

პოლინა თოიძე

ნანოკომპოზიტების ქიმიური შემადგენლობის და სტრუქტურის
გავლენა ჰიბრიდული კატალიზატორის თვისებებზე

წარმოდგენილია დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად
სადოქტორო პროგრამა ქიმიური და ბიოლოგიური ინჟინერია
შიფრი - 0410

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
თბილისი, 0175, საქართველო, 2019 წ.

საავტორო უფლება © 2019 წელი პოლინა თოიძე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტი

ჩვენ, ქვემოთ ხელისმომწერნი ვადასტურებთ, რომ გავეცანით პოლინა თოიძის მიერ შესრულებულ სადისერტაციო ნაშრომს დასახელებით: **ნანოკომპოზიტების ქიმიური შემადგენლობის და სტრუქტურის გავლენა ჰიბრიდული კატალიზატორის თვისებებზე და ვაძლევთ რეკომენდაციას საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოში მის განხილვას დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად.**

----- 2019 წელი

ხელამდვანელი: ასოცირებული პროფესორი მათეა გაბრიჩიძე

პროფესორი თამაზ აგლაძე

რეცენზენტი:_____

რეცენზენტი:_____

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

2019 წ

ავტორი: პოლინა თოიძე

დასახელება: ნანოკომპოზიტების ქიმიური შემადგენლობის და სტრუქტურის
გავლენა ჰიბრიდული კატალიზატორის თვისებებზე

სადოქტორო პროგრამა: ქიმიური და ბიოლოგიური ინჟინერია ხარისხი:

მისანიჭებელი ხარისხი: დოქტორი

სხდომა ჩატარდა: 2019 წლის ივლისი

ინდივიდუალური პიროვნებების ან ინსტიტუტების მიერ ზემომოყვანილი დასახელების დისერტაციის გაცნობის მიზნით მოთხოვნის შემთხვევაში მისი არაკომერციული მიზნებით კოპირებისა და გავრცელების უფლება მინიჭებული აქვს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტს.

ავტორის ხელმოწერა

ავტორი ინარჩუნებს დანარჩენ საგამომცემლო უფლებებს და არც მთლიანი ნაშრომის და არც მისი ცალკეული კომპონენტების გადაბეჭდვა ან სხვა რაიმე მეთოდით რეპროდუქცია დაუშვებელია ავტორის წერილობითი ნებართვის გარეშე.

ავტორი ირწმუნება, რომ ნაშრომში გამოყენებული საავტორო უფლებებით დაცულ მასალებზე მიღებულია შესაბამისი ნებართვა (გარდა იმ მცირე ზომის ციტატებისა, რომლებიც მოითხოვენ მხოლოდ სპეციფიურ მიმართებას ლიტერატურის ციტირებაში, როგორც ეს მიღებულია სამეცნიერო ნაშრომების შესრულებისას) და ყველა მათგანზე იღებს პასუხისმგებლობას.

რეზიუმე

ვერცხლის ნანონაწილაკები და კლასტერები წარმოადგენენ პერსპექტიულ მასალას კატალიზისთვის. ცნობილია, რომ მაკროზომასთან შედარებით, ნანოზომის ვერცხლის თვისებები (რეაქციისუნარიანობა, მაგნიტური, ოპტიკური, კატალიზური) იცვლება. ნორმალურ პირობებში ატომების მცირე რიცხვის მქონე ნანოზომის კლასტერები უკიდურესად არასტაბილურია. ვერცხლის კლასტერების მაღალი აქტივობა და განსხვავებული თვისებები განპირობებულია შეუწყვილებული ელექტრონების არსებობით, რის შედეგად ნანოჰიბრიდის წარმოქმნის რეაქციაში ვერცხლის ბირთვი კატალიზატორის როლს ასრულებს.

დამუშავებული $M_aM_bO_x$ ნანოჰიბრიდების სინთეზის სტრატეგია გულისხმობს ელექტროქიმიურად სინთეზირებული, თავისუფლად მდგომი ბირთვი/გარსი ლითონური ნანონაწილაკების ზედაპირის ფუნქციონირება გარსის მოლეკულების პირდაპირი ურთიერთქმედებით ლითონის ოქსიდის პრეკურსორთან. ეს მიდგომა გამოყენებული იქნა $AgMnO_2$ -ტიპის, ჰიბრიდული ნანონაწილაკების სინთეზისთვის, რომლებიც გამოავლინეს კატალიზური აქტივობა მანქანების გამონაბოლქვის ტოქსიკური აირების (CO , C_mH_n) დაჟანგვისადმი.

ვერცხლის ნანონაწილაკების ზოლები მიიღება ელექტროქიმიური მეთოდით ორშრიანი აბაზანაში, რომელიც შედგება ვერცხლის ანოდისგან (99,9% სისუფთავით) და ალუმინის კათოდისგან (99,9%). კათოდი ბრუნვის დროს კვეთს წყალხსნარისა ($0,05M AgNO_3$ ბიდისტილიატი) და ორგანულ (ჰექსანი, ოლეინმჟავა) ფენებს. ვერცხლის იონები აღდგება კათოდის ოლეინმჟავით პასივირებულ ზედაპირზე. ოლეინმჟავით (ლიგანდი) სტაბილიზებული ვერცხლის ნანონაწილაკები კათოდის ბრუნვისას ადვილად ჩამოირეცხება და მიიღება ვერცხლის ნანონაწილაკების სტაბილური ზოლი. ოლეინმჟავას კონცენტრაციისა და ორგანულ ფაზაში კათოდის დაყოვნების დროის ცვლილებით მივიღეთ ნანონაწილაკების ზომის განაწილება 10ნმ-დან, 17ნმ-მდე. ზომის დადგენა განხორციელდა ტრანსმისიური ელექტრონული მიკროსკოპიისა და დინამიური ლაზერული შუქგაბნევის მეთოდების გამოყენებით. ულტრაიისფერი სპექტროფოტომეტრიის მეთოდის გამოყენებით ზედაპირული პლაზმონური რეზონანსის (410.0-411.0 ნმ) შთანქმის პიკის მნიშვნელობით დადგინდა ნაწილაკების ნანოზომა. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით გამოვლინდა ვერცხლის ნანონაწილაკების კრისტალური ფაზა, რომლის კრისტალობის ხარისხმა შეადგენს 66 %.

შევისწავლეთ ოლეინმჟავას კონცენტრაციის გავლენა ვერცხლის ნანონაწილაკის ზედაპირზე ლიგანდის შრეების ფორმირებაზე. ფურიე ტრანსმისიური ინფრაწითელი სპექტროსკოპიის, თერმოგრაფიმეტრიის და

დიფერენციალური თერმული ანალიზების მონაცემებით დადასტურდა ოლეინმჟავას მონო და ბიშრის წარმოქმნა ქემოსორბციის მექანიზმით. ტრანსმისიური ელექტრონული მიკროსკოპიის და თერმოგრაფიკული მეთოდების მონაცემებით გაანგარიშებულია ვერცხლის ნანონაწილაკების ზედაპირზე ოლეინმჟავას მოლეკულების რაოდენობა (1385), რაც ვერცხლის ზედაპირის ფართობის 45%-ს შეადგენს. მონო და ბიშრის დესორბციის აქტივაციის ენერგია დადგინდა ფრიდმანის, კისინჯერ-აკახირა-სანოსის, ოზავა-ფლინ-უოლის იზოკონვერსიული მეთოდების გამოყენებით. ოლეინ-მჟავას ბიშრის შემთხვევაში მივიღეთ აქტივაციის ენერგიის არაერთგვაროვანი ცვლილება მასის დანაკარგთან. აქტივაციის ენერგია იზრდება, როდესაც მასის დანაკარგი $2\% \leq m \leq 5\%$ შუალედშია, შემდეგ კლებულობს და სტაბილური ხდება მასის დანაკარგის $10\% \leq m \leq 20\%$ შუალედში. ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის მეთოდით მიღებულ სპექტრებში, როგორც მონო ასევე ბიშრიანი ნანოვერცხლის შემთხვევაში გამოვლინდა გამტარობის ელექტრონების და ორვალენტიანი ვერცხლის სიგნალები, ხოლო ბიშრიან ნანოვერცხლის სპექტრში-დამატებითი ფერომაგნიტური რეზონანსის სიგნალი, რომელიც მიუთითებს ვერცხლის კუბური ფორმის კრისტალების არსებობაზე.

გამოვიყენეთ თანმიმდევრული ელექტროქიმიური მიდგომა ვერცხლი-მანგანუმის დიოქსიდის ნანოკომპოზიტის ($Ag@MnO_2$) სინთეზისთვის. სინთეზის ორსაფეხურიანი პროცესის პირველ ეტაპზე ხდება ოლეინმჟავით სტაბილიზირებული ვერცხლის ნანონაწილაკების ელექტროქიმიური მიღება. მეორე ეტაპზე ოლეინმჟავა იჟანგება კალიუმის პერმანგანატით და მიღებული მანგანუმის დიოქსიდი ჩაანაცვლებს ოლეინმჟავას გარსს. ტრანსმისიური ელექტრონული მიკროსკოპიისა და დინამიური ლაზერული შუქგაბნევის მეთოდებმა დაადგინა ჰიბრიდული ნანონაწილაკების სფერული ფორმა და 125მ-დან 185მ-მდე ზომის განაწილება. ულტრაიისფერი სპექტროფოტომეტრის მეთოდით მიღებული სპექტრის შთანთქმის პიკის მნიშვნელობა (407ნმ) შეესაბამება ჰიბრიდული ნაწილაკის ნანოზომას.

ფურიეს ინფრაწითელი სპექტროსკოპიით მიღებული სპექტრის პიკების სიხშირეები (1633სმ^{-1} და 1263სმ^{-1}) მიუთითებენ $Ag@MnO_2$ ნანოკომპოზიტში კარბოქსილის ურთიერთქმედებას ვერცხლთან და მანგანუმის დიოქსიდთან, ხოლო ტალღური რიცხვი სიხშირეებზე 522სმ^{-1} და 514სმ^{-1} შეესაბამება Mn-O რხევებს. ზედაპირის მორფოლოგიის შესასწავლად გამოვიყენეთ სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპიის მეთოდი. მეთოდის მონაცემების თანახმად, თავისუფალი ოლეინმჟავას დაჟანგვით (კალიუმის პერმანგანატით) მიიღება ამორფული პროდუქტი, ხოლო ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტი იძენს კრისტალურ სტრუქტურას. ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის რენტგენოგრამაზე ფიქსირდება კრისტალური სტრუქტურა. დიფრაქციული მაქსიმუმი ($37^\circ, 32.5^\circ, 29^\circ$) ემთხვევა $\delta\text{-MnO}_2$ დამახასიათებელ პიკს და კრისტალოვნების ხარისხი შეადგენს 52.8 %. ნანოვერცხლის ზოლის კალიუმის პერმენგანატით დაჟანგვის

რეაქციის პირველი 3 წუთის განმავლობაში MnO_2 კონცენტრაცია პრაქტიკულად არ იცვლება, რაც გამოწვეულია შუალედური პროდუქტის წარმოქმნით. დაჟანგვის რეაქციის სიჩქარის შემდგომი მკვეთრი ზრდა გამოწვეულია ვერცხლის ბირთვის კატალიზური აქტივობით, რაც არ აღინიშნება თავისუფალი ოლეინმჟავას დაჟანგვისას.

კვანტურ-ქიმიური გათვლების პროგრამის HyperChem8.01 გამოყენებით აიხსნა პერმანგანატის დაჟანგვის სიჩქარის ზრდა: ოლეინმჟავას კოვალენტური ბმა ვერცხლის ატომებთან იწვევს ოლეინმჟავას კარბოქსილის ჯგუფის ჟანგბადების ატომების მუხტების შემცირებას $q(O_1) = -0.255e$, $q(O_2) = -0.272e$ (თავისუფალი ოლეინმჟავას შემთხვევაში: $q(O_1) = -0.303e$, $q(O_2) = -0.407e$), რაც იწვევს ვერცხლის ლითონის ზედაპირის მუხტის სიმკვრივის ზრდას ($Ag = -0.514e$) და უარყოფითი ელექტროსტატიკური პოტენცილის წარმოშობას კარბოქსილის ჯგუფზე ($U = -1.173e/\text{\AA}$). შედეგად, ოლეინმჟავას C=C ეფექტური მუხტების მნიშვნელობა მცირდება, რაც იწვევს ორმაგი ბმის შესუსტებას და პერმანგანატის დაჟანგვის სიჩქარის ზრდას. ფოტოკოლორიმეტრული მეთოდის გამოყენებით დავადგინეთ ოლეინმჟავას და ნანოვერცხლის პერმანგანატით დაჟანგვის რეაქციის სიჩქარის კონსტანტა, შესაბამისად: $K_{OA} = 0.11$, $K_{Ag^{2+}} = 0.2$. არენიუსის განტოლების გამოყენებით გაანგარიშებულია ოლეინმჟავას ($E_{OA} = 30.5 \text{ კჯ/მოლ}$) და ნანოვერცხლის ($E_{Ag^{2+}} = 25.2 \text{ კჯ/მოლ}$) დაჟანგვის აქტივაციის ენერგია. თერმოგრავიმეტრიული ანალიზის საფუძველზე დადგინდა $Ag@MnO_2$ -ის თერმოსტაბილურობა ტემპერატურის ინტერვალში: $50-800^\circ\text{C}$, რაც მნიშვნელოვანია გამონაბოლქვი ტოქსიკური აირების კატალიზატორის დამზადების პროცესში.

სინთეზირებული $Ag@MnO_2$ გამოიცადა ავტომობილის გამონაბოლქვი ტოქსიკური აირების (CO , CH_x) უსაფრთხო პროდუქტებად (CO_2 და H_2O) გარდაქმნის რეაქციაში. მისი ეფექტურობა შეფასდა ლაბორატორიულ და რეალურ პირობებში ბენზინზე მომუშავე ძრავაზე. ნანოჰიბრიდულ კატალიზატორმა გამოამჟღავნა მაღალი კატალიზური აქტივობა: 70% ნახშირწყალბადების და 100% ნახშირჟანგის გარდაქმნის მიმართ.

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, CmHn).

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 MnO_2 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 $q(\text{O}_1) = -0.255e$, $q(\text{O}_2) = -0.272e$ (charges of free oleic acid $q(\text{O}_1) = -0.303e$, $q(\text{O}_2) = -0.407e$), which leads to an increase in the charge density on the silver surface ($\text{Ag} = -0.514e$) 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 $\text{C} = \text{C}$ 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 photolorimetric method, the oxidation rate constants of OA and Nanosilver with permanganate were established: $K_{\text{OA}} = 0.11$, $K_{\text{Ag}} = 0.2$. 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 $500\text{--}800^\circ \text{C}$, which is important for obtaining an exhaust gas conversion catalyst.

Synthesized $\text{Ag} @ \text{MnO}_2$ was tested to convert vehicle exhaust gases (CO , CH_x) to safe products (CO_2 and H_2O). 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.

შინაარსი

შესავალი.....	21
1. ლიტერატურის მიმოხილვა.....	24
1.1. კატალიზატორების გამოყენება მანქანების გამონაბოლქვის ტოქსიკური აირების კონვერსიაში.....	24
1.2. ნანოსისტემების ზედაპირის სტრუქტურა და გეომეტრია.....	28
1.3. ნანონაწილაკების ელექტრონული თვისებები.....	32
1.4. ნანოსტრუქტურების რეაქციისუნარიანობა და კატალიზური თვისებები.....	33
1.5. ნანომასალების მიღების მეთოდები.....	37
1.6. ნანონაწილაკების სტაბილიზაცია.....	42
1.7. ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ნანონაწილაკებთან მიერთების მექანიზმი.....	46
1.8. ლიგანდებით კეთილშობილი ლითონის ნანონაწილაკების ქიმიური მოდიფიცირება.....	48
1.9. ლიგანდების კოორდინაციული ურთიერთქმედება ნანონაწილაკის ზედაპირთან.....	50
1.10. თვითამწყობი მონოშრეები.....	52
1.11. ნანონაწილაკების ოპტიკური თვისებები.....	57
2. შედეგების განსჯა.....	61
2.1. ვერცხლის ნანონაწილაკების მიღება.....	61
2.2. ჰიბრიდული მასალის მიღება.....	62
2.3. ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპია.....	62

2.4. სკანირებადი ელექტრონული მკროსკოპია.....	64
2.5. დინამიური ლაზერული შუქგაბნევის მეთოდი.....	66
2.6. ვერცხლის ზოლის დახასიათება.....	68
2.7. ულტრაიისფერი -ხილული სპექტროსკოპია.....	68
2.8. ატომური აბსორბციული სპექტროსკოპიის მეთოდი.....	70
2.9. რენტგენული სხივების დიფრაქციის მეთოდი.....	71
2.10. ფურიე-ინფრაწითელი სპექტროსკოპია.....	74
2.11. თერმული მეთოდები.....	87
2.12. ვერცხლის ნანონაწილაკების ოლენმჟავას მოლეკულების საფარის რაოდენობის ანგარიში.....	83
2.13. დისპერგირება.....	84
2.14. აქტივაციის ენერჯის განსაზღვრა.....	84
2.15. Ag&0,25% OA და Ag&0,75% OA ნიმუშების დესორბციის აქტივაციის ენერჯის ანგარიში.....	88
2.16. ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი.....	91
2.17. Ag&0.25%OA და Ag&0.75%OA ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი.....	93
2.18. კვანტურ-ქიმიური კომპიუტერული გათვლები.....	96
2.19. ოლენმჟავით სტაბილიზირებული ვერცხლის ნანონაწილაკების ურთიერთქმედება კალიუმის პერმანგანათთან.....	100
2.20. ნანოჰიბრიდის (UV-Vis)-სპექტროსკოპიის მეთოდით მიღებული სპექტრები.....	103
2.21. ნანოჰიბრიდების FT-IR მეთოდით მიღებული სპექტრი.....	104
2.22. ნანოჰიბრიდის მიკროფოტოები მიღებული სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპიის მეთოდით.....	105

2.23. ნანოვერცხლის ზოლის კალიუმის პერმენგანატით დაჟანგვის რეაქციის კინეტიკა.....	107
2.24. რეაქციის მექანიზმის ასახსნელად გამოვიყენეთ კვანტურ-ქიმიური პროგრამა.....	109
2.25. Ag@MnO ₂ ნანოკომპოზიტის თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზი.....	112
2.26. Ag@MnO ₂ ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსული ანალიზი.....	113
2.27. ლიგანდის ორმაგი ბმის გავლენა ნანონაწილაკების სტაბილიზაციაზე ოლეინმჟავასა და სტეარინის მჟავას მაგალითზე.....	114
2.28. სინთეზირებული Ag@MnO ₂ ნანოჰიბრიდის გამოყენება.....	116
2.29. ნანოჰიბრიდული (Ag@MnO ₂) კატალიზატორის გამოცდა სტენდზე და რეალურ პირობებში ავტომობილ „ოპელ ზაფირაზე“ დოლურებიან სტენდზე.....	117
2.30. Ag&OA ბაქტერიციდული აქტივობა.....	122
2.31. დაჟანგვის რეაქციის მიმართ ნანოჰიბრიდის კატალიზური მოქმედების სავარაუდო მექანიზმი.....	124
დასკვნა.....	127
გამოყენებული ლიტერატურა.....	128

ცხრილების ნუსხა

ცხრილი 1. ვარცხლის ნანონაწილაკების ზომა ოლეინმჟავას სხვადასხვა კონცენტრაციასა და ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დროს.....	67
ცხრილი 2. ლითონების პროცენტული რაოდენობა.....	71
ცხრილი 3. Ag&0.25%OA და Ag&0.75%OA ენტალპიის მნიშვნელობები.....	81
ცხრილი 4. გამოყენებული კინეტიკის მეთოდები.....	89
ცხრილი 5. ვერცხლის ნანონაწილაკების რეზონანსული ხაზის სიგანე (ΔH) და გ-ფაქტორის მნიშვნელობები.....	95
ცხრილი 6. $g@MnO_2$ ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის რეზონანსული ხაზის სიგანე (ΔH) და გ- ფაქტორი მნიშვნელობები.....	114

სურათების ნუსხა

სურათი 1. ჰაერი/საწვავი შეფარდების გავლენა კატალიზური კონვერტორის მუშაობაზე.....	26
სურათი 2. 8ნმ ზომის პლატინის ნანონაწილაკის ზედაპირის წახნაგების სახეობები და კონკრეტული უბნის სტრუქტურის (პუნქტირით გამოყოფილი) მოდელი.....	30
სურათი 3. კუბური წახნაგდაცენტრებული კრისტალური მესერის (111) და (100) ტიპი.....	31
სურათი 4. მონოკრისტალზე კატალიზატორის ადსორბციის ოთხი ვარიანტი.....	32
სურათი 5. ნანონაწილაკების აგრეგაციის სქემა.....	40
სურათი 6. ნანონაწილაკების მომწიფების პროცესის სქემა.....	41
სურათი 7. ელექტროსტატიკური სტაბილიზაცია.....	43
სურათი 8. სტერიული / ელექტროსტატიკური სტაბილიზაცია.....	43
სურათი 9. სტერიული სტაბილიზაცია.....	44
სურათი 10. ოლეინმჟავის მოლეკულის მოდელი.....	45
სურათი 11. კარბონის მჟავას მოლეკულაში შეუღლებული ფუძის რეზონანსული სტაბილიზაცია.....	47
სურათი 12. კარბოქსილატის იონის ლითონის ზედაპირთან კოორდინირება.....	47
სურათი 13. ზედაპირის მოდიფიკატორის ქიმიური სტრუქტურა.....	48
სურათი 14. ნანონაწილაკების ზედაპირზე ზან-ის ფორმირება.....	50
სურათი 15. ჰექსადეცილამინით სტაბილიზებული ვერცხლის და ოქროს ნანონაწილაკების წარმოქმნის და გამსხვილების შესაძლო მექანიზმი.....	51

სურათი 16. სიბრტყე (111)-ზე ოქროს ზედაპირზე ალკანთიოლატის თამ -ს ზოგადი სტრუქტურა.....	52
სურათი 17. თამ -ს პრეკურსორების ზოგადი სტრუქტურა.....	53
სურათი 18. თიოლური აგენტის ჩაშენება თმმ-ს ზედაპირის დეფექტებში.....	56
სურათი 19. TEM-ის მიკროფოტოები.....	57
სურათი 20. ცვლადი ელექტრომაგნიტური ველის ზემოქმედებით ლითონის ნანონაწილაკში ლოკალიზებული პლაზმონების ოსცილაციის სქემა.....	58
სურათი 21. ვერცხლის დეროების ექსტინციის სპექტრები.....	59
სურათი 22. ნანომავთულის გასწვრივ აღზნებული ელექტრომაგნიტური ტალღით პლაზმონის გავრცელება.....	60
სურათი 23. ვერცხლის ნანონაწილაკების მიღება ორშრიან აბაზანაში დისკოს ფორმის კათოდის გამოყენებით.....	62
სურათი 24. ვერცხლის ნანონაწილაკების TEM-ის მიკროფოტოები და ჰისტოგრამები.....	64
სურათი 25. ვერცხლის ნანონაწილაკების SEM -ის მიკროფოტოები.....	66
სურათი 26. ნაწილაკების ზომების შედარება.....	67
სურათი 27. ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის განაწილების მრუდი.....	68
სურათი 28. UV სპექტრები.....	70
სურათი 29. XRD სპექტრები.....	73
სურათი 30. ფურიე-ინფრაწითელი სპექტრები.....	75
სურათი 31. თერმოგრაფიმეტრიული მრუდები.....	79
სურათი 32. დიფერენციალური თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზის მრუდები.....	80
სურათი 33. TG და DTA მრუდები.....	80

სურათი 34. ფრიდმანის მეთოდით მიღებული $\ln\left(\frac{1}{W_g} \frac{dW}{dt}\right) 1000/T$ - გან	
დამოკიდებულება.....	89
სურათი 35. ფლინ-უოლ-ოზავას მეთოდით მიღებული $\ln\beta-1000/T$ - გან	
დამოკიდებულება.....	90
სურათი 36. კისინჯერ-აკახირა-სანოსის მეთოდით მიღებული $\ln(\beta/T^2)-1/T$ -გან	
დამოკიდებულება.....	90
სურათი 37. ფრიდმანის, ფლინ-უოლ-ოზავა და კისინჯერ-აკახირა-სანოსის მეთოდებით განსაზღვრული თერმოდესორბციის აქტივაციის ენერჯიის დამოკიდებულება მასის გარდაქმნის მაჩვენებელზე.....	91
სურათი 38. ელექტრონის რეზონანსის სიგნალის წარმოშობის ენერჯეტიკული დიაგრამა.....	92
სურათი 39. ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის სიგნალი.....	94
სურათი 40. თავისუფალი ოლეინმჟავას კვანტურ ქიმიური მოდელი.....	99
სურათი 41. ვერცხლზე ქემოსორბირებული ოლეინმჟავას მოლეკულის კვანტურ ქიმიური მოდელი.....	99
სურათი 42. ვერცხლზე ქემოსორბირებული ოლეინმჟავას მოლეკულის ელექტროსტატიკური პოტენციალის რუკა.....	100
სურათი 43. ნანოკომპოზიტების კარბოქსილის ჯგუფის ატომებზე მუხტის განაწილება თავისუფალი ოლეინმჟავას, მონო და ბიშრებში.....	100
სურათი 44. MnO ₂ პოლიმორფული სახეობები.....	101
სურათი 45. ჰიბრიდული Ag@MnO ₂ ნანონაწილაკების TEM-ის მიკროფოტოები.....	102
სურათი 46. ნანოჰიბრიდის DLS-ის მეთოდით მიღებული ზომის განაწილება.....	102
სურათი 47. UV-Vis სპექტრები.....	103
სურათი 48. ნანოჰიბრიდის FT-IR სპექტრები.....	104

სურათი 49. პერმანგანატით დაჟანგული თავისუფალი ოლეინმჟავას SEM-ის მიკროფოტო და შემადგენლობა.....	105
სურათი 50. ნანოკომპოზიტის SEM-ის მიკროფოტო და შემადგენლობა.....	106
სურათი 51. ნანოკომპოზიტის SEM-ის მიკროფოტო და შემადგენლობა.....	106
სურათი 52. ნანოჰიბრიდის XRD რენტგენოგრამები.....	107
სურათი 53. ოლეინმჟავას და ნანონაერცხლის ზოლის პერმანგანატით დაჟანგვის კინეტიკა.....	108
სურათი 54. ეფექტური მუხტები.....	109
სურათი 55. ელექტროსტატიკური პოტენციალის განაწილების რუკა.....	110
სურათი 56. პერმანგანატით დაჟანგვის რეაქციის კონსტანტები.....	111
სურათი 57. პერმანგანატით დაჟანგვის რეაქციის აქტივაციის ენერგია.....	111
სურათი 58. ნანოკომპოზიტების თერმული მახასიათებლები.....	112
სურათი 59. ჰიბრიდული ნანონაწილაკების EPR-ის სიგნალი.....	113
სურათი 60. კვანტურ-ქიმიური მოდელი.....	115
სურათი 61. CO -ის გარდაქმნის ხარისხის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე.....	116
სურათი 62. CO-ს გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარით გამოცდისას.....	118
სურათი 63. CH-ს გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარით გამოცდისას.....	118
სურათი 64. NO _x -ს გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარით გამოცდისას.....	119

სურათი 65. CO-ს გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა დატვირთვაზე გამოცდისას.....	119
სურათი 66. CH-ს გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა დატვირთვაზე გამოცდისას.....	119
სურათი 67. NO _x -ს გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა დატვირთვაზე გამოცდისას.....	120
სურათი 68. კატალიზატორით CH _x -ის გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარეზე გამოცდისას რეალურ პირობებში.....	120
სურათი 69. კატალიზატორით CO -ის გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარეზე გამოცდისას რეალურ პირობებში.....	121
სურათი 70. კატალიზატორით NO _x -ის გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარეზე გამოცდისას რეალურ პირობებში.....	121
სურათი 71. ლიპიდ II სქემატური სტრუქტურა.....	123
სურათი 72. ლიპიდ II-ის ფრაგმენტის კონფორმაცია.....	124

სქემების ნუსხა

სქემა 1. ჰომოგენური და ჰეტეროგენული და ნანოკატალიზატორების შედარებითი ეფექტურობა.....	28
სქემა 2. ნანომასალების თვისებების გავლენა მის კატალიზურ აქტივობაზე.....	36
სქემა 3. ნანონაწილაკების სინთეზის სხვადასხვა გზები.....	38
სქემა 4. ბირთვი-გარსის ტიპის ნანონაწილაკების გამოყენების სფეროები.....	38
სქემა 5. ნანოკლასტერების ზედაპირის მოდიფიცირების სტრატეგიის.....	53
სქემა 6. მოკლე არომატული თიოლებით მოდიფიცირებული ოქროს ნანონაწილაკის ზედაპირის სქემა.....	54
სქემა 7. ზედაპირის n-ამინოთიოფენოლით მოდიფიცირებული ოქროს ნანონაწილაკების აგრეგატების ფორმირების სქემა.....	54
სქემა 8. ოქროს ნანონაწილაკების დიმერების მიღების სქემა.....	56
სქემა 9. ვულფ - ბრეგების დიფრაქციის.....	72
სქემა 10. ვერცხლის ნანონაწილაკების ა) ერთშრიანი და ბ) ორშრიანი დაფარვა ქემოსორბირებული ოლეინმჟავის მოლეკულებით.....	84
სქემა 11. დაჟანგვის რეაქციის მიმართ ნანოჰიბრიდის კატალიზური მოქმედების სავარაუდო მექანიზმი.....	126

გამოყენებული აბრევიატურების ნუსხა

- TWC**- სამმომართულებიანი კატალიზატორები;
- A / F** - ძრავაში ჰაერის და საწვავის თანაფარდობაზე;
- TEM** - ტრანსმისიური ელექტრონული მიკროსკოპია;
- STM** - სკანირებადი ტუნელური მიკროსკოპია;
- DPPE** - 1, 2-ბის (დიფენილფოსფინო) ეთანი;
- DPPP** - 1, 3- ბის (დიფენილფოსფინო) პროპანი;
- თამ** - თვითამწყობი მონომრეები;
- ზპრ** - ზედაპირული პლაზმონური რეზონანსი;
- SEM** - სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპია;
- DLS** - დინამიური ლაზერული შუქგაბნევა;
- TGA**-თერმოგრავიმეტრიული ანალიზი;
- DTA** - დიფერენციალური თერმული ანალიზი;
- UV-Vis** - ულტრაიისფერი - ხილული სპექტროსკოპია;
- AAS** - ატომური აბსორბციული სპექტრომეტრია;
- XRD** - რენტგენული სხივების დიფრაქციის მეთოდი;
- JCPDS**-Joint Committee on Powder Diffraction Standards- ფხვნილების დიფრაქციული სტანდარტების ერთობლივი კომიტეტი;
- FT-IR** - ფურიე-ინფრაწითელი სპექტროსკოპია;
- EPR** - ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი;
- ხკა**- ხვედრითი კატალიზური აქტივობა.

შესავალი

ნანოზომის ნივთიერებების უნიკალურმა ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებმა რევოლუცია მოახდინა მრავალ სამეცნიერო დარგში. 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 არაძვირფასი 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 შეღებობას 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.

ატომების მცირე რიცხვის მქონე ნანოზომის კლასტერები უკიდურესად არასტაბილურია. ვერცხლის კლასტერების მაღალი აქტივობა და განსხვავებული თვისებები განპირობებულია შეუწყვილებული 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.

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 არადადამაკმაყოფილებელია, 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.

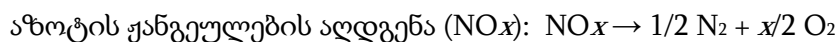
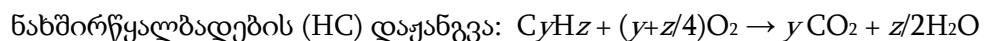
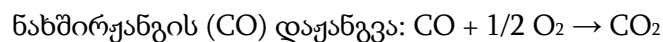
მიუხედავად იმისა, რომ ეს ქმედებები ხელს უწყობს ურბანული გარემოს გაჯანსაღებას და ადამიანთა ჯანმრთელობის გაუმჯობესებას, პლატინის ჯგუფის ლითონების შემცველი ძვირადღირებული (600-3000\$) კატალიზატორების შექმნა სცილდება იმ ავტომფლობელთა ფინანსურ შესაძლებლობებს ვისთვისაც მოძველებული, იაფი (1500-2500\$) ავტომობილების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

1.ლიტერატურის მიმოხილვა

1.1.კატალიზატორების გამოყენება მანქანების გამონაბოლქვის ტოქსიკური აირების კონვერსიაში

თერმინი „კატალიზი“ შემოიღო ბერცელიუსმა 1836 წელს. კატალიზი (ბერძ. $\kappa α τ α λ υ σ ι ζ$ —განადგურება) —ქიმიური რეაქციის თერმოდინამიკურად დაშვებული მიმართულების შერჩევითი დაჩქარება გარკვეული ნივთიერებების (კატალიზატორები) მეშვეობით. კატალიზატორი რეაქციის უბნებთან ქმნის შუალედურ კომპლექსს და ყოველი რეაქციის ციკლის შემდეგ აღიდგენს საკუთარ ქიმიურ შემადგენლობას.

ფართო საზოგადოებისთვის კატალიზი გახდა ცნობილი 1970 წლიდან, როდესაც სატრანსპორტო საშუალებებში პირველად გამოიყენეს კატალიზური ნეიტრალიზატორი (კონვერტორი). საუკუნის უმნიშვნელოვანესი საკითხი - გლობალური დათბობა და გარემოს დაბინძურება მჭიდროდ არის დაკავშირებული მანქანების გამონაბოლქვის ტოქსიკური აირებისაგან (CO , NO_x , C_mH_n) გასუფთავებასთან. კონვერტორში მიმდინარეობს შემდეგი რეაქციები [1]:



ერთ-ერთი საუკეთესო ტექნოლოგიური გადაწყვეტილება ძრავების გამონაბოლქვის შემცირების თვალსაზრისით იყო „სამმომართულებიანი“ (Pt, Pd, Rh) კატალიზატორის (TWC) გამოგონება. პლატინა და პალადიუმი ეფექტური დამჟანგველებია, ხოლო როდიუმი აქტიურია NO_x -ის აღდგენაში.

