გაცხელების სიჩქარეზე



სურათი 8. დიფერენციალური თერმოგრავიმეტრიული ანალიზის მრუდები
ა) Ag&0,25% OA და ბ) Ag&0,75% OA ნიმუშების 5,10,15,20⁰C/წთ გაცხელების სიჩქარეზე

მაგალითისთვის, Ag&0,25%OA ნიმუშის TGA-ს და DTA-მრუდები
(გაცხელების სიჩქარე 5⁰C/წთ) ხასიათდებიან ერთსაფეხურიანი მასის
კლებით (სურათი 9ა), ხოლო Ag&0,75%OA ნიმუშისთვის თერმოგრა-
ვიმეტრიის ანალიზის შედეგად მასის კლების მრუდი ორსაფეხურიანია
(სურათი 9ბ).

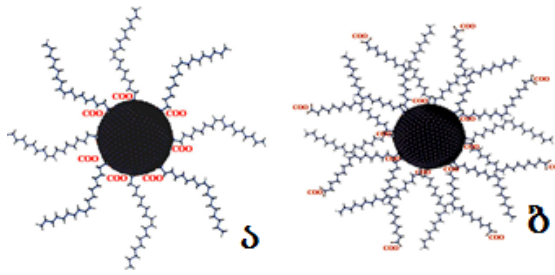


სურათი 9. TG და DTA მრუდები
 ა) Ag&0,25% OA და ბ) Ag&0,75% OA

ოლეინმჟავას დაბალი კონცენტრაციის (Ag&0.25%OA) ვერცხლის ნანონაწილაკების TG მრუდი ხასიათდება ერთსაფეხურიანი მასის დანაკარგით (3.81%). DTA მრუდზე ერთი ექზოთერმული პიკია - 287.9⁰C . შესაბამისი ენტალპია შეადგენს 96.4ჯ/გ. ერთსაფეხურიანი მასის დანაკარგი და ენტალპიის მაღალი მნიშვნელობა მიუთითებს ოლეინმჟავას ვერცხლის ბირთვთან ქემოსორბციაზე მონოშრის სახით. ამ მონაცემებისგან განსხვავებით ოლეინმჟავით მდიდარი (Ag&0.75%OA) ვერცხლის ნანონაწილაკების TG მრუდი ორსაფეხურიანი მასის დანაკარგით ხასიათდება - 9.35% (50 – 340⁰C) და 21,89% (340-600⁰C). DTA მრუდზე ორი ექზოთერმული პიკი ჩანს 276.3 და 376.5⁰C. ამ პიკების ენტალპიების მნიშვნელობა შესაბამისად ტოლია 44.22ჯ/გ და 43.77ჯ/გ (სურ.9). ენტალპიების მნიშვნელობის მცირე განსხვავება მიუთითებს ოლეინმჟავას ქემოსორბციაზე, როგორც ვერცხლის ბირთვთან (პირველი შრე), ასევე მეორე შრესთან.

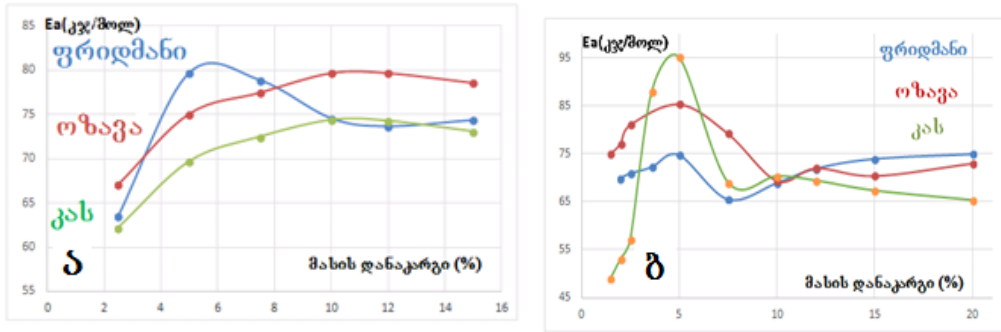
დისპერგირება

ოლეინმჟავას მოლეკულები ვერცხლის ნანონაწილაკებზე ერთშრიან ფენის სემტხვევაში მხოლოდ ორგანულ ფაზაში დისპერგირდებიან (სქემა 1ა), და ოლეინმჟავას ჰიდროფობური ჯგუფების გამო არ დისპერგირდებიან წყალხსნარებში და, პირიქით, თუ ნანონაწილაკი ორშრიანი ლიგანდის ფენითაა დაფარული (სქემა 1ბ), მაშინ ლიგანდის მეორე შრის პოლარული კარბოქსილური თავები მიმართულია გამსხნელისკენ, რაც ხელს უწყობს წყალხსნარებში დისპერგირებას.



**სქემა1. ვერცხლის ნანონაწილაკების დაფარვა ქემოსორბირებული ოლეინმჟავას მოლეკულებით
ა)ერთშრიანი და ბ) ორშრიანი**

აქტივაციის ენერჯიის დამოკიდებულება მასის დანაკარზე (Ag&0.25%OA ნიმუშისთვის სურათი 10ა) ორ მნიშვნელოვან სტადიისგან შედგება. პირველ სტადიაზე ფრიდმანის მეთოდის გამოყენებით E_a იზრდება, როდესაც მასის დანაკარსი $2\% \leq m \leq 6\%$ -ის შუალედშია ; მეორე ეტაპზე E_a კლებულობს და ხდება შედარებით სტაბილური $10\% \leq m \leq 15\%$ -ის შუალედში. ფლინ-უოლ-ოზავა და კისინჯერ-აკახირა-სანოსის მეთოდების გამოყენებით E_a იზრდება, როდესაც მასის დანაკარგი $2\% \leq m \leq 10\%$ შუალედშია და სტაბილური ხდება $10\% \leq m \leq 15\%$ შუალედში. როგორც სურათი 10ბ-დან ჩანს, აქტივაციის ენერჯიის დამოკიდებულება მასის დანაკარზე (Ag&0.75%OA ნიმუშისთვის), აგრეთვე ორ ეტაპიანია და სამივე მეთოდის გამოყენებით ერთნაირ სურათს გვაჩვენებს: E_a იზრდება, როდესაც მასის დანაკარგი $2\% \leq m \leq 5\%$ შუალედშია, შემდეგ კლებულობს და სტაბილური ხდება მასის დანაკარგის $10\% \leq m \leq 20\%$ შუალედში. აქტივაციის ენერჯიის მასის დანაკარგის მიმართ ასეთი დამოკიდებულება ადასტურებს რეაქციის მექანიზმის ორ სახეობას. სავარაუდოთ, ნანოვერცხლის ზედაპირი არაერთგვაროვანია, შეიცავს დეფექტებს, რის გამოც, ოლეინმჟავას კარბოქსილის ჯგუფის ჟანგბადების ურთიერთქმედების ძალა ვერცხლის ატომებთან ერთნაირი არ იქნება ზედაპირის დეფექტებისა და განსხვავებული ელექტრონული სტრუქტურის გამო. აღნიშნული ეფექტები შესაძლოა გავლენას ახდენენ დესორბციის აქტივაციის ენერჯიის მნიშვნელობაზე.

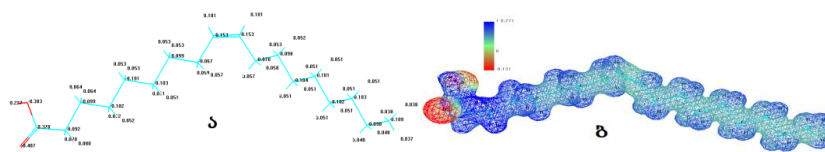


**სურათი 10. ფრიდმანის, ფლინ-ჟოლ-ოზავა და კისინჯერ-აკახირა-სანოსის მეთოდებით განსაზღვრული თერმოდესორბციის აქტივაციის ენერჯიის დამოკიდებულება მასის გარდაქმნის მაჩვენებელზე
ა) Ag&0.25% OA და ბ) Ag&0.75% OA**

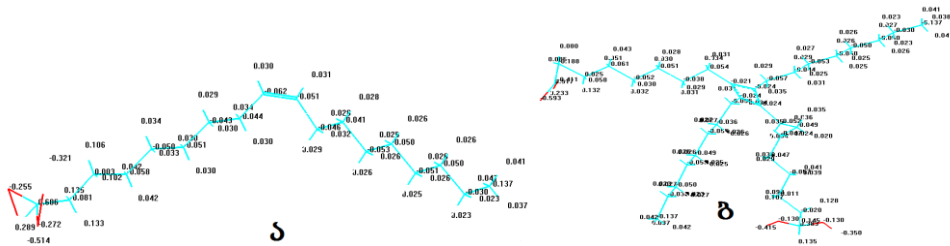
ვერცხლის ნანონაწილაკზე ქემოსორბირებული ოლეინმჟავას მოლეკულური მოდელი შეიქმნა კვანტურ-ქიმიური პროგრამის (HyperChem-8.0) და ZINDO1 ნახევრადემპირიული გამოთვლითი მეთოდის გამოყენებით. ეფექტური მუხტების და ელექტროსტატიკური პოტენციალის მნიშვნელობები თავისუფალი და ქემოსორბირებული ოლეინმჟავას მოლეკულების შორის მკვეთრად განსხვავდება (სურათი 11-13). ვერცხლის ზედაპირზე ლიგანდის ურთიერთქმედება ვერცხლის ნანონაწილაკებთან ეფექტური მუხტების და ელექტროსტატიკური პოტენციალის ზრდას იწვევს, ეს მოვლენა განპირობებულია ლიგანდის კარბოქსილის ჯგუფიდან მუხტის გადატანით ნანონაწილაკების ატომებზე. ოლეინმჟავით მდიდარ ხსნარებში მეორე შრის წარმოქმნას თანახლავს ვერცხლის ატომებზე მუხტის სიმკვრივის სუსტი შემცირება და ელექტროსტატიკური პოტენციალის ზრდა. ამ დროს ორმაგი ბმის ნახშირბადის ატომების ეფექტური მუხტების მნიშვნელობა თითქმის ორჯერ მცირდება, რაც მიუთითებს ორმაგი ბმის შესუსტებაზე (სურათი 11).

კვანტურ-ქიმიური გამოთვლების თანახმად თავისუფალი ოლეინმჟავასგან განსხვავებით ოლეინმჟავას ვერცხლზე ქემოსორბირებული მოლეკულები იწვევენ ელექტრონული სიმკვრივის გადანაწილებას. კარბოქსილის ჯგუფის ჟანგბადების ატომების ეფექტური მუხტების მნიშვნელობა თავი-

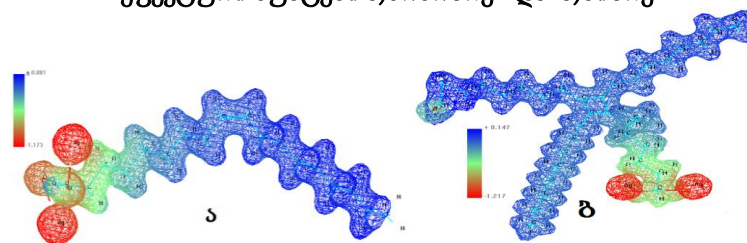
სუფალ ოლეინმჟავას მოლეკულაში შეესაბამება $q(O_1) = -0.303e$, $q(O_2) = -0.407e$ (სურათი 11ა) ხოლო, მონაცემები მონომრისათვის და ბიმრისათვის შეესაბამება შემდეგ მნიშვნელობებს $q(O_1) = -0.255e$, $q(O_2) = -0.272e$, $A_g = -0.514$; და $q(O_1) = -0.130e$, $q(O_2) = -0.130e$, $A_g = -0.415; -0.350$ (სურათი 12). ოლეინმჟავით ქემოსორბირებული ვერცხლის ნანონაწილაკების ელექტროსტატიკური პოტენციალის მნიშვნელობა თავისუფალი, მონომრისა და ბიმრისა შემთხვევისთვის შეესაბამება $U_1 = -0.134e/\text{\AA}$, $U_2 = -1.173e/\text{\AA}$ და $U_3 = -1.217e/\text{\AA}$ (სურათი 11ბ, სურათი 13).



სურათი 11. თავისუფალი ოლეინმჟავას კვანტურ ქიმიური მოდელი
ა) ეფექტური მუხტები და ბ) ელექტროსტატიკური პოტენციალი



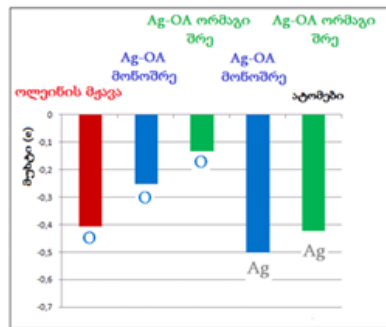
სურათი 12. ვერცხლზე ქემოსორბირებული ოლეინმჟავას მოლეკულის კვანტურ-ქიმიური მოდელი
ეფექტური მუხტები ა) მონომრე და ბ) ბიმრე



სურათი 13. ვერცხლზე ქემოსორბირებული ოლეინმჟავას მოლეკულის ელექტროსტატიკური პოტენციალის რუკა
ა) მონომრე და ბ) ბიმრე

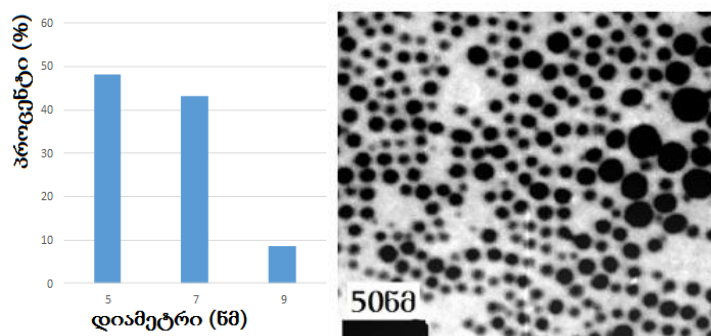
ნანოკომპოზიტების კარბოქსილის ჯგუფში ჟანგბადის ეფექტური მუხტები მცირდება ვერცხლის აქცეპტორული თვისების გამო. ატომებზე მუხტის

განაწილება თავისუფალი ოლეინმჟავას, მონო და ბიშრეებში მოყვანილია სურათზე 14.

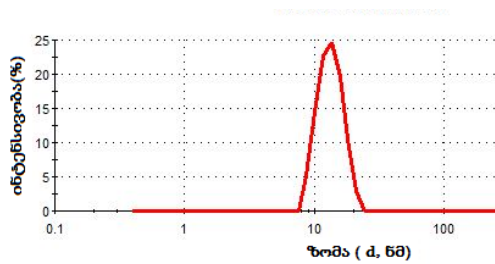


სურათი 14. ნანოკომპოზიტების კარბოქსილის ჯგუფის ატომებზე მუხტის განაწილება თავისუფალი ოლეინმჟავას, მონო და ბიშრეებში

ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპის მეთოდით მიღებული მიკროფოტოდან ჩანს, რომ Ag@MnO_2 ჰიბრიდულ ნანონაწილაკებს სფერული ფორმა და საკმაოდ განსხვავებული ზომა ახასიათებთ. ჰისტოგრამაზე მოყვანილია ზომების პროცენტული განაწილება. ძირითადად ნანონაწილაკები ნაწილდებიან 5ნმ და 7ნმ ზომის ჯგუფებათ. საშუალო დიამეტრი $6,9 \pm 2,0$ ნმ შეესაბამება (სურათი 15). დინამიური ლაზერული შუქგაბნევის მეთოდით Ag@MnO_2 ჰიდროდინამიური დიამეტრი $d=13.45$ ნმ-ს შეესაბამება (სურათი 16).



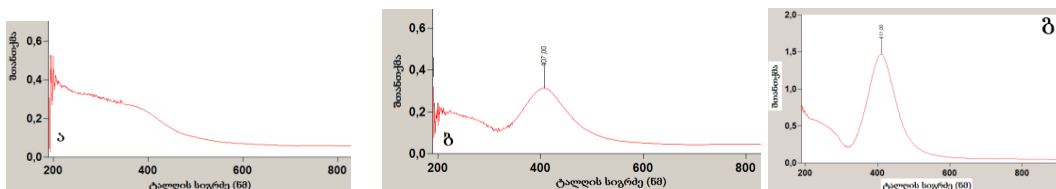
სურათი 15. ჰიბრიდული Ag@MnO_2 ნანონაწილაკების TEM-ის მიკროფოტოები საშუალო დიამეტრი $d=6.9 \pm 2.0$ ნმ



სურათი 16. ნანოჰიბრიდის DLS-ის მეთოდით მიღებული ზომის განაწილება

ნანოჰიბრიდის (UV-Vis)-სპექტროსკოპიის მეთოდით მიღებული სპექტრები

UV-Vis-ის შთანთქმის სპექტრი ძალიან მგრძობიარეა Ag ნანონაწილაკების ფორმის მიმართ. შთანთქმის პიკის მნიშვნელობა დამოკიდებულია ნაწილაკის დიამეტრზე და ფორმაზე. სურათი 17 ჩანს, რომ Ag@MnO₂ შთანთქმის პიკის მნიშვნელობა 407ნმ, ამ დროს Ag&OA პიკი 411ნმ შეესაბამება, რაც ნანოჰიბრიდის შემადგენლობაში ვერცხლის ნანოზომის ნაწილაკის არსებობაზე მეტყველებს.