თეორიის თანახმად, ბენზინის ძრავების გამონაბოლქვი აირების შემადგენლობა დიდ წილად დამოკიდებულია ძრავაში ჰაერის და საწვავის

თანაფარდობაზე (A / F). ჰაერის საწვავთან შეფარდება განისაზღვრება როგორც ჰაერის მასის თანაფარდობა ძრავის მიერ მოხმარებული საწვავის მასაზე:

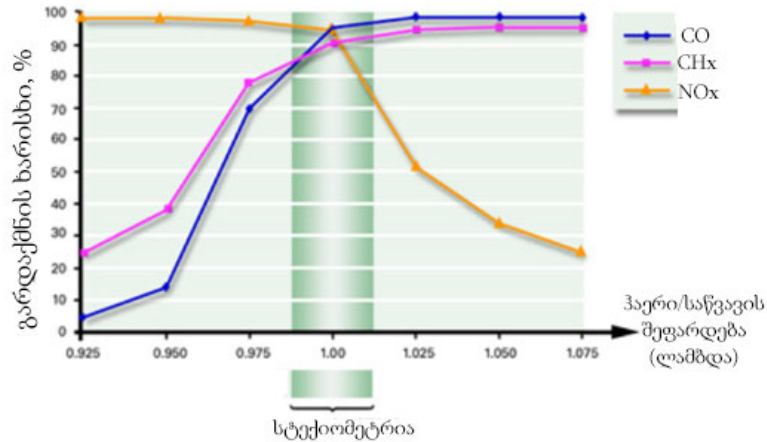
$$\frac{\text{ძრავაში მოხმარებული ჰაერის მასა}}{\text{ძრავაში მოხმარებული საწვავის მასა}} = \frac{A}{F}$$

ბენზინის ძრავისთვის, A / F = 14.7 თანაფარდობა სტექიომეტრულია. ამ დროს ჟანგბადის რაოდენობა საკმარისია საწვავში ყველა ნახშირწყალბადების სრული წვისთვის. თუ A / F- ის თანაფარდობა ამ მნიშვნელობაზე ნაკლებია, ძრავა მუშაობს საწვავის ჭარბი მოხმარების პირობებში და ჟანგბადის რაოდენობა არ არის საკმარისი საწვავის სრული წვისთვის. ამგვარად, ნარევის უწოდებენ საწვავით გამდიდრებულს, ხოლო გამონაბოლქვი აირები შეიცავენ მეტ აღმდგენით რეაგენტების (CO, CHx) რაოდენობას, დამჟანგველებთან (NO, O₂) შედარებით. თუ A / F თანაფარდობა 14.7-ს აღემატება, ძრავა მუშაობს ჭარბი ჰაერის პირობებში და O₂-ის რაოდენობა საკმარისია საწვავის სრული წვისთვის. ასეთ ნარევის უწოდებენ საწვავით ღარიბს და გამონაბოლქვი აირი უფრო მეტ დამჟანგველებს შეიცავს, ვიდრე აღმდგენით რეაგენტებს [2,3].

საწვავი/ჰაერის ნარევის შემადგენლობის შეფასებისთვის პრაქტიკაში გამოიყენება კოეფიციენტი λ [4,5].

$$\lambda = \frac{\text{რეალური } \frac{A}{F}}{\text{სტექიომეტრული } \frac{A}{F}}$$

სტექიომეტრული ნარევის დროს λ = 1; თუ λ > 1, ჰაერის ჭარბი რაოდენობა აღინიშნება და λ-ის ზრდის შემთხვევაში CO-ს და CHx-ის ემისია მცირდება ჟანგბადის ჭარბი რაოდენობის გამო. როდესაც λ < 1 არ არის O₂-ის საკმარისი რაოდენობა CO და CHx- ის წვისთვის (ღარიბი ნარევი) სურათი 1:



სურათი1. ჰაერი/საწვავი შეფარდების გავლენა კატალიზური კონვერტორის მუშაობაზე

კეთილშობილი ლითონების ფასზე პირდაპირ გავლენას ახდენს კანონმდებლობის ცვლილებები გამონაბოლქვი აირების ემისიებზე. მაგალითად, ბოლო 10 წლის განმავლობაში აშშ-ში პლატინის ფასი 2000 წლიდან 2011 წლამდე 360 - 1,800 დოლარამდე გაიზარდა. დღეისათვის პლატინის ფასი 833 დოლარია, რაც იწვევს კატალიზატორების ფასების მკვეთრ ზრდას. ინტენსიური მცდელობების მიუხედავად კატალიზატორებში პლატინის ჯგუფის ლითონების ჩანაცვლება უდიდეს გამოწვევად რჩება. ჯერ კიდევ 20-ე საუკუნის დასაწყისში იყო ცნობილი, რომ CO-ს დაჟანგვა შესაძლებელია არაძვირფასი ან ნახევრადძვირფასი ლითონების ნანონაწილაკების შეუღლებით გარდამავალ ლითონთა ოქსიდებთან, რაც საგრძნობლად ზრდის მათ კატალიზურ თვისებებს.

გამხსნელში ლითონის ნანონაწილაკების კარგი დისპერსიის გამო, საწარმო გამოყენებისას დიდი მნიშვნელობა ენიჭება კატალიზური ნანონაწილაკების გამოყოფასა და უტილიზაციას[6]. ამ პრობლემის გადასაჭრელად საჭიროა მარტივი და ეფექტური უტილიზაციის სტრატეგიის დამუშავება [7]. ჰომოგენური კატალიზატორების უტილიზაციაში იყენებენ პოლიმერებს ან დენდრიმერებს [8,9]. ხოლო ჰეტეროგენული კატალიზატორების შემთხვევაში-ნანონაწილაკებს, რომლებიც წინასწარ დატანილია მატარებ-

ლებზე. ტრადიციულ მატარებლებად ხშირად იყენებენ სილიციუმის ან ტიტანის ორჟანგებს, ალუმინის ან ცერიუმის ოქსიდებს, აგრეთვე ნახშირბადის მატარებლებს [10-12]. ბოლო დროს კატალიზური არედან კატალიზატორის დეზაქტივაციისთვის ეფექტურად გამოიყენება მაგნიტური მატარებლები [13].

ჩვეულებრივ ლითონებთან და ქიმიურ ნაერთებთან შედარებით, ნანოსისტემები, რომლებიც შუალედურ მდგომარეობას იკავებენ მაკროზომების მასალებსა და იზოლირებულ ატომებს შორის, განსაზღვრავენ მათ ფიზიკო-ქიმიური თვისებების გადახრას. 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. შემოღებულია ტერმინი „ნანოკატალიზი“, რომელიც წარმოადგენს თავისებურ „ხიდს“ ჰომოგენურ და ჰეტეროგენულ კატალიზს შორის (სქემა 1) [14].

კატალიზის სფეროში განსაკუთრებულ ინტერესს წარმოადგენს ლითონის ნანონაწილაკების ზედაპირის სტრუქტურის და ელექტრონული თვისებების ცვლილება. ამ თვისებების მახასიათებლები განაპირობებენ რეაგენტების ურთიერთქმედებას აქტიური კომპონენტის ზედაპირთან, ადსორბირებული ნაწილაკების ბუნებას, რეაქციისუნარიანობას და ჰეტეროგენულ კატალიზში ნანოსისტემების აქტიურობასა და სელექტიურობას.



სქემა 1. ჰომოგენური, ჰეტეროგენული და ნანოკატალიზატორების შედარებითი ეფექტურობა

1.2. ნანოსისტემების ზედაპირის სტრუქტურა და გეომეტრია

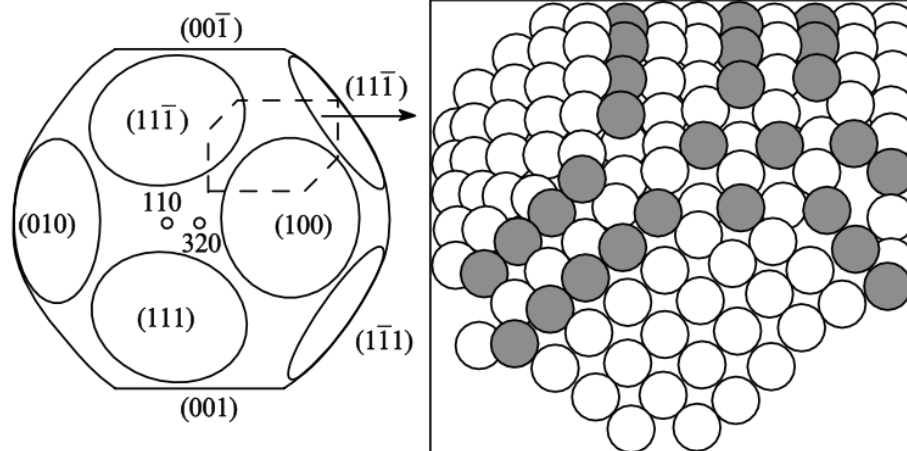
კრისტალის მოცულობაში ატომები ქმნიან ოპტიმალურ ქიმიურ ბმას ყველა მეზობელ ატომთან. თუ ლითონის ნანონაწილაკში ატომების რიცხვი (N) 13-ზე ნაკლებია, წარმოიქმნება მჭიდრო სტრუქტურა, რომელშიც ყველა ატომი ზედაპირულია. თუ $N \geq 13$, ესეთ კლასტერებში ფორმირდება მონო ატომისგან შემდგარი ერთი შიდა შრე, $N=55$ -ორი შიდა შრე; $N=147$ - სამი შიდა შრე. 2-10 ნმ-ის ზომის ნანონაწილაკებში შიდა და ზედაპირული ატომთა რაოდენობა თითქმის თანაბარია, ხოლო 30ნმ-ზე მეტი ზომის ნანონაწილაკებში ზედაპირული ატომების წილი შეადგენს 2%-ზე ნაკლებს. ამგვარად, ნაწილაკის ზომის ზრდასთან მცირდება ზედაპირული ატომების წილი და მისი კოორდინაციული შესაძლებლობები მორეაგირე ნივთიერების მიმართ. მცირე ზომის ნაწილაკები ქმნიან ბევრ სხვადასხვა წახნაგს და მათი რიცხვი და პარამეტრები დამოკიდებულია ნანონაწილაკების მიღების მეთოდზე. ნაწილაკის ზომის ზრდასთან ერთად, მისი თვისებები უახლოვდება მაკროზომის კრისტალის თვისებებს.

ლითონური ნანონაწილაკების ზედაპირის სტრუქტურის შესასწავლად გამოიყენება, როგორც თეორიული, ასევე ექსპერიმენტული მეთოდები [15-18]. თეორიული მიდგომა ეფუძნება კრისტალის წონასწორული ფორმის ანალიზს, რომელიც განისაზღვრება გიბსის თავისუფალი ენერჯის

მინიმალური მნიშვნელობით. ჯამური ენერგია დამოკიდებულია ფაზების თერმოდინამიკულ თვისებებზე და ზედაპირის წვლილზე (ბრტყელი, გამრუდებული, მქისე). დიდი ზომის ნაწილაკებისთვის მქისე ზედაპირის წვლილი უმნიშვნელოა და კრისტალის წონასწორული ფორმა განისაზღვრება ზედაპირული ენერგიის მინიმუმით. ნაწილაკის ზომის შემცირება იწვევს გამრუდებული ზედაპირის წვლილის ზრდას. ამგვარად, ზომის მიხედვით ნანონაწილაკის ზედაპირი შესაძლოა შედგეს ბრტყელი, ბრტყელი/მქისე ან მქისე უბნებისგან.

ნანოსტრუქტურების ზედაპირის ექსპერიმენტული კვლევა გაძნელებულია, რადგან ითხოვს ატომთა დონეზე გარჩევადობის მეთოდების გამოყენებას. ერთ-ერთ ასეთ მეთოდს მიეკუთვნება ტრანსმისიური ელექტრონული მიკროსკოპია (TEM). TEM-ის და კომპიუტერული მოდელირების მეთოდების ერთობლივი გამოყენებით დადგინდა, რომ -8 ნმ-ის პლატინის ნაწილაკების ზედაპირზე დაახლოებით 37% (111) და 28% (100) წახნაგია, ხოლო 35% მქისე უბნები (სურათი 2) [17,18].

ლითონის ნანონაწილაკების ზედაპირის სტრუქტურის კვლევისთვის ასევე გამოიყენება სკანირებადი ტუნელური მიკროსკოპიის მეთოდი (STM). აღმოჩნდა, რომ მცირე ზომის (1-2ნმ) ლითონის ნანონაწილაკების ზედაპირის სტრუქტურა განისაზღვრება მათი ფორმით, რომელიც თავის მხრის, დამოკიდებულია სუბსტრატის ბუნებაზე. ასევე ზედაპირის სტრუქტურაში აღინიშნება წიბოების დიდი წვლილი, რომელთა დაბალი კოორდინაცია გავლენას ახდენს ადსორბირებული ნაწილაკების ურთიერთქმედებაზე ზედაპირთან [19-24]. STM-ს მეთოდის უპირატესობა მდგომარეობს კატალიზური რეაქციის მსვლელობისას *in situ* ანალიზის შესაძლებლობაში.



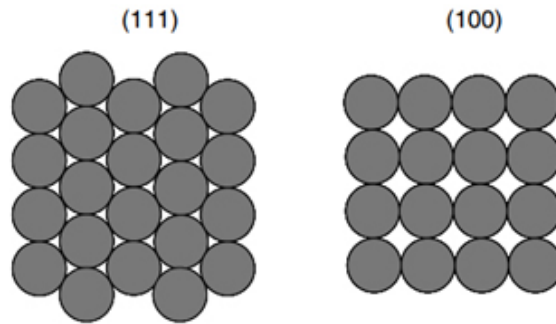
სურათი 2. 8ნმ ზომის პლატინის ნანონაწილაკის ზედაპირის წახნაგების სახეობები და კონკრეტული უბნის სტრუქტურის (პუნქტირით გამოყოფილი) მოდელი და მუქი რგოლებით აღნიშნულია სხვადასხვა დონეებზე განლაგებული ატომები

პლატინის და პალადიუმის SiO_2 -ზე კლასტერზე ნახშირორჟანგის ადსორბცია შესწავლილი იყო ბირთვული მაგნიტური რეზონანსის და ინფრაწითელი აბსორბციის სპექტროსკოპიის მეთოდებით [24-26]. ნაჩვენებია, რომ ^{13}CO პლატინის კატალიზატორებზე ადსორბირდება ხაზობრივი და არა ხიდური ფორმით. ხაზობრივი ფორმის წვლილი იზრდება პლატინის დისპერსიულობის 16-19% -დან 56%-მდე ზრდით. ავტორების აზრით ეს ეფექტი გამოწვეულია იმით, რომ მცირე ზომის პლატინის ნაწილაკების ზედაპირს გააჩნია დაბალი კოორდინაციის მქონე წერტილების სიჭარბე, რაც მიუთითებს მცირე ნაწილაკების შემთხვევაში, მსხვილთან შედარებით, ზედაპირული დეფექტების მაღალ კონცენტრაციაზე. ანალოგიური შედეგები იყო მიღებული პალადიუმის შემთხვევაში.

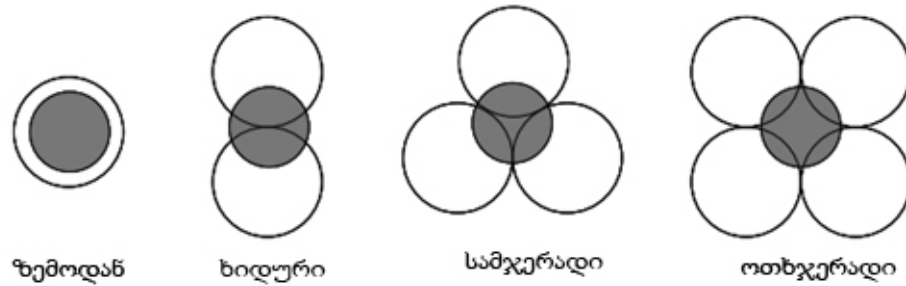
ზემოთმოყვანილი შედეგების შეჯამებით შეიძლება გამოვიტანოთ დასკვნა, რომ მცირე ზომის ნანოკლასტერების ზედაპირზე წარმოდგენილია არა მხოლოდ დაბალინდექსური სიბრტყეები, როგორცაა (111), (110) ან (100). ნანონაწილაკის ზომის შემცირებისას დიდი და მზარდი ზედაპირის

წვლილი მიეკუთვნება გამრუდებულ უბნებს. ამას დიდი მნიშვნელობა აქვს ნანონაწილაკების კატალიზში გამოყენებისას, რადგან მქისე ზედაპირის დეფექტების (წიბოები, კუთხეები, საფეხურები) ადსორბციული თვისებები განსხვავდება ბრტყელი ზედაპირის ანალოგიურ თვისებებისგან.

ნანონაწილაკების ზომის გარდა, მნიშვნელოვან ფაქტორს, რომელიც გავლენას ახდენს რეაქციის სიჩქარეზე, სელექტიურობაზე და დეზაქტივაციაზე წარმოადგენს ნანონაწილაკების სტრუქტურა [27]. როგორც ნაჩვენებია სურათი 3 და 4, კრისტალის მესერის ტიპი მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს, როგორც ახლომდებარე ატომების კოორდინაციულ რიცხვზე, ასევე კატალიზურად აქტიურ ატომების ორ- და სამგანზომილებიან გეომეტრიაზე. ზედაპირული ენერჯის შემცირებისთვის ნანონაწილაკების უმრავლესობა დებულობს სფერულ ფორმას, რომელსაც ხშირად უწოდებენ მრავალწახნაგიანს ან ოქტაედრიანს.



სურათი 3. კუბური წახნაგდაცენტრებული კრისტალური მესერის (111) და (100) ტიპი



სურათი 4. მონოკრისტალზე კატალიზატორის ადსორბციის ოთხი ვარიანტი

1.3. ნანონაწილაკების ელექტრონული თვისებები

რადგან ნანონაწილაკებში ატომთა რიცხვი შეზღუდულია, მათი ელექტრონული სტრუქტურა გარდამავალი თავისუფალი ატომების დისკრეტული დონეების ენერგიასა და მოცულობითი ლითონის უწყვეტი ენერგეტიკული ზონებს შორის. ლითონური ნანონაწილაკების ელექტრონული სტრუქტურის დამოკიდებულება ზომაზე შეისწავლა კუბომ [28]. მან ივარაუდა, რომ ნანონაწილაკის ენერგეტიკული დონეების სპექტრი ემზგავსება მაკრომოლეკულის და არა მოცულობითი მყარი სხეულის სპექტრს. ლითონური მაკრონაწილაკის ატომების ელექტრონული დონეები ერთმანეთთან უფრო ახლოს არიან განლაგებულნი, რის შედეგად ეფარებიან ერთმანეთს და წარმოქმნიან ენერგეტიკულ ზონებს. ახლომდებარე ენერგეტიკულ დონეებს შორის მანძილის (h) განსაზღვრისთვის შემოთავაზებულია შემდეგი გამოსახულება:

$$h = \frac{E_F}{N}$$

სადაც: E_F ფერმის დონის ენერგია, N -ლითონის ნანონაწილაკში ატომთა რიცხვი. ამ გამოსახულებით გაანგარიშებული ნაწილაკის მაქსიმალური ზომა, რომელიც იწვევს ელექტრონული თვისებების ცვალებადობას, 25მ-ს შეესაბამება. კვლევებმა დაადასტურა, რომ 2-5ნმ-ის ზომის დიაპაზონში ნანონაწილაკების თვისებები მკვეთრად იცვლება, და შესაძლებელი ხდება

ლითონის თვისებების დიელექტრიკის თვისებებზე ჩანაცვლება: ლითონის ნანონაწილაკების ზომის შემცირებისას შიდა ენერგეტიკულ დონეებზე მყოფი ელექტრონების ბმის ენერგია იზრდება.

1.4. ნანოსტრუქტურების რეაქციისუნარიანობა და კატალიზური თვისებები

ზომითი ეფექტების გამო, ლითონური ნანომასალების ელექტრონული და სტრუქტურული თვისებების ცვალებადობა, მაკროლითონებთან შედარებით განაპირობებს მათ განსხვავებულ რეაქციისუნარიანობას აირების მოლეკულების მიმართ. კვლევებისას დამტკიცდა, რომ ლითონური ნანონაწილაკებით კატალიზირებული მრავალი რეაქციის სიჩქარე იცვლება იგივე სიდიდეების დიაპაზონში, რაც მათი ელექტრონული და სტრუქტურული თვისებები. როგორც წესი, კატალიზური რეაქციები მიმდინარეობს კატალიზატორის ზედაპირზე, ამიტომ კატალიზატორის აქტივობას უფარდებენ ზედაპირის ერთეულს. ამ სიდიდეს უწოდებენ ხვედრით კატალიზურ აქტივობას, რომელიც განისაზღვრება ქიმიური შემადგენლობით, კრისტალიტების ზომებით, ზედაპირზე განლაგებული წახნაგების სტრუქტურით, აღნაგობის დარღვევით და სხვადასხვა დეფექტების არსებობით. ამგვარად კატალიზის პრაქტიკასა და თეორიისთვის მნიშვნელოვანია არა მარტო კრისტალიტების ზომების, არამედ ზედაპირის წახნაგების სტრუქტურის ცვლილებით გამოწვეული კატალიზატორის ზედაპირის კატალიზური თვისებების განსაზღვრა. ა. ბალანდინის მიერ დადგენილია დამოკიდებულება კრისტალური წახნაგების ორიენტაციასა და კატალიზურ აქტივობას შორის. ბალანდინის თეორიის ძირითადი დებულებები:

1. კატალიზატორის აქტიური ცენტრი წარმოადგენს გარკვეული რიცხვის ადსორბციული ცენტრების ერთობლიობას, რომლებიც განლაგებულნი არიან ზედაპირზე მარეაგირებელი მოლეკულის აღნაგობის შესაბამისად;

2. აქტიურ ცენტრზე მარეაგირებელი მოლეკულების ადსორბციისას ფორმირდება მულტიკომპლექსი და ბმების გადანაწილების შედეგად წარმოიქმნება რეაქციის პროდუქტები [29].

ნახშირჟანგის დაჟანგვის რეაქციის სიჩქარე $Pt_{0.25}Rh_{0.75}$ -ის მონოკრისტალის (111), (100), (410) და (210) წახნაგებზე სხვადასხვა ტემპერატურასა, $2 \cdot 10^{-7}$ მბარ -ის წნევის პირობებში და $CO:O_2=2:1$ შეფარდებისას მკვეთრად განსხვავდება [30]. 400-500K ტემპერატურის დიაპაზონში რეაქციის სიჩქარე სწრაფად იზრდება და შემდეგ მცირდება მონოკრისტალის სხვადასხვა წახნაგებზე. ტემპერატურა, რომელზეც მიიღწევა რეაქციის მაქსიმალური სიჩქარე მით მაღალია, რაც მეტია CO მოლეკულების ლატერალური ურთიერთქმედების ძალა. კატალიზური რეაქციის აქტივაციის ენერგია, აგრეთვე დამოკიდებულია კატალიზატორის ზედაპირის ჟანგბადით და ნახშირჟანგით დაფარვის ხარისხზე [31]. ზედაპირზე ადსორბირებული ჟანგბადის ატომები ზრდიან რეაქციის სიჩქარეს, ხოლო ლატერალური CO-ს მოლეკულები ამუხრუჭებენ.

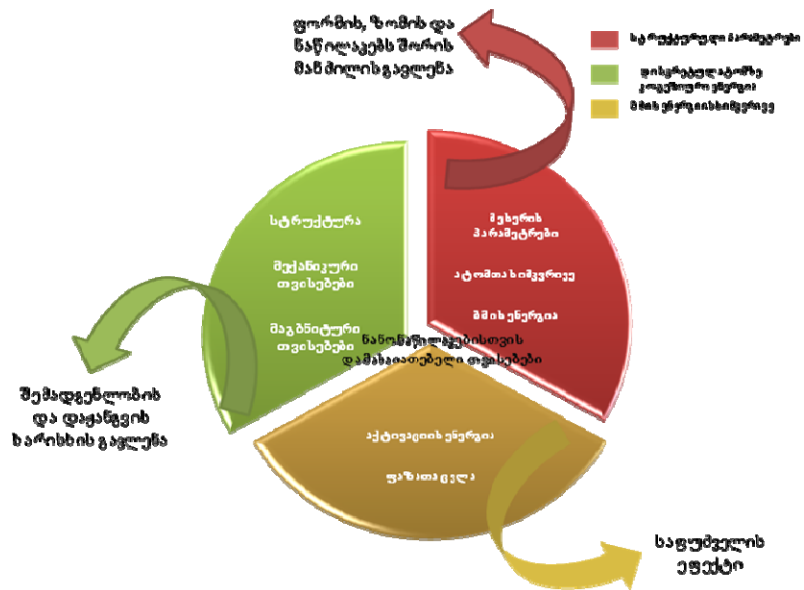
ნ. კობოზევმა პირველად შეეცადა დაედგინა აქტიური კომპონენტის ნაწილაკის ზომის დამოკიდებულება კატალიზური რეაქციის სიჩქარეზე [32]. შემდეგ გ. ბორესკოვმა ამ მიმართულებით გააგრძელა კვლევები და ჩამოაყალიბა წესი: ერთი და იგივე ქიმიური შემადგენლობის კატალიზატორებს ახასიათებთ თითქმის მუდმივი ხვედრითი კატალიზური აქტივობა (ხკა). ანალოგიურ დასკვნამდე მივიდა მ. ბუდარი და უწოდა რეაქციებს, რომლებიც ემორჩილება ამ წესს სტრუქტურულად-არამგრძნობიარე [33, 34], ხოლო სტრუქტურულად-მგრძნობიარე რეაქციებს, რომლების დამოკიდებულია აქტიური კომპონენტის დისპერსობის ხარისხზე [35-38]. შემდგომ მრავალ კვლევებმა აჩვენა, რომ ლითონებით კატალიზირებული ყველა რეაქცია შეიძლება დაიყოს ოთხ ძირითად ჯგუფად, რომლებშიც [66-76]:

1. ხვა სუსტად დამოკიდებულია დატანილი ლითონის ნაწილაკის ზომაზე (სტრუქტურულად არამგრძობიარე რეაქცია);
2. ხვა მცირდება ნაწილაკის ზომის შემცირებით (ე.წ. უარყოფითი განზომილების ეფექტი);
3. ხვა იზრდება ნაწილაკის ზომის შემცირებით (ე.წ. დადებითი განზომილების ეფექტი);
4. მაქსიმალურ ხვა-თი ხასიათდება იან შუალედური ზომის ნაწილაკები.

ნანონაწილაკის ზომის მიხედვით, ასეთი განსხვავებული ხვა-ს ქცევა აიხსნება კატალიზური რეაქციის რეაგენტების მიმართ ნანონაწილაკის რეაქციისუნარიანობის ცვალებადობით. მრავალი სამუშაო მიძღვნილია ნანონაწილაკების რეაქციისუნარიანობას. კატალიზური თვისებების ცვლილებასა და ნანონაწილაკების რეაქციისუნარიანობის შორის ზუსტი კორელაციის დასადგენად გამოყენებული რეალური ნიმუშები აღმოჩნდა გამოუსადეგარი. ამ სფეროში წარმატების მისაღწევად გამოყენებული იქნა მოდელოური სისტემები. ამ სისტემებში ბრტყელ მატარებლებს ფარავდენ ლითონური ნანონაწილაკებით ქიმიური და ფიზიკური მეთოდების გამოყენებით. პირველად ლითონური კლასტერების რეაქციისუნარიანობა გამოიკვლიეს პლატინის ჯგუფის ლითონებზე ნახშირჟანგის დაჟანგვის მაგალითზე [39-42]. მიღებული შედეგები გამოიყენეს დატანილი ნანოსტრუქტურების რეაქციისუნარიანობის ანალიზისთვის. მაგალითისთვის, $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ -ზე დატანილი პალადიუმის კლასტერებზე ნახშირჟანგის დაჟანგვის რეაქციის სიჩქარე სამჯერ იზრდება $>500\text{K}$ ტემპერატურის დიაპაზონში, როდესაც პალადიუმის კლასტერის ზომა იცვლება 4.9-დან 1.5 ნმ-მდე. ამ ეფექტის ასახსნელად იყო გამოყენებული ადრე დადგენილი პალადიუმის (111) წახნაგზე CO-ს დაჟანგვის რეაქციის მექანიზმი [43]. მექანიზმის თანახმად, ნანონაწილაკის ზომის შემცირებით იზრდება CO-ს ადსორბცია პალადიუმის ატომებზე, რომლებიც განლაგებულნი არიან კიდურებზე და წიბოებზე [44]. ნანოკლასტერების კატალიზური თვისებები ხშირ

შემთხვევაში რჩება არარეალიზებული მათი გამსხვილების და ნანონაწილაკების პოლიდისპერსულობის შედეგად. ნანოკლასტერების ზომის ერთგვაროვნება შესაძლოა მიღწეული იქნას მათი ლიგანდებით (ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები, პოლიმერები) სტაბილიზაციით. ნანოკლასტერების ლიგანდებით სტაბილიზაცია გულისხმობს მათ სტაბილიზაციას ელექტროსტატიკული და სტერიული ურთიერთქმედებით.

ნანოკლასტერები წარმოადგენენ საამშენებლო ბლოკებს ნანოსისტემების (ნანონაწილაკები) შესაქმნელად. ნანოსისტემების კატალუზური თვისებები დამოკიდებულია ნანოკლასტერების ქიმიურ და სტრუქტურულ მახასიათებლებზე (სქემა 2).



სქემა 2. ნანომასალების თვისებების გავლენა მათ კატალიზურ აქტივობაზე

ნანონაწილაკების ზომის შემცირება 1-100ნმ-ის დიაპაზონში მკვეთრად ცვლის ნაწილაკების ფიზიკო-ქიმიურ თვისებებს, როგორცაა - დნობის ტემპერატურა, თბოშემცველობა, ელექტროგამტარობა. ჩნდება ახალი ოპტიკური, მაგნიტური და ელექტრონული თვისებები. ამგვარად, ნანოზომის კატალიზატორის მასა (მოცულობა), რომელიც საჭიროა

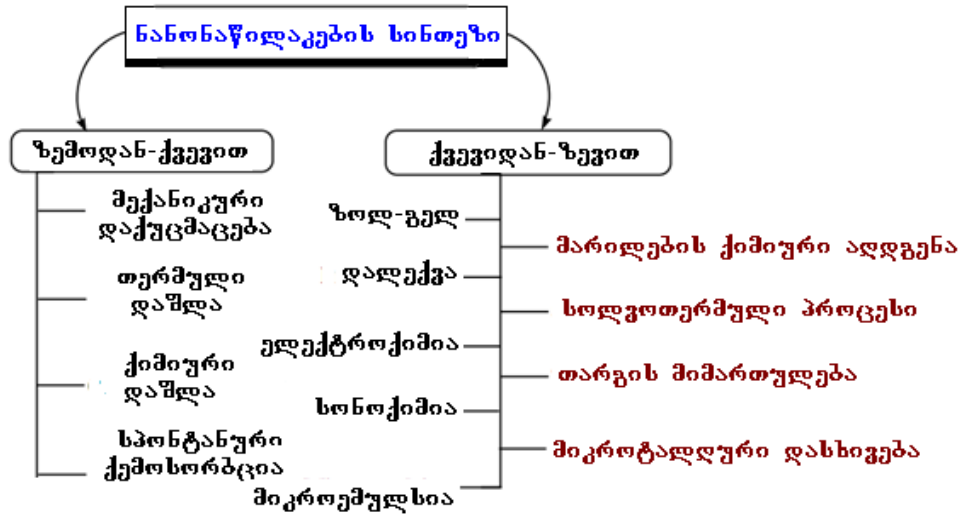
რეაქციის ჩასატარებლად, ზოგჯერ ათასჯერ ნაკლებია მაკროზომის კატალიზატორთან შედარებით, რაც იძლევა ძვირფასი კომპონენტების ეკონომიის საშუალებას ნანოკატალიზატორის სინთეზის პროცესში. გარდა ამისა, განსაკუთრებული თვისებების გამო, ნანონაწილაკები აძლიერებენ კატალიზურ აქტივობას, რაც იძლევა ისეთი კატალიზური რეაქციების ჩატარების საშუალებას, რომლებიც ვერ ხერხდებოდა ანალოგიური მაკროზომის მასალებით.

ნანონაწილაკის თვისებები დამოკიდებულია ზომაზე და სტაბილიზაციაზე, რაც თავის მხრივ დამოკიდებულია მიღების მეთოდზე.

1.5. ნანომასალების მიღების მეთოდები

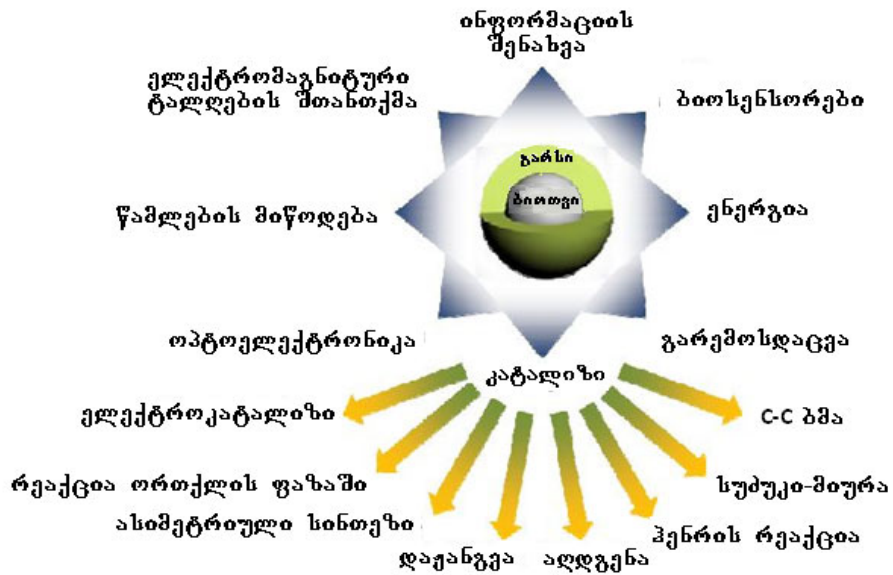
არსებობს ნანომასალების სინთეზის ორი მიდგომა - „ზევიდან ქვევით“ და „ქვევიდან ზევით“ (სქემა 3). „ზევიდან ქვევით“ მეთოდში ნაწილაკის ზომის შემცირება ხდება ნივთიერების დაქუცმაცებით მექანიკურად ან ლითოგრაფიული გამოწვით. ამ მეთოდის უარყოფითი მხარეა, ნანობიექტების ზედაპირის სტრუქტურის გაუვარესება დეფექტების წარმოქმნის შედეგად და ნარჩენების დიდი რაოდენობა. მაგალითად, ნანოსტრუქტურის გამტარობა მცირდება დეფექტებზე მუხტების გაბნევის გამო. მაგრამ მეთოდს ხშირად იყენებენ, ვინაიდან პროცეს მაღალი მწარმოებლობა ახასიათებს.

„ქვევიდან ზევით“ მიღების მეთოდი წარმოადგენს საამშენებლო ბლოკებით (ატომები და მოლეკულები) ნანობიექტების სინთეზს [45].



სქემა 3. ნანონაწილაკების სინთეზის სხვადასხვა გზები

ბოლო დროს დიდი ყურადღება ექცევა ბირთვი-გარსის ტიპის ნანონაწილაკებს მათი კატალიზში ფართო გამოყენების შესაძლებლობის გამო(სქემა 4) [46].



სქემა 4. ბირთვი-გარსის ტიპის ნანონაწილაკების გამოყენების სფეროები

ბირთვის და გარსის რაციონალური აწყობით მიიღება ისეთი ნაწონაწილეკები, რომლებიც გამოირჩევიან მაღალი აქტივობით, სელექტიურობით და ეკოლოგიური უსაფრთხოებით კონკრეტული ამოცანის გადასაწყვეტად.

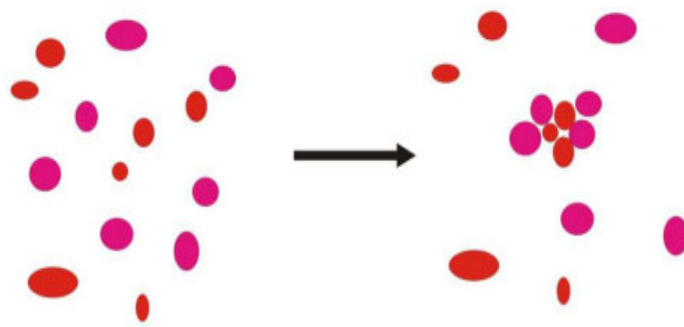
შეიძლება გამოიყოს ბირთვი-გარსის ტიპის ნაწონაწილეკების სამი ძირითადი უპირატესობება [47]:

1. ზედაპირის სხვადასხვა მორფოლოგიის (ფორიანობა, ზედაპირის ფართი და სხვ.) შესაქმნელად ბირთვი გამოიყენება, როგორც საყრდენი, რაც მასალას ანიჭებს საუკეთესო კატალიზურ მახასიათებლებს;
2. ბირთვსა და გარს შორის სინერგიზმი ხელს უწყობს მაღალ კატალიზურ/სელექტიურ ეფექტურობას;
3. ბირთვი-გარსის თვისებების სელექტიური არჩევანი საშუალებას იძლევა მათ კომბინირებულ გამოყენებას კატალიზში, მაგ. მრავალჯერადათ გამოსაყენებელი მაგნიტურად გამიჯნული ნაწონაწილეკატორები. ამგვარი კატალიზატორების კატალიზური აქტივობა დამოკიდებულია ბირთვსა და გარს შორის სინერგეტიკულ ურთიერთქმედების ეფექტზე. არსებობს სამი ძირითადი ეფექტი, რომელიც მნიშვნელოვან როლს ასრულებს მასალების კატალიზურ აქტივობაზე:
 1. ლიგანდის ეფექტი. ატომთა სიახლოვის გამო, ურთიერთქმედება ბირთვსა და გარს შორის იწვევს კომპონენტებს შორის მუხტების გადატანას;
 2. ჯგუფური ეფექტები. განისაზღვრება ზედაპირზე მასალის ადსორბციით, სხვადასხვა ატომური ჯგუფებით;
 3. გეომეტრიული ეფექტები. წარმოიქმნება ზედაპირული ატომების სხვადასხვა რეაქციისუნარიანობის გამო.