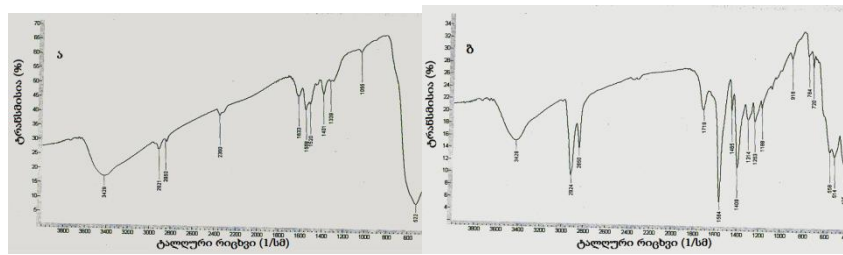


სურათი 17. UV-Vis სპექტრები
ა)OA&MnO₂; ბ) Ag@MnO₂; გ)Ag&OA.

ნანოჰიბრიდების FT-IR მეთოდით მიღებული სპექტრები

Ag@MnO_x ნიმუშების ფუნქციონალური ჯგუფების დასადგენად გადავიღეთ ფურიე ინფრაწითელი სპექტრი. სურ.18. წარმოდგენილია FT-IR-სპექტრები ა)Ag@MnO₂&0.25%OA (მიღებული Ag&0.25%OA პერმანგანატის დაჟანგვით, ბ)Ag@MnO₂&0.75%OA (მიღებული Ag&0.75%OA პერმანგანატის დაჟანგვით). Ag@MnO₂&0.25%OA ტალღური რიცხვი 3429 სმ⁻¹

სიხშირეზე დაკავშირებულია წყლის ჰიდროქსილურ ჯგუფების ვალენტურ რხევებთან.

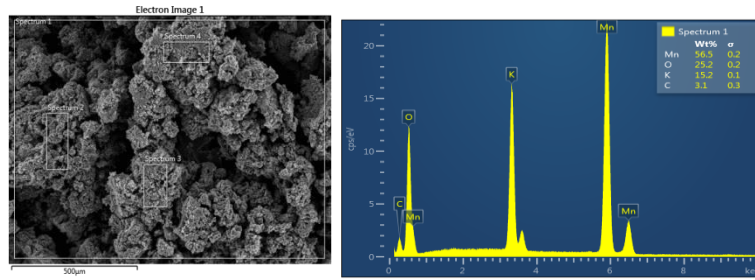


სურათი 18. ნანოჰიბრიდის FT-IR სპექტრები
ა) Ag&0.25%OA და ბ) Ag&0.75%OA

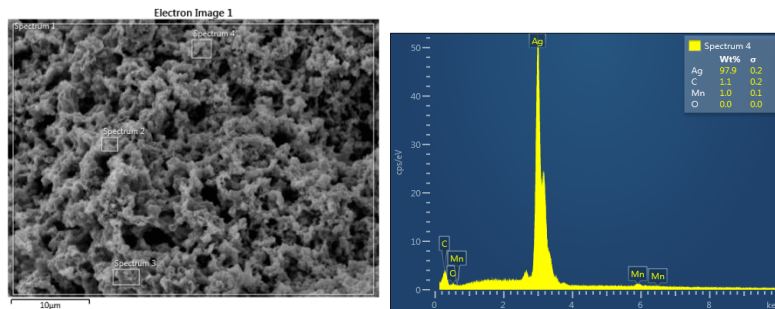
აგრეთვე, ტალღური რიცხვი 1633cm^{-1} და 1263 cm^{-1} სიხშირეებზე -C-OH კარბოქსილის ჯგუფის რხევებს შეესაბამება. ეს პიკები მიუთითებს ნანოკომპოზიტში კარბოქსილის ურთიერთქმედებაზე ვერცხლთან და მანგანუმის დიოქსიდთან. მნიშვნელოვანი პიკები $400\text{-}700\text{cm}^{-1}$ დიაპაზონში დამახასიათებელია სხვადასხვა მანგანუმის ოქსიდებისთვის

ნანოჰიბრიდის მიკროფოტოები მიღებული სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპიის მეთოდით

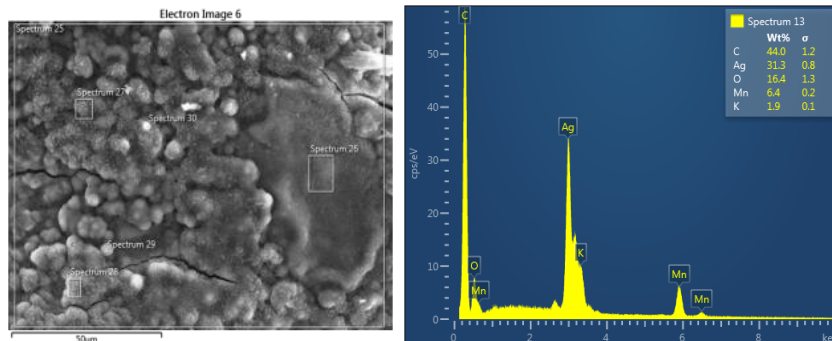
ოლენმჟავას პერმანგანატით დაჟანგვის ამორფული პროდუქტი ნაჩვენებია სურათზე 19. ვერცხლის ნანონაწილაკების კალიუმის პერმანგანატით დაჟანგვით მიღებული ნანოკომპოზიტი (Ag@MnO₂&0.25%OA; Ag@MnO₂&0.75%OA) მოყვანილია სურათებზე 20 და 21. პერმანგანატით დაჟანგული თავისუფალი ოლენმჟავისაგან განსხვავებით ჰიბრიდული ნანონაწილაკების შემთხვევაში მიღებულია სფერული ფორმის ნაწილაკები, ნანოკომპოზიტის ზედაპირი ერთგვაროვანია, ფაზათა გაყოფა არ შეიმჩნევა.



სურათი 19. პერმანგანატით დაჯანგული თავისუფალი ოლეინმჟავას SEM-ის მიკროფოტო და შემადგენლობა



სურათი 20. ნანოკომპოზიტის SEM-ის მიკროფოტო და შემადგენლობა Ag@MnO₂&0.25%OA

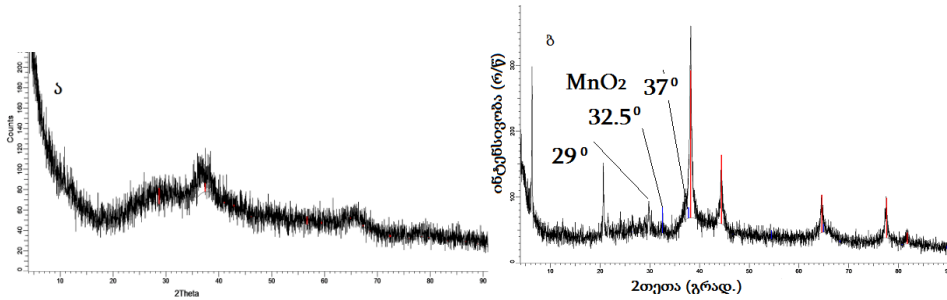


სურათი 21. ნანოკომპოზიტის SEM-ის მიკროფოტო და შემადგენლობა Ag@MnO₂&0.75%OA

Ag@MnO₂ ნანოკომპოზიტის სტრუქტურული თვისებების დახასიათებლად გამოვიყენეთ რენტგენული სხივების დიფრაქციის მეთოდი (ხელსაწყო - Electronograph Eg-100M, USSR).