ნანონაწილაკების ერთ-ერთ თავისებურებას წარმოადგენს ზედაპირის/მოცულობასთან მაღალი შეფარდება. თუ ნანონაწილაკის ზომა 100ნმ ნაკლებია, ზედაპირზე მდებარე ატომების რიცხვის წილი მკვეთრად იზრდება და აღწევს მაქსიმუმს, როდესაც ნანონაწილაკის ზომა 10ნმ-ზე ნაკლებია. ასეთ ნაწილაკებს მოცულობითი სტრუქტურა პრაქტიკულად არ გააჩნიათ. კუთრი ზედაპირის მაღალი მნიშვნელობის გამო, ნანონაწილაკებს ახასიათებთ თავისუფალი ენერგიის სიჭარბე. ზედაპირის ჭარბი ენერგიის შემცირება ნანონაწილაკების გამსხვილების (აგრეგაცია) პროცესის შედეგია[48-50].

აგრეგაცია დიდ გავლენას ახდენს ნანონაწილაკების რეაქციის უნარიანობაზე, რაც აიხსნება ორი მექანიზმით:

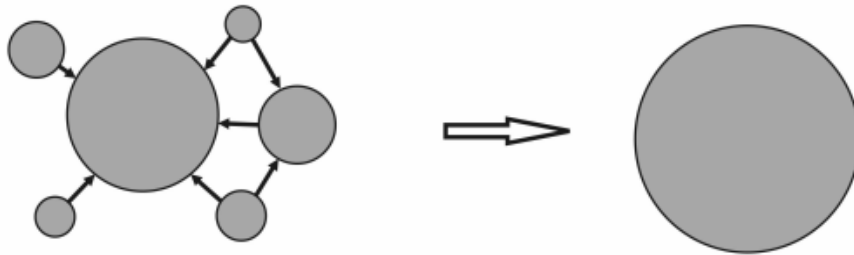
1. აგრეგაციის დროს ნაწილაკები მიიზიდებიან ერთმანეთისკენ და ნაწილაკების საერთო ზედაპირის ფართობი და რეაქციისუნარიანი უბნების რაოდენობა მცირდება (სურათი 5). ე. ჰოთზეს მოდელის თანახმად ნანონაწილაკების რეაქციისუნარიანობა რამდენიმე რიგით მცირდება, აგრეგატების სწრაფი ზრდის შედეგად [51]. აგრეგაციის პროცესი შეუქცევადია და შესაძლებელია, რომ მიმდინარეობდეს დაბალ ტემპერატურაზე.



სურათი 5. ნანონაწილაკების აგრეგაციის სქემა

1. ნაწილაკების გამსხვილების პროცეს ოსტვალდის მომწიფებას უწოდებენ. ლიტერატურაში მომწიფებას უწოდებენ მსხვილი ნაწილაკების ზრდას უფრომცირე ზომის ნაწილაკების ხსნადობის ხარჯზე (სურ.6).

მომწიფების პროცესის კინეტიკა დამოკიდებულია ნივთიერების ხსნადობასა და დიფუზიის კოეფიციენტზე.



სურათი 6. ნანონაწილაკების მომწიფების პროცესის სქემა

ვინაიდან ატომების და მოლეკულების თვისებები ნაწილაკის ზედაპირზე განსხვავდებიან ნაწილაკის მოცულობაში ატომების თვისებებისაგან, ნანონაწილაკების ქიმიური პოტენციალი დამოკიდებულია ზედაპირის სიმრუდეზე და განისაზღვრება შემდეგი განტოლებით:

$$\Delta\mu = \gamma 8\pi R dR \frac{\Omega}{dV} = 2\gamma \frac{\Omega}{R}$$

სადაც: $\Delta\mu$ -ქიმიური პოტენციალის ცვლილება; γ -ზედაპირული დაჭიმულობა; R -გამრუდების რადიუსი; Ω - მოლეკულის (ატომის) მოცულობა. გამოსახულება ცნობილია, როგორც იუნგი-ლაპლასის და ალწერს ქიმიური პოტენციალთა სხვაობას გამრუდებულ ნანონაწილაკის ზედაპირზე ბრტყელ ზედაპირთან შედარებით. ეს გამოსახულება გამოიყენება ნებისმიერი ფორმის ზედაპირისთვის. გამრუდებული ზედაპირი გამოსახება ორი ძირითადი გამრუდების რადიუსით, სადაც ამოზნექილი ზედაპირისთვის $R > 0$, და ჩაზნექილისთვის $R < 0$. ამოზნექილი და ჩაზნექილი ზედაპირებისთვის ქიმიური პოტენციალის სიჭარბე გამოსახება შემდეგი განტოლებით:

$$\Delta\mu = \gamma\Omega \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

სადაც: R_1 და R_2 - გამრუდების რადიუსი.

ამოზნექილი ზედაპირისთვის გამრუდება დადებითია და ატომის ქიმიური პოტენციალი უფრო მაღალია ვიდრე სიბრტყეზე. ამგვარად, მასის გადატანა ამოზნექილი ზედაპირიდან ხდება ბრტყელ ზედაპირზე. და პირიქით, თუ ზედაპირი ჩაზნექილია (გამრუდების რადიუსი უარყოფითია) ატომის ქიმიური პოტენციალი უფრო მცირეა ბრტყელ ზედაპირთან შედარებით, ამ შემთხვევაში მასის გადატანა ბრტყელი ზედაპირიდან ჩაზნექილზე ხდება. გამხსნელში ორი სხვადასხვა რადიუსის ნაწილაკი ($R_1 \gg R_2$) ამყარებს წონასწორობას გამხსნელთან და რადგან მცირე ზომის ნაწილაკების ხსნადობა უფრო მეტია, სისტემაში მცირე ზომის ნაწილაკები გამოილექება მსხვილზე, რის შედეგად იწყება აგრეგაციის პროცესი.

1.6. ნანონაწილაკების სტაბილიზაცია

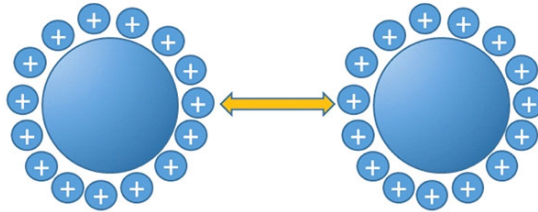
აგრეგაციის პროცესის თავიდან აცილებისთვის გამოიყენება ნანონაწილაკების ზედაპირის სტაბილიზაცია. განვიხილოთ სტაბილიზაციის სამი მეთოდი-ელექტროსტატიკური, სტერიული/ელექტროსტატიკური და სტერიული.

ელექტროსტატიკური სტაბილიზირება.

ხსნარში საწყისი ნივთიერების ანიონები ან კათიონები განიცდიან ასოციაციას ნანონაწილაკებთან, წარმოიქმნება ორმაგი ელექტრონული შრე, რაც იწვევს ელექტროსტატიკურ განზიდვას და ხელს უშლის აგრეგაციას.

ელექტროსტატიკური სტაბილიზაციის დროს გამოიყენება ორმაგი ელექტრული შრის თეორია (დლფო). ორ დამუხტულ ნაწილაკს შორის ერთდროულად მოქმედებს ვან-დერ-ვაალსის მიზიდულობის (გამოწვეულია ატომებში ელექტრონების მოძრაობით) და

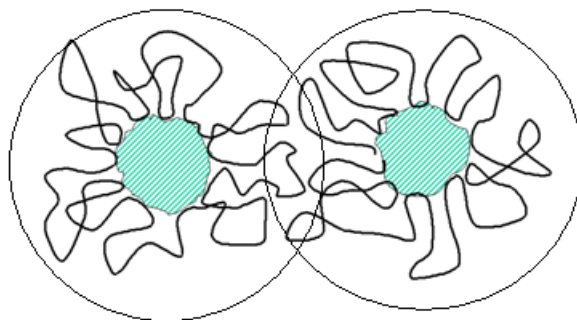
ელექტროსტატიკური განზიდულობის ძალები, რომლებიც ხელს უშლიან ნაწილაკების აგრეგაციას (სურათი 7).



სურათი 7. ელექტროსტატიკური სტაბილიზაცია

სტერიული/ ელექტროსტატიკური სტაბილიზაცია

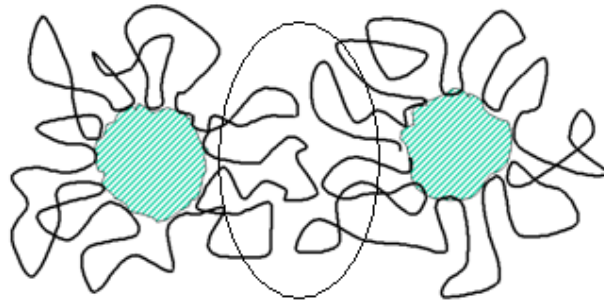
სტერიული/ელექტროსტატიკური სტაბილიზაცია სტერიული და ელექტროსტატიკური სტაბილიზაციების კომბინაციას წარმოადგენს. ამ შემთხვევაში გამოიყენება იონოგენური პოლიმერები (პოლიელექტროლიტები). პოლიმერების სტრუქტურაში დამუხტული ჯგუფების არსებობა პოლიელექტროლიტური მოლეკულებით გარსშემორტყმულ ნაწილაკებს შორის დამატებით განზიდულობას იწვევს (სურათი 8).



სურათი 8. სტერიული/ელექტროსტატიკური სტაბილიზაცია

სტერიული სტაბილიზაცია.

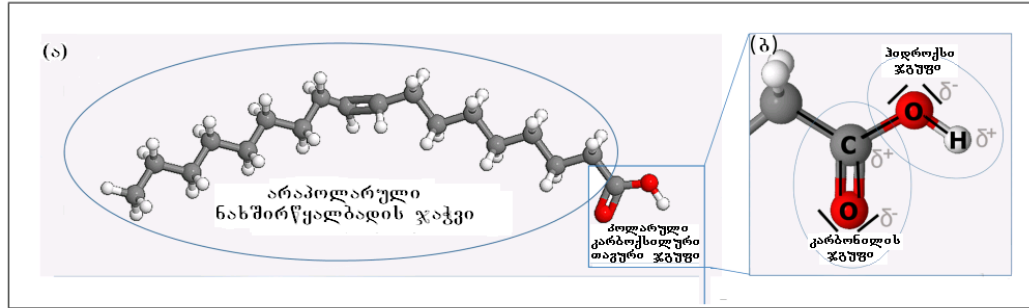
სტერიული სტაბილიზაცია გამოწვეულია ნანონაწილაკის ზედაპირზე პოლიმერების ან ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების ფიზიკური ან ქიმიური ადსორბციით [52]. ნანონაწილაკების ზედაპირზე ადსორბირებული პოლიმერული მოლეკულები ქმნიან დამცავ შრეს, რაც ხელს უშლის ნაწილაკების აგრეგაციას და დაჟანგვას (სურათი 9).



სურათი 9. სტერიული სტაბილიზაცია

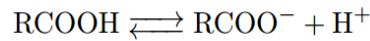
ვინაიდან წინამდებარე სამუშაოში ნანონაწილაკების სტაბილიზაცია ხორციელდება ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებით (ოლეინმჟავა) დეტალურად განვიხილოთ ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების (კარბოქსილის მჟავების) სტრუქტურა და ფიზიკური თვისებები.

კარბოქსილის მჟავები წარმოადგენენ ჰიდროკარბონულ მოლეკულებს, რომლებიც შეიცავენ კარბოქსილურ (COOH) სათავურ ფუნქციურ ჯგუფს (სურ.10 ა). ამ ფუნქციურ ჯგუფში ნახშირბადი, ერთის მხრივ, ორმაგი ბმით დაკავშირებულია ჟანგბადთან (კარბონილის (C=O) ნაწილი), ხოლო მეორე მხრივ, ჰიდროქსილის ჯგუფთან (OH), რაც ნაჩვენებია სურათი 10 (ბ).



სურათი 10. ოლეინმჟავას მოლეკულის მოდელი

სათავური ფუნქციური ჯგუფი განაპირობებს მოლეკულის ქიმიურ თვისებებს, რომელთაგან ყველაზე აღსანიშნავია მჟავიანობა.



მჟავიანობა ძირითადად გამოწვეულია ორგანული ფუნქციური ჯგუფის მაღალი პოლარობით. იმ შემთხვევაში, თუ ჟანგბადი, როგორც ელექტროუარყოფითი ატომი კოვალენტურად ებმევა ნახშირბადის ან წყალბადის ატომს, ფორმირდება მუდმივი ძლიერი დიპოლი, რაც ფუნქციურ ჯგუფს ჰიდროფილურს ხდის სურათი 10(ბ). მეორე მხრივ, ნახშირწყალბადის ჯაჭვი არაპოლარულია და შესაბამისად ჰიდროფობური. აქედან გამომდინარე, კარბოქსილის მჟავას მოლეკულა წარმოადგენს ამფიფილურ ნაერთს, რომელსაც ჰიდროფილური (პოლარული) და ჰიდროფობური (არაპოლარული) თვისებები ახასიათებს [53].

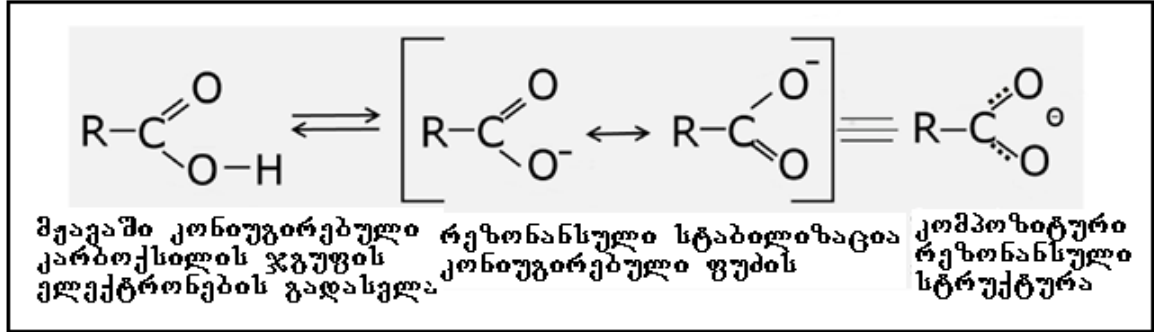
კარბოქსილის მჟავებით (ლიგანდი) ნანონაწილაკების სტაბილიზაციის დროს, ნახშირწყალბადის ჯაჭვი ურთიერთქმედებს გამხსნელთან, რითაც განსაზღვრავს ნანონაწილაკების ხსნადობას და უზრუნველყოფს ჰიდროფობურ ზედაპირს [54]. მეორე მხრივ, ჰიდროფილური სათავური ჯგუფი უკავშირდება ნანონაწილაკების ზედაპირს და ხელს უშლის ნანონაწილაკების შემდგომ ზრდას და აგრეგაციას. ლიგანდის ნანონაწილაკთან დაკავშირების სამი ტიპის

არსებობს: ქემოსირბცია, ფიზიკური ადსორბცია და ჰიდროფობური ადსორბცია. ქემოსორბციის დროს ლიგანდისა და ნანონაწილაკს შორის ფორმირდება კოორდინაციული ბმა. ფიზსორბცია განპირობებულია ელექტროსტატიკური და ვან-დერ-ვაალსის მიზიდულობის ძალებით [55, 56]. ხოლო, ჰიდროფობური ადსორბცია-ზედაპირზე ჰიდროფობური ლიგანდის ადსორბციით არის გამოწვეული. ადსორბციული მოვლენების შესაფასებლად ფართოდ იყენებენ ლენგმიურის და ფრეინდლიხის ადსორბციის იზოთერმებს [57-59]. მყარ ზედაპირზე ორგანული ლიგანდების ადსორბციის შედეგად ფორმირდება მონო ან მრავალშრიანი ფენა. თუ ექსპერიმენტული მონაცემები შეესაბამება ლენგმიურის იზოთერმას - ადსორბციული ფენა მონოშრიანია; ფრეინდლიხის იზოთერმას - ადსორბციული ფენა მრავალშრიანია [59, 60].

1.7. ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების ნანონაწილაკებთან მიერთების მექანიზმი

ნანონაწილაკების სინთეზი მოითხოვს არა მხოლოდ ამფიფილური თვისების მქონე ლიგანდს, არამედ ნანონაწილაკის მორფოლოგიის და ზომის კონტროლის მიზნით ლიგანდის ქემოსორბციას ნანონაწილაკის ზედაპირთან [61].

ნახშირწყალბადის მჟავების იონიზაციის უნარი დამოკიდებულია მათი ბმის რიგის მნიშვნელობაზე და ელექტრონულ თვისებებზე. ორმაგი ბმის დელოკალიზაციის შედეგად, ჟანგადების ატომებს შორის წარმოიქმნება უარყოფითი მუხტის განაწილება, რაც იძლევა პროტონის განდევნის და იონიზაციის საშუალებას, შედეგად წარმოიქმნება კარბოქსილატის იონი (სურ.11).

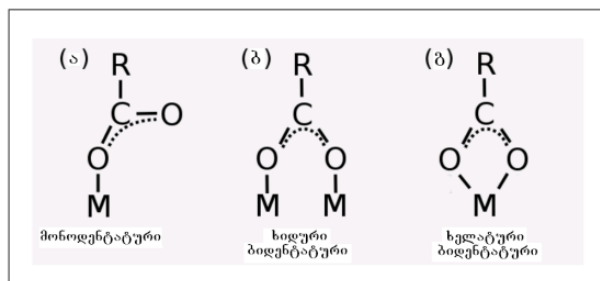


სურათი 11. კარბონმჟავას მოლეკულაში შეუღლებული ფუნქციის რეზონანსული სტაბილიზაცია.

კარბოქსილატის იონს ლითონთან დაკავშირების სხვადასხვა ხერხი არსებობს: მონოდენტანტური, ხელატური ან ხიდურ ბიდენტანტური კონფიგურაციის შექმნით (სურათი 12. ა, ბ, გ).

კარბოქსილატის იონის ლითონთან ურთიერთქმედების ტიპი დგინდება ინფრაწითელი ფურეე სპექტროსკოპიის მეთოდის გამოყენებით. გ. დიაკონის და რ. ფილიფსის კვლევებში ბმის ტიპი განისაზღვრება ტალღური რიცხვების სხვაობის (Δ) მიერ ასიმეტრიული $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ და სიმეტრიული $\nu_s(\text{COO}^-)$ ჯგუფების რხევის მიხედვით [62].

- Δ (200 – 320 სმ^{-1}) მონოდენტანტური
- Δ (140 – 190 სმ^{-1}) ხიდური ბიდენტანტური
- Δ (< 110 სმ^{-1}) ხელატური ბიდენტანტური

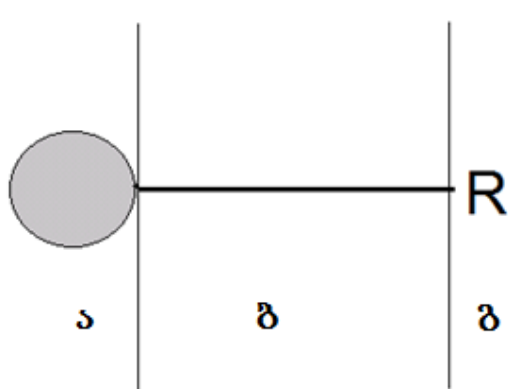


სურათი 12. კარბოქსილატის იონს ლითონის ზედაპირთან კოორდინირება
 M - ლითონის ატომი; C - ნახშირბადი; O - ჟანგბადი; R- ნებისმიერი ნახშირბადის ჯაჭვი

1.8. ლიგანდებით კეთილშობილი ლითონის ნანონაწილაკების ქიმიური მოდიფიცირება

ლიგანდებით ქიმიური მოდიფიცირება ანიჭებს ნანონაწილაკებს ახალ თვისებებს. კონკრეტული მიზნის მისაღწევად ირჩევენ შესაბამის მოდიფიკატორს. მნიშვნელოვანია, რომ არჩეული მოდიფიკატორი ზედაპირთან უფრო ძლიერი ბმით იყოს დაკავშირებული და, ზოგ შემთხვევაში, შეძლოს პირველადი მოდიფიკატორის ჩანაცვლება. როგორც წესი, ზედაპირის ქიმიური მოდიფიკატორის მოლეკულა შედგება სამი ელემენტისგან (სურათი 13):

1. ანკერული ჯგუფი. მოდიფიცირებული ზედაპირის მიმართ მაღალი შეთავსებადობა;
2. ლინკერი ან სპეისერი. ყოფს ბოლო ფუნქციონალურ ჯგუფს და ზედაპირს;
3. ბოლო ფუნქციონალური ჯგუფი. განსაზღვრავს მოდიფიცირებული ზედაპირის ახალ თვისებებს.



სურათი 13. ნანონაწილაკის ზედაპირის მოდიფიკატორის ქიმიური სტრუქტურა
ა) ანკერული ჯგუფი; ბ) ლინკერი ან სპეისერი; გ) ბოლო ფუნქციონალური ჯგუფი

ლითონის ზედაპირთან ურთიერთქმედებით მოდიფიკატორები პირობითად იყოფა სამ ჯგუფად:

ა) ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედება (იონური, ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები (ზან), პოლიელექტროლიტები და სხვ.);

ბ) კოორდინაციული ურთიერთქმედება (ამინები, ფოსფინების წარმოებულები, დიალკილსულფიდები და სხვ.);

გ) კოვალენტური ურთიერთქმედება (თიოლები, დისულფიდები და სხვ.).

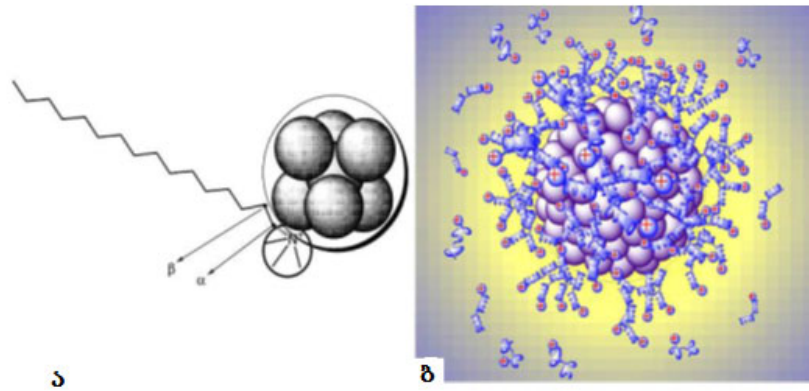
ლიგანდის ზედაპირთან ბმის ენერჯის სიდიდის სხვაობით ურთიერთქმედების სახეობები შეიძლება დაიყოს შემდეგ რიგად:

კოვალენტური > დონორულ/აკცეპტორული > ელექტროსტატიკური

ზედაპირულ ატომებსა და მოდიფიკატორის ბოლო ჯგუფებს შორის კოვალენტური ბმების არსებობა ხელს უწყობს სისტემის უფრო ეფექტურ სტაბილიზაციას, როგორც კინეტიკურ ასევე თერმოდინამიკურ ასპექტში.

კეთილშობილი ლითონების კოლოიდების ზედაპირი დამუხტულია. მუხტის ნიშანი დამოკიდებულია ლითონის ბუნებასა და მის სოლვატაციის უნარზე ხსნარში მყოფ იონებთან ან იოგენურ ფუნქციურ ჯგუფებთან. მაგალითისთვის, გალოგენიდ-ანიონების (მაგ. კათიონურ ზან-ში) ვერცხლზე ადსორბციის გამო, ვერცხლის ნანონაწილაკები უარყოფითად იმუხტებიან. გალოგენიდ-იონებს (ფტორიდების გარდა) ახასიათებთ მაღალი შეთავსებადობა ვერცხლის კრისტალურ მესერთან, რის გამოც ისინი ადსორბირდებიან ნანოკლასტერების ზედაპირზე და მუხტავენ მას უარყოფითად. უარყოფითად დამუხტულ ნაწილაკზე ადსორბირდება მოდიფიკატორის კათიონი, რაც ხელს უწყობს ნანონაწილაკის სტაბილიზაციას. ამდაგვარი მექანიზმი ლ. ვანგის და ლ. ხუსის მიერ, სადაც წყლის არეში ვერცხლის ნანონაწილაკები სტაბილიზირებულია კათიონურ ზან-ით (ცეტილტრიმეტილამონიუმი (ცტმა) [63]. უარყოფითად დამუხტულ ნანოკლასტერის ზედაპირზე ადსორბირდება ზან-ის კათიონები, ხოლო

ჰიდროფობური ნახშირბადის რადიკალები ანიჭებენ მათ ჰიდროფობურ თვისებებს. ჰიდროფობურ ზედაპირზე ცეტილური ფრაგმენტებით შიგნით ჯგუფთებიან დადებითად დამუხტული ცტმა-ს მოლეკულები ტრიმეტილ-ამონიურ ფრაგმენტებით გარეთ. შედეგად ნანონაწილაკების ზედაპირზე ფორმირდება ზან-ის მოლეკულების ორმაგი შრე (სურათი 14).



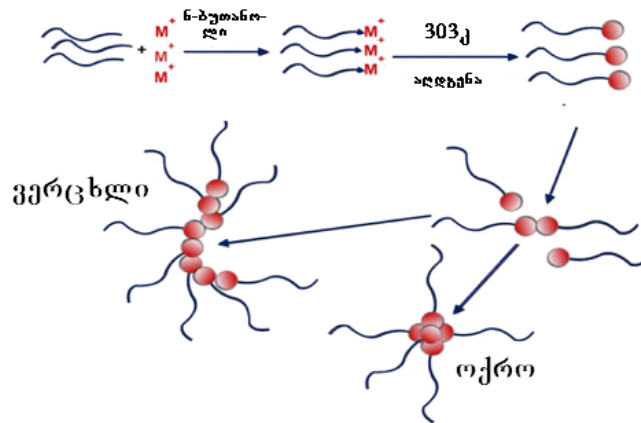
სურათი 14. ნანონაწილაკების ზედაპირზე ზან-ის ფორმირება
 ა) ცტმა-ს კათიონებით სორბირებული ნანოვერცხლის მოდელი; ბ) სამგანზომილებიანი მოდელი

1.9. ლიგანდების კოორდინაციული ურთიერთქმედება ნანონაწილაკის ზედაპირთან

ლიგანდის ლითონის ნანონაწილაკის ზედაპირთან კოორდინაციური ურთიერთქმედების შემთხვევაში მიიღწევა უფრო ეფექტური მოდიფიცირება. ს. სონსის და უ. ჟანგის სტატიაში აღწერილია პალადიუმის ნანოკლასტერების სინთეზი. *in-situ* ახდენენ მოდიფიცირებას ფოსფინის დაბალმოლეკულური ორგანული წარმოებულით (ტრიფენილფოსფინით, ტრიოქტილფოსფინით). ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპის (TEM) მონაცემებიდან ნანონაწილაკები ხასიათდებიან ზომის ვიწრო განაწილებით და მათი საშუალო დიამეტრი შეესაბამება 5ნმ-ს [64]. შემდეგ, ლიგანდური გაცვლის მეთოდით პირველადი ლიგანდი ჩაანაცვლეს მაღალმოლეკულურ პოლიდენტანტურ აგენტებით ((DPPE, DPPP და სხვ.). ფოსფინის პოლიდენტანტურ ორგანულ წამოებულებს უფრო მკაფიოდ აქვთ გამოხატული მასტაბილიზირებელი თვისებები, ვიდრე

მონოდენტანტურს, რაც ანიჭებს მიღებულ ნანონაწილაკებს უფრო მდგრად სტაბილიზაციას.

ტ. მიშრამ განიხილა ვერცხლის და ოქროს ნანონაწილაკების სინთეზი ორფაზიან (წყალი/ტოლუოლი) სისტემაში. აღმდგენელად იყენებდნენ ბუთანოლს, ხოლო მოდიფიკატორის როლს ასრულებდა ჰექსადეცილამინი. ჰექსადეცილამინი ლითონის ზედაპირზე ამინოჯგუფით ადსორბირდებოდა, ხოლო არაპოლარული ნახშირბადის რადიკალები გარეთ იყო მიმართული (სურათი 15). TEM-ის მონაცემების თანახმად მიიღეს 10ნმ ზომის ვერცხლის გაწელილი და ოქროს სფერული ნანოსტრუქტურები.

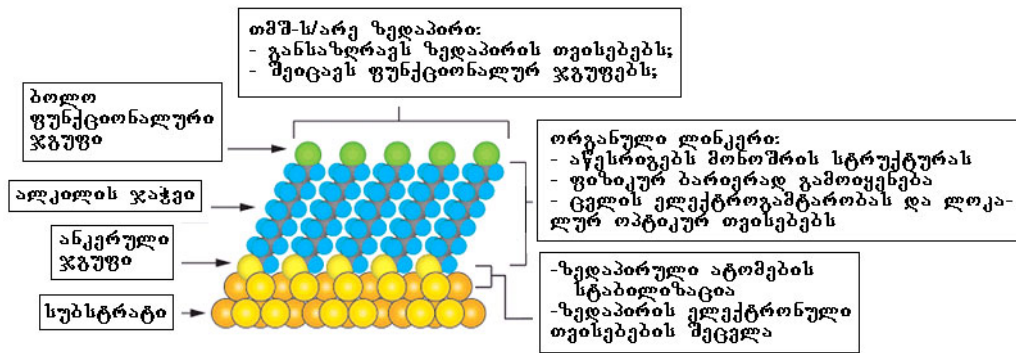


სურათი 15. ჰექსადეცილამინით სტაბილიზებული ვერცხლის და ოქროს ნანონაწილაკების წარმოქმნის და გამსხვილების შესაძლო მექანიზმი

ანალოგიური კოორდინაციული ბმა წარმოიქმნება ლითონის ზედაპირზე დიალკილსულფიდების სტაბილიზაციით. დიალკილსულფიდები განსხვავდებიან გოგირდის (II) სხვა ორგანულ წარმოებულებისგან, რადგან C-S კოორდინაციული ბმა საკმაოდ ძლიერია და არ წარმოიქმნება Me-S კოვალენტური ბმა [66].

1.10. თვითამწყობი მონომრეები

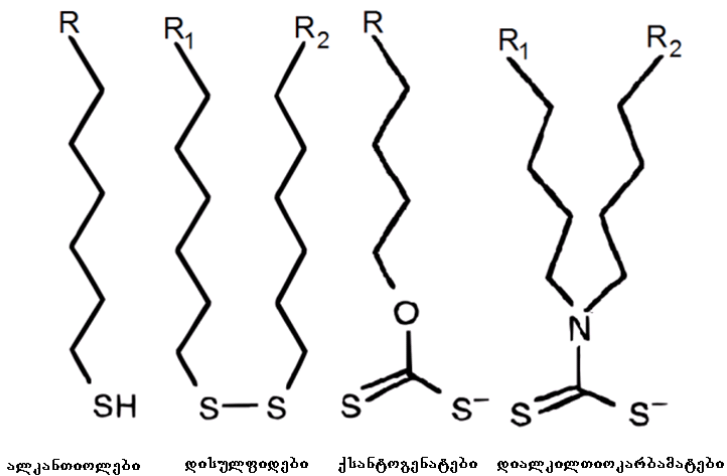
თვითამწყობი მონომრეები (თამ). ორგანული ნაერთების მონომრეები, წარმოიქმნება მყარი სხეულის ზედაპირზე ან სითხეში ხსნარიდან ან გაზური ფაზიდან მოდიფიკატორის ადსორბციის პროცესში [67]. ადსორბირებული მოლეკულები სპონტანურად წესრიგდებიან კრისტალურ ან ნახევრადკრისტალურ სტრუქტურაში (სურათი 16).



სურათი 16. სიბრტყე (111)-ზე ოქროს ზედაპირზე ალკანთიოლატის თამ -ის ზოგადი სტრუქტურა

შესწავლილია ალკანთიოლების თამ-ი ოქროს, ვერცხლის, სპილენძის და პალადიუმის ზედაპირზე. ალკანთიოლატის თამ -ები ოქროს ზედაპირზე პირველად 1982 წელს მიიღო ნუზომ [68]. თამ-ის ფორმირებისას ანკერული ჯგუფით, რომელიც შედის მონაწილე მოლეკულების შემადგენლობაში და ხასიათდება მაღალი შეთავსებადობით ზედაპირთან შენაცვლეს პირველადი ადსორბირებული შრე. თამ -ის კეთილშობილი ლითონების მიმართ მაღალი შეთავსებადობა იძლევა მოწესრიგებული ორგანული მონომრეების მიღების საშუალებას.

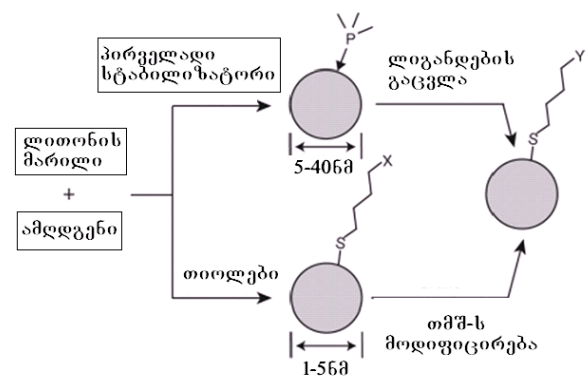
გარდამავალი ლითონების ზედაპირზე თამ-ის ფორმირებისთვის პრეკურსორად, როგორც წესი, იყენებენ გოგირდის ორგანულ წარმოებულს (თიოლები, დისულფიდები, კსანტოგენატები და სხვ.) (სურათი 17).



სურათი 17. თამ-ს პრეკურსორების ზოგადი სტრუქტურა
 R, R1, R2 – ბოლო ფუნქციონალური ჯგუფები – OH, -NH₂, -COOH, -SO₃H და სხვ.

თამ-ები ფორმირდებიან, როგორც ბრტყელ (ლითონის პირები, ფოლგა და სხვ.), ასევე გამრუდებულ (კოლოიდები, ნანოკრისტალები და ნანომავთულები) ნანოსტრუქტურების ზედაპირზე. თამ-ის სტრუქტურა უფრო მოწესრიგებულია ბრტყელ ზედაპირებზე და შეიცავს ნაკლებ დეფექტებს.

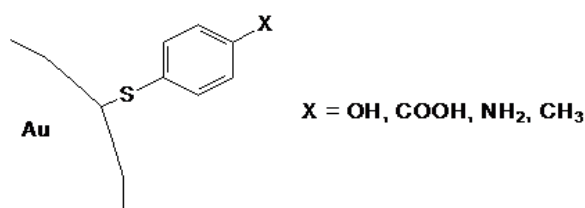
ნანონაწილაკების ზედაპირზე თამ-ების სასურველი თვისებების მისაღებად არსებობს სამი ძირითადი სტრატეგია (სქემა 5) [68]:



სქემა 5. ნანოკლასტერების ზედაპირის მოდიფიცირების სტრატეგია

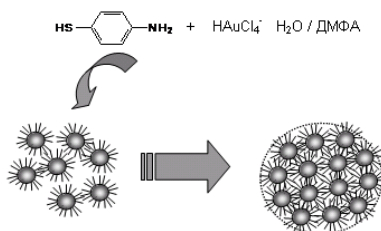
1. *in situ* მოდიფიცირება. ერთ სტადიაში საბოლოო პროდუქტის მიღება. *in situ* მოდიფიცირება ხშირად გამოიყენება გარდამავალი ლითონ-

ნების კოლოიდების სინთეზში. მაგალითისთვის, განვიხილოთ გიდროფილური ნანონაწილაკების მისაღებად ბრუსტის მეთოდი [69]. ჰიდროფილური ნანონაწილაკების მისაღებად რეაქციულ არეში ამატებენ ჰიდროფილური ფუნქციონალური ჯგუფით თიოლის აგენტებს. ავტორებმა მიიღეს თიოფენოლებით ფუნქციონირებული ოქროს ნანონაწილაკები (სქემა 6). თიოფენოლის ანკერის ჯგუფის გამოყენებამ განსაზღვრა ნაწილაკების საშუალო ზომა, რომელიც მართებულია ყველა შემთხვევისთვის.



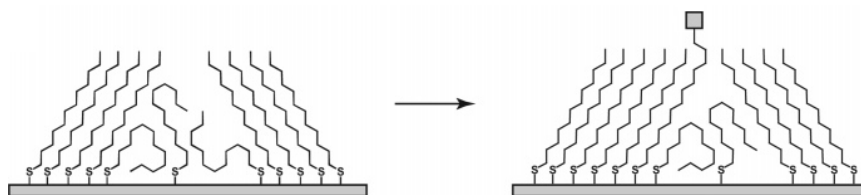
სქემა 6. მოკლე არომატული თიოლებით მოდიფიცირებული ოქროს ნანონაწილაკის ზედაპირი

ამავე დროს, გარე ფუნქციური ჯგუფის ბუნება გავლენას ახდენს ნანონაწილაკების აგრეგაციასა და თვითორგანიზაციაზე. *n*-ამინოთიოფენოლის კონცენტრაციის ზრდის დროს შეინიშნება მოდიფიკატორის ზედაპირთან უფრო მჭიდრო კავშირი, რაც ხელს უწყობს გარე ამინოჯგუფებით ლითონის ან ნანონაწილაკების კოორდინაციას და ფორმირდება მაღალი სიმკვრივის მქონე სამგანზომილებიანი აგრეგატები (სქემა 7) [70].



სქემა 7. ზედაპირის *n*-ამინოთიოფენოლით მოდიფიცირებული ოქროს ნანონაწილაკების აგრეგატების ფორმირება

2.ლიგანდური გაცვლა. “რბილიაგენტის” (სუსტად დაკავშირებული ზედაპირთან) გამოყენებით პირველ სტადიაზე მიიღება ნანონაწილაკები წინასწარ მოდიფიცირებული ზედაპირით [71, 72], ხოლო მეორე სტადიაზე “ზისტი აგენტი” ანაცვლებს “რბილ აგენტს”. სტრატეგიას ირჩევენ რამდენიმე მიზეზის გამო. კოლოიდის სინთეზის პირობებში, თიოლური აგენტის არასტაბილურობის შემთხვევაში, იგი შეყავთ ქიმიური მოდიფიცირებისას. ასევე თიოლურ აგენტს არ ამატებენ სინთეზის პირველ სტადიაზე მისი უარყოფითად მოქმედების გამო ნანონაწილაკების ზომის ფორმირებისას. როგორც წესი, თამ-ის პრეკურსორი განდევნის მოდიფიკატორს, რომლის შეთავსებადობა ზედაპირთან უფრო სუსტია (ფოსფინების წარმოებულნი, ციტრატე-იონები) [73,74]. ამავე სქემით ხდება ზედაპირის მოდიფიკატორის ჩანაცვლება კომპლექსური თიოლებით [71] და დისულფიდებით თუ პირველ სტადიაზე ზედაპირი იყო მოდიფიცირებული უფრო დაბალმოლეკულური თიოლებით [75]. ი.ლისიეცკიმ და მ პილენმა პირველ სტადიაზე მიიღეს სტაბილიზირებული ალკილამონიუმის მარილებით ვერცხლის ორგანოზოლი. მეორე სტადიაზე - ჩანაცვლეს 3-მერკაპტოპროპან-სულფომჟავის ნატრიუმის მარილით. ალკილამონიუმის მარილებით სტაბილიზაცია ხორციელდება ელექტროსტატიკური ურთიერთქმედებით და სტერიული ეფექტებით, რის შედეგაც შესაძლებელია ნანონაწილაკების ზედაპირიდან ალკილამონიუმის გამოდევნა უფრო ეფექტური კოვალენტური სტაბილიზაციის მქონე მოდოფოკატორით [76].

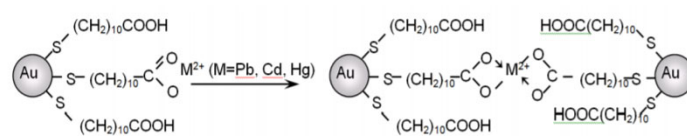


სურათი 18. თიოლური აგენტის ჩაშენება თმშ-ს ზედაპირის დეფექტებში

მოდიფიცირების კერძო შემთხვევას წარმოადგენს თიოლური აგენტის ჩაშენება მიღებული თამ -ის დეფექტებში (სურათი 18).

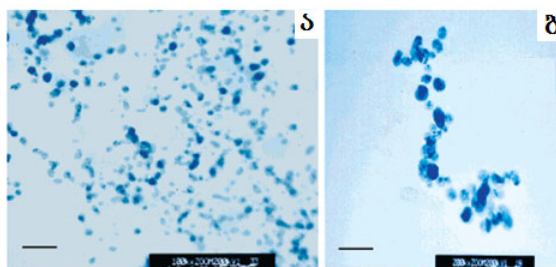
3. ნანოკლასტერების ზედაპირზე თამ -ის ფუნქციონალური ჯგუფების კოვალენტური მოდიფიცირება.

მოდიფიკატორის ფუნქციონალური ჯგუფები გარდამავალ ლითონების კათიონებთან წარმოქმნიან კლასტერულ სტრუქტურას. მათი ძირითადი კომპონენტი-ლითონის ნანონაწილაკებია (სქემა 8).



სქემა 8. ოქროს ნანონაწილაკების დიმერების მიღება

უ. კიმა და სხვ. მიიღეს ამდაგვარი კლასტერების მიღება და პრინციპულ საკითხს წარმოადგენს მოდიფიკატორის დამცნობის (გრაფტინგი) სიმკვრივე. თუ გრაფტინგი საკმაოდ მკვრივია შესაძლებელია აგრეგაციის პროცესი ჯაჭვების ან სამგანზომილებიანი აგრეგატების წარმოქმნით (სურათი 19) [77].



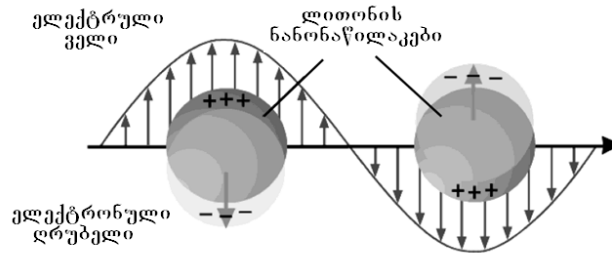
სურათი 19. TEM-ის მიკროფოტოები ოქროს ნანონაწილაკები (ა) და აგრეგირებული ოქროს ნანონაწილაკები Pb²⁺ დამატების შემდეგ (ბ)

კონცენტრაციის და კომპონენტების შეფარდების შეცვლით შესაძლოა ნანონაწილაკების კლასტერების წარმოქმნის პროცესის მართვა, ასოციატების ფორმირება ან დაშლა.

1.11. ნანონაწილაკების ოპტიკური თვისებები

ლითონის ნანონაწილაკების ოპტიკური თვისებები საგრძნობლად განსხვავდება ამავე ლითონის მაკროზომის მასალის თვისებებისგან. ლითონის ნანონაწილაკები შთანთქმავენ ელექტრომაგნიტურ გამოსხივებას ისეთ სპექტრალურ დიაპაზონში, სადაც მაკროზომის ნივთიერებებს არ გააჩნიათ შთანთქმის უნარი. ელექტრომაგნიტური გამოსხივების ურთიერთქმედება ლითონის ნანონაწილაკებთან იწვევს დელოკალიზირებული ელექტრონების წანაცვლებას. ელექტრონების მოძრაობის ტალღური წანაცვლება კოლექტიურ ხასიათისაა და ერთ ფაზაში მიმდინარეობს. თუ ნაწილაკის ზომა ბევრჯერ ნაკლებია დაცემული სინათლის ტალღის სიგრძეზე, ელექტრონების გადანაცვლება იწვევს დიპოლის წარმოქმნას (სურათი 20). შედეგად, ჩნდება ძალა, რომელიც მიისწრაფის შეაქციოს ელექტრონები წონასწორულ მდგომარეობაში. შექცევითი ძალის სიდიდე გადანაცვლების სიდიდის პროპორციულია (ტიპიური ოსცილატორის შემთხვევა), ამგვარად ნანონაწილაკში ელექტრონების კოლექტიურ რხევას გააჩნია საქუთარი სიხშირე. თუ ლითონის ნაწილაკის ზედაპირის მახლობლად თავისუფალი ელექტრონების საქუთარი სიხშირე ემთხვევა დაცემული სინათლის რხევის სიხშირეს, ფიქსირდება “ელექტრონული პლაზმის” რხევის ამპლიტუდის მკვეთრი ზრდა. “ელექტრონული პლაზმის” კვანტური ანალოგი - პლაზმონია. ამ მოვლენას ზედაპირულ პლაზმონურ რეზონანს უწოდებენ (ზპრ). კეთილშობილი ლითონების ნანონაწილაკების 10-100ნმ-ის ზომის ფარგლებში ვლინდება ზპრ პიკი სპექტრის ხილულ უბანში და ახლომდებარე ინფრაწითელ დიაპაზონში. პიკის განლაგება და ინტენსივობა დამოკიდებულია ნაწილაკის ზომაზე, ფორმაზე და გარემოს დიელექტრიკულ თვისებებზე. ლითონებს შორის ყველაზე ძლიერად ზპრ ეფექტი ვერცხლს

აქვს გამოხატული, ნაკლებად სხვა კეთილშობილ ლითონებს. ვერცხლის ნანონაწილაკები ფართოდ გამოიყენება ქიმიური და ბიოქიმიური ანალიზისთვის, ვინაიდან მათი ზპრ-ის პიკის მაქსიმუმის განლაგება მაღალი მგძნობიარობით გამოირჩევა [78-80].



სურათი 20. ცვლადი ელექტრომაგნიტური ველის ზემოქმედებით ლითონის ნანონაწილაკში ლოკალიზებული პლაზმონების ოსცილაციის სქემა

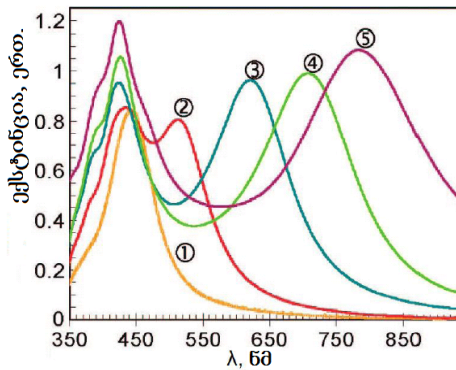
10-25ნმ-ის სფერული ფორმის ვერცხლის ნანონაწილაკების შთანთქმის პიკის განლაგება 400-420ნმ შუალედშია, სფერული ფორმის ოქროს ნანონაწილაკების პიკი -520ნმ შეესაბამება, სპილენძის ოქსიდის (I) ნანონაწილაკების პიკი-450-420ნმ-ის შუალედშია. დანარჩენი ნანოზომის ლითონებისთვის ეს ეფექტი პრაქტიკულად არ მჟღავნდება, ვინაიდან მათ მაღალი რეაქციისუნარიანობა ახასიათებთ, რის შედეგად ზედაპირზე წარმოიქმნება ოქსიდური ფენა. ამ ფენის სისქე ნანონაწილაკის ზომას ედრება და ნანონაწილაკი ლითონურის ნაცვლად ხდება ოქსიდური.

სფერული ნანონაწილაკებისათვის ოპტიკური მოვლენის თეორიული აღწერა შემოთავაზებული იყო გუსტავ მი -ის მიერ შემდეგი გამოსახულების სახით [81]:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_0^{3/2}}{\lambda} \left[\frac{\epsilon_i}{(\epsilon_r + 2\epsilon_0)^2 + \epsilon_i^2} \right]$$

სადაც: C_{ext} -ექსტინცია, R - ნანონაწილაკის რადიუსი, λ -სინათლის დაცემის ტალღის სიგრძე, ϵ_0 -გარემოს დიელექტრული შეღწევადობის მუდმივა, ϵ_i - ლითონის დიელექტრული შეღწევადობის წარმოსახვითი და ϵ_r - ნამდვილი

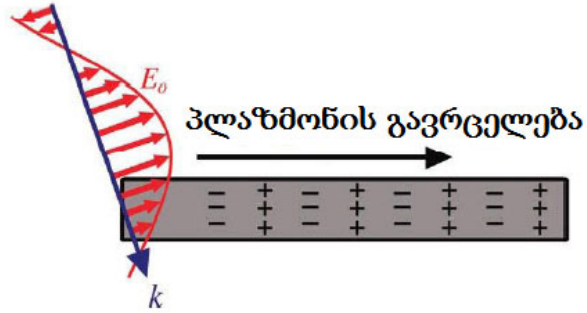
კომპონენტები. ამგვარად, ექსტინციის სიდიდეზე გავლენას ახდენს, როგორც ლითონის ბუნება და გარემო, ასევე ნანობიექტის ფორმა და ზომა. ნანონაწილაკის გეომეტრიული ანიზატროპიის არსებობის დროს შესაძლებელია ვიხილოთ რამდენიმე ზპრ მოდა, ეს აისახება სპექტრის ასიმეტრიზაციით და ექსტინციის დამატებითი პიკების გამოჩენით (სურათი 21) [82].



სურათი 21. ექსტინციის სპექტრები
 ვერცხლის ღეროების სხვადასხვა სიგრძის- სიგანესთან შეფარდება-1,2(1), 1,5(2), 2,2(3), 2,9(40), 3,(5)

ერთ- და ორგანზომილებიან ნანობიექტებში (ნანოღეროები, ნანოფირფიტები) შესაძლოა დაფიქსირდეს გავრცობილი ზპრ-ის ეფექტი (სურათი 22). ამ დროს გენერირებული პლაზმონი ვრცელდება ნანონაწილაკის გასწვრივ და სინათლის ენერჯიის კვანტი ნანობიექტის ერთი ბოლოდან მეორე ბოლოში გადაეცემა, რის შედეგად იზრდება გარემოს რადიაციული ფონი [83].

ნანობიექტების თავისებურობას წარმოადგენს ფოტონების განსაზღვრული მიმართულებით გავრცელების უნარი, რადგან მათი ზომები დაცემული გამოსხივების ტალღის სიგრძეზე მცირეა.



სურათი 22. ნანომეტრული გასწვრივ პლაზმონის გავრცელება აღზნებული ელექტრომაგნიტური ტალღით

ნანოსისტემების მოლეკულურ დონეზე კატალიზური თვისებების ფუნდამენტური ცოდნა და მათი განსაკუთრებული თვისებების პრაქტიკული გამოყენება დიდ წილად განსაზღვრავს საწარმოო კატალიზის მიღწევებს. კატალიზის მიღწევებზე დამოკიდებულია ეკონომიკური პოტენციალი რიგი ქიმიური წარმოებების და გარემოს ეკოლოგიური მდგომარეობა.

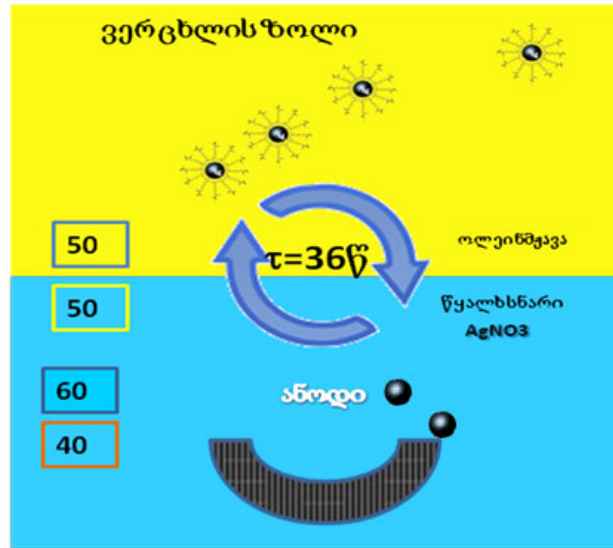
2. შედეგების განსჯა

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 სინთეზირებისთვის, რომლებმაც გამოავლინეს კატალიზური აქტივობა მანქანების გამონაბოლქვის ტოქსიკური აირების (CO , C_mH_n) დაჟანგვისადმი. მანგანუმის ოქსიდის დადებითი მოქმედება აიხსნება MnO_2 -ის მიერ კატალიზური დაჟანგვისათვის თავისუფალი ჟანგბადის მიწოდების უნარით.

2.1. ვერცხლის ნანონაწილაკების მიღება

ვერცხლის ნანონაწილაკების ზოლები მიიღება რეაქტორში (ორშრიანი აბაზანა) ელექტროქიმიური მეთოდით (სურათი 23). 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 23. ვერცხლის ნანონაწილაკების მიღება ორშრიან აბაზანაში დისკოს ფორმის კათოდის გამოყენებით

2.2. 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.

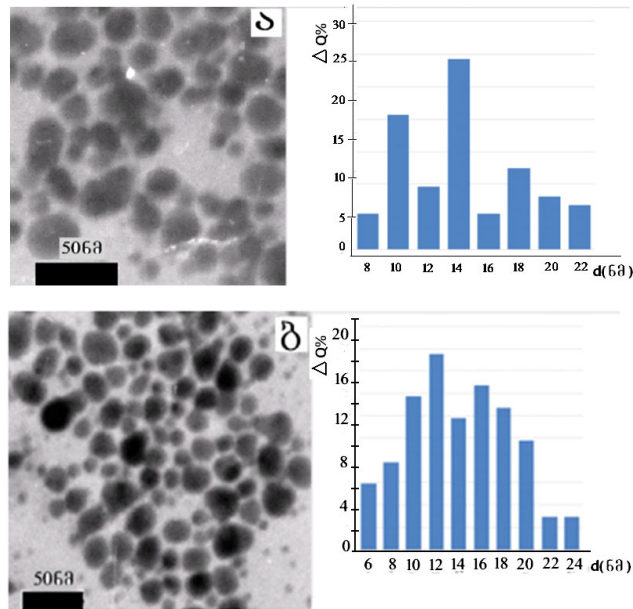
ნანონაწილაკების მორფოლოგიის და ზომის დასადგენად გამოვიყენეთ ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპიის მეთოდი (TEM).

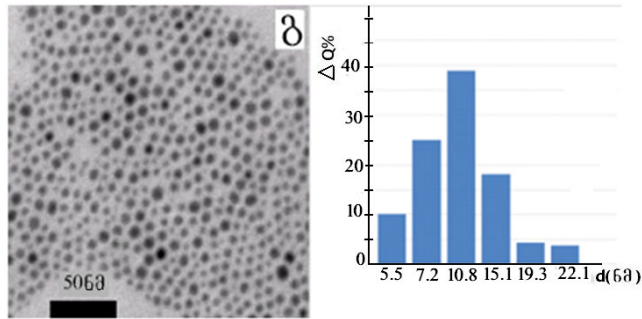
2.3. ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპია

TEM-ელექტრონების კონის გატარებით ულტრათხელი ნიმუშის გამოსახულების მიღების მაღალი ვაკუუმის და ძაბვის ხელსაწყო. TEM-ში გამოიყენება მაგნიტური ლინზები და ელექტრონები. ლინზით ნიმუშზე ფოკუსირდება ელექტრონების კონა. გადიდებული გამოსახულების პროექციის მისაღებად ელექტრონული კონა ნიმუშში გავლის შემდეგ

ლინზა/ობიექტივის საშუალებით ფოკუსირდება ეკრანზე ან დეტექტორზე. გამოსახულების კონტრასტს და გარჩევის უნარიანობას აპერტურული დიაფრაგმა განსაზღვრავს. თანამედროვე TEM-ის თექნიკა იძლევა $\leq 0,2$ ნმ ნანონაწილაკების გარჩევადობის საშუალებას. გამოვიყენეთ Tesla BS 500 ხელსაწყო. ნიმუშები იყო დატანილი ნახშირბადით დაფარულ სპილენძის ბადეზე.

ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დროის (τ) ცვლილებით, 1% ოლიენმჟავას შემთხვევაში, მივიღეთ სხვადასხვა ზომის ნანონაწილაკები, რაც მოყვანილია ტრანსმისიური ელექტრონული მიკროსკოპის მეთოდით მიღებულ სურათზე (სურათი 24. 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 24. 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.

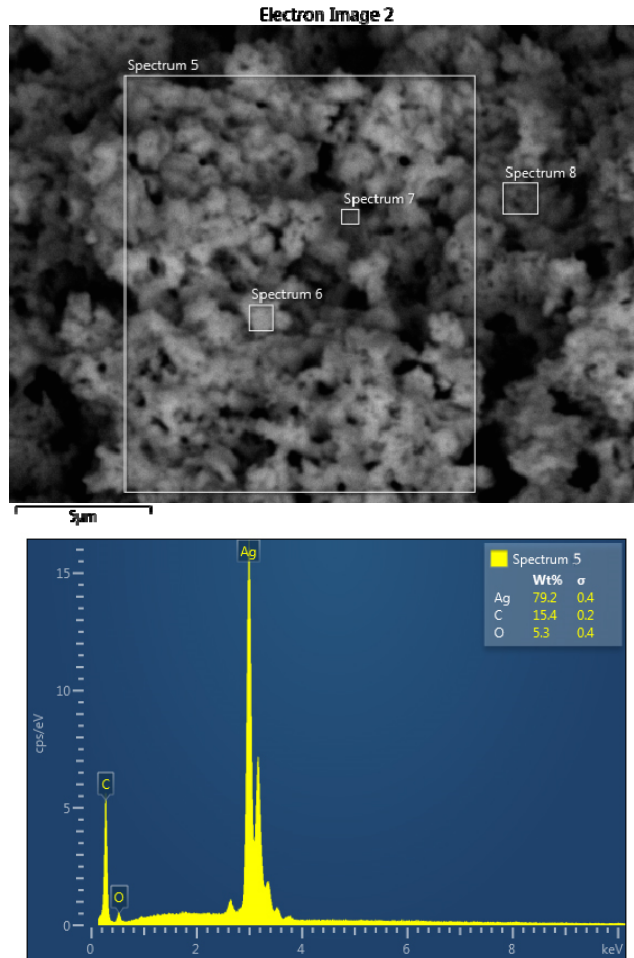
2.4. სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპია (SEM).

გამოიყენება მაღალი სივრცული გარჩევადობით (0.45ნმ) ობიექტის ზედაპირის სურათის მისაღებად, ასევე იძლევა ინფორმაციას ზედაპირის ფენების შემადგენლობაზე, სტრუქტურაზე და სხვ. მუშაობის პრინციპი მდგომარეობს ელექტრონული კონის ურთიერთქმედებაზე საკვლევ ობიექტან. ამ ურთიერთქმედების შედეგად წარმოიქმნება სხვადასხვა ტიპის სიგნალი: მეორადი ელექტრონები, უკუარეკლილი ელექტრონები, ოჟე-ელექტრონები, რენტგენული გამოსხივება და სხვ. ეს სიგნალები წარმოადგენენ ნიმუშის ტოპოგრაფიის მატარებლებს. ნიმუშის ატომებთან ურთიერთქმედებისას პირველადი კონის ელექტრონები გადასცემენ თავისი ენერგიის წილს ნიმუშის ელექტრონებს, რის შედეგად ხდება ელექტრონების გამოგლეჯვა. ასეთ ელექტრონებს მეორად ელექტრონებს

უწოდებენ. მათ ახასიათებთ დაბალი ენერგია (50eV). ხშირად პირველადი კონის ელექტრონების ენერგია საკმარისია მეორადი ელექტრონების წარმოქმნისთვის. ვინაიდან მეორად ელექტრონებს ახასიათებთ დაბალი ენერგია, მათი გამოსვლა შესაძლებელია მხოლოდ მასალის ზედაპირული ფენებიდან (10ნმ). დაბალი კინეტიკური ენერგიის გამო ეს ელექტრონები მცირე პოტენციალთა სხვაობის მოდებით ადვილად იცვლიან მიმართულებას. ეს იძლევა დეტექტორების ეფექტურობის გაზრდის (მეტი ელექტრონების რაოდენობის შეკრებას) და მაღალხარისხიანი გამოსახულების მიღების (15მ-ზე უკეთეს გარჩევადობით) საშუალებას. მეორადი ელექტრონების რაოდენობა დამოკიდებულია ნიმუშის ზედაპირთან ელექტრონების კონის შეჯახების კუთხეზე, ანუ ტოპოგრაფიაზე. ამგვარად, მეორადი ელექტრონების სიგნალი გამოიყენება ნიმუშის ტოპოგრაფიის ასახვისთვის.

ფხვნილები და ნანონაწილაკები წყალხსნარში ან ორგანული გამხსნელში დაიტანება სარკის მსგავს ზედაპირზე (მინის, პლასტმასის, მიკა და ა.შ.). გამოშრობის შემდეგ, ნიმუში თავსდება მიკროსკოპში [84].

ზედაპირის ტოპოგრაფიის შესასწავლად გამოვიყენეთ სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის მეთოდი (ხელასწყო- JSM-6510LV). ვერცხლის ნანონაწილაკების SEM -ის მიკროფოტოები მოყვანილია სურათზე 25. როგორც სურათიდან ჩანს, ზედაპირზე ვერცხლის ნანონაწილაკები თანაბრად განაწილებულია და ხასითდებიან სფერული ფორმით. ელემენტური ანალიზი ადასტურებს ნიმუშში ვერცხლის ნანონაწილაკების არსებობას (79,2%).



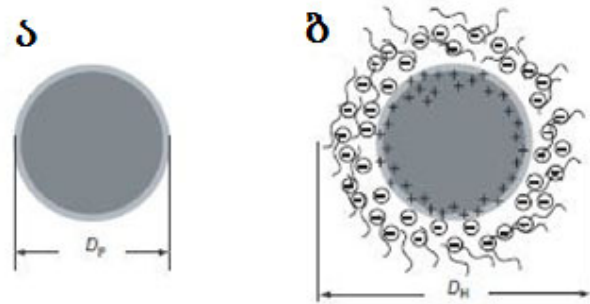
სურათი 25. ვერცხლის ნანონაწილაკების SEM -ის მიკროფოტოები

2.5. დინამიური ლაზერული შუქგაბნევის მეთოდი (DLS)

დინამიური ლაზერული შუქგაბნევის მეთოდი გამოიყენება ნანონაწილაკების ზომების დასადგენად. ხელსაწყო მუშაობის პრინციპი მდგომარეობს შემდეგში: გამხსნელში მოთავსებულ ნაწილაკებზე ხდება ლაზერული სხივის გაბნევა. სხვადასხვა დროის მონაკვეთში ხორციელდება სხივის გაბნევის ინტენსივობის ფლუქტუაციის გაზომვა და ანალიზი. გაბნევის სხივის ინტენსივობის მნიშვნელობის ოსცილირება გამოწვეულია ნაწილაკების ქაოტური (ბროუნის) მოძრაობით. ოსცილირების სიხშირე იძლევა ინფორმაციას ნაწილაკების დიფუზიის კოეფიციენტზე, რომლის სიდიდე დამოკიდებულია ნაწილაკების ზომაზე. ნანონაწილაკების ზომის

განაწილება რეგისტრირდებოდა Zetasizer-Nano, Malvern ანალიზატორის გამოყენებით (სურათი 26).

ნაწილაკების ზომების შედარება TEM- ის და DLS-ის მეთოდების გამოყენებით მოყვანილია სურათზე 26.



სურათი 26. ნაწილაკების ზომების შედარება

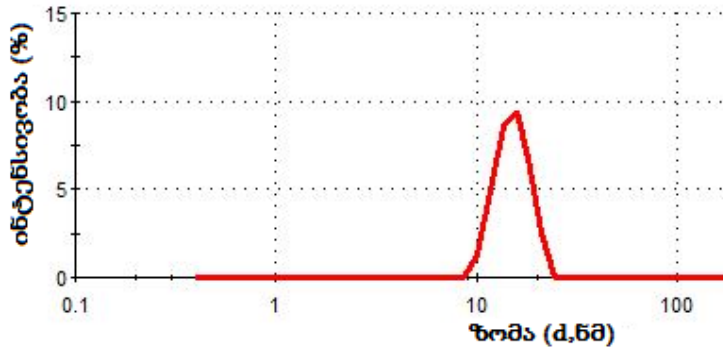
ა) TEM-ით განსაზღვრული დიამეტრი ბ) DLS-ით მიღებული ჰიდროდინამიული დიამეტრი

დინამიური შუქგაბნევის მეთოდით განსაზღვრული ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომა მოყვანილია ცხრილში 1.

ცხრილი 1. ვარცხლის ნანონაწილაკების ზომა ოლეინმყავას სხვადასხვა კონცენტრაციასა და ორგანულ ფაზაში დაყოვნების დროს

კონცენტრაცია OA(%)	Z- საშუალო (d. ნმ)	PdI	τ_0 (წმ)
0.25	15.4	0.15	45
0.50	15.35	0.14	42
0.75	15.1	0.14	39
1.00	15.2	0.24	36

სურათზე წარდმოდგენილია ნანონაწილაკების ზომის განაწილება (სურათი 27):



სურათი 27. ვერცხლის ნანონაწილაკების ზომის განაწილების მრუდი

2.6. ვერცხლის ზოლის დახასიათება

ვერცხლის ზოლის სტრუქტურის და თერმოდინამიკული თვისებების დასახასიათებლად გამოვიყენეთ სპექტროფოტომეტრული, თერმოგრაფიმეტრიული, დიფერენციალური თერმოგრაფიმეტრიული მეთოდები და კომპიუტერული კვანტურ-ქიმიური გათვლები. სპექტროფოტომეტრული მეთოდები გამოვიყენეთ ნანოვერცხლზე ადსორბირებული ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების შრეების სტრუქტურის, ვერცხლის ნანონაწილაკების პლაზმონური რეზონანსის და მაგნიტური თვისებების დასადგენად; თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზი (TGA)-თერმიული მდგრადობის, სტრუქტურის და ადსორბირებული შრეების რაოდენობრივი მახასიათებლების დასადგენად; დიფერენციალური თერმიული ანალიზი (DTA)-თერმოდინამიკული მახასიათებლების (ენტალპია, ენტროპია, თბოშემცველობა) დასადგენად; ნახევრადემპირიული კომპიუტერული კვანტურ-ქიმიური გათვლები (Hyper-Chem-8.0)-ელექტრონული სტრუქტურის და ცალკეული კომპონენტების ქიმიური ბმების ენერჯის დასადგენად.

2.7. ულტრაიისფერი -ხილული სპექტროსკოპია (UV-Vis)

ულტრაიისფერი ხილული სპექტროსკოპია-ნანონაწილაკების არსებობის და მათი თვისებების დახასიათებისთვის ერთ-ერთ

პოპულარულ მეთოდს წარმოადგენს. ცნობილია, რომ ნანონაწილაკის ზედაპირულ პლაზმონურ რეზონანსის სპექტრზე (ზპრ) დიდ გავლენას ახდენს ნანონაწილაკის ზომა, ფორმა, ნაწილაკებს შორის ურთიერთქმედება, თავისუფალი ელექტრონების სიმკვრივე და გარემო. ლითონის ნანონაწილაკებში გამტარობის ზონა და ვალენტური ზონა სადაც ელექტრონები თავისუფლად მოძრაობენ, ძალიან ახლოს არიან ერთმანეთის მიმართ განლაგებული. ამ თავისუფალი ელექტრონების კოლექტიური რხევა შუქის ტალღასთან რეზონანსში ზპრ-ს იწვევს. ოპტიკური შთანთქმის სპექტროსკოპიის მეთოდი ძალზე მარტივია. გარკვეული ტალღის სიგრძის ფოტონები ეჯახება საკვლევ ნიმუშს და ურთიერთქმედებს მასთან. საკვლევი ნიმუშის მიერ შთანთქმული სინათლის ტალღის ენერჯის სიდიდე ახასიათებს ნიმუშის ბევრ თვისებას. შთანთქმის ტალღის სიგრძის მიხედვით შეიძლება მასალის შემადგენლობაში ქიმიურ ჯგუფების განსაზღვრა. მეთოდის გამოყენება ეფუძნება გამოსაკვლევი მასალის ელექტრომაგნიტურ გამოსხივების შთანთქმას. სინათლის შთანთქმის შედეგად მოლეკულაში ელექტრონები გადადიან უფრო მაღალ ენერგეტიკულ დონეზე.

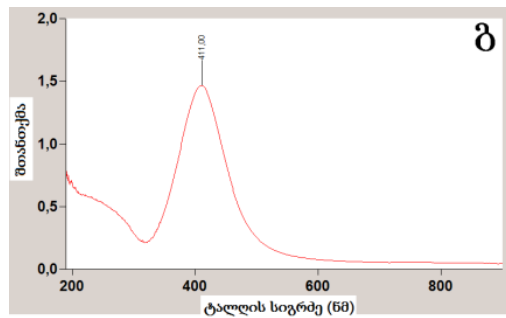
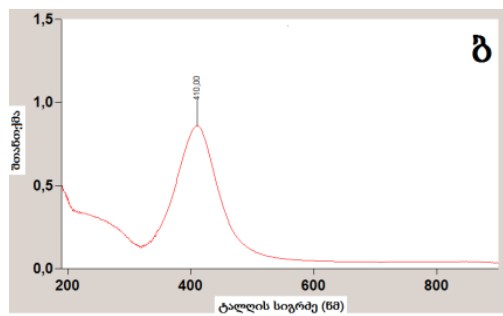
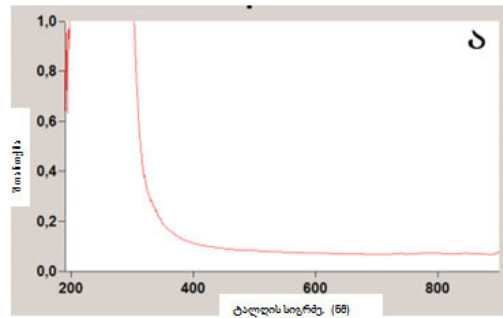
შთანთქმის სპექტრებიდან მიღებული რაოდენობრივი ანალიზი დაფუძნებულია ბუგერ-ლამბერტ-ბერის კანონზე:

$$I(L) = I_0 \exp(-\chi CL)$$

სადაც: χ -შთანთქმის ხვედრითი მაჩვენებელი[85-87]. სპექტრები მივიღეთ „Varian“ Cary100 UV-Vis სპექტროფოტომეტრის გამოყენებით 190-900ნმ ტალღების სიგრძეების ინტერვალში. ნიმუშები მზადდებოდა ჰექსანში. ნიმუშის მოცულობა 3მლ, ოპტიკური გზის სიგრძე 1სმ. შედარებითი ნიმუში-ჰექსანი.