Ag@MnO₂&0.25%OA რენტგენოგრამაზე MnO₂ კოლოიდური მასალის ამორფული ხასიათი ფიქსირდება (განიერი დიფრაქციული პიკი 29⁰ სურათი 52ა). რენტგენოგრამაზე გამოვლინდა MnO₂ (კვალი) კრისტალური ფაზა,

კრისტალოვნების ხარისხი შეადგენს 31.4%. დეზაი-შერერის განტოლების გამოყენებით კრისტალიტების ზომა შეესაბამება 5.96 ნმ-ს (სურათი 52ა).



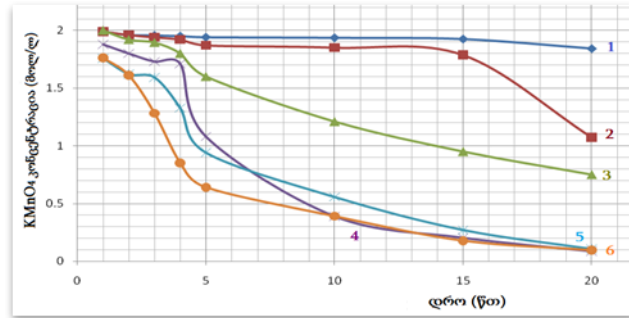
სურათი 22. ნანოჰიბრიდის XRD რენტგენოგრამები
ა)Ag&0.25%OA და ბ)Ag&0.75%OA

Ag@MnO₂&0.75%OA ნანოკომპოზიტის რენტგენოგრამაზე ფიქსირდება კრისტალური სტრუქტურა. დიფრაქციული მაქსიმუმი (37°) ემთხვევა δ-MnO₂ დამახასიათებელ პიკს (სურათი 22ბ). სპექტრი შეიცავს MnO₂, და ვერცხლის ნანონაწილაკების დამახასიათებელ პიკებს. რენტგენოგრამაზე გამოვლინდა Ag(0), Ag₂O (კვალის სახით) კრისტალური ფაზა. კრისტალოვნების ხარისხი შეადგენს 52.8 %. კრისტალიტების ზომა 17.0-60.0 ნმ-ის ფარგლებშია.

Ag@MnO₂&0.25%OA XRD სპექტრზე მიღებული განიერი პიკი მეტყველებს ნანონაწილაკების უფრო მცირე ზომაზე, ვიდრე Ag@MnO₂&0.75%OA შემთხვევაში, რაც დამტკიცდა ზომების ანგარიშით დეზაი შერერის განტოლების გამოყენებით.

ნანოვერცხლის ზოლის კალიუმის პერმანგანატით დაჟანგვის რეაქციის კინეტიკა

შევისწავლეთ ოლეინმჟავას და ნანოვერცხლის ზოლის კალიუმის პერმანგანატით დაჟანგვის რეაქციის კინეტიკა. კინეტიკის რეაქციის მრუდები მოყვანილია სურათი 23:

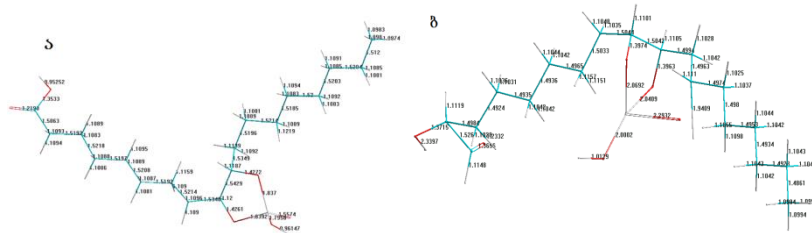


სურათი 23. ოლეინმჟავას და ნანოვერცხლის ზოლის კალიუმის პერმანგანატით დაჟანგვის კინეტიკა

ოლეინმჟავას (1) და Ag&0.75%OA (2) (სურათი 23) პერმანგანატით დაჟანგვა ხდებოდა 300ზრ/წთ მორევის სიჩქარით; ოლეინმჟავას (3) და Ag&0.75%OA (4) მორევის სიჩქარე შეესაბამებოდა 600ზრ/წთ, ხოლო ოლეინმჟავას (5) და Ag&0.75%OA (6) მორევის სიჩქარე 1000ზრ/წთ ახწევდა. როგორც სურათიდან ჩანს რეაქციის პირველი 3 წუთის განმავლობაში MnO_2 კონცენტრაცია პრაქტიკულად არ იცვლება (გარდა 1000ზრ/წთ სიჩქარისა, რაც დაკავშირებულია დიფუზიის სიჩქარის ზრდასთან). სავარაუდოთ ეს გამოწვეულია ციკლური ეთერის პერმანგანატის იონისა და ოლეინისმჟავას შორის ურთიერთქმედებასთან და შუალედური კომპლექსის წარმოქმნასთან. კატალიზის სიჩქარე 3 წთ შემდეგ მკვეთრად იზრდება, განსაკუთრებით, როდესაც მორევის სიჩქარე აღწევს 1000ზრ/წთ-ში.

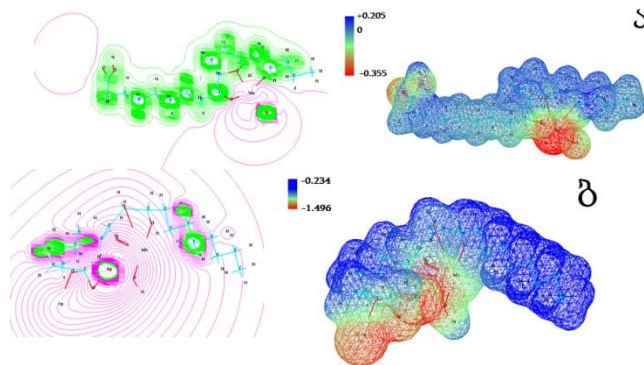
რეაქციის მექანიზმის ასახსნელად გამოვიყენეთ კვანტურ-ქიმიური პროგრამა

ავაგეთ და ვიანგარიშეთ ბმების სიგრძე, ეფექტური მუხტების მნიშვნელობა, ელექტროსტატიკური პოტენციალის განაწილება (სურათი 24). ეფექტური მუხტების მნიშვნელობა ორმაგი ბმის ნახშირბადის ატომების თავისუფალ ოლეინმჟავას მოლეკულაში $q_1=q_2=-0.153e$ შეესაბამება, ხოლო ქემოსორბირებულ ვერცხლის ატომებზე ოლეინმჟავას მოლეკულის ორმაგი ბმის ნახშირბადის ატომების ეფექტური მუხტების მნიშვნელობა მცირდება და აღწევს $q_1=-0.062e$, $q_2=-0.051e$ (ცნობილია, რომ ვერცხლი ელექტრონების ძლიერი აქცეპტორია). ეს იწვევს ორმაგი ბმის შესუსტებას და შედეგად, ოლეინმჟავას მიერ სტაბილიზირებულ ვერცხლის ნანონაწილაკების პერმანგანატით დაჟანგვის რეაქციის სიჩქარის ზრდას.



სურათი 24. ეფექტური მუხტები

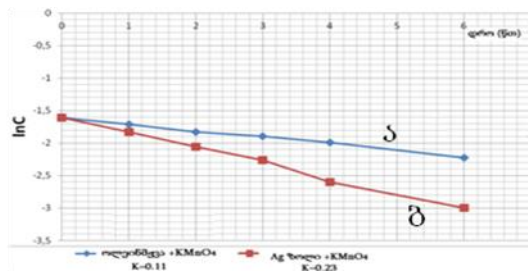
ა) ოლეინმჟავას და ბ) ვერცხლის ზოლის კალიუმის პერმანგანატთან ურთიერთობის შემდეგ



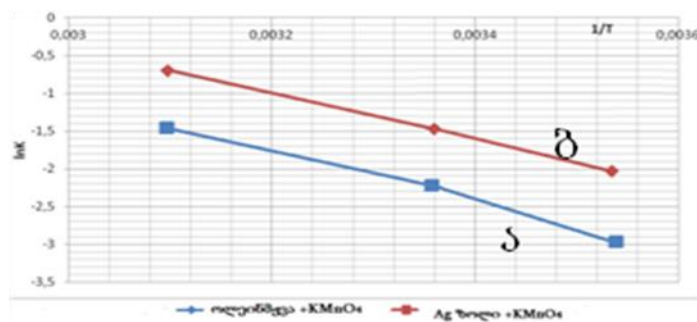
სურათი 25. ელექტროსტატიკური პოტენციალის განაწილების რუკა