UV-Vis მეთოდით მიღებულია ოლეინმჟავას (ა), Ag&0.25%OA (ბ) და Ag&0.75%OA (გ) ნიმუშების სპექტრები (სურათი 28). 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 28. UV სპექტრები
ა) ოლეინმჟავას, ბ) Ag&0.25%OA და გ) Ag&0.75%OA

ანალოგიური მონაცემები მიღებულია ავტორებით [88-93].

2.8. ატომური აბსორბციული სპექტროსკოპიის მეთოდი

ატომური აბსორბციული მეთოდი წარმოადგენს რაოდენობრივ ელემენტურ მეთოდს, რომელიც ფართოდ გამოიყენება ანალიზურ ქიმიაში. თანამედროვე AAS-ს მეთოდიკები იძლევა საშუალებას განისაზღვროს

ქიმიურ ელემენტთა პერიოდული სისტემის 70 ელემენტი. ხსნარებსა და მარილებში ლითონთა შემცველობა განისაზღვრება შტანთქმის (აბსორბცია) ატომური სპექტრების საშუალებით. ხელსაწყოთ AAS-ს ანალიზისთვის გამოიყენება ატომური-აბსორბციული სპექტრომეტრი. სპექტრომეტრის ძირითადი ელემენტებია: სინათლის წყარო, ატომიზატორი, სპექტრალური ხელსაწყო და ელექტრონული სისტემა. ნიმუშში ელემენტის შემცველობის განსაზღვრა ხორციელდება დაგრადუირებულ ხსნარში ანალიზური სიგნალსა და ელემენტის კონცენტრაციას შორის ექსპერიმენტალურად დადგენილ ფუნქციონალურ დამოკიდებულებით.

ატომური აბსორბციული ანალიზის გამოყენებით (ხელსაწყო HITACHI TM 3000, დეტექტორი SDD XFlash 430-H.) ლითონების პროცენტული რაოდენობა მოყვანილია ცხრილში 2.

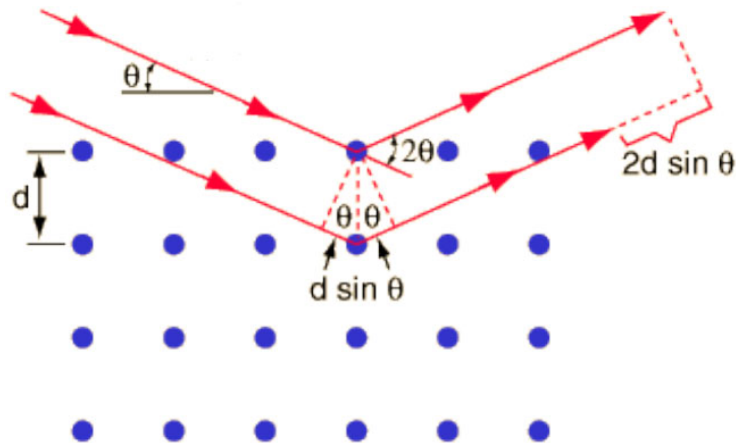
ცხრილი 2. ლითონების პროცენტული რაოდენობა

ნიმუში	შემადგენლობა, %		
	C	O	Ag
Ag&0.25%OA	11.8	3.6	84.6
Ag&0.75%OA	12.8	3.9	83.3

2.9. რენტგენული სხივების დიფრაქციის მეთოდი (XRD)

რენტგენული სხივების დიფრაქციის მეთოდი საშუალებას იძლევა განისაზღვროს ნივთიერების ატომური სტრუქტურა, რომელიც შეიცავს ელემენტალური უჯრედის სივრცობრივ ჯგუფს, მის ზომას, ფორმას და კრისტალის სიმეტრიის ჯგუფს. კრისტალებში რენტგენული სხივების დიფრაქციის მოვლენა აღწერეს ფიზიკოსებმა ვულფმა და ბრეგებმა: დიფრაგირებული რენტგენული კონა განიხილება, როგორც დაცემული კონის ანარეკლი პარალელური კრისტალოგრაფიული სიბრთყეების სისტემიდან. არეკლილი სხივები განიცდიან ინტერფერირებას. სხივების

მსვლელობის სხვაობის დამოკიდებულებიდან სხივები ან აძლიერებენ ან ასუსტებენ ერთმანეთს (სქემა9).



სქემა 9. ვულფ- ბრეგების დიფრაქციის სქემა

არეკლილი სხივები აძლიერებენ ერთმანეთს თუ მათი მსვლელობის სხვაობა ტალღის სიგრძის ჯერადია $2d \cdot \sin \theta = n\lambda$, სადაც n – მთელი რიცხვი (ანარეკლის რიგი), θ - კრისტალურ მესერზე ბრტყელი ტალღების დაცემის კუთხე, d -მანძილი პარალელური კრისტალური სიბრტყეებს შორის.

დიფრაქციულ სურათს იდენტიფიცირებენ ცნობილი სტანდარტის ან მონაცემთა ბაზის თანახმად (JCPDS). ნაწილაკის ზომას ადგენენ შერერის ფორმულის გამოყენებით (3 – 50 ნმ):

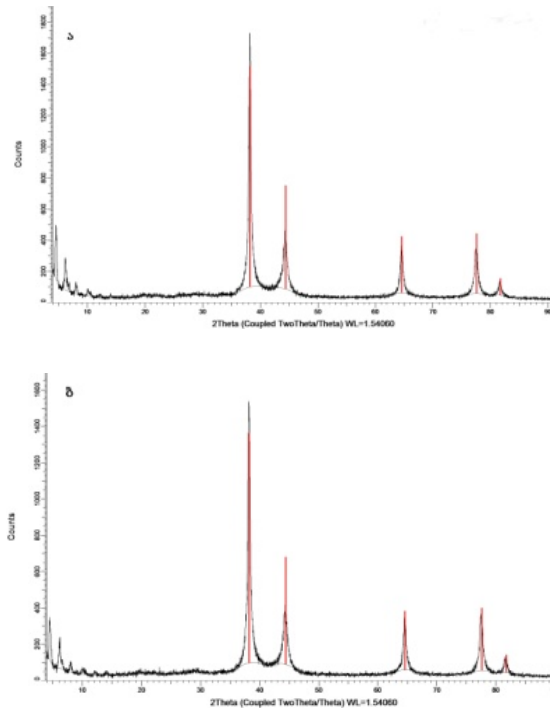
$$d = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta}$$

სადაც: d - ნაწილაკის საშუალო ზომა, K - შერერის მუდმივა, β - პიკის მაქსიმუმის ნახევრის სიგანე (რადიანებში), θ -დიფრაქციის კუთხე. 3ნმ-ზე მცირე ნანონაწილაკების აღმოჩენა რენტგენული დიფრაქციით შეუძლებელია.

მიღებული ვერცხლის ნანონაწილაკების სტრუქტურა შევისწავლეთ რენტგენოსტრუქტურულ ანალიზით. XRD კვლევა ადასტურებს ვერცხლის ნაწილაკების ფორმირებას ნანოზომის დიაპაზონში. ნაწილაკების საშუალო ზომა შევაფასეთ შერერის ფორმულის გამოყენებით:

$$d = \frac{0.9\lambda}{W \cos \theta}$$

სადაც λ -რენტგენის გამოსხივების ტალღის სიგრძეა (0.15415ნმ), W - სიგანე პიკის ნახევარ სიმაღლეზე, θ -დიფრაქციის კუთხე, d -ნაწილაკის დიამეტრი. ვერცხლის ნანონაწილაკების Ag&0.25%OA (ა) და Ag&0.75%OA (ბ) რენტგენოსტრუქტურული სპექტრები მოყვანილია სურ.29-ზე. Ag&0.25%OA გამოვლინდა Ag(0) კრისტალური ფაზა, კრისტალოზის ხარისხი შეადგენს 68.2 %. კრისტალიტების ზომა 14.5-22.5 ნმ. Ag&0.75%OA-ბ ნიმუშისათვის Ag(0) კრისტალური ფაზა გამოვლინდა, კრისტალოზის ხარისხი შეადგენს 66 %. კრისტალიტების ზომა 12.0-23.0 ნმ.



სურათი 29. XRD სპექტრები
 ა) Ag&0.25%OA და ბ) Ag&0.75%OA

რენტგენის სხივების დიფრაქციის (XRD) მონაცემებიდან (სურ.29) ჩანს 5 პიკი 2θ მნიშვნელობებით 38.2, 44.4, 64.6, 77.4 და 81.7, რომლებიც ლითონური ვერცხლის კრისტალურ სიბრტყეების სტრუქტურას შეესაბამება Ag (JCPDS04-0783).

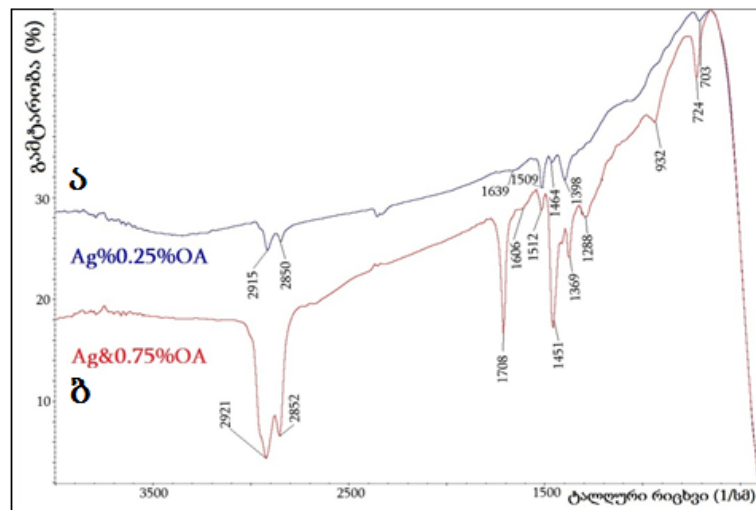
2.10. ფურიე-ინფრაწითელი სპექტროსკოპია (FT-IR)

ფურიე-ინფრაწითელი სპექტროსკოპია - ოპტიკური სპექტროსკოპიის ნაწილია, რომელიც შეისწავლის IR სპექტრის უბანში ემისიის, შთანთქმის და არეკვლის სპექტრებს. ინფრაწითელი სპექტროსკოპია ძირითადად შეისწავლის მოლეკულურ სპექტრებს, რადგან ინფრაწითელი სპექტრის უბანში განლაგებულია მოლეკულების რხევითი და ბრუნვითი სპექტრების უმრავლესობა. მეთოდი გამოიყენება ქიმიური ნივთიერებების იდენტიფიკაციისთვის: ინფრაწითელი შუქის შთანთქმისას ნივთიერება იძლევა სპექტრს. მიღებული სპექტრი ქიმიური ნივთიერებისთვის წარმოადგენს უნიკალურ, „მოლეკულურ ანაბეჭდს“. გარდა ამისა, შთანთქმის ინტენსივობა პირდაპირ პროპორციულია ატომების ჯგუფების კონცენტრაციის. ამგვარად, შთანთქმის ინტენსივობის გაზომვა იძლევა ნიმუშში მოცემული კომპონენტის რაოდენობის განსაზღვრის საშუალებას. ინფრაწითელი ფურიე სპექტროსკოპიას იყენებენ მყარ, თხევად და აირად ნიმუშებისთვის სხვადასხვა ორგანულ და არაორგანულ ნივთიერებების რაოდენობის დასადგენად. მოლეკულების მიერ ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმა იწვევს მათ გადასვლას “აღზნებულ” მდგომარეობაში. ამ დროს შემადგენელი ატომების რხევითი მოძრაობის გამო იცვლება, როგორც სავალენტო მანძილები, ასევე კუთხეები, შესაძლებელია ზოგიერთი ბმის გახლეჩაც. რხევებს, რომლის დროსაც იცვლება სავალენტო მანძილები ვალენტურ რხევებს უწოდებენ, ხოლო როდესაც იცვლება კუთხეები, უწოდებენ დეფორმაციულ რხევებს. ვინაიდან მოლეკულებში ცალკეულ რადიკალებს (-OH, -NH₂, -OC და ა.შ.) და ცალკეულ ბმებს (C - C, C = C, C ≡ C და ა.შ.) შეესაბამება განსაზღვრუ-

ლი სიხშირეები (მათი მნიშვნელობები მოცემულია ცხრილებში) , შესაძლებელი ხდება რადიკალების იდენტიფიკაცია.

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

Ag&0,75%OA სპექტრში (სურათი 30ბ) (ოლეინმჟავას მაღალი კონცენტრაცია) ჩანს C=O ბმის რხევისთვის დამახასიათებელი პიკი 1708,6 სმ⁻¹ და, სავარაუდოთ, ბიშრიან მოდელს შეესაბამება. Ag&0,25%OA ნიმუშის სპექტრში (სურათი 30ა) (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.

კუნ იუანგის ნაშრომში [94] ჩაატარებულია რკინის ოქსიდის Fe₃O₄ ნანონაწილაკების სინთეზი ოლეინმჟავას სხვადასხვა კონცენტრაციაზე. ნანონაწილაკების ზედაპირზე ოლეინმჟავას შრეების ფორმირების შესასწავლად გამოყენებულია FT-IR და TGA მეთოდები. ოლეინმჟავას დაბალი კონცენტრაციის დროს FT-IR სპექტრმა აჩვენა, რომ ოლეინმჟავა თავისი კარბოქსილის ჯგუფით ადსორბირებულია ნანონაწილაკის ზედაპირზე, ამ დროს TGA მრუდი ხასიათდება ორსაფეხურიანი მასის დანაკარგით. გედანკის სტატიაზე დაყრდნობით, ავტორები აკეთებენ დასკვნას, რომ არსებობს ოლეინმჟავას COOH ჯგუფების ნანონაწილაკის ზედაპირთან ორი სახეობის ურთიერთქმედება და ფორმირდება ოლეინმჟავას მონოშრე. ოლეინმჟავას მაღალი კონცენტრაციის შემთხვევაში FT-IR სპექტრზე ჩნდება 1710სმ⁻¹ პიკი, რომელიც დამახასიათებელია თავისუფალი COOH კარბოქ-

სილის ჯგუფისათვის, TGA დესორბციის მრუდზე ასევე ორსაფეხურიანი მასის დანაკარგი აისახება და ნანონაწილაკის ზედაპირზე ორშრიანი ოლეინმჟავას ფენა წარმოიქმნება. ნანონაწილაკების ზედაპირზე პირველი შრე ქიმიურად ადსორბირებულია ოლეინმჟავას COO ჯგუფების ურთიერთქმედებით რკინის ატომებთან. მეორე შრე ჩნდება ოლეინმჟავას ფიზიკური ადსორბციის შედეგად, ამ დროს მეორე შრის ოლეინმჟავას მოლეკულები ჰიდროფობური კუდით პირველი შრის ჰიდროფობურ კუდში იმპრეგნირებულია [95-98].

2.11. თერმული მეთოდები

თერმული მეთოდები წარმოადგენენ ფიზიკო-ქიმიური ანალიზის მეთოდების ჯგუფს, მათი საშუალებით განისაზღვრება ტემპერატურაზე დამოკიდებული სისტემის რომელიმე ფიზიკური პარამეტრი. კალორიმეტრია და თერმოგრაფიმეტრია თერმული ანალიზის მეთოდებს მიეკუთვნება. თერმოგრაფიმეტრიაში გამოზომი პარამეტრია-ნივთიერების მასა, კალორიმეტრიაში კი - სითბო.

თერმული ანალიზის მეთოდებს ფართოდ იყენებენ ფაზური ტრანსფორმაციის, ფაზური დიაგრამების და ქიმიური რეაქციების კინეტიკის შესასწავლად. ნივთიერების თერმული დეგრადაციის დროს წარმოქმნილი ფიზიკური და ქიმიური პროცესების მექანიზმების ასახსნელად დიდი მნიშვნელობა აქვს დინამიური (TG) მეთოდების გამოყენებას.

გაცხელებისას, უმეტეს ნივთიერებებში მიმდინარეობს რამდენიმე გარდაქმნა, რომელიც დიფერენციალურ - თერმულ ანალიზის (DTA) მრუდზე (შესაბამის ტემპერატურებზე) ნივთიერების დამახასიათებელი თერმული ეფექტებით აისახება. DTA მრუდზე ნიმუშის თერმული ეფექტის ფართობი გარდაქმნის თბური ეფექტის პირდაპირ პროპორციულია და თბოგამტარობის კოეფიციენტის უკუპროპორციული. ამგვარად,

თერმოგრამის მიხედვით შესაძლებელია კვლევის ნიმუშის თვისობრივი მახასიათებლების დადგენა.

დიფერენციალური თერმული ანალიზი ეფუძნება კვლევით და შესადერებელი (ინერტული) ნიმუშებს შორის ტემპერატურის სხვაობის რეგისტრაციას, ერთდროული გაცხელების ან გაცივებისას.

ნიმუშში ტემპერატურის ცვლილებისას მიმდინარეობს ენტალპიის ცვლილებასთან დაკავშირებული პროცესები, მაგალითად, ლღობა, კრისტალური მესერის გარდაქმნა, აორთქლება, დეჰიდრატაცია, დისოციაცია ან რღვევა, ჟანგვა ან აღდგენა. ასეთნაირ გარდაქმნების დროს, სითბოს შთანთქმის ან გამოყოფის შედეგად, განსხვავდება ტემპერატურა ნიმუშსა და ეტალონს შორის. დიფერენციალური მეთოდის მაღალი მგრძობელობა იძლევა მცირე მასის ნიმუშების (რამდენიმე მგ-მდე) შესწავლის საშუალებას. DTA მრუდის პიკის ფართობი შეესაბამება პროცესის თბური ეფექტის სიდიდეს, რის გამოც მეთოდი გამოიყენება რეაქციის თბოტევადობის ან სხვა მიმდინარე პროცესების შესასწავლად. მიღებული პიკების საფუძველზე DTA მეთოდით შესაძლებელია ნიმუშში მინარევების დადგენა. თანამედროვე ხელსაწყოების კონსტრუქცია იძლევა ტემპერატურების ფართო დიაპაზონში გაზომვების საშუალებას: გაცხელების/გაცივების სიჩქარის იცვლება 1-დან 50-მდე ($^{\circ}\text{C}/\text{წთ}$), გაზომვების ჩატარება შესაძლებელია იზოთერმულ რეჟიმშიც, მაღალ წნევის პირობებში სხვადასხვა აირების ატმოსფეროში. სხვა კალორიმეტრიულ მეთოდებთან შედარებით DTA მეთოდი გამოირჩევა გაზომვების მაღალი სიჩქარით.

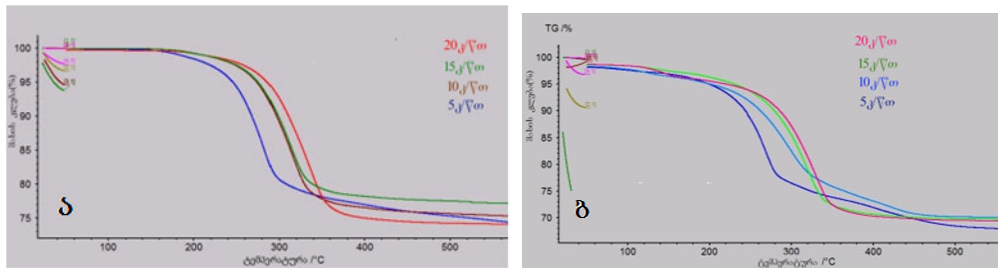
თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზი (TGA) იძლევა ნიმუშის გაცხელების პროცესში მასის ცვლილებების განვსაზღვრის საშუალებას. TGA-ს ჩატარებისას, ხდება ტემპერატურაზე ან დროზე დამოკიდებული ნიმუშის მასის ცვლილების რეგისტრაცია ავტომატიურ რეჟიმში და დგინდება ნიმუშის მასის დანაკარგი პროცენტებში. ქიმიური პროცესების კინეტიკის შესასწავლად გამოითვლება აქტივაციის ენერგია (ჭარბი ენერგია), რომელიც

საჭიროა ქიმიური რეაქციის მსვლელობისთვის. აქტივაციის ენერჯის ანგარიშისთვის გამოიყენება დიფერენციალურ-თერმული, თერმოგრაფი-მეტრიული და დიფერენციალურ-თერმოგრაფიმეტრიული მრუდები.

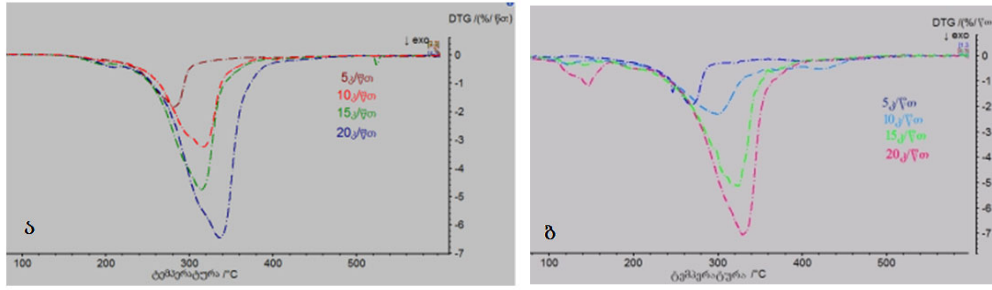
DTA მეთოდის მსგავს წარმოადგენს DSC მეთოდი (დიფერენციალური მასკანირებელი კალორიმეტრია), რომელიც აფიქსირებს სითბოს ნაკადის დამოკიდებულებას ტემპერატურაზე.

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 დასადასტურებლად შევისწავლეთ Ag&0,75%OA და Ag&0,25%OA ნიმუშების თერმული რღვევის კინეტიკა. ნიმუშებს ვაცხელებდით 25⁰ - 600°C ტემპერატურის დიაპაზონში მუდმივ გაცხელების სიჩქარით, 5,10,15 და 20°C /წთ შესაბამისად. Ag&0,25%OA და Ag&0,75%OA ნიმუშების თერმოგრაფიმეტრიის და დიფერენციული თერმოგრაფიმეტრიის მრუდები მივიღეთ გაცხელების სხვადასხვა სიჩქარეზე. ორივე ნიმუშის თერმოგრამებზე გაცხელების სიჩქარის ზრდასთან, ხდება მასის დანაკარგის მრუდის მარჯვნივ წანაცვლება (სურათი 31ა,ბ; სურათი 32 ა, ბ).

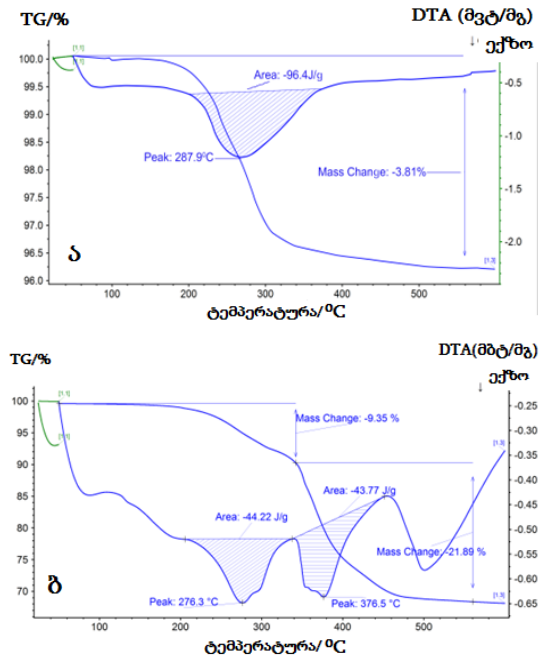


სურათი 31. თერმოგრაფიმეტრიული მრუდები
 ა)Ag&0,25% OA და ბ)Ag&0,75% OA ნიმუშების 5,10,15,20კ/წთ გაცხელების სიჩქარეზე



სურათი 32. დიფერენციალური თერმოგრაფიკული ანალიზის მრუდები ა) Ag&0,25% OA და ბ) Ag&0,75% OA ნიმუშების 5,10,15,20კ/წთ გაცხელების სიჩქარეზე

მაგალითისთვის, Ag&0,25%OA ნიმუშის TGA-ს და DTA-მრუდები (გაცხელების სიჩქარე 5კ/წთ) ხასიათდება ერთსაფეხურიანი მასის კლებით (სურათი 33ა), ხოლო Ag&0,75%OA ნიმუშისთვის თერმოგრაფიკული ანალიზის შედეგად მასის კლების მრუდი ორსაფეხურიანია (სურათი 33ბ).



სურათი 33. TG და DTA მრუდები ა)Ag&0,25% OA და ბ) Ag&0,75% OA

ოლეინმჟავას დაბალი კონცენტრაციის (Ag&0.25%OA) ვერცხლის ნაწილაკების TG მრუდი ხასიათდება ერთსაფეხურიანი მასის დანაკარგით (3.81%). DTA მრუდზე ერთი ექვოთერმული პიკია - 287.9°C.

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 – 340^oC) და 21,89% (340-600^oC). DTA მრუდზე ორი ექვოთერ-მული პიკი ჩანს 276.3 და 376.5^oC. ამ პიკების ენტალპიების მნიშვნელობა შესაბამისად ტოლია 44.22ჯ/გ და 43.77ჯ/გ (სურ.33). ენტალპიების მნიშვნელობის მცირე განსხვავება მიუთითებს ოლეინმჟავას ქემოსორბციაზე, როგორც ვერცხლის ბირთვთან (პირველი შრე), ასევე მეორე შრესთან. ენტალპიის მნიშვნელობები მონო- Ag&0.25%OA და ბიშრიან Ag&0.75%OA ნიმუშებისათვის მოყვანილია ცხრილში 3 .

ცხრილი 3. Ag&0.25%OA და Ag&0.75%OA ენტალპიის მნიშვნელობები

ნიმუში	ენტალპია ΔH(ჯ/გ)	
	I- პიკი	II- პიკი
Ag&0.25%OA	96.4	
Ag&0.75%OA	44.2	43.8

ლ. შენის სამუშაოში განიხილება Fe₃O₄ ნანონაწილაკების სინთეზის ორი სტადია. პირველ სტადიაზე მიიღეს Fe₃O₄ ნანონაწილაკები სტაბილიზებული დეკანის (C10) მჟავით. TGA მრუდზე მასის დანაკარგი ერთსაფეხურიანია, მრუდის გარდატეხის წერტილში ტემპერატურა 350^oC შეესაბამება. ავტორები აკეთებენ დასკვნას, რომ დეკანის მჟავა ნანონაწილაკის ზედაპირთან მონოშრიან კავშირს ამყარებს. სინთეზის მეორე სტადიაზე იყენებენ ორ ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებას. ორი შრით დაფარულ ნანონაწილაკების გაცხელების მრუდზე ჩნდება ორსაფეხურიანი მასის დანაკარგი და მრუდის გარდატეხის წერტილები T₁= 255^o C; T₂= 382^o C

შესაბამება [99]. საჭუს სამუშაოში მიიღეს Fe_3O_4 ნანონაწილაკები. ნანონაწილაკების სტაბილიზაციისათვის და სხვადასხვა ორგანულ გამსხნელებში დისპერგირებისთვის გამოიყენეს ოლეინმჟავა, ლაურინის მჟავა, დოდეცილ ფოსფონატი, ჰექსადეცილფოსფანატი და დიჰექსადეცილფოსფატი [100]. $200^{\circ}C$ – დან $450^{\circ}C$ - მდე ტემპერატურის ინტერვალში ყველა ნიმუშისთვის TGA მრუდები ხასიათდებიან ორსაფეხურიანი მასის დანაკარგით. დესორბციის ტემპერატურის განსხვავებული მნიშვნელობა აიხსნება ლიგანდის ნანონაწილაკის ზედაპირთან ორშრიანი კავშირით.

ჟონიო და დე კუპერმა შეისწავლეს ლაურიკის მჟავით სტაბილიზებული Fe_3O_4 ნანონაწილაკების ადსორბციის კინეტიკა და დაამტკიცეს ორშრიანი არქიტექტურის არსებობა. ანალოგიური მონაცემები მოყვანილია რაკუანო და კარმონა-რიბიერომის სტატიაში, სადაც ავტორებმა სილიციუმის დიოქსიდის ჰიდროფილურ ზედაპირზე ფოსფოდოქოლინის ორშრიანი სტრუქტურა დაამტკიცეს [102].

ხატონმა წარმოადგინა ნანონაწილაკებზე ორშრიანი ცხიმოვანი მჟავების ფორმირების მექანიზმი [99]. გედანკენმა აღმოაჩინა, რომ ფოსფონატის საფარით ამორფული რკინის ოქსიდის ნანონაწილაკების TGA მრუდზე აისახება ორსაფეხურიანი მასის დანაკარგი [95]. ავტორები არ ემხრობიან, ბიშრიან საფარის სტრუქტურას არამედ აკეთებენ დასკვნას, რომ რკინის ოქსიდის ნანონაწილაკის ზედაპირზე არსებობს ფოსფონატის დაკავშირების ორი სხვადასხვა სახეობა.

ანალოგიურ დასკვნამდე მივიდა სპენსერი, ფოსფატის Ta_2O_5 ზედაპირთან ურთიერთქმედების ორ განსხვავებულ კავშირის თაობაზე [103,104]. მაგრამ გაურკვეველია, რატომ ორი სხვადასხვა ტიპის ურთიერთქმედების კავშირი საკმაოდ განსხვავებულ დესორბციის ტემპერატურას იძლევა. ავტორები თვლიან, რომ ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების მოლეკულებს, რომლებიც არ უკავშირდებიან ნანონაწილაკის ზედაპირს, ახასიათებთ დესორბციის უფრო დაბალი ტემპერატურა. ავტორების მიერ

ჩატარებულმა ნანონაწილაკების TGA პიკების ანალიზმა აჩვენა არსებითი სხვაობა დანაფარის სახით გამოყენებული ოლეინმჟავას და სხვა ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებებს შორის. ოლეინმჟავას შემთხვევაში, მეორე შრეში ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების რაოდენობა ნაკლებია, რაც დიდ გავლენას ახდენს სხვადასხვა გამხსნელებში ნანონაწილაკების დისპერგირებაზე.

2.12. ვერცხლის ნანონაწილაკების ოლეინმჟავას მოლეკულების საფარის რაოდენობის ანგარიში

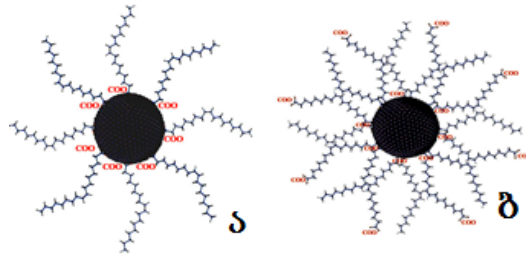
ვერცხლის ზედაპირზე ადსორბირებული ოლეინმჟავას მოლეკულების რაოდენობა გამოთვლილია განტოლება (1)-ის გამოყენებით, TG მეთოდით მიღებული მასის დანაკარგის მნიშვნელობასა და TEM-ის მიკროფოტოდან დათვლილი ვერცხლის ნანონაწილაკის ზომის მნიშვნელობების ჩასმით [105-107]:

$$N = \frac{4\rho r^3 \pi \omega N_A}{3(100 - \omega)M_{OA}}$$

სადაც N – ოლეინმჟავის ლიგანდის რიცხვი, $\rho = 10.49\text{გ/სმ}^3$ ვერცხლის სიმკვრივე, $r = 7.7\text{ ნმ}$ ვერცხლის ნანონაწილაკის საშუალო რადიუსი (TEM-ის მონაცემებიდან სურ.2ა), $\omega=3.81\%$ მასის დანაკარგი, ავოგადროს მუდმივა ($N_A = 6.022 \times 10^{23}\text{ მოლ}^{-1}$), $M_{OA} = 282.47\text{გ/მოლ}$ ოლეინმჟავას მოლეკულური მასა. ლიგანდის რაოდენობა $\text{Ag}\&0.25\%\text{OA}$ ნიმუშისათვის $N=1385$. მონომრის შემთხვევაში ნანოვერცხლის ზედაპირზე ოლეინმჟავას მოლეკულა 0.46ნმ^2 ფართობს იკავებს. ცნობილია, რომ ოლეინმჟავას მოლეკულის ფართობი 0.21 ნმ^2 ; ნანონაწილაკის ზედაპირის ფართობი $4\pi r^2 = 651,445\text{ნმ}^2$. ოლეინმჟავას მოლეკულების რაოდენობა $651,445\text{ნმ}^2/0.21\text{ნმ}^2=3102$. პროპორციის გამოყენებით $3102-100\%$; $1385-x\%$; $X=45\%$. ამგვარად, ოლეინმჟავას მოლეკულებით დაფარული ვერცხლის ნანონაწილაკების ზედაპირის ფართობი 45% -ია.

2.13. დისპერგირება

ოლეინმჟავას მოლეკულები ვერცხლის ნანონაწილაკებზე ერთშიან ფენის სემტხვევაში მხოლოდ ორგანულ ფაზაში დისპერგირდებიან (სქემა 10ა), და ოლეინმჟავას ჰიდროფობური ჯგუფების გამო არ დისპერგირდებიან წყალხსნარებში და, პირიქით, თუ ნანონაწილაკი ორშიანი ლიგანდის ფენითაა დაფარული (სქემა 10ბ), მაშინ ლიგანდის მეორე შრის პოლარული კარბოქსილური თავები მიმართულია გამსხნელისკენ, რაც ხელს უწყობს წყალხსნარებში დისპერგირებას [108].



სქემა 10. ვერცხლის ნანონაწილაკების დაფარვა ქემოსორბირებული ოლეინმჟავას მოლეკულებით
ა) ერთშიანი და ბ) ორშიანი

2.14. აქტივაციის ენერჯის განსაზღვრა

აქტივაციის ენერჯია განისაზღვრება ქიმიური პროცესების კინეტიკის შესასწავლად. აქტივაციის ენერჯის განსაზღვრისთვის გამოიყენება DTA და TG -ს მეთოდებით მიღებული მონაცემები.

ნივთიერების გარდაქმნის სიჩქარე განისაზღვრება შემდეგი გამოსახულებით:

$$dx/dt = K(T) f(x); (1)$$

სადაც: $K(T)$ და $f(x)$ შესაბამისად ტემპერატურისა და ნივთიერების გარდაქმნის ფუნქციებია.

$$x = (w_0 - w_t) / w_0 (2)$$

w_0 -გაცხელებისას სრული მასის დანაკარგი; w_t - დროში (t) მასის დანაკარგი.

გაცხელების სიჩქარე: $\beta = dT/dt$ (3)

განტოლება (1) მიიღებს შემდეგ სახეს:

$$dx/dt = \beta(dx/dT) = K(T)f(x) \quad (4)$$

სადაც: $K(T)$ -რეაქციის სიჩქარის მუდმივა; $f(x)$ -ფუნქცია დამოკიდებულია გარდაქმნის წილზე. სიჩქარის კონსტანტის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე აღიწერება არენიუსის განტოლებით:

$$K(T) = A \exp(-E_a/RT) \quad (5)$$

სადაც: A -წინა-ექსპონენციალური მამრავლი, R_a -აირმუდმივა; E_a -აქტივაციის ენერგია. განტოლება (4)-ის განტოლება (5)-ში ჩასმით მივიღებთ:

$$dx/f(x) = A/\beta \exp(-E_a/RT)dT \quad (6)$$

კინეტიკური პარამეტრების განმსაზღვრელი მეთოდები ეფუძნება იზოკონვერსიულ პრინციპს, რომლის თანახმად გარდაქმნის მუდმივი მნიშვნელობის დროს (x) რეაქციის სიჩქარე დამოკიდებულია მხოლოდ ტემპერატურაზე. იზოკონვერსიული მეთოდების გამოყენებით შესაძლოა $f(x)$ დამოკიდებულებების ზუსტი მნიშვნელობის ცოდნის გარეშე აქტივაციის ენერგიის დადგენა (ან აქტივაციის ენერგიის E_a დამოკიდებულება x გარდაქმნაზე). ვარაუდობენ, რომ რეაქციის მსვლელობისას იცვლება კინეტიკური პარამეტრები. იზო-კონვერსიული მეთოდების გამოყენებისას ისაზღვრება ტემპერატურა, რომელიც შეესაბამება დაფიქსირებულ კონვერსიის x მნიშვნელობას (სხვადასხვა გაცხელების სიჩქარეზე).