ა) ოლეინმჟავას და ბ) ვერცხლის ზოლის კალიუმის პერმანგანატთან ურთიერთობისას

პერმანგანატით დაჟანგვის შემთხვევაში იცვლება ელექტროსტატიკური პოტენციალის მნიშვნელობა; სხვადასხვა ატომებზე განსხვავდება უარყოფითი ელექტროსტატიკური პოტენციალის განაწილება. თავისუფალი ოლეინმჟავას ელექტროსტატიკური პოტენციალი (U) მანგანუმის იონთან $-0.355 \pm 0.205 \text{ eV}$ შუალედში იცვლება, ხოლო ვერცხლზე ქემოსორბირებული ოლეინმჟავას შემთხვევაში ელექტროსტატიკური პოტენციალი მანგანუმის იონთან საგრძნობლად მცირდება და იცვლება $-1.496 \pm 0.234 \text{ eV}$ შუალედში (სურათი 25). ოლეინმჟავას და $\text{Ag}\&0.75\%\text{OA}$ პერმანგანატით დაჟანგვის რეაქციის კონსტანტის დასადგენად ავაგეთ $\ln C$ -ის დამოკიდებულება დროზე (სურათი 26), რეაქციის კონსტანტას მნიშვნელობა წრფის ტანგენტის დახრის კუთხეს შეესაბამება. რეაქციის კონსტანტა ოლეინმჟავას პერმანგანატით დაჟანგვის შემთხვევაში შეესაბამება $K_1 = 0.11$, ხოლო $\text{Ag}\&0.75\%\text{OA}$ -თვის $K_2 = 0.2$.



სურათი 26. პერმანგანატით დაჟანგვის რეაქციის კონსტანტები
 ა) ოლეინმჟავა და ბ) $\text{Ag}\&0.75\%\text{OA}$

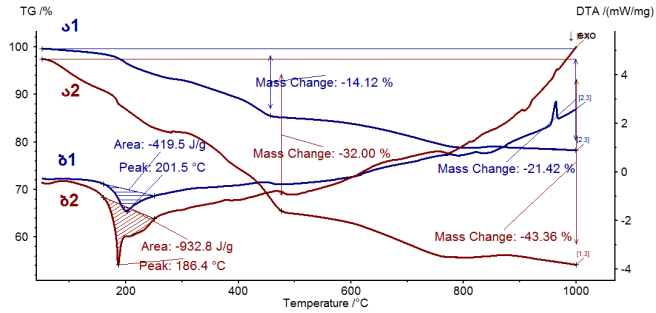


სურათი 27. პერმანგანატით დაჟანგვის რეაქციის აქტივაციის ენერგია
 ა) ოლეინმჟავა და ბ) $\text{Ag}\&0.75\%\text{OA}$

ოლეინმჟავას და $\text{Ag}\&0.75\%\text{OA}$ პერმანგანატით დაჟანგვის რეაქციის აქტივაციის ენერჯის დასადგენად ავაგეთ $\ln K$ დამოკიდებულება $1/T$ (სურათი 27), სადაც K – რეაქციის კონსტანტა და T - ტემპერატურა (K). ტემპერატურა იცვლებოდა 283–323კ შუალედში. აქტივაციის ენერჯია ვიანგარიშით არენიუსის განტოლებით: $K = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$, სადაც A -ექსპონენციის წინა მამრავლი, რომელიც მორეაგირე მოლეკულების შეჯახების სიხშირეს ახასიათებს, E_a აქტივაციის ენერჯია, R -აირმუდმივა, T -ტემპერატურა. ოლეინმჟავას დაჟანგვის აქტივაციის ენერჯის მნიშვნელობა $E_a = 30.5$ კჯ/მოლ, ხოლო $\text{Ag}\&0.75\%\text{OA}$ დაჟანგვის აქტივაციის ენერჯის მნიშვნელობა ტოლია $E_a = 25.2$ კჯ/მოლ.

Ag@MnO_2 ნანოკომპოზიტის თერმოგრავიმეტრიული ანალიზი

Ag@MnO_2 ნანოკომპოზიტის თერმული თვისებების დასახასიათებლად გამოვიყენეთ თერმოგრავიმეტრიული ანალიზი (სურათი 28). ნიმუშებს ვაცხელებდით 50°C -დან 1000°C -მდე, 5 კ/წთ სიჩქარით. ოლეინმჟავას დაჟანგვის პროდუქტების დესორბცია 120 - 500°C ტემპერატურის ინტერვალში ფიქსირდებოდა. მონოშრიანი ოლეინმჟავას ვერცხლის ნანონაწილაკის დაჟანგვით მიღებული $\text{Ag@MnO}_2\&0.25\%\text{OA}$ ნანოკომპოზიტის მასის დანაკარგი შეადგენდა -14.12% (სურათი 28ა1), ხოლო $\text{Ag@MnO}_2\&0.75\%\text{OA}$ -32.0% (სურათი 28ა2), რაც ჭარბი ოლეინმჟავას რაოდენობის დაჟანგვით აიხსნება. ასევე უფრო მაღალი თერმული ეფექტი $\text{Ag@MnO}_2\&0.75\%\text{OA}$ ნანოკომპოზიტს ახასიათებს, მისი ენტალპია $\Delta H = 932.8$ ჯ/გ-ს შეესაბამება (სურათი 28ბ2), ამ დროს $\text{Ag@MnO}_2\&0.25\%\text{OA}$ ენტალპია $\Delta H = 419.5$ ჯ/გ ტოლია (სურათი 28 ბ1).

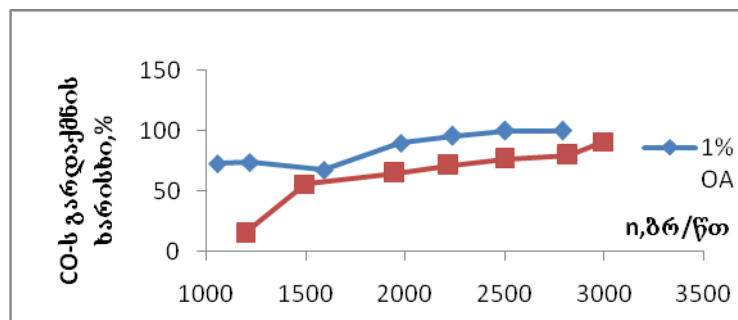


სურათი 28. ნანოკომპოზიტების თერმული მახასიათებლები ა1) და ბ1) Ag@MnO₂ (0.25%OA); ა2) და ბ2) Ag@MnO₂ (0.75%OA)

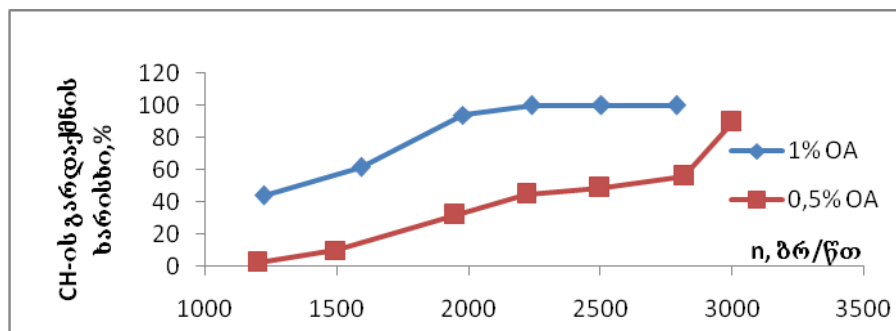
ნანოჰიბრიდული (Ag@MnO₂) კატალიზატორის გამოცდა სტენდზე და რეალურ პირობებში ავტომობილ „ოპელ ზაფირაზე“ დოლურებიან სტენდზე.