არსებობს იზო-კონვერსიული მეთოდების სამი ძირითადი მოდიფიკაცია:

- დიფერენციალური (ფრიდმანი)
- ინტეგრალური (ოზავა-ფლინ-უოლი)

- ინტეგრალური (კისინჯერ-აკახირა-სანოსი)
- კისინჯერის მეთოდი Tmax

ოზავას და კას-ის მეთოდებში ხდება (6) გამოსახულების ინტეგრირება. ერთნაირი (x) გარდაქმნების მაჩვენებლებისთვის ნებისმიერი გაცხელების სიჩქარის (β) დროს მარცხენა ინტეგრალის მნიშვნელობა არ იცვლება, მარჯვენა ინტეგრალი კი ანალიტიკურად არ ამოიხსნება. არსებობს ამ ინტეგრალის აპროქსიმაცია რამდენიმე ფუნქციების მეშვეობით. ოზავა-ფლინ-ჟოლის მეთოდში დოილის აპროქსიმაციას იყენებენ, კისინჯერ-აკახირა-სანოსის მეთოდში -კოთსის და რედფერნის. თერმული რღვევის რეაქციებს, როგორც წესი, მკვეთრად ახასიათებთ მრავალი სტადიები, რომლებშიც პროცესები მიმდინარეობს სხვადასხვა აქტივაციის ენერგიებით და მექანიზმით. ამ დროს რეაქციის სიჩქარე შეიძლება აღიწეროს ფრიდმანის დიფერენციალური იზო-კონვერსიული ანალიზით, რომელშიც აქტივაციის ენერგია არ არის მუდმივი, მაგრამ დამოკიდებულია x- ის მნიშვნელობაზე.

ფრიდმანის მეთოდი - წარმოადგენს დიფერენციალურ იზო-კონვერსიულ მეთოდს, რომლის მათემატიკური გამოსახულება გამომდინარეობს განტოლება(4)-დან. გარდაქმნის ფუნქცია წარმოდგენილია შემდეგი სახით [109]:

$$f(x) = (1-x)^2 \quad (9)$$

გამოსახულება (4)-ის გალოგარითმებით და განტოლება (9)-ის გათვალისწინებით ვღებულობთ :

$$\ln\left(\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dt}\right) = \ln\left(Af\left(\frac{W}{W_0}\right)\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (10)$$

სადაც W_0 - ნიმუშის საწყისი მასა (მგ); dw/dt - მასის დანაკარგის სიჩქარე (მგ/წთ); $f(w/w_0)$ - მასის განუსაზღვრელი ფუნქცია; A - წინა-ექსპონენციური

მამრავლი ($1/f(x)$); E_a - აქტივაციის ენერგია (ჯ/გმოლ); R - აირმუდმივა; T - ტემპერატურა (კ).

თერმოგრაფიკის ექსპერიმენტულ მონაცემებზე (სხვადასხვა გაცხელების სიჩქარეზე) დაყრდნობით, იგივე მასის დანაკარგის სიდიდის მნიშვნელობისთვის წრფის დახრის კუთხის მნიშვნელობის გამოყენებით, $\ln\left(\frac{1}{f(x)} \frac{dT}{dx}\right)$ დამოკიდებულება $1/T$ -ზე) აგამოითვლება აქტივაციის ენერგია.

კისინჯერ-აკახირა-სანოსის მეთოდი ეფუძვნება განტოლება (1)-ს, [110]:

$$dx/f(x) = A/\beta \exp(-E_a/RT)dT \quad (6)$$

თუ განტოლება (6) -ის ინტეგრირების შემდეგ, საწყისი პირობების $x=0$ $T=T_0$ გათვალისწინებით, მივიღებთ შემდეგ განტოლებას:

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) dT = \frac{AE_a}{\beta R} p\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad (7)$$

კას მეთოდში გამოიყენება კოტს-რედფერნის აპროქსიმაცია და აქტივაციის ენერგიის გაანგარიშებისთვის გამოიყენება განტოლება (8):

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_\alpha^2}\right) = \ln\left(\frac{A_\alpha R}{E_{a\alpha} g(\alpha)}\right) - \frac{E_{a\alpha}}{RT_\alpha} \quad (8)$$

აქტივაციის ენერგიას განსაზღვრავენ $\ln(\beta/T^2) - 1/T$ დამოკიდებულების წრფის დახრის კუთხის მიხედვით.

იზო-კონვერსიული ოზავა-ფლინ-უოლის მეთოდი წარმოადგენს „მოდელისაგან თავისუფალ“ მეთოდს. ამ მეთოდში გაცხელების სიჩქარის ცვლილების დროს ყველა x მნიშვნელობებისთვის გარდაქმნის ფუნქცია $f(x)$ უცვლელია. მეთოდში ექსპერიმენტი ტარდება სხვადასხვა გაცხელების სიჩქარეზე, იზომება ტემპერატურა შესაბამისი ფიქსირებული x მნიშვნელობებისთვის [111,112].

დოილის აპროქსიმაციის გამოყენებით [113]:

$$\ln(p(\frac{E_0}{RT})) = -5,331 - 1,052 \frac{E_0}{RT} \quad (9)$$

და განტოლება (6)-ის ინტეგრირების შემდეგ საწყისი პირობების $x=0$ $T=T_0$ გათვალისწინებით მიიღება შემდეგი განტოლება:

$$g(x) = \int_0^x \frac{dx}{f(x)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(\frac{-E_0}{RT}) dT = \frac{AE_0}{\beta R} p(\frac{E_0}{RT}) \quad (7)$$

(8) და (10) განტოლებების კომბინირებით მიიღება ოფუ-ის მეთოდით ენერჯის აქტივაციის გამსაზღვრელი საბოლოო განტოლება:

$$\ln \beta = \ln \frac{AE_0}{Rg(x)} - 5,331 - 1,052 \frac{E_0}{RT} \quad (10)$$

აქტივაციის ენერჯის განსაზღვრავს $\ln \beta - 1/T$ დამოკიდებულების წრფის დახრის კუთხის მიხედვით. თუ აქტივაციის ენერჯის მნიშვნელობა ერთი და იგივეა x -ის სხვადასხვა მნიშვნელობებისთვის, მაშინ რეაქცია ერთსაფეხურიანია. და პირიქით, თუ გარდაქმნის მაჩვენებლის ზრდის დროს აქტივაციის ენერჯია იცვლება ეს მიანიშნებს რეაქციის რთულ მექანიზმზე.

2.15. Ag&0,25% OA და Ag&0,75% OA ნიმუშების დესორბციის აქტივაციის ენერჯის ანგარიში

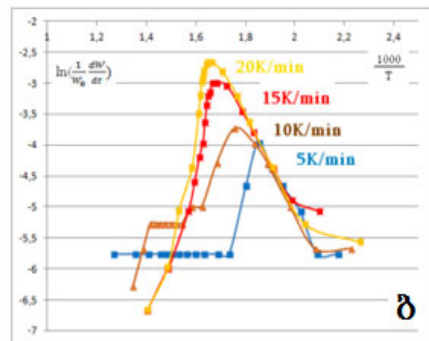
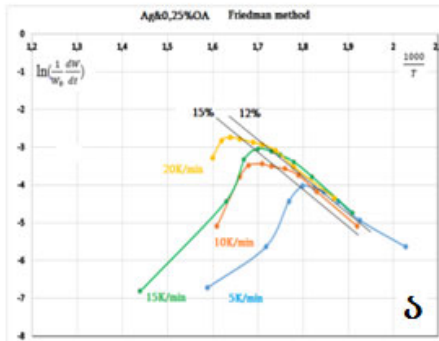
ოლინმჟავას ლიგანდით დაფარული ვერცხლის ნანონაწილაკების დესორბციის არაიზოთერმული კინეტიკის ანალიზისთვის (ნიმუშები Ag&0,25%OA და Ag&0,75%OA) გამოვიყენეთ ფრიდმანის, კისინჯერ-აკახირა-სანოსის, ოზავა-ფლინ-უოლის მეთოდები (ცხრილი 4).

ფრიდმანის მეთოდით მიღებული Ag&0,25%OA და Ag&0,75%OA ნიმუშების $\ln\left(\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dt}\right)$ -ის, $\frac{1000}{T}$ - საგან დამოკიდებულება მოყვანილია სურათზე 34. ფლინ-უოლ-ოზავას მეთოდით მიღებული Ag&0,25% OA

და Ag&0,75% OA ნიმუშების $\ln \beta$ -ის, $\frac{1000}{T}$ - საგან დამოკიდებულება წარდგენილია სურათზე 35. კისინჯერ-აკახირა-სანოსის მეთოდით მიღებული Ag&0.25% OA(ა) და Ag&0.75% OA (ბ) ნიმუშებისათვის $\ln(\beta/T^2)$ -ის $1/T$ -გან დამოკიდებულება სურათზე 36.

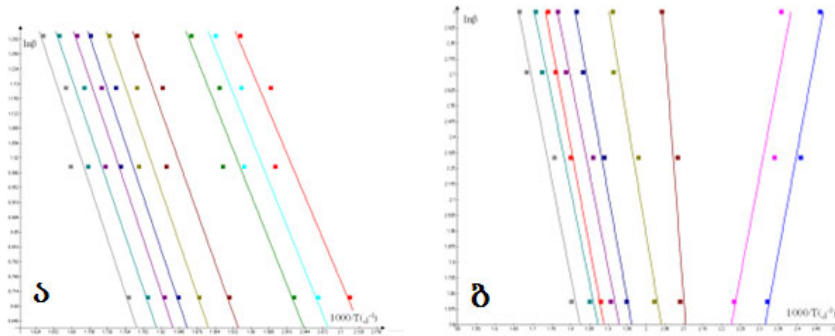
ცხრილი 4. გამოყენებული კინეტიკის მეთოდები

მეთოდები	განტოლებები	გრაფიკები
ფრიდმანი	$\ln\left(\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dt}\right) = \ln\left(Af\left(\frac{W}{W_0}\right)\right) - \frac{E_a}{RT}$	$\ln\left(\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dt}\right); \frac{1000}{T}$
ფლინ-უოლ-ოზავა	$\ln \beta = \ln \frac{AEa}{Rg(x)} - 5.331 - 1.052 \times \frac{Ea}{RT}$	$\ln \beta; \frac{1000}{T}$
კისინჯერ-აკახირა-სანოსი	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A_a R}{E_{aa} g(\alpha)}\right) - \frac{E_{aa}}{RT_a}$	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right); \frac{1000}{T}$

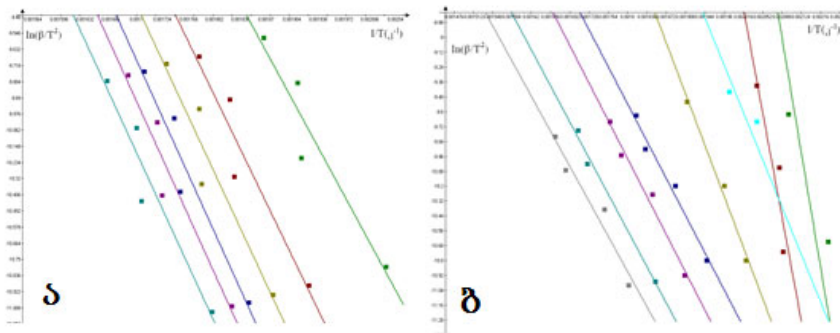


სურათი 34. ფრიდმანის მეთოდით მიღებული $\ln\left(\frac{1}{W_0} \frac{dW}{dt}\right)$ $1000/T$ - გან

დამოკიდებულება
ა) Ag&0.25% OA და ბ) Ag&0.75% OA



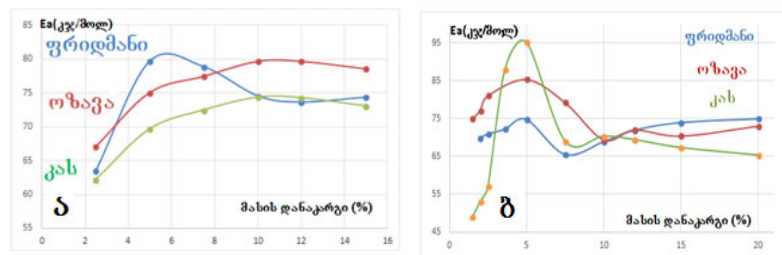
სურათი 35. ფლინ-უოლ-ოზავას მეთოდით მიღებული $\ln\beta-1000/T$ - გან
 დამოკიდებულება
 ა)Ag&0.25% OA და ბ)Ag&0.75% OA



სურათი 36. კისინჯერ-აკახირა-სანოსის მეთოდით მიღებული $\ln(\beta/T^2)-1/T$ -გან
 დამოკიდებულება
 ა)Ag&0.25% OA და ბ)Ag&0.75% OA

აქტივაციის ენერჯის დამოკიდებულება მასის დანაკარზე (Ag&0.25%OA ნიმუშისთვის სურათი 37ა) 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 37ბ-დან ჩანს, აქტივაციის ენერჯის 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 ენერჯის მასის დანაკარგის მიმართ ასეთი დამოკიდებულება ადასტურებს რეაქციის მექანიზმის ორ სახეობას. სავარაუდოთ, ნანოვერცხლის ზედაპირი არაერთ-გვაროვანია, 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 ენერჯის მნიშვნელობაზე.

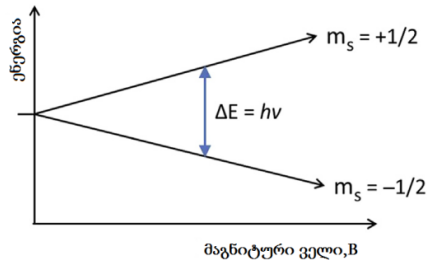


სურათი 37. ფრიდმანის, ფლინ-უოლ-ოზავა და კისინჯერ-აკახირა-სანოსის მეთოდებით განსაზღვრული თერმოდესორბციის აქტივაციის ენერჯის დამოკიდებულება მასის გარდაქმნის მაჩვენებელზე ა) $Ag&0.25\% OA$ და ბ) $Ag&0.75\% OA$

2.16. ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი (EPR)

ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი ანუ ელექტრონული სპინური რეზონანსი წარმოადგენს ფიზიკურ ეფექტს, რომელიც ფიქსირდება მაგნიტურ ველში მოთავსებული პარამაგნიტური ნივთიერების მიერ, ელექტრომაგნიტური გამოსხივების შთანთქმის შედეგად. ატომების პარამაგნიტური თვისებები წარმოიქმნება არაკომპენსირებული სპინების გამო. EPR-ის მეთოდი შეისწავლის ქიმიურ ნივთიერებებს ან მასალებს, რომლებსაც აქვთ ერთი ან მეტი შეუწყვილებული ელექტრონი [114].

ეპრ-ი პირველად აღმოაჩინა 1944 წელს ევგენი ზავოსკიმ. ელექტრონს ახასიათებს მაგნიტური მომენტი და სპინური ქვანტური რიცხვი $S=1/2$, პროექციებით $m_s = +1/2$ და $m_s = -1/2$. გარე მაგნიტური ველის B_0 მოქმედებისას თავისუფალი ელექტრონები სპინებით განლაგდებიან მაგნიტური ველის მიმართ პარალელურად ($m_s = -1/2$; დაბალი ენერგია) ან პერპენდიკულარულად ($m_s = +1/2$ მაღალი ენერგია) (სურათი 38).



სურათი 38. ელექტრონის რეზონანსის სიგნალის წარმოშობის ენერგეტიკული დიაგრამა

გადასვლა დაბალი დონის ენერგიიდან მაღალზე შესაძლებელია მხოლოდ საკმარისი ენერგიის მიწოდების შემთხვევაში. ეს ენერგია ფიქსირდება ელექტრომაგნიტური სპექტრის მიკროტალღოვანი სიხშირის უბანში. ამ გადასვლისთვის საჭირო ენერგია ($h\nu$) შემდეგი განტოლებით განისაზღვრება:

$$h\nu = g_e \mu_B B_0$$

სადაც μ_B - ბორის მაგნეტონი, B_0 - მაგნიტური ველის ინდუქცი და g_e - ლანდეს g ფაქტორი.

ფიქსირებულ მიკროტალღურ სიხშირეზე ეპრ-ის სპექტრი ჩვეულებრივ ვლინდება მაგნიტური ველის დამახულობის ცვილებისას. ეპრ სპექტროსკოპიის პარამეტრებს წარმოადგენს g -ფაქტორი, ულტრათხელი ურთიერთქმედების მუდმივა, ხაზების ინტენსივობა, მათი სიგანე და რელაქსაციის დრო.

g-ფაქტორი - პარამეტრი რომელიც განსაზღვრავს ხაზის განლაგებას ეპრ სპექტრში. g - ფაქტორი ტოლია ელექტრონის მაგნიტური მომენტის შეფარდების იმპულსის სრულ მომენტთან. თავისუფალი ატომებისთვის (გაზურ ფაზაში) g- ფაქტორის გამოსახულება:

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}$$

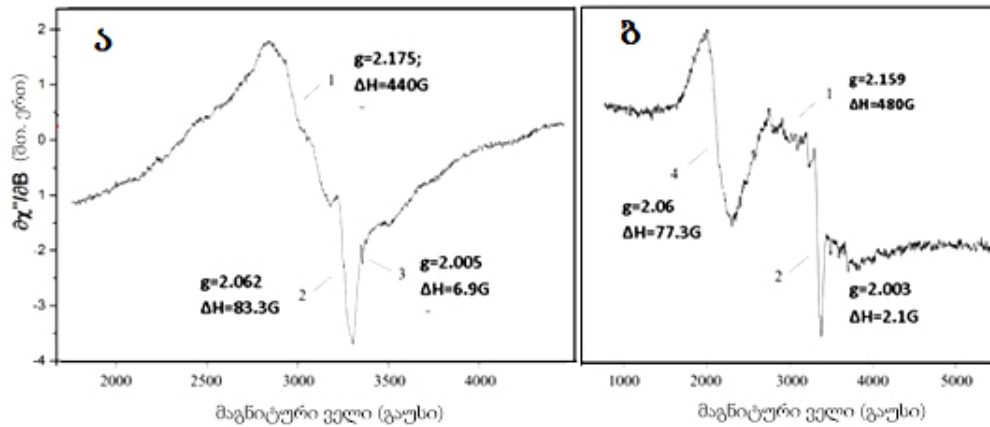
სადაც, S - ჯამური სპინური მომენტი; L - ჯამური ორბიტალური მომენტი, J-იმპულსის სრული მომენტი. მხოლოდ სპინური მაგნეტიზმის დროს, როდესაც S=1/2, L=0, J=1/2 (თავისუფალი ელექტრონებისთვის) $g_e = 2.0023$. ამ მნიშვნელობიდან გადახრა მიუთითებს ორბიტალურ მაგნეტიზმის არსებობაზე (სპინ-ორბიტალური ურთიერთქმედება), რაც იწვევს რეზონანსული ველის ცვლილებას. g-ფაქტორის ექსპერიმენტული მნიშვნელობა განსხვავდება ამ სიდიდისგან, რაც მეტყველებს გარემოს გავლენაზე. ელექტრონის ორბიტალურ მომენტზე ქიმიური გარემოს (ლიგანდი) გავლენა ძლიერად აისახება g-ფაქტორის მნიშვნელობაზე გარდამავალი ლითონების იონების და კომპლექსების შემთხვევაში [115].

EPR სპექტრები ფიქსირდებოდა FT X-band Bruker ELEXSYS E-580 სპექტრომეტრზე (X-ტალღის უბანში 9.7 GHz. g-ფაქტორის გაზომვის სიზუსტე ± 0.00018 . 3მმ დიამეტრის კვარცის ამპულაში ვათავსებდით 0.025გ ნიმუშის რაოდენობას: ამპლიტუდის მოდულაცია 10.0 გაუსი, მოდულაციის სიხშირე 100კჰც, სკანი 50, ველი 3000ჰ, დროის მუდმივა 0.04წმ, კონვერსიის დრო 0.12წმ, მოკროტალღური სიმძლავრე 0.6325 მვტ.

2.17. Ag&0.25%OA და Ag&0.75%OA ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსი

სპინთან დაკავშირებული მოვლენების შესახებ ინფორმაციის გასაგებად, ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის გაზომვა ჩატარდა მონო- Ag&0.25%OA და ბიზრიან Ag&0.75%OA.

მაღალ სიხშირიანი მაგნიტური მგრძობელობის წარმოსახვითი ნაწილის (χ') პირველი წარმოებულის დამოკიდებულება გარე მაგნიტურ ველზე B 500 -5500 (G) საზღვრებში მოყვანილია სურათზე (სურათი 39).



სურათი 39. ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსის სიგნალი
 ა) მონო- Ag&0.25%OA და ბ) ბიზრიან Ag&0.75%OA ნიმუშებისათვის

აღსანიშნავია, რომ სპექტრში ფიქსირდება ფართო და ასიმეტრიული სიგნალები. ნანონაწილაკის მაგნიტურ თვისებებს ახასიათებთ სამი პარამეტრი: პიკის სიგანე (ΔH), მაგნიტური ველის რეზონანსი (H_r) და g -ფაქტორი. g -ფაქტორის მნიშვნელობა, რომელიც სიხშირისა და მაგნიტური ველის შორის პროპორციულობის მუდმივაა, მოლეკულური მოძრაობის ფუნქციას, პარამაგნიტურ თვისებებს და იონების სიმეტრიას წარმოადგენს. g -ფაქტორის მნიშვნელობას საზღვრავენ $g = h\nu / \beta H$ თანაფარდობიდან, სადაც h - პლანკის მუდმივა, ν - მიკროტალღური სიხშირე, β - ბორის მაგნეტონი, ხოლო H - მაგნიტური ველი. ΔH და g -ფაქტორის მნიშვნელობები მოცემულია ცხრილში 5.

ცხრილი 5. ვერცხლის ნანონაწილაკების რეზონანსული ხაზის სიგანე (ΔH) და გ-ფაქტორის მნიშვნელობები

ნიმუში	ΔH , ჰ	გ-ფაქტორი	დამატებითი სიგნალები
Ag&0.25%OA	440	2.175	წვრილი სიგნალი $\Delta H = 6.9$ ჰ, $g = 2.0047$ (295 K)
	83.3	2.062	
AG&0.75%OA	480	2.159	წვრილი სიგნალი $\Delta H = 2.1$ ჰ, $g = 2.0031$ (295 K)
	77.3	2.061	

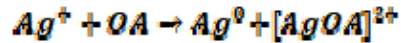
ვერცხლის შემცველ ზოლებში (Ag&OA) რეგისტრირდება რთული განიერი ასიმეტრიული სიგნალი რამდენიმე რეზონანსური ხაზით (სურ.36), რაც შეესაბამება ნანონაწილაკების ზომების ფართო განაწილებას [116-119].

ეპრ-ის სიგნალი (1), ე. წ. სუპერმაგნეტიკი, რომლის საშუალო გ-ფაქტორი იცვლება 2.09-2.13 და ხაზის სიგანის მნიშვნელობა (ΔH) 500-800 ჰუსის ფარგლებშია. ეს რეზონანსის ხაზი ნანონაწილაკების გამტარობის ელექტრონებითაა (CESR- conduction electron spin resonance) გამოწვეულია. ამ დროს მაკროვერცხლისთვის სპინ-ორბიტალური უეთიერთქმედება იმდენად ძლიერია, რომ რეზონანსური სიგნალის დაფიქსირება შესაძლებელია მხოლოდ დაბალ ტემპერატურაზე [120,121]. ასეთი განიერი სიგნალი შესაძლოა იყოს გამოწვეული ზოგიერთი ლოკალიზებული ეპრ-აქტიური (პარამაგნიტური) ზედაპირით.

აღსანიშნავია, რომ ერთმრიან ზოლის შემთხვევაში (Ag& 25%OA) (სურ.38ა) ორმრიან ზოლისაგან (Ag&0.75%OA) განსხვავებით, ფართო ხაზის ინტენსივობა იზრდება, ნანონაწილაკებს შორის „ეკრანიების“ შემცირების გამო. ხაზის დამატებით გაფართოებას იწვევს დიპოლ-დიპოლური ურთიერთქმედების გაძლიერება, ნანონაწილაკებს შორის მცირე მანძილის გამო.

ვერცხლის შემცველ ეპრ-ის ზოლებში შეიმჩნევა ანიზატროპული სიგნალი (2) გ ფაქტორის პარამეტრებით 2.14 და 2.07, რაც ორვალენტიან ვერცხლს ეკუთვნის. ნანონაწილაკების ზედაპირზე ძლიერად დაჟანგული

ვერცხლი Ag(I) მიიღება დისპროპორციონირების რეაქციის (1) თანახმად, რის შედეგად Ag(II) იონები და Ag⁰ ლითონური ვერცხლი წარმოიქმნება. ამდაგვარი ორვალენტიანი ვერცხლის ეპრ მახასიათებლები ლიტერატურულ მონაცემებს შეესაბამება [122-123].



Ag&0.25%OA ზოლებში ჩანს წვრილი სუსტი სიგნალი (3) გ-ფაქტორით 2.005, რომელიც ასევე მიეკუთვნება ნოლვალენტურ ვერცხლის გამტარობის ელექტრონების სპინურ რეზონანსს. ეს ხაზი, როგორც წესი, მცირე ზომის 25მ ნანონაწილაკებისთვის არის დამახასიათებელი. Ag&0.75%OA ზოლებში ფმრ -ის რეზონანსური ხაზების (4) წარმოქმნა მიუთითებს ვერცხლის კუბურ ჩანასახებზე. მათი შიდა მაგნიტური ველები საგრძნობლად აღემატება ზეემანის ველს, რომელიც ეპრ-ის გაზომვებში შეესაბამება X-ზოლის დიაპაზონს (სურათი 37ბ). დაბალ ტემპერატურაზე - 77K, ფმრ-ის სიგნალი რამდენჯერმე ფართოვდება. ეს რეზონანსული ხაზი ვერცხლის ნანოკრისტალიტებისგან წარმოიშვება, მათ მაკროზომის მასალისთვის ახასიათებთ. ისინი მრავალდომენურ სისტემას წარმოადგენენ, სადაც სპინები მაგნიტური ველის მიმართ არიან ორიენტირებული [124].

2.18. კვანტურ-ქიმიური კომპიუტერული გათვლები

კვანტურ ქიმიამ ახსნა ქიმიური ნაერთების აღნაგობა, ქიმიური ბმის ბუნება, სხვადასხვა ქიმიური პროცესების ენერგეტიკა. კვანტურ ქიმიაში ყველაზე მნიშვნელოვანია ტალღური ფუნქციის კონცეფცია - ქიმიური სისტემების მდგომარეობის მახასიათებლები, რომლებიც დამოკიდებულია ნაწილაკების (ბირთვები, ელექტრონები) კოორდინატებზე და ამოიხსნება შრედიინგერის განტოლებით. ტალღური ფუნქციების ცოდნა იძლევა ელექტრონული მუხტის განაწილების განსაზღვრის, მოლეკულის რეაქციისუნარიანობის და მომენტების გაანგარიშების საშუალებას. რთული სისტემების ტალღური ფუნქციების ანგარიშისთვის შემოღებულია ბორნ-

ოპენგეიმერის მიახლოება. ამ მიახლოებაში ტალღური ფუნქციები ელექტრონებისთვის და ბირთვებისთვის ცალ-ცალკე განიხილება. ელექტრონებთან შედარებით მძიმე ბირთვები ნელა მოძრაობენ და ბევრ ელექტრონულ პროცესის აღწერისთვის ბირთვები შეიძლება ჩაითვალოს უძრავად. შემდეგი მიახლოება ეხება ელექტრონების მოძრაობას. კვანტურ ქიმიაში განიხილავენ მიახლოებით მეთოდებს. ცნობილია, რომ შრედინგერის განტოლება სისტემებისთვის, რომლებიც შეიცავენ ერთზე მეტ ელექტრონს ანალიტიკურად არ ამოიხსნება. მოლეკულაში უარყოფითად დამუხტული ელექტრონები განიზიდებიან რაც ქმნის ძირითად სირთულეს ტალღური ფუნქციის განსაღვრისას მრავალელექტრონულ სისტემებში. ამგვარად, კვანტური ქიმიის უმრავლეს მეთოდში ითვლება, რომ ელექტრონების მოძრაობა არ არის კორელირებული, და განსაზღვრავენ ერთელექტრონულ ტალღურ ფუნქციას (მოლეკულურ ორბიტალებს). კვანტურ ქიმიის ერთ-ერთ მეთოდს წარმოადგენს ხარტრი-ფოკის მეთოდი, რომელიც ტალღური ფუნქციების ანგარიშის საშუალებას იძლევა. ყველაზე არსებითი მეთოდების ჯგუფს წარმოადგენს თვითშეთანხმებული ველის მეთოდი, რომლის თანახმად ატომში ყოველი ელექტრონი მოძრაობს ბირთვებით და ელექტრონებით წარმოიქმნილ თვითშეთანხმებულ ველში. ქიმიური პროცესების და ექსპერიმენტალური მონაცემების გასაგებად, იყენებენ გამარტივებულ მიდგომას. ანგარიშის დროს განიხილავენ ექსპერიმენტულ პარამეტრებს. ასეთ მეთოდებს ნახევრადემპირიულს უწოდებენ. კვანტურ ქიმიაში არსებობს ნახევრადემპირიული მეთოდების სხვადასხვა მოდიფიკაცია, იმისდა მიხედვით, რომელი ნულოვანი დიფერენციალური გადაფარვის ინტეგრალები გამოიყენება [125-130].

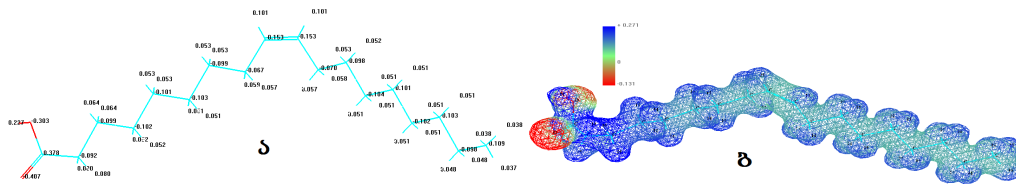
ვერცხლის ნანონაწილაკზე ქემოსორბირებული ოლეინმჟავას მოლეკულური მოდელი შეიქმნა HyperChem-8.0.9 კვანტურ-ქიმიური პროგრამის და ZINDO1 ნახევრადემპირიული გამოთვლითი მეთოდის გამოყენებით. HyperChem 8.0.9 პროგრამებში [www.hyper.com] გომოიყენება მექანიკის, კვანტური ქიმიისა და მოლეკულური დინამიკის მეთოდები.

პროგრამის პაკეტი საშუალებას იძლევა მოლეკულების ელექტრონულ, სპექტრალურ და მაგნიტურ მახასიათებლების, ურთიერთმოლეკულურ კომპლექსების, ნანოსტრუქტურების და სხვა არაემპირიული და ნახევარემპირიული გათვლების ჩატარებას. პროგრამის უპირატესობაა - მოლეკულის გრაფიკული სტრუქტურის წარმოსახვა, სისტემის ოპტიმიზაციის დროს გეომეტრიული პარამეტრების ცვლა, მოლეკულური ორბიტალების ვიზუალიზაცია, რხევის მოდების ანიმაცია. ნახევარემპირიული მეთოდების საშუალებით ატომებისთვის და მოლეკულებისთვის ხდება შრედიინგერის განტოლების ამოხსნა განსაზღვრული მიახლოებების და გამარტივებების გამოყენებით. ამ ჯგუფის მეთოდებს ახასიათებთ: ანგარიში მხოლოდ ვალენტურ ელექტრონებისთვის; ელექტრონული ორბიტალების სტანდარტული არაოპტიმიზებული საბაზისო ფუნქციების და ექსპერიმენტში მიღებული ზოგიერთი პარამეტრის გამოიყენება.

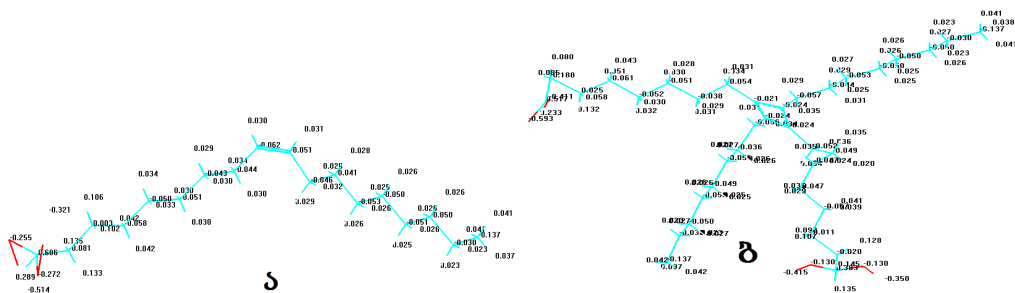
ეფექტური მუხტების და ელექტროსტატიკური პოტენციალის მნიშვნელობები თავისუფალი და ქემოსორბირებული ოლეინმჟავას მოლეკულების შორის მკვეთრად განსხვავდება (სურათი 40-42). ვერცხლის ზედაპირზე ლიგანდის ურთიერთქმედება ვერცხლის ნანონაწილაკებთან ეფექტური მუხტების და ელექტროსტატიკური პოტენციალის ზრდას იწვევს, ეს მოვლენა განპირობებულია ლიგანდის კარბოქსილის ჯგუფიდან მუხტის გადატანით ნანონაწილაკების ატომებზე. ოლეინმჟავით მდიდარ ხსნარებში მეორე შრის წარმოქმნას თანახმად 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 40).

კვანტურ-ქიმიური გამოთვლების თანახმად თავისუფალი ოლეინმჟავასგან განსხვავებით ოლეინმჟავას ვერცხლზე ქემოსორბირებული მოლეკულები იწვევენ ელექტრონული სიმკვრივის გადანაწილებას. კარბოქსილის

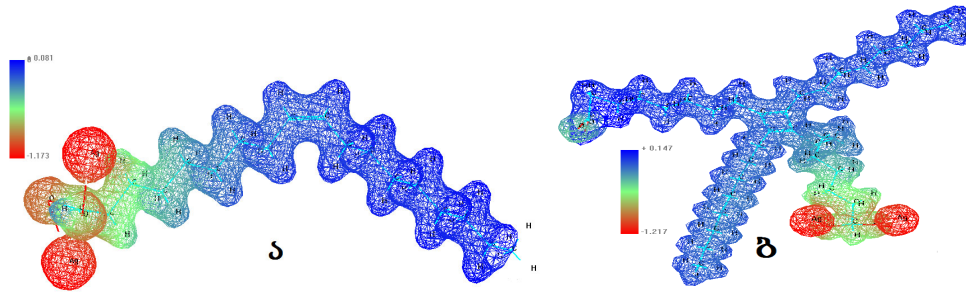
ჯგუფის ჟანგბადების ატომების ეფექტური მუხტების მნიშვნელობა თავისუფალ ოლეინმჟავას მოლეკულაში შეესაბამება $q(O_1) = -0.303e$, $q(O_2) = -0.407e$ (სურათი 40ა) ხოლო, მონაცემები მონოშრისათვის და ბიშრისათვის შეესაბამება შემდეგ მნიშვნელობებს $q(O_1) = -0.255e$, $q(O_2) = -0.272e$, $Ag = -0.514$; და $q(O_1) = -0.130e$, $q(O_2) = -0.130e$, $Ag = -0.415; -0.350$ (სურათი 41). ოლეინმჟავით ქემოსორბირებული ვერცხლის ნანონაწილაკების ელექტრო-სტატიკური პოტენციალის მნიშვნელობა თავისუფალი, მონოშრიანი და ბიშრიანი შემთხვევისთვის შეესაბამება $U_1 = -0.134e/\text{\AA}$, $U_2 = -1.173e/\text{\AA}$ და $U_3 = -1.217e/\text{\AA}$ (სურათი 40ბ, სურათი 42).