რაფიელ დვალის მანქანათა მექანიკის ინსტიტუტის ლაბორატორიულ დანადგარსა და დოლურებიან სტენდზე, 200-800 °C ტემპურატურაზე, გამოიცადა სხვადასხვა კონცენტრაციის ოლეინმჟავას საფუძველზე მიღებული ნანოვერცხლის ბაზაზე დამზადებული ნანო-ჰიბრიდული კატალიზატორი Ag@MnO₂ ძირითადი კომპონენტების სხვადასხვა თანაფარდობით. მათი ეფექტურობა გამონაბოლქვი სამივე კომპონენტის მიმართ (ნახშირჟანგი, ნახშირწყალბადები და აზოტის ჟანგეულები) შეფასდა როგორც სიჩქარითი დატვირთვის, ასევე სხვადასხვა სიმძლავრით დატვირთვის პირობებში. მანქანაზე გამოსაცდელად შეირჩა ყველაზე საუკეთესო, რომელმაც მაღალი აქტივობა გამოამჟღავნა ნახშირ-ჟანგის (100%-იანი გარდაქმნა) და ნახშირწყალბადების (70-80%-იანი გარდაქმნა) მიმართ. აზოტის ჟანგეულების კონვერსიის მიმართ მათი აქტივობა არ აღემატებოდა 20-30%-ს. სამგზის (CO, CH, NO_x) ყველაზე მაღალი გარდაქმნის ხარისხის მქონე კატალიზატორი გამოიცადა ავტომობილზე, რეალურ საექსპლუატაციო პირობებში (დოლურებიან სტენდზე). ყოველ 1500 კმ გარბენზე 3 თვის განმავლობაში ხდებოდა გამონაბოლქვი ტოქსიკური კომპონენტების შემოწმება. როგორც გამოცდებმა აჩვენა ნანოჰიბრიდული კატალიზატორის გარდაქმნის ხარისხი მაღალია CO -ს (მისი კონცენტრაცია

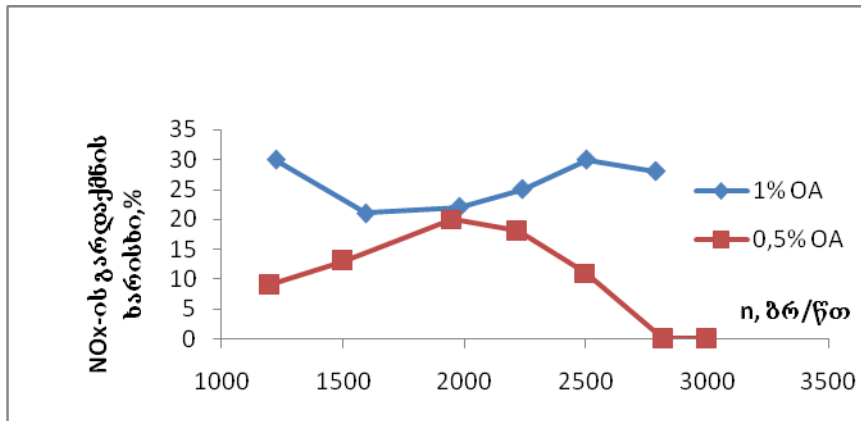
ზღვრულ დასაშვებ კონცენტრაციაზე დაბალია და შეადგენს 0,25%-ს, როდესაც სტადარტი 0,8%-ია), CH -ის მიმართ გარდაქმნის ხარისხი აღწევს 70%, აზოტის ჟანგეულების აღდგენა თავისუფალ აზოტამდე სრულად არ ხდება (აზოტის ჟანგეულების კონცენტრაცია ზღვრულ დასაშვებ კონცენტრაციაზე მაღალია). ვერცხლის ნანონაწილაკების სტაბილურობასა და კატალიზატორის აქტივობაზე მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ოლეინმჟავას კონცენტრაციის ცვლილება. ოლეინმჟავას მაქსიმალური კონცენტრაცია (1%) ხელს უწყობს ნანოჰიბრიდის კატალიზური აქტივობის ზრდას. ოლეინმჟავას სხვადასხვა კონცენტრაციის (0,5% და 1%) მიღებული ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტები შემოწმდა სტენდზე კატალიზურ აქტივობაზე. მაღალი ეფექტურობა გამოიკვეთა 1% ოლეინმჟავით სტაბილიზებული ნანოვერცხლის ბაზაზე მიღებული ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტი. CO, CH-სა და NOx-ის გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარეზე სურათებზე (29-31).



სურათი 29. CO-ს გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარით გამოცდისას 0,5% და1% ოლეინმჟავის საფუძველზე მიღებული კატალიზატორი



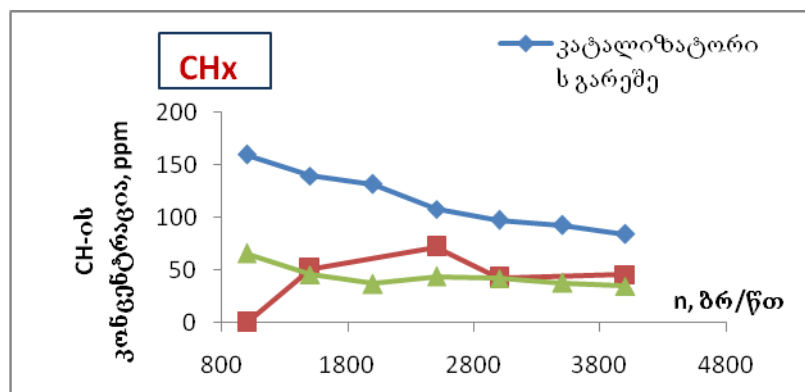
სურათი 30. CH-ს გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარით გამოცდისას 0,5% და1% ოლეინმჟავის საფუძველზე მიღებული კატალიზატორი



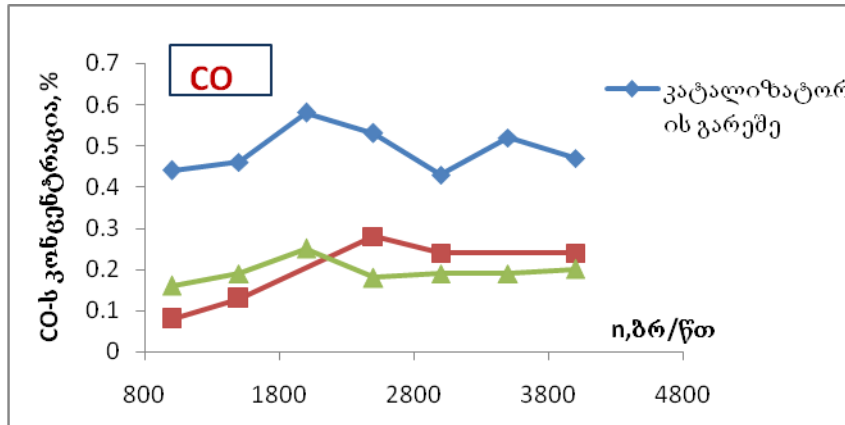
სურათი 31. NOx-ს გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარით გამოცდისას 0,5% და 1% ოლეინმჟავის საფუძველზე მიღებული კატალიზატორი

კატალიზატორის გამოცდა რეალურ პირობებში

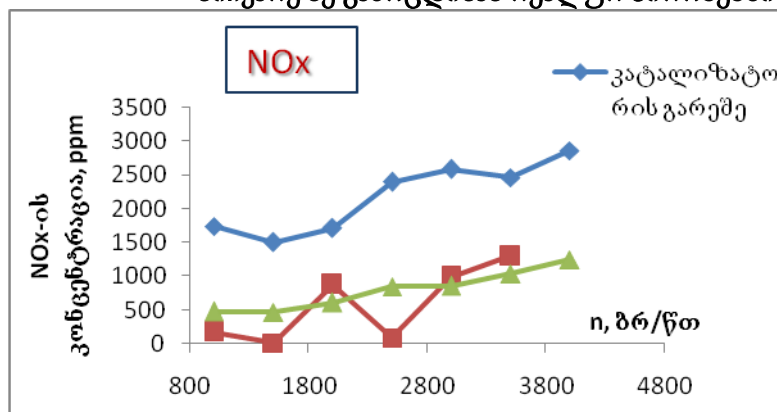
როგორც გრაფიკებიდან ჩანს, ავტომობილის მიერ 1500 კმ გარბენისას კატალიზატორი სტაბილურია, მისი გარდაქმნის ხარისხი უცვლელია და ინარჩუნებს საწყის აქტივობას ნახშირჟანგის და ნახშირწყალბადების კონვერსიის მიმართ (სურათი 32ა,ბ) აზოტის ჟანგეულების მიმართ ნანოჰიბრიდული კატალიზატორის დაბალი ეფექტურობა აიხსნება კატალიზატორის მოქმედებით მხოლოდ დაჟანგვის რეაქციის მიმართ (სურათი 32გ).