სურათი 40. თავისუფალი ოლეინმჟავას კვანტურ ქიმიური მოდელი
 ა) ეფექტური მუხტები და ბ) ელექტროსტატიკური პოტენციალი

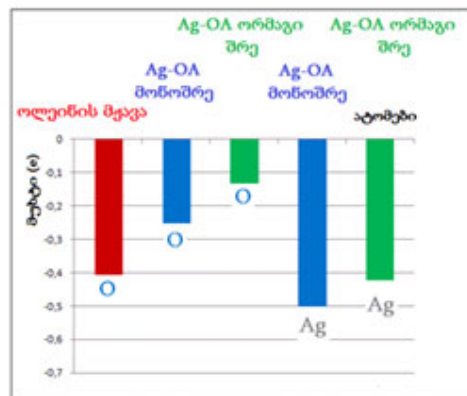


სურათი 41. ვერცხლზე ქემოსორბირებული ოლეინმჟავას მოლეკულის კვანტურ-ქიმიური მოდელი
 ეფექტური მუხტები ა) მონოშრე და ბ) ბიშრე



სურათი 42. ვერცხლზე ქემოსორბირებული ოლენმჟავას მოლეკულის ელექტროსტატიკური პოტენციალის რუკა ა)მონოშრე და ბ)ბიშრე

ნანოკომპოზიტების კარბოქსილის ჯგუფში ჟანგბადის ეფექტური მუხტები მცირდება ვერცხლის აქცეპტორული თვისების გამო. ატომებზე მუხტის განაწილება თავისუფალი ოლენმჟავას, მონო და ბიშრეებში მოყვანილია სურათზე 43.

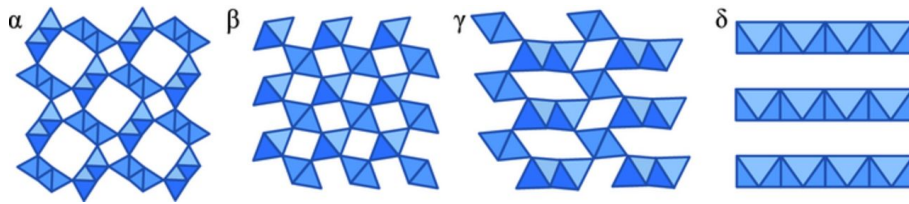


სურათი 43. ნანოკომპოზიტების კარბოქსილის ჯგუფის ატომებზე მუხტის განაწილება თავისუფალი ოლენმჟავას, მონო და ბიშრეებში

2.19. ოლენმჟავით სტაბილიზირებული ვერცხლის ნანონაწილაკების ურთიერთქმედება კალიუმის პერმანგანატთან

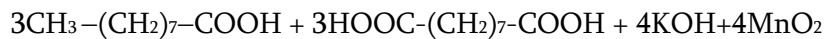
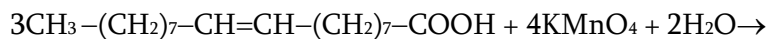
მანგანუმის დიოქსიდი ნანოკრისტალურ მდგომარეობაში წარმოადგენს ძირითად მასალას ისეთი თანამედროვე ფუნქციურ

მასალების წარმოებაში, როგორცაა კატალიზატორები. MnO₂ პრაქტიკული გამოყენება მისი სტრუქტურითაა განპირობებული, ვინაიდან მას შეუძლია რიგი პოლიმორფული მოდიფიკაციის სახით არსებობა: კრიფტომელანი (α-MnO₂), ბირნესიტი (δ-MnO₂), შპინელი (λ-MnO₂), პიროლუზიტი (β-MnO₂), რამსდელიტი (R-MnO₂), პიროლუზიტის და რამსდელიტის სტრუქტურების შეზრდა (γ-MnO₂) და სხვ. ყველა პოლიმორფული მოდიფიკაცია MnO₂ წვეროებით ან წიბოებით შეუღლებულ [MnO₆] ოქტაედრებს შეიცავს, რის შედეგად ფორმირდება სივრცობრივი ბადეები სხვადასხვა ზომის არხებით, რომლებშიც შესაძლებელია წყლის მოლეკულების, ტუტოვანი კათიონების და ფუძეთვისებების ლითონების არსებობა (სურათი 44).



სურათი 44. MnO₂ პოლიმორფული სახეობები

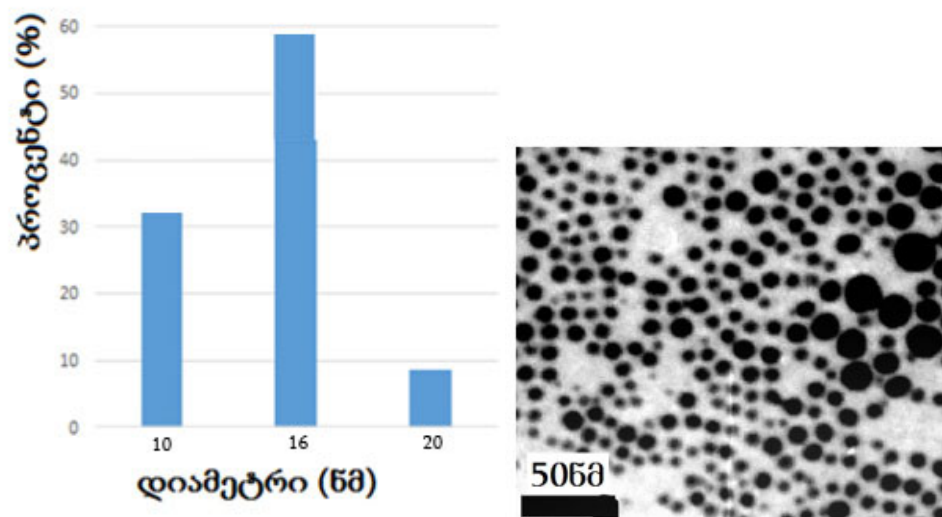
ჩვენ გამოვიყენეთ თანმიმდევრული ელექტროქიმიური მიდგომა ვერცხლი-მანგანუმის დიოქსიდის ნანოკომპოზიტის სინთეზისთვის. მიღებული ნანოკომპოზიტი წარმოადგენს პერსპექტიულ ლითონ-ლითონის ოქსიდის მასალას პეტეროგენული კატალიზისთვის, ელექტროდების წარმოებაში, ჩამდინარე წყლების გასუფთავებაში. სინთეზის ორსაფეხურიანი პროცესის პირველ ეტაპზე ხდება ოლეინმჟავით სტაბილიზირებული ვერცხლის ნანონაწილაკების ელექტროქიმიური მიღება. მეორე ეტაპზე-ოლეინმჟავა იჟანგება კალიუმის პერმანგანატით და მიღებული მანგანუმის დიოქსიდი ჩაანაცვლებს ოლეინმჟავას გარსს.



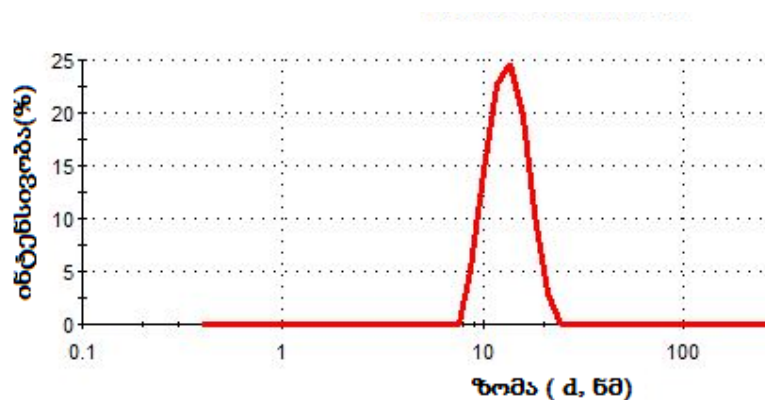
(პელარგონის მჟავა)

(აზელაინის მჟავა)

ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპის მეთოდით მიღებული მიკროფოტოდან ჩანს, რომ Ag@MnO₂ ჰიბრიდულ ნანონაწილაკებს სფერული ფორმა და საკმაოდ განსხვავებული ზომა ახასიათებთ. ჰისტოგრამაზე მოყვანილია ზომების პროცენტული განაწილება. ძირითადად ნანონაწილაკები ნაწილდებიან 10ნმ და 16ნმ ზომის ჯგუფებათ. საშუალო დიამეტრი 16,3±2,05ნმ შეესაბამება (სურათი 45). დინამიური ლაზერული შუქგაბნევის მეთოდით Ag@MnO₂ ჰიდროდინამიური დიამეტრი d=16 ნმ-ს შეესაბამება (სურათი 46).



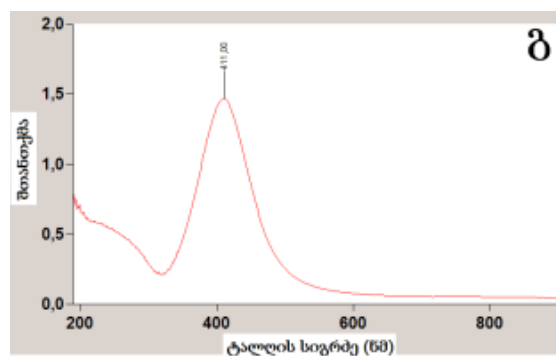
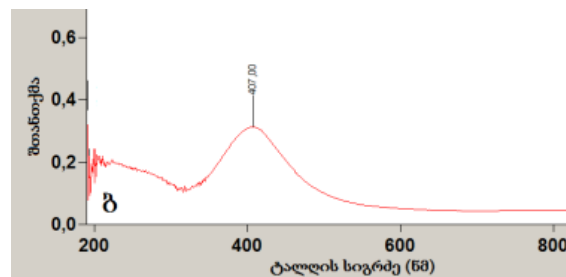
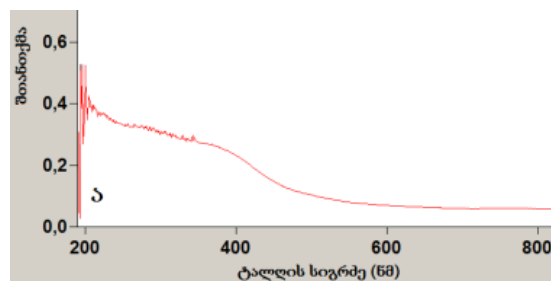
სურათი 45. ჰიბრიდული Ag@MnO₂ ნანონაწილაკების TEM-ის მიკროფოტოები საშუალო დიამეტრი d=16.3±2.05ნმ



სურათი 46. ნანოჰიბრიდის DLS-ის მეთოდით მიღებული ზომის განაწილება

2.20. ნანოჰიბრიდის (UV-Vis)-სპექტროსკოპიის მეთოდით მიღებული სპექტრები

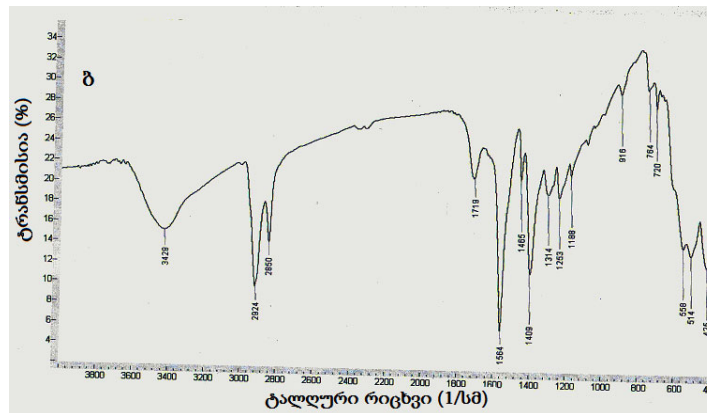
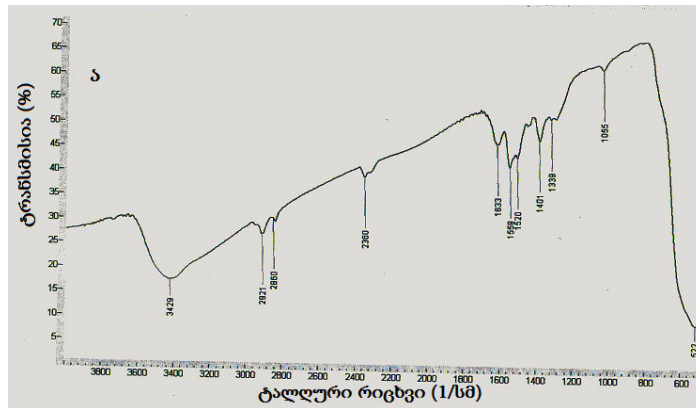
UV-Vis-ის შთანთქმის სპექტრი ძალიან მგრძობიარეა Ag ნანონაწილაკების ფორმის მიმართ. შთანთქმის პიკის მნიშვნელობა დამოკიდებულია ნაწილაკის დიამეტრზე და ფორმაზე. სურათი 47 ჩანს, რომ Ag@MnO₂ შთანთქმის პიკის მნიშვნელობა 407ნმ, ამ დროს Ag&OA პიკი 411ნმ შეესაბამება, რაც ნანოჰიბრიდის შემადგენლობაში ვერცხლის ნანოზომის ნაწილაკის არსებობაზე მეტყველებს.



სურათი 47. UV-Vis სპექტრები
ა) OA&MnO₂; ბ) Ag@MnO₂; გ) Ag&OA.

2.21. ნანოჰიბრიდების FT-IR მეთოდით მიღებული სპექტრები

Ag@MnOx ნიმუშების ფუნქციონალური ჯგუფების დასადგენად გადავიღეთ ფურიე ინფრაწითელი სპექტრი.



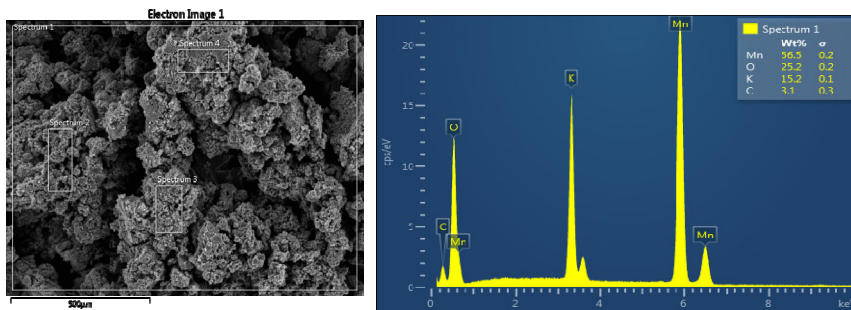
სურათი 48. ნანოჰიბრიდის FT-IR სპექტრები
ა) Ag&0.25%OA და ბ) Ag&0.75%OA

სურ.48. 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. აგრეთვე, ტალღური

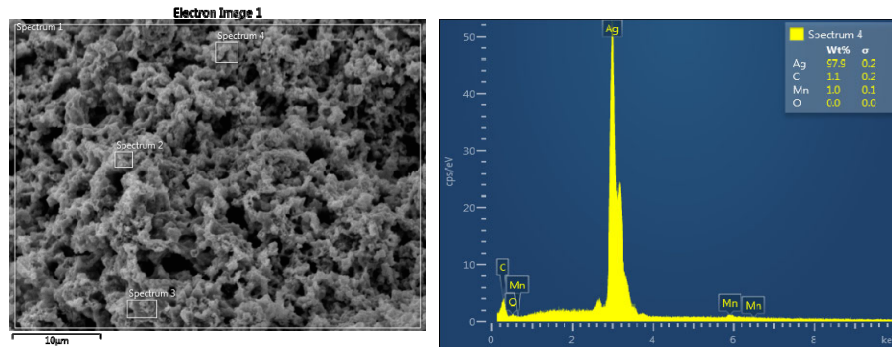
რიცხვი 1633cm^{-1} და 1263cm^{-1} სიხშირეებზე $-\text{C}-\text{OH}$ კარბოქსილის ჯგუფის რხევებს შეესაბამება. ეს პიკები მიუთითებს ნანოკომპოზიტში კარბოქსილის ურთიერთქმედებაზე ვერცხლთან და მანგანუმის დიოქსიდთან. მნიშვნელოვანი პიკები $400\text{-}700\text{cm}^{-1}$ დიაპაზონში დამახასიათებელია სხვადასხვა მანგანუმის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

2.22. ნანოჰიბრიდის მიკროფოტოები მიღებული სკანირებადი ელექტრონული მიკროსკოპის მეთოდით

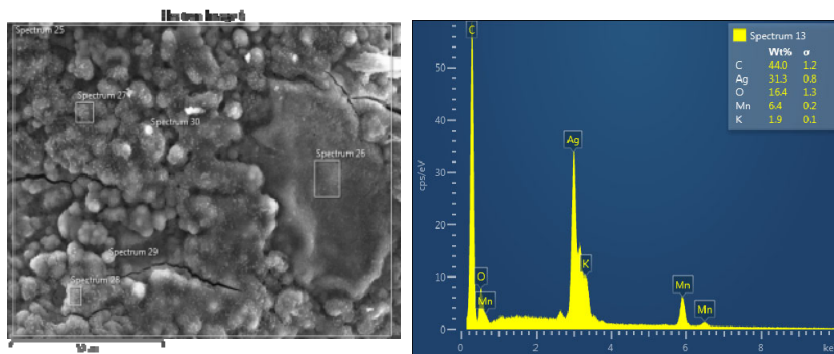
ოლენმჟავას პერმანგანატით დაჟანგვის ამორფული პროდუქტი ნაჩვენებია სურათზე 49. ვერცხლის ნანონაწილაკების კალიუმის პერმანგანატით დაჟანგვით მიღებული ნანოკომპოზიტი ($\text{Ag@MnO}_2\&0.25\%\text{OA}$; $\text{Ag@MnO}_2\&0.75\%\text{OA}$) მოყვანილია სურათებზე 50 და 51. პერმანგანატით დაჟანგული თავისუფალი ოლენმჟავისაგან განსხვავებით ჰიბრიდული ნანონაწილაკების შემთხვევაში მიღებულია სფერული ფორმის ნაწილაკები, ნანოკომპოზიტის ზედაპირი ერთგვაროვანია, ფაზათა გაყოფა არ შეიმჩნევა.



სურათი 49. პერმანგანატით დაჟანგული თავისუფალი ოლენმჟავას SEM-ის მიკროფოტო და შემადგენლობა



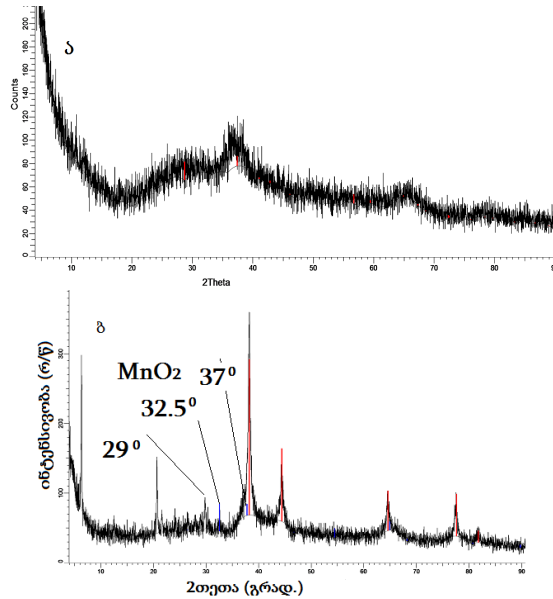
სურათი 50. ნანოკომპოზიტის SEM-ის მიკროფოტო და შემადგენლობა Ag@MnO₂&0.25%OA



სურათი 51. 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 29^o სურათი 52ა). რენტგენოგრამაზე გამოვლინდა MnO₂ (კვალი) კრისტალური ფაზა, კრისტალოვნების ხარისხი შეადგენს 31.4%. დებაი-შერერის განტოლების გამოყენებით კრისტალიტების ზომა შეესაბამება 5.96 ნმ-ს (სურათი 52ა).



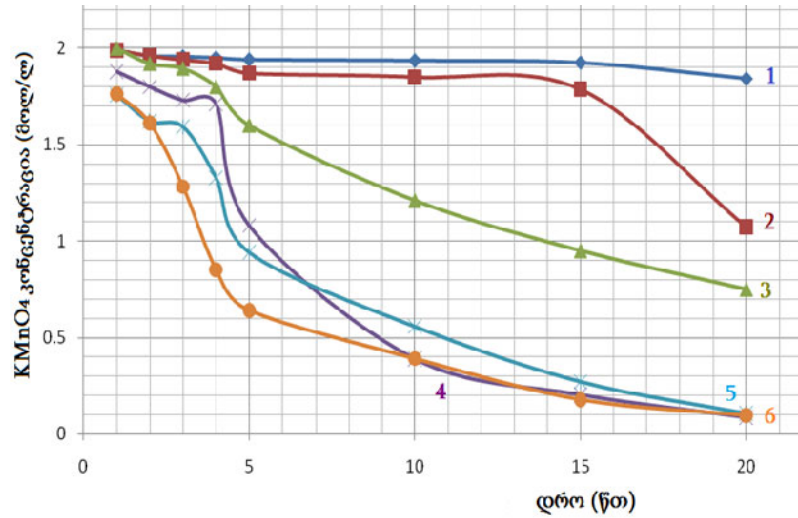
სურათი 52. ნანოჰიბრიდის XRD რენტგენოგრამები
 ა)Ag&0.25%OA და ბ)Ag&0.75%OA

Ag@MnO₂&0.75%OA ნანოკომპოზიტის რენტგენოგრამაზე ფიქსირდება კრისტალური სტრუქტურა. დიფრაქციული მაქსიმუმი (37°) ემთხვევა δ-MnO₂ დამახასიათებელ პიკს (სურათი 52ბ). სპექტრი შეიცავს MnO₂, და ვერცხლის ნანონაწილაკების დამახასიათებელ პიკებს. რენტგენოგრამაზე გამოვლინდა Ag(0), Ag₂O (კვალის სახით) კრისტალური ფაზა. კრისტალოზონების 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 დებაი შერერის განტოლების გამოყენებით.

2.23. ნანოვერცხლის ზოლის კალიუმის პერმანგანატით დაჟანგვის რეაქციის კინეტიკა

შევსწავლეთ ოლეინმჟავას და ნანოვერცხლის ზოლის კალიუმის პერმანგანატით დაჟანგვის რეაქციის კინეტიკა. კინეტიკის რეაქციის მრუდები მოყვანილია სურათი 53:

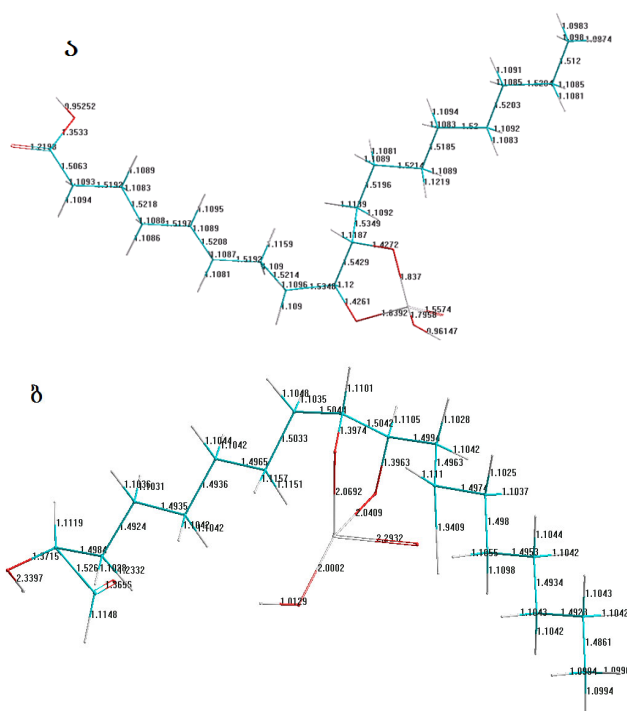


სურათი 53. ოლეინმჟავას და ნანონაერცხლის ზოლის პერმანგანატით დაჟანგვის კინეტიკა

ოლეინმჟავას (1) და Ag&0.75%OA (2) (სურათი 53) 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 MnO₂ 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.

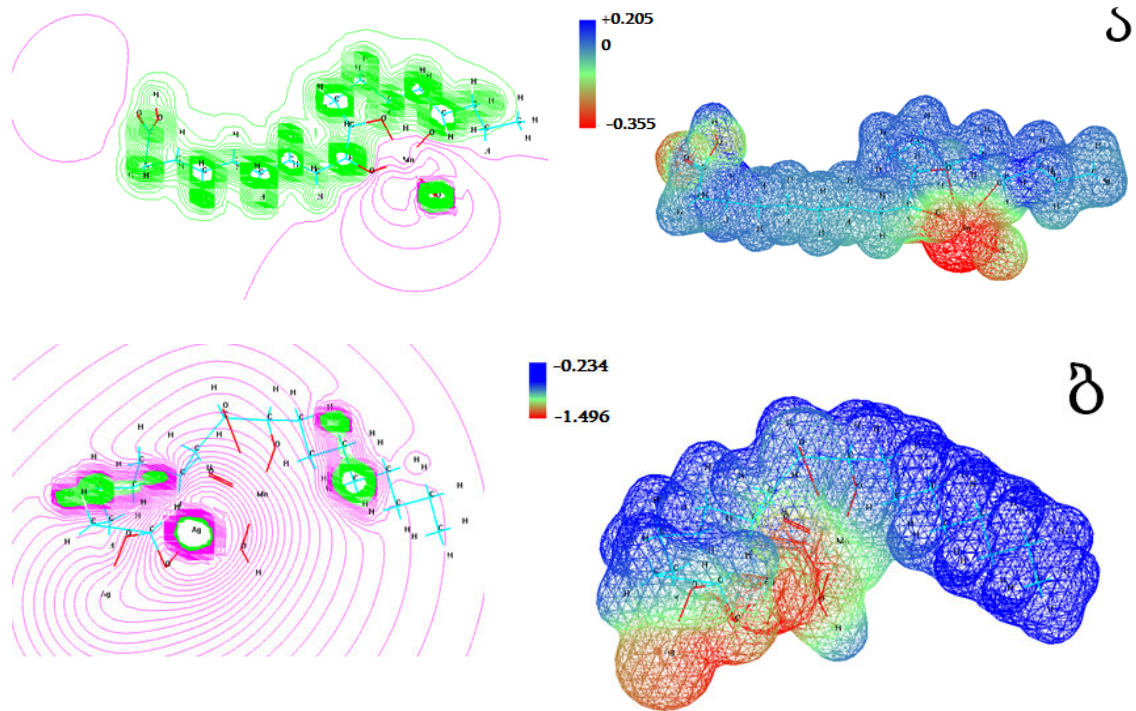
2.24. რეაქციის მექანიზმის ასახსნელად გამოვიყენეთ კვანტურ-ქიმიური პროგრამა

ავაგეთ და ვიანგარიშეთ ბმების სიგრძე, ეფექტური მუხტების მნიშვნელობა, ელექტროსტატიკური პოტენციალის განაწილება (სურათი 54). 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 54. ეფექტური მუხტები

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

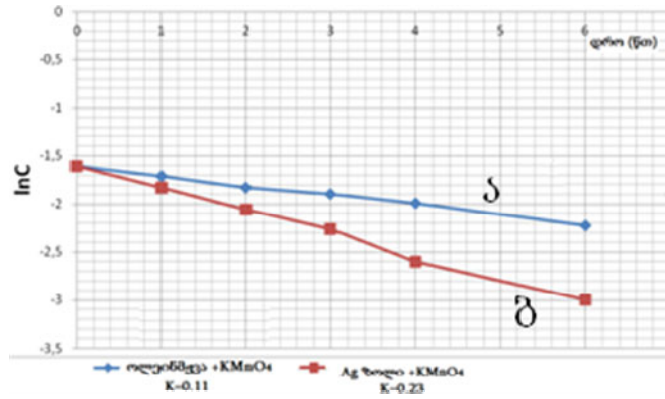


სურათი 55. ელექტროსტატიკური პოტენციალის განაწილების რუკა ა)ოლინმჟავას და ბ)ვერცხლის ზოლის კალიუმის პერმანგანათთან ურთიერთობისას

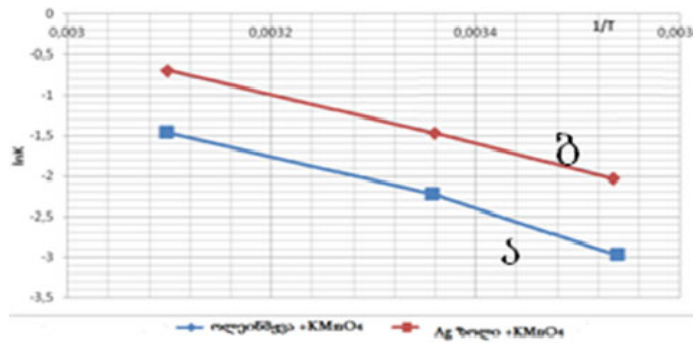
პერმანგანატიტ დაჟანგვის შემთხვევაში იცვლება ელექტროსტატიკური პოტენციალის მნიშვნელობა; სხვადასხვა ატომებზე განსხვავდება უარყოფითი ელექტროსტატიკური პოტენციალის განაწილება [131]. თავისუფალი ოლინმჟავას ელექტროსტატიკური პოტენციალი (U) მანგანუმის იონთან $-0.355 \pm 0.205 \text{ eV}$ შუალედში იცვლება, ხოლო ვერცხლზე ქემოსორბირებული ოლინმჟავას შემთხვევაში ელექტროსტატიკური პოტენციალი მანგანუმის იონთან საგრძნობლად მცირდება და იცვლება $-1.496 \pm 0.234 \text{ eV}$ შუალედში (სურათი 55).

ოლინმჟავას და $\text{Ag} \& 0.75\% \text{OA}$ პერმანგანატიტ დაჟანგვის რეაქციის კონსტანტის დასადგენად ავაგეთ InC -ის დამოკიდებულება დროზე (სურათი 56), რეაქციის კონსტანტას მნიშვნელობა წრფის ტანგენის დახრის კუთხეს შეესაბამება. რეაქციის კონსტანტა ოლინმჟავას პერმანგანატიტ

დაჯანგვის შემთხვევაში შეესაბამება $K_1 = 0.11$, ხოლო $Ag\&0.75\%OA$ -თვის $K_2 = 0.2$.



სურათი 56. პერმანგანატით დაჯანგვის რეაქციის კონსტანტები
ა) ოლეინმჟავა და ბ) $Ag\&0.75\%OA$



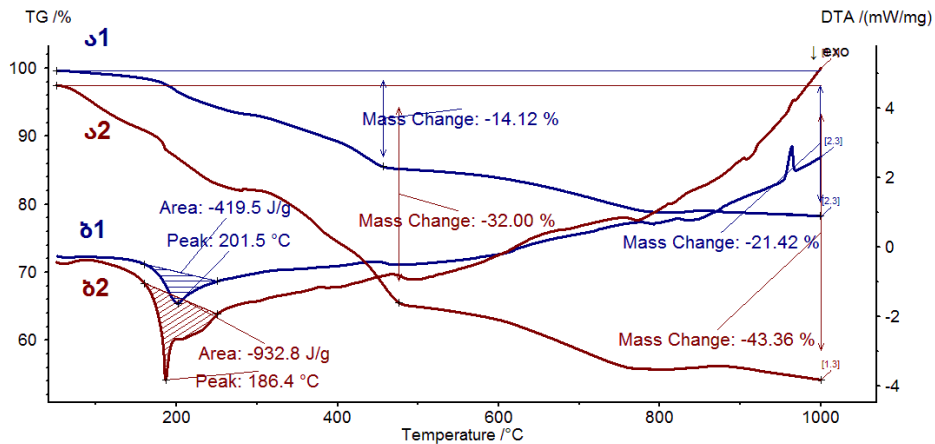
სურათი 57. პერმანგანატით დაჯანგვის რეაქციის აქტივაციის ენერგია
ა) ოლეინმჟავა და ბ) $Ag\&0.75\%OA$

ოლეინმჟავას და $Ag\&0.75\%OA$ პერმანგანატით დაჯანგვის რეაქციის აქტივაციის ენერგიის დასადგენად ავაგეთ $\ln K$ დამოკიდებულება $1/T$ (სურათი 57), სადაც K – რეაქციის კონსტანტა და T – ტემპერატურა (K). ტემპერატურა იცვლებოდა 283 – 323კ შუალედში. აქტივაციის ენერგია ვიანგარიშეთ არენიუსის განტოლებით: $K = Ae^{\frac{E_a}{RT}}$, სადაც A – ექსპონენტიის წინა მამრავლი, რომელიც მორეაგირე მოლეკულების შეჯახების სიხშირეს ახასიათებს, E_a აქტივაციის ენერგია, R – აირმუდმივა, T – ტემპერატურა. ოლეინმჟავას დაჯანგვის აქტივაციის ენერგიის მნიშვნელობა

$E_a = 30.5$ კჯ/მოლ, ხოლო $Ag\&0.75\%OA$ დაჟანგვის აქტივაციის ენერჯის მნიშვნელობა ტოლია $E_a = 25.2$ კჯ/მოლ.

2.25. $Ag@MnO_2$ ნანოკომპოზიტის თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზი

$Ag@MnO_2$ ნანოკომპოზიტის თერმული თვისებების დასახასიათებლად გამოვიყენეთ თერმოგრაფიმეტრიული ანალიზი (სურათი 58). ნიმუშებს ვაცხელებდით $50^\circ C$ -დან $1000^\circ C$ -მდე, 5 კ/წთ სიჩქარით. ოლეინმჟავას დაჟანგვის პროდუქტების დესორბცია $120 - 500^\circ C$ ტემპერატურის ინტერვალში ფიქსირდებოდა. მონოშრიანი ოლეინმჟავას ვერცხლის ნანონაწილაკის დაჟანგვით მიღებული $Ag@MnO_2\&0.25\%OA$ ნანოკომპოზიტის მასის დანაკარგი შეადგენდა -14.12% (სურათი 58ა1), ხოლო $Ag@MnO_2\&0.75\%OA$ - 32.0% (სურათი 58ა2), რაც ჭარბი ოლეინმჟავას რაოდენობის დაჟანგვით აიხსნება. ასევე უფრო მაღალი თერმული ეფექტი $Ag@MnO_2\&0.75\%OA$ ნანოკომპოზიტს ახასიათებს, მისი ენტალპია $\Delta H = 932.8$ ჯ/გ-ს შეესაბამება (სურათი 58 ბ2), ამ დროს $Ag@MnO_2\&0.25\%OA$ ენტალპია $\Delta H = 419.5$ ჯ/გ ტოლია (სურათი 58 ბ1).

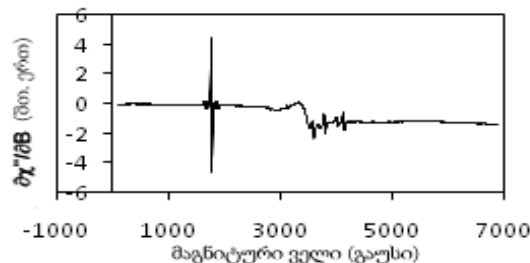


სურათი 58. ნანოკომპოზიტების თერმული მახასიათებლები ა1) და ბ1) $Ag@MnO_2$ (0.25%OA); ა2) და ბ2) $Ag@MnO_2$ (0.75%OA)

მიღებული შედეგები კარგად ეთანხმება ლიტერატურაში მოყვანილ შედეგებს [132]. ფირმა NETZSCH-Gerätebau GmbH-ის მიერ ჩატარებული კვლევების შედეგად მიღებული იქნა, რომ MnO_2 გაცხელებისას $600^\circ C - 950^\circ C$ ტემპერატურის ინტერვალში მასის დანაკარგი ორსტადიანია: პირველი სტადიის (9,2%) მასის დანაკარგი განპირობებულია MnO_2 აღდგენით Mn_2O_3 -მდე, ხოლო მეორე სტადია 3,07% მასის დანაკარგით შეესაბამება Mn_3O_4 -ის სტექიომეტრიულ მნიშვნელობებს.