სურათი 32. კატალიზატორით CHx-ის გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარეზე გამოცდისას რეალურ პირობებში



სურათი 33. კატალიზატორით CO -ის გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარეზე გამოცდისას რეალურ პირობებში



სურათი 34. კატალიზატორით NOx -ის გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარეზე გამოცდისას რეალურ პირობებში

დაჟანგვის რეაქციის მიმართ ნანოჰიბრიდის კატალიზური მოქმედების სავარაუდო მექანიზმი

გაზების ემისიაში ნახშირჟანგი ერთ-ერთი ყველაზე მავნე კომპონენტია, რომელიც წარმოიქმნება, როგორც ავტომობილების ძრავის მუშაობისას, ასევე სამრეწველო გამონაბოლქვებში. ნახშირჟანგის დაჟანგვის მიზნით გამოიყენება კატალიზური კონვერტორები, რომლებიც კატალიზურ რეაქციებში ჟანგავენ მას არატოქსიკურ ნახშირორჟანგამდე. თანამედროვე ძრავებში, რომლებიც მუშაობენ შედარებით დაბალ ტემპერატურებზე (150–200°C), კატალიზატორების უმრავლესობა კარგავენ ეფექტურობას.

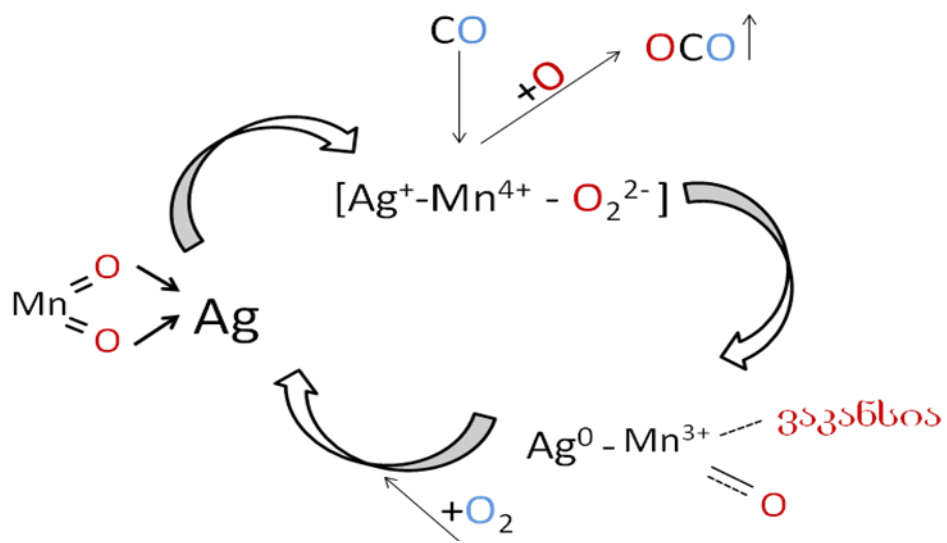
დაჟანგვის რეაქციის მიმართ ნანოვერცხლის საფუძველზე მიღებული ჰიბრიდული მასალების მაღალი ეფექტურობა გამოწვეულია კატალიზა-

ტორის ზედაპირზე ადსორბირებული ჟანგბადის სხვადასხვა ფორმების არსებობით.

ვერცხლის კატალიზური სფეციფიურობა განპირობებულია მის ზედაპირზე ჟანგბადის განსაკუთრებული მდგომარეობით მოლეკულური იონების (O_2^- ან O_2^{2-}) სახით. ჟანგბადის ქემოსორბციის პროცესში მუხტის გადატანა ხდება ვერცხლის ატომებიდან ადსორბირებულ ჟანგბადზე ($Ag_2^+O_2^{2-}$), რაც ხელს უწყობს ღრმა დაჟანგვის პროცესს.

მანგანუმის დიოქსიდის კატალიზური თვისებები აიხსნება მოძრავი მესერის ჟანგბადის არსებობით, რაც ხელს უწყობს მესერის ჟანგბადის მონაწილეობას დაჟანგვის პროცესში.

$Ag@MnO_2$ ჰიბრიდის კატალიზური აქტივობა გამოწვეულია ვერცხლისა და მანგანუმის დიოქსიდის სინერგიზმით და აიხსნება მარს-ვან კრეველენის ჟანგვა-აღდგენითი მექანიზმით: აქტიური ჟანგბადი იხარჯება ძირითადად CO-ს დაჟანგვაზე, ხოლო მანგანუმის დიოქსიდი ასრულებს ჟანგბადის დონორის როლს, რადგან ცნობილია, რომ ვერცხლის და მანგანუმის დიოქსიდის ურთიერთქმედება ასუსტებს კავშირს მანგანუმსა და ჟანგბადს შორის, რის შედეგად მესერის ჟანგბადი ხდება უფრო მოძრავი და წარმოიქმნება კომპლექსი $Ag^+-O_2^{2-}-Mn^{+4}$. ადსორბირებული ნახშირჟანგი იჟანგება აქტიური ჟანგბადით, ხოლო ვერცხლი და მანგანუმი აღდგება (Ag^0-Mn^{+3}). მესერში წარმოქმნილი ჟანგბადის ვაკანსია ივსება გარედან მიწოდებული ჟანგბადით და ქვლავ წარმოიქმნება დაჟანგული კომპლექსი ($Ag^+-O_2^{2-}-Mn^{+4}$) (სქემა 2).



სქემა 2. დაჟანგვის რეაქციის მიმართ ნანოჰიბრიდის კატალიზური მოქმედების სავარაუდო მექანიზმი

დასკვნა

1. ოლეინმჟავას კონცენტრაციის ცვლილებით მიიღება მონო- და ორშრიანი ვერცხლის ნანონაწილაკები;
2. ვერცხლის ნანონაწილაკების დისპერგირება არაპოლარულ ორგანულ გამხსნელებსა და წყალხსნარებში დამოკიდებულია ლიგანდის კონცენტრაციაზე;
3. აქტივაციის ენერჯის არაერთგვაროვანი ცვლილება მასის დანაკარგთან ერთად ასახავს რამოდენიმე ფაქტორის ერთდროულ მოქმედებას- ოლეინმჟავას მოლეკულების მაღალი ენერჯის ცენტრებიდან დესორბციის შედეგად E_s-ს ზრდას და მუხტების სიმკვრივის გადანაწილებას მეორად შრეში ქემოსორბციის შედეგად;
4. ვერცხლის ნანონაწილაკების ზედაპირზე ოლეინმჟავას მეორე შრე წარმოიქმნება ორმაგი ბმის sp²-ჰიბრიდიზებული ნახშირბადის ატომების p- ორბიტალების გვერდითი გადაფარვით;
5. ნანოჰიბრიდული კატალიზატორი ნახშირჟანგის, ნახშირწყალბადების გარდაქმნის მიმართ ამჟღავნებს საკმაოდ მაღალ ხარისხს: CO-ს კონცენტრაცია გამონაბოლქვში 0,25%-ს (სტანდარტი 0,8%), CH₄-ის კონცენტრაცია 35-50ppm (სტანდარტი 20 ppm);
6. 200°C ჰიბრიდული მასალა ნახშირჟანგის დაჟანგვის მიმართ ამჟღავნებს მაღალ კატალიზურ ეფექტურობას;
7. სინერჯია - ნანოვერცხლში ლიგანდის MnO₂-ით ჩანაცვლება იწვევს კატალიზური აქტივობის ზრდას;
8. ავტომობილის მიერ 1500 კმ გარბენის შემდეგ კატალიზატორი ინარჩუნებს სტაბილურობას, მისი გარდაქმნის ხარისხი უცვლელია და ინარჩუნებს საწყის აქტივობას;
9. შემოთავაზებულია კატალიზური რეაქციის სავარაუდო მექანიზმი.

დისერტაციის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია

შემდეგ შრომებში:

1. კ. თოიძე, მ. გაბრიჩიძე. თეორიული გამოთვლების გამოყენებით ოლეინმჟავით სტაბილიზირებული ვერცხლის ნანონაწილაკების ფიზიკო-ქიმიური თვისებების შესწავლა. საქართველოს კერამიკოსთა ასოციაციის ჟურნალი „კერამიკა“, ტ. 21, 1(41), 2019, pp.14-19.
2. P. Toidze , T. Machaladze , M. Donadze , M. Gabrichidze , R. Latsuzbaia , T. Agladze. Examination of Silver Nanoparticle Core-Shell Oleic Acid Bonding Characteristics. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მოამბე, ტ. 12, №3 ,2018, pp.70-75.
3. N. Vasilieva-Vashakmadze, G. Lekishvili, P. Toidze, R. Gakhokidze. Modeling the allosteric effect in visual rhodopsin due to phosphorylation. Journal of Biological Physics and Chemistry 18, 2018, pp. 94–98.
4. M. Donadze, M. Gabrichidze, P.Toidze, T. Agladze. Multifunctional inorganic core-shell hybrid nanoparticles; synthesis and applications. საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ტ. 42, №3, 2016, pp. 263-271.
5. T. Agladze, P.Toidze , M. Donadze , M. Gabrichidze and T. Machaladze. Inorganic – Organic Nanoparticles: Interface Heterogeneity the Hidden Phenomena. Proc. of 32nd Conference of The European Colloid and Interface Society (2018) Ljubljana, Slovenia, 240.
6. P. Toidze, M. Donadze, T. Agladze. The mechanism of silver core-oleic acid shell interactions. Proc. of 5th International Caucasian Symposium on Polymers & Advanced Materials (2017) Tbilisi, Georgia, 18.
7. T. Agladze, M. Donadze, M. Gabrichidze, P. Toidze. Novel technology platform for synthesis of multifunctional hybrid nanocomposites. Proc. of International Scientific Conference (2016) Ureki, Georgia, 15.

Abstract

Silver nanoparticles and clusters are a promising material for catalysis. It is known that, compared with macro-dimensions, the properties of nanoscale silver (reactivity, magnetic, optical, catalytic) change. Under normal conditions, nanoscale clusters with a small number of atoms are extremely unstable. The high activity of silver clusters and various properties are due to the presence of unpaired electrons, which in the reaction of obtaining nanohybrid silver plays the role of a catalyst.

Synthesis of $M_aM_bO_x$ nanohybrids to provide surface functionalization of electrochemically synthesized free standing core/shell metal nanoparticles by direct chemical interaction of shell molecules with metal oxide precursor. The strategy was implemented for synthesis of binary $AgMnO_2$ nanohybrid particles displayed catalytic activity toward oxidation of exhausted gases (CO , NO_x , C_mH_n).

The stable sols of silver NPs in a hexane are synthesized by electrochemical method in a reactor consisting of sacrificial silver anode (99.9% purity), and aluminum (99.9%) cathode, which upon rotation crosses immiscible layers of aqueous (0.05 M $AgNO_3$, doubled distilled water) and organic (hexane, 0.25% and 0.75% OA) solvents. The technique provides an instrumental approach to multiparametric control over the rates of size determining processes such as nucleation, growth, stabilization and dispersion of metal clusters. The ability to tune the particle size by variation in the residence time, during which metal cluster formed at a cathode in an aqueous electrolyte is allowed to adsorb amphiphile molecules of surfactant dissolved in an organic solvent is demonstrated. Knowledge of the metal nanoparticle-ligand interaction mechanism is crucial for design strategy of multifunctional hybrid nanocomposites.

Size distribution was analyzed by dynamic laser scattering and transmission electron microscopic methods. Silver nanoparticle size range was 10nm-17nm. Intense absorption peak exhibited by silver nanoparticles in the range (410.0 - 411.0nm) owing to surface plasmon excitation. Absorption peak at 410nm corresponds to the surface plasmon excitation of the spherical silver nanoparticles. X-ray diffraction analysis revealed the crystalline phase of silver nanoparticles, the degree of crystallinity of which was 66%.

Our study is focused on characterization of metal core-ligand shell interactions as well as on ligands molecules interaction in primary and secondary layers of the shell. The mechanism of unsaturated fatty acid ligands interaction with metals and metal oxide cores have been conducted by means of TEM, FT-IR, TGA, DTA methods. From the data of TEM and TGA methods, the number of oleic acid molecules (1385) on the surface of nanoparticles of silver is 45% of the total surface area.

In the present study, silver-oleic acid capped nanoparticles are used as a model for mono- and bi-layer ligand chemisorption. FTIR spectroscopy, TGA and DTA data testify bidentate bonding carboxylic oxygen atoms to Ag nanoparticles

and formation of secondary layer chemisorbed at the primary one at excess content of oleic acid (OA). The activation energy of desorption was calculated using Friedman, Ozawa-Flynn-Walls and Kissinger-Akahira-Sunose isoconversion methods. The pattern of activation energy (E_a) versus mass loss surface coverage of OA is used as fingerprint to determine the mechanism of chemisorption. The activation energy of desorption increases in the range of mass loss $2\% \leq m \leq 5\%$, then decreases and becomes stable in the mass loss interval $10\% \leq m \leq 20\%$. Contrary to widely accepted Langmuir adsorption model, which predicts constant value of activation energy. The values calculated from experimental data varies significantly with a fraction of thermally desorbed material testifying increase in adsorption energy with surface coverage. Complex variation of E_a with mass loss in presence of OA excess reflects contribution of several factors: increase in E_a as OA molecules desorbed from sites with higher adsorption energy and simultaneous variation in chemical bond strength in a secondary layer.

In the spectra obtained by the electron paramagnetic resonance method, both in the case of a monolayer and in the case of a bilayer, signals of conduction electrons and bivalent silver appear. In the case of a bilayer, an additional ferromagnetic signal appears which refers to cubic cells in silver.

Used a consistent approach to the synthesis of hybrid nanocomposite Ag@MnO₂. Synthesis is a two-step process. At the first stage, silver nanoparticles stabilized with oleic acid are electrochemically produced. At the second stage, the oxidation of oleic acid with potassium permanganate occurs and the resulting manganese dioxide replaces the layer of oleic acid on the surface of silver. The TEM and DLS methods established the shape and size distribution (12nm-18nm) of hybrid nanoparticles. Using the method of UV spectroscopy received the value of the peak (407nm) absorption of nanohybrid, which means the presence of nano-size.

By the FTIR method, the frequencies 1633cm^{-1} and 1263cm^{-1} obtained indicates the rearrangement of stretching modes of a carboxylate owing to interaction with both silver and manganese oxide components of the composite. A absorption peak appeared at 522cm^{-1} and 514cm^{-1} is assumed to be associated with MnO bending vibrations of [MnO₆] octahedral in MnO₂.

To study the morphology of the surface of nanohybrid used the SEM method. According to the data obtained during the oxidation of free OA with potassium permanganate, we obtain an amorphous product, and the hybrid nanocomposite has a crystal structure.

On sciagraph of hybrid nanocomposites, a crystal structure is fixed. Diffraction maxima (37° , 32.5° , 29°) correspond to the characteristic δ -MnO₂ peak and the degree of crystallinity is 52.8%. During the first 3 minutes of the oxidation reaction of nano-silver with potassium permanganate, the concentration of MnO₂ remains almost unchanged, which is caused by the formation of an intermediate product. Further increase in the rate of the oxidation reaction, caused by the catalytic activity of the silver nucleus, which is not observed during the oxidation of free OA.

Quantum-chemical calculations using the HyperChem8.01 program explain the increase in oxidation rate with permanganate: the covalent bond of oleic acid with silver atoms leads to a decrease in the effective oxygen charges of the carboxyl group $q(O_1) = -0.255e$, $q(O_2) = -0.272e$ (charges of free oleic acid $q(O_1) = -0.303e$, $q(O_2) = -0.407e$), which leads to an increase in the charge density on the silver surface ($Ag = -0.514e$) and a negative electrostatic potential arises on the carboxyl group ($U = -1.173e / \text{\AA}$). As a result, the value of the effective charges on the C = C bond in oleic acid decreases, which leads to a weakening of the double bond and an increase in the rate of the oxidation reaction with permanganate. using the photocolometric method, the oxidation rate constants of OA and Nanosilver with permanganate were established: $K_{OA} = 0.11$, $K_{Ag} = 0.2$. Using the Arrhenius equation, the activation energies of OA and nanosilver were calculated. Based on thermogravimetric analysis, thermostability was established in the temperature range of 500–800 ° C, which is important for obtaining an exhaust gas conversion catalyst.

Synthesized Ag @ MnO₂ was tested to convert vehicle exhaust gases (CO, CH_x) to safe products (CO₂ and H₂O). Its effectiveness was appreciated in laboratory and real conditions on a gasoline engine. The nanohybrid catalyst showed high catalytic activity: 70% hydrocarbon conversion and 100% conversion in the case of carbon monoxide.