2.26. $Ag@MnO_2$ ელექტრონული პარამაგნიტური რეზონანსული ანალიზი

$Ag@MnO_2$ ჰიბრიდული ნანონაწილაკების EPR სურათი $Ag&OA$ ნანონაწილაკებთან შედარებით მკვეთრად იცვლება (სურათი 59). EPR სპექტრში ჩანს ინტენსიური იზოტროპული განიერი ხაზი 3500 \AA და გ-ფაქტის მნიშვნელობა 1.97-1.99 დიაპაზონში მერყეობს. ეს ხაზი მანგანუმის ოქსიდს შეესაბამება. განიერი სიგნალის გამოჩენა, სავარაუდოთ, მანგანუმის იონების გამტარობის ელექტრონებს შორის გაცვლით ურთიერთქმედებას უკავშირდება. აღსანიშნავია, რომ ოლეინმჟავას ორმაგი შრით ვერცხლის ნანონაწილაკების პერმანგანატით დაჟანგვის შედეგად მიღებულ ჰიბრიდული ნანონაწილაკის EPR -ში დამატებითი სიგნალი გამოვლინდა $\Delta H = 250 \text{ \AA}$, $g = 2.0066$. ეს სიგნალი განსხვავებული დაჟანგვის ხარისხის მანგანუმის იონებს (Mn^{2+} და Mn^{3+}) ეკუთვნის. გადაღებული 60K -ზე ამ ნიმუშის EPR სპექტრში შენარჩუნებულია მხოლოდ სიგნალი $\Delta H = 240\text{\AA}$, $g = 2.003$, რომელიც მანგანუმის იონებს შეესაბამება (ცხრილი 6).



სურათი 59. ჰიბრიდული ნანონაწილაკების EPR-ის სიგნალი

ცხრილი 6. Ag@MnO₂ ჰიბრიდული ნანოკომპოზიტის რეზონანსული ხაზის სიგანე (ΔH) და g - ფაქტორი მნიშვნელობები

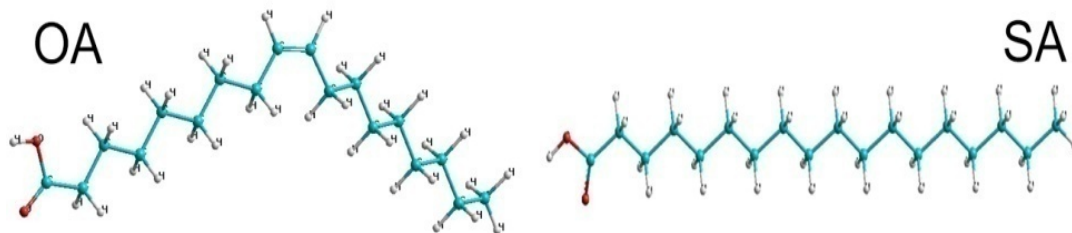
ნიმუში	ΔH , ჰ	g -ფაქტორი	დამატებითი სიგნალი
Ag@MnO ₂ &0.25%OA	2470	1.979	–
Ag@MnO ₂ &0.75%OA	2500	1.990	$\Delta H = 250$ ჰ, $g = 2.007$ (295 K) $\Delta H = 240$ ჰ, $g = 2.003$ (60 K)

2.27. ლიგანდის ორმაგი ბმის გავლენა ნანონაწილაკების სტაბილიზაციაზე ოლეინმჟავასა და სტეარინის მჟავას მაგალითზე

ნანონაწილაკების სინთეზში ოლეინმჟავას გამოყენება ლიგანდის სახით იძლევა ერთი ფორმის, მონოდისპერსული ნაწილაკების მიღების საშუალებას. ცნობილია, რომ სტეარინის მჟავა ადვილად დესორბირდება ნანონაწილაკის ლითონური ბირთვის ზედაპირიდან, რაც იწვევს სხვადასხვა ფორმის პოლიდისპერსული ნაწილაკების მიღებას. ამავე დროს, იგივე ქიმიური ფორმულის მქონე ოლეინმჟავა განსხვავდება სტეარინის მჟავასგან მხოლოდ ორმაგი ბმის არსებობით (სურ.60).

ლითონის ნანონაწილაკების სტაბილიზაციის მიზნით ოლეინმჟავა ფართოდ გამოიყენება ნანონაწილაკების ზედაპირზე მჭიდრო მონოფენის შექმნის უნარის გამო. კობალტის ნანონაწილაკების სინთეზის დროს იუ ლუმ თანავტორებთან ერთად აღმოაჩინეს, რომ სტეარინის მჟავა ოლეინმჟავასგან განსხვავებით არ წარმოადგენს ეფექტურ სტაბიზატორს. სტეარინის მჟავა, როგორც ოლეინმჟავა 16-თს CH_n (n=1-2) ჯგუფის ერთეულს შეიცავს (ჯაჭვის ერთ ბოლოს პოლარული კარბოქსილის ჯგუფს, ხოლო ჯაჭვის მეორე ბოლოს მეთილის (-CH₃) ჯგუფს), მაგრამ განსხვავდება მოლეკულური სტრუქტურით. ოლეინმჟავას მოლეკულაში ნახშირბადის ჯაჭვის შუა ნაწილში ორმაგი ბმა ქმნის 120° ტეხილს მის ორ ნაწილს შორის.

ნანონაწილაკების სტაბილიზაციაზე ორმაგი ბმის გავლენის დადგენის მიზნით ჩავატარეთ ამ მჟავების მოლეკულების მოდელირება HyperChem-8.0.9-ის პროგრამის გამოყენებით.



სურათი 60. კვანტურ-ქიმიური მოდელი (OA) ოლეინის მჟავა და (SA) სტეარინის მჟავა

მიურეის გამოსახულების გამოყენებით:

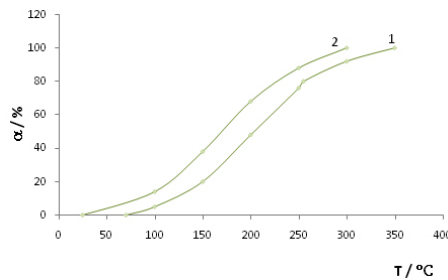
$$V_{i/2} = (q_i + q_j) / 0.5R$$

სადაც, q_i და q_j i და j ატომების მუხტებია და R - i და j ატომებს შორის ბმის სიგრძე [133,134]. დავადგინეთ, რომ ვერცხლზე ქემოსორბირებული სტეარინის მჟავას ელექტროსტატიკური პოტენციალის მნიშვნელობა Ag(56)-O(19) და Ag(57)-O(20) ბმების შუა წერტილში შეესაბამება $U_1 = -0.56(\text{ev})$ და $U_2 = -0.25(\text{ev})$. ხოლო, ოლეინმჟავას შემთხვევაში ელექტროსტატიკური პოტენციალის მნიშვნელობა Ag(56)-O(19) და Ag(57)-O(20) ბმების შუა წერტილში შეესაბამება $U_1 = -0.59(\text{ev})$ და $U_2 = -0.45(\text{ev})$. კვანტურ-ქიმიური გამოთვლებიდან გამომდინარეობს, რომ სტეარინის მჟავას შემთხვევაში Ag(57)-O(20) ბმის ელექტროსტატიკური პოტენციალი ოლეინმჟავასთან შედარებით, თითქმის ორჯერ ნაკლებია. Ag&L (ლიგანდით სტაბილიზირებული ვერცხლის ნანონაწილაკი)-კომპლექსში ელექტრონული სიმკვრივის გადანაწილებამ გამოიწვია სტეარინის მოლეკულაში ელექტროსტატიკური დისბალანსი და Ag(57)-O(20) ბმის შესუსტება. ხოლო, ოლეინმჟავას მოლეკულაში ორმაგი ბმის არსებობამ გამოიწვია ელექტრონული სიმკვრივის თანაბარი განაწილება. სტეარინის მჟავას ალიფატური ჯაჭვებისაგან განსხვავებით, ორმაგი ბმების შესაძლო გადაფარვა,

ოლეინმჟავას მონოფენის ფორმირებისას ხელს უწყობს მდგრადობის შენარჩუნებას. ამგვარად, სტეარინის მჟავაში ორმაგი ბმის არარსებობა გავლენას ახდენს ნანოვერცხლის ნაწილაკების სტაბილიზაციის ხარისხზე.

2.28. სინთეზირებული Ag@MnO₂ ნანოჰიბრიდის გამოყენება

AgMnO₂ -ტიპის, ჰიბრიდული ნანონაწილაკებმა გამოავლინეს კატალიზური აქტივობა მანქანების გამონაბოლქვის ტოქსიკური აირების (CO, C_mH_n) დაჟანგვისადმი. Ag&OA-ს და AgMnO₂ ნახშირჟანგის დაჟანგვის რეაქციის მიმართ კატალიზური აქტივობის შეფასება მოყვანილია სურათზე 61.



სურათი 61. CO -ის გარდაქმნის ხარისხის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე
1. Ag&OA 2. Ag@MnO₂

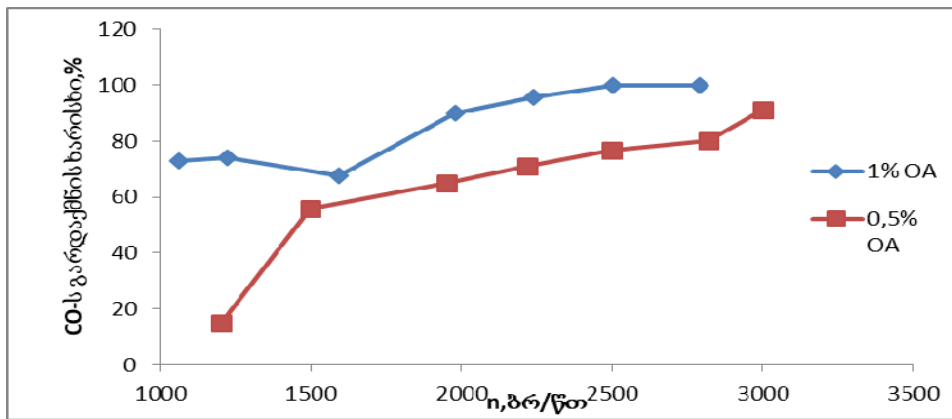
როგორც სურათიდან ჩანს ორივე დაჟანგვის მრუდს ახასიათებს ერთნაირი კანონზომიერება, რაც მიანიშნებს ორივე რეაქციის კინეტიკურ მსგავსობაზე. აღსანიშნავია ნანოჰიბრიდული კატალიზატორის უფრო მაღალი აქტივობა: CO-ს დაჟანგვა იწყება და სრული კონვერსია მიიღწევა უფრო დაბალ ტემპერატურებზე. კეთილშობილი ლითონების საფუძველზე მიღებულ კატალიზატორებში მანგანუმის ოქსიდის დანამატის სასარგებლო ეფექტი აიხსნება MnO₂ -ის მოძრავი ჟანგბადის მიწოდების უნარით [135].

2.29. ნანოჰიბრიდული (Ag@MnO_2) კატალიზატორის გამოცდა სტენდზე და რეალურ პირობებში ავტომობილ „ოპელ ზაფირაზე“ დოლურებიან სტენდზე

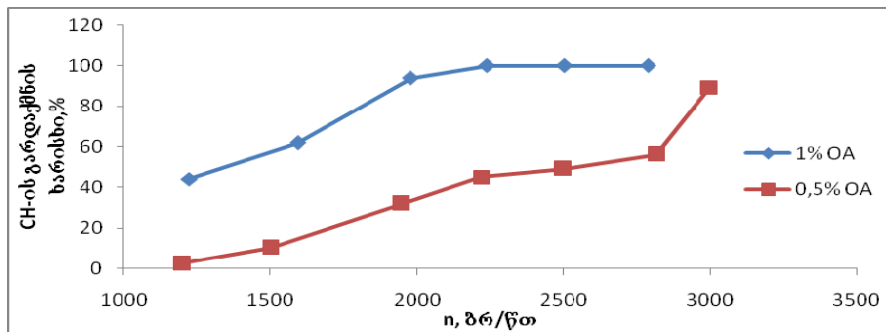
რაფიელ დვალის მანქანათა მექანიკის ინსტიტუტის ლაბორატორიულ დანადგარსა და დოლურებიან სტენდზე, 200-800 °C ტემპერატურაზე, გამოიცადა სხვადასხვა კონცენტრაციის ოლეინმჟავას საფუძველზე მიღებული ნანოვერცხლის ბაზაზე დამზადებული ნანოჰიბრიდული კატალიზატორი Ag@MnO_2 ძირითადი კომპონენტების სხვადასხვა თანაფარდობით. მათი ეფექტურობა გამონაბოლქვი სამივე კომპონენტის მიმართ (ნახშირჟანგი, ნახშირწყალბადები და აზოტის ჟანგეულები) შეფასდა როგორც სიჩქარითი დატვირთვის, ასევე სხვადასხვა სიმძლავრით დატვირთვის პირობებში. სულ სტენდზე გამოიცადა 20-ზე მეტი კატალიზატორი. მათგან მანქანაზე გამოსაცდელად შეირჩა ყველაზე საუკეთესო, რომელმაც მაღალი აქტივობა გამოამჟღავნა ნახშირჟანგის (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. ოლეიმჟავას 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.

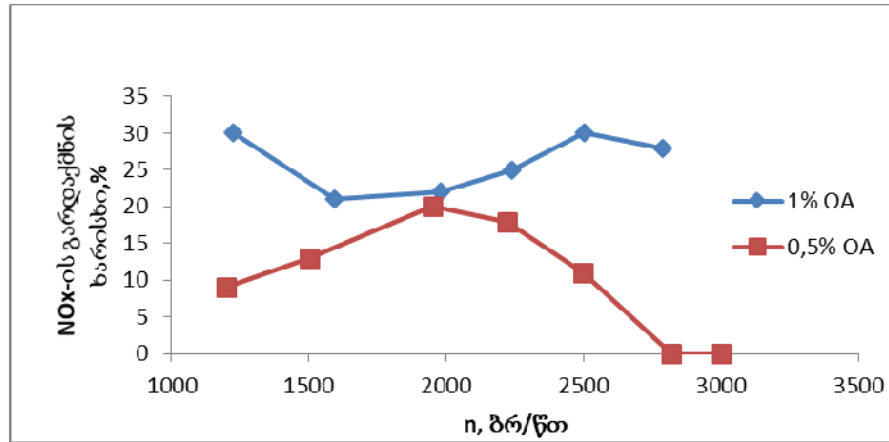
CO, CH-ისა და NOx -ის გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარეზე და დატვირთვაზე მოყვანილია სურათებზე (62-67).



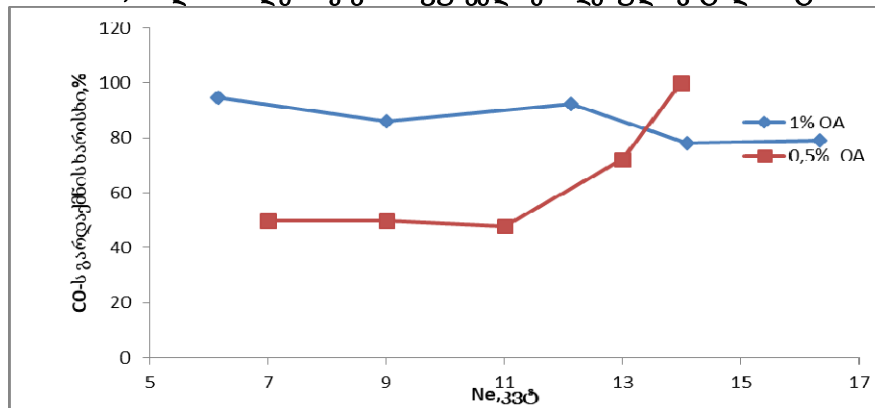
სურათი 62. CO-ს გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარით გამოცდისას 0,5% და1% ოლეინმჟავის საფუძველზე მიღებული კატალიზატორი



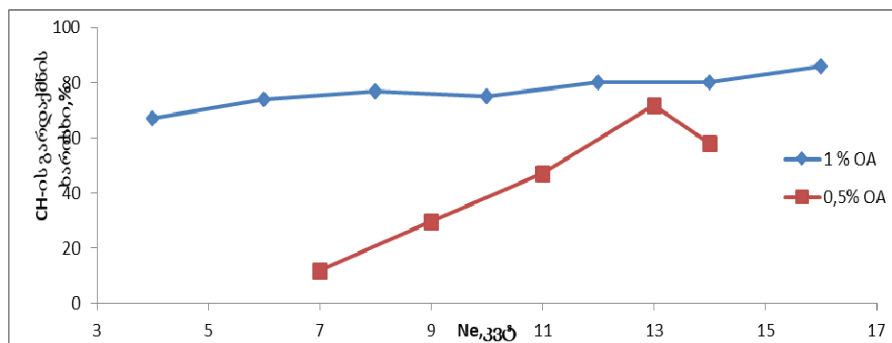
სურათი 63. CH-ს გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარით გამოცდისას 0,5% და1% ოლეინმჟავის საფუძველზე მიღებული კატალიზატორი



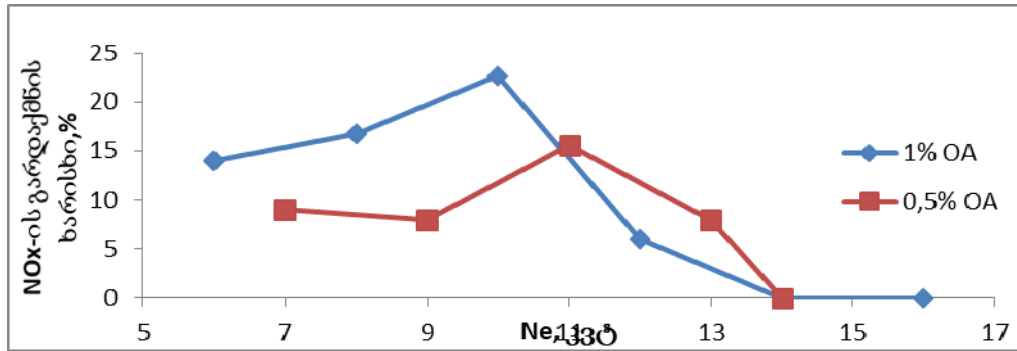
სურათი 64. NO_x-ს გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარით გამოცდისას 0,5% და1% ოლეინმჟავის საფუძველზე მიღებული კატალიზატორი



სურათი 65. CO-ს გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა დატვირთვაზე გამოცდისას 0,5% და1% ოლეინმჟავის საფუძველზე მიღებული კატალიზატორი



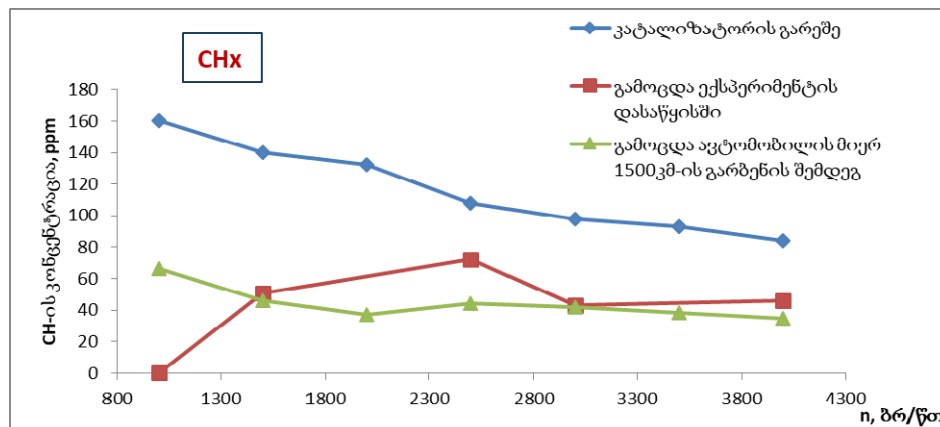
სურათი 66. CH₄-ს გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა დატვირთვაზე გამოცდისას 0,5% და1% ოლეინმჟავის საფუძველზე მიღებული კატალიზატორი



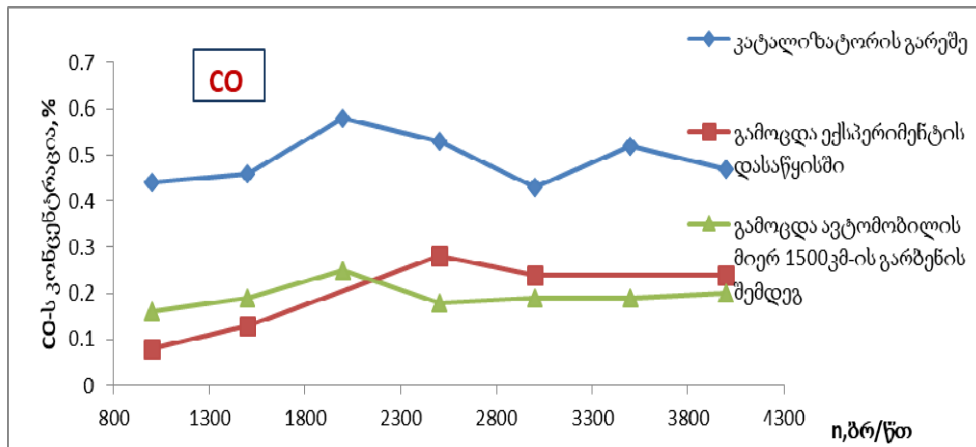
სურათი 67. NO_x-ს გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა დატვირთვაზე გამოცდისას 0,5% და 1% ოლინმჟავის საფუძველზე მიღებული კატალიზატორი

კატალიზატორის გამოცდა რეალურ პირობებში

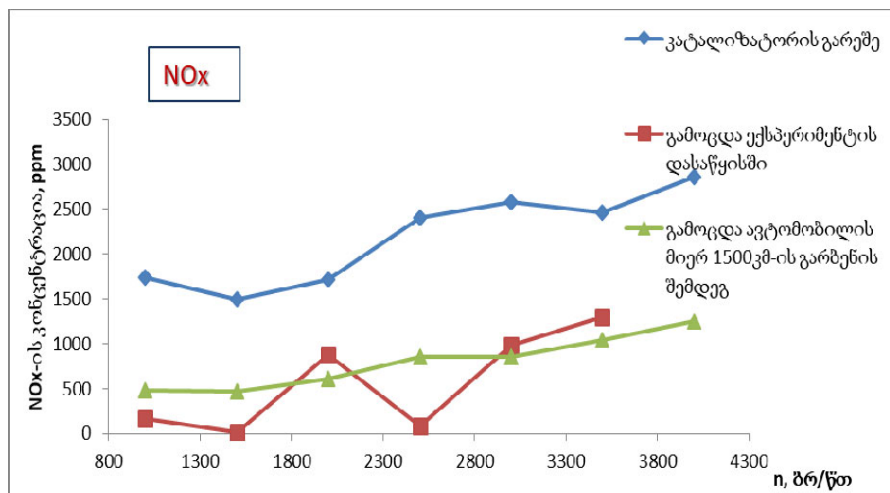
ნანოჰიბრიდული კატალიზატორი, აგრეთვე გამოიცადა რეალურ პირობებში დოლურებიან სტენდზე, 200-800 °C ტემპერატურის დიაპაზონში.



სურათი 68. კატალიზატორით CH_x-ის გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარეზე გამოცდისას რეალურ პირობებში



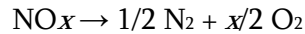
სურათი 69. კატალიზატორით CO -ის გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარეზე გამოცდისას რეალურ პირობებში



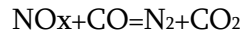
სურათი 70. კატალიზატორით NOx -ის გარდაქმნის ხარისხი სხვადასხვა სიჩქარეზე გამოცდისას რეალურ პირობებში

როგორც გრაფიკებიდან ჩანს, ავტომობილის მიერ 1500 კმ გარბენისას კატალიზატორი სტაბილურია, მისი გარდაქმნის ხარისხი უცვლელია და ინარჩუნებს საწყის აქტივობას ნახშირყანვის და ნახშირწყალბადების კონვერსიის მიმართ (სურათი 68ა,ბ) აზოტის ჟანგეულების მიმართ ნანოჰიბრიდული კატალიზატორის დაბალი ეფექტურობა აიხსნება კატალიზატორის მოქმედებით მხოლოდ დაჟანგვის რეაქციის მიმართ (სურათი 68გ).

აზოტის ჟანგეულების კონვერსია აზოტამდე ხორციელდება მხოლოდ აღმდგენითი რეაქციით:



გარდაქმნის უმნიშვნელო ეფექტი აიხსნება ნახშირჟანგის აღმდგენითი მოქმედებით:



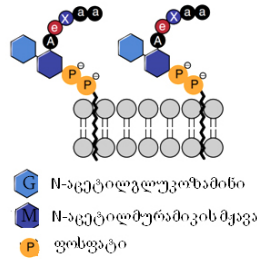
2.30. Ag&OA ბაქტერიციდული აქტივობა

ცნობილია, რომ Ag&OA ტიპის ნანონაწილაკები ხასიათდებიან ბაქტერიციდული აქტივობით [136-140]. კვანტურ-ქიმიური მოდელირების გამოყენებით, ლიპიდი-II ფრაგმენტის მაგალითზე გაკეთებულია ვერცხლის ნანონაწილაკის მოქმედების მექანიზმის დადგენის მცდელობა ბაქტერიული უჯრედის მეტაბოლიზმზე.

მეიერ-ოვერტონის ლიპიდური თეორიის თანახმად, ვერცხლის ბაქტერიციდული აქტივობა დამოკიდებულია Ag(I)-ის ორგანულ ლიგანდთან კომპლექსის წარმოქმნაზე, რაც იწვევს ლიპოფილურობის ზრდას. ეს ხელს უწყობს Ag(I) ტრანსმემბრანულ გადატანას და ვერცხლის დაგროვებას ბაქტერიულ უჯრედში. ამ პროცესის ძირითად რეაქციას წარმოადგენს ნანოვერცხლიდან ბიოლოგიურად აქტიური ვერცხლის გამოყოფა, რომელიც რეგულირდება ზედაპირულად აქტიური ლიგანდებით. ბაქტერიულ უჯრედში შეღწეული ვერცხლის ნანონაწილაკები უკავშირდებიან ცილებს და არღვევენ ელექტრონების გადატანის პროცესს, რაც იწვევს ბაქტერიული უჯრედის დაზიანებას.

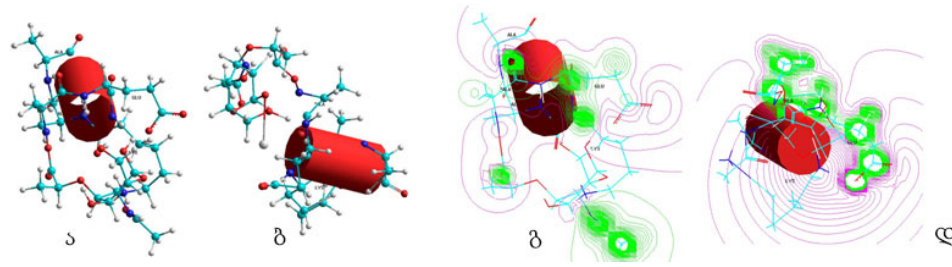
ოლეინმჟავით სტაბილიზირებული ნანოვერცხლის ბაქტერიის კედლის ლიპიდებთან ურთიერთქმედების შესწავლის მიზნით, განვიხილეთ ლიპიდ-2-ის ფრაგმენტის ურთიერთქმედება ვერცხლთან. ლიპიდ-2 შედგება ამინოშაქრის პოლიმერისგან, N-აცეტილგლუკოზამინისგან (GlcNAc); N-აცეტილმურამიკის მჟავასგან (MurNAc). ესეთი პოლიმერული ჯაჭვები

უკავშირდება პენტაპეპტიდს. პენტაპეპტიდი წარმოადგენს A-A-K-E-A- ამინომჟავების თანამიმდევრობას, რაც უჯრედს სტრუქტურულ სიხისტეს და მექანიკურ სიმტკიცეს ანიჭებს (სურათი71). HyperChem-8 პროგრამის გამოყენებით ილუსტრირებულია ნანოვერცხლის გავლენა ლიპიდ-2-ის ფრაგმენტის კონფორმაციაზე.



სურათი 71. ლიპიდ II სქემატური სტრუქტურა
 N- აცეტილგლუკოზამინი (GlcNAc); N-აცეტილმურამიკის მჟავა (MurNAc); A -ადენინი;K -
 ლიზინი; E- გლუტამინის მჟავა

პენტაპეპტიდის სპირალის კონფორმაციის ცვლილება ვერცხლთან კავშირის შემდეგ ნაჩვენებია სურათზე 72. ელექტრონული სიმკვრივის განაწილებამ შეცვალა ელექტროსტატიკური პოტენციალის მნიშვნელობა. თუ ნატიურ პენტაპეპტიდის მეთხვევაში ელექტროსტატიკური პოტენციალი $-0.22 \div +2.43(\text{eV})$ დიაპაზონში იცვლებოდა და ძირითად ფრაგმენტს უარყოფითი პოტენციალი ახასიათებდა, ვერცხლთან დაკავშირების შემდეგ პოტენციალის განაწილება მკვეთრად იცვლება $-0.47 \div +0.39(\text{eV})$ და დადებით მნიშვნელობას ღებულობს. ვერცხლით გამოწვეული პოტენციალის მნიშვნელობის ცვლილება იწვევს პენტაპეპტიდის სტრუქტურულ მოდიფიცირებას, რაც ხელს უწყობენ ბაქტერიის უჯრედის განადგურებას.



სურათი 72. ლიპიდ II-ის ფრაგმენტის კონფორმაცია
 ა) ნატიურ მდგომარეობაში; ბ) ვერცხლთან დაკავშირების შემდეგ; ელექტროსტატიკური პოტენციალის განაწილების რუკა გ) ნატიურ მდგომარეობაში; დ) ვერცხლთან დაკავშირების შემდეგ

2.31. 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.

ნახშირჟანგის დაბალტემპერატურული დაჟანგვის პროცესს, როგორც პრაქტიკული ასევე თეორიული თვალსაზრისით დიდი მნიშვნელობა აქვს. გარემოს ტემპერატურაზე, ნახშირჟანგის დაჟანგვისთვის გამოიყენება კეთილშობილი ლითონების (Pd, Pt, Rh, Au) შემცველი გარდამავალი ლითონების ოქსიდებზე (CeO₂, MnO₂, TiO₂, Fe₂O₃ და სხვ.) დატანილი აქტიური კატალიზატორები. ასეთი კატალიზატორების მაღალი ღირებულება ზღუდავს მათ ფართო პრაქტიკულ გამოყენებას. ბოლო დროს დიდ ყურადღებას აქცევენ გარდამავალი ლითონების ოქსიდებისა და ნანო-ვერცხლის საფუძველზე მიღებულ ჰიბრიდულ მასალებს, რომლებიც გარდა სიიაფისა ამჟღავნებენ მაღალ კატალიზურ ეფექტურობას მრავალი

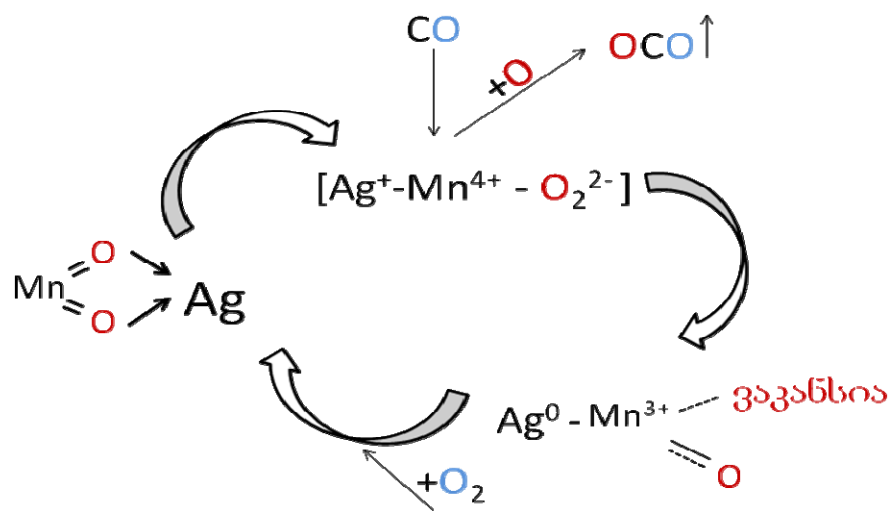
დაჟანგვის რეაქციის მიმართ, კერძოდ-დაჟანგონ ნახშირჟანგი ნახშირორჟანგამდე $194\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ზე.

დაჟანგვის რეაქციის მიმართ ნანოვერცხლის საფუძველზე მიღებული ჰიბრიდული მასალების მაღალი ეფექტურობა გამოწვეულია კატალიზატორის 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 გადანა ხდება ვერცხლის ატომებიდან ადსორბირებულ ჟანგბადზე ($\text{Ag}_2^+\text{O}_2^{2-}$), რაც ხელს უწყობს ღრმა დაჟანგვის პროცესს [141-143].

მანგანუმის დიოქსიდის კატალიზური თვისებები აიხსნება მოძრავი მესერის ჟანგბადის არსებობით, რაც ხელს უწყობს მესერის ჟანგბადის მონაწილეობას დაჟანგვის პროცესში [144, 145].

Ag@MnO_2 ჰიბრიდის კატალიზური აქტივობა გამოწვეულია ვერცხლისა და მანგანუმის დიოქსიდის სინერგიზმითდა აიხსნება მარს-ვან კრეველენის ჟანგვა-აღდგენითი მექანიზმით: აქტიური ჟანგბადი იხარჯება ძირითადათ CO -ს დაჟანგვაზე, ხოლო მანგანუმის დიოქსიდი ასრულებს ჟანგბადის დონორის როლს, რადგან ცნობილია, რომ ვერცხლის და მანგანუმის დიოქსიდის ურთიერთქმედება ასუსტებსკავშირს მანგანუმსა და ჟანგბადს შორის, რის შედეგად მესერის ჟანგბადი ხდება უფრო მოძრავი და წარმოიქმნება კომპლექსი $\text{Ag}^+-\text{O}_2^{2-}-\text{Mn}^{+4}$ [146]. ადსორბირებული ნახშირჟანგი იჟანგება აქტიური ჟანგბადით, ხოლო ვერცხლი და მანგანუმი აღდგება ($\text{Ag}^0-\text{Mn}^{+3}$). მესერში წარმოქმნილი ჟანგბადის ვაკანსია ივსება გარედან მიწოდებული ჟანგბადით და ქვლავ წარმოიქმნება დაჟანგული კომპლექსი ($\text{Ag}^+-\text{O}_2^{2-}-\text{Mn}^{+4}$) (სქემა 11).



სქემა 11. 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-ს ზრდას და მუხტების სიმკვრივის გადანაწილებას მეორად შრეში ქემოსორბციის შედეგად;
4. ვერცხლის ნანონაწილაკების ზედაპირზე ოლეინმჟავას მეორე შრე წარმოიქმნება ორმაგი ბმის sp^2 - 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%), CH -ის კონცენტრაცია 35-50ppm (სტანდარტი 20 ppm);
6. 200 °C ჰიბრიდული მასალა ნახშირჟანგის დაჟანგვის მიმართ ამჟღავნებს მაღალ კატალიზურ ეფექტურობას;
7. სინერჯია - ნანოვერცხლში ლიგანდის MnO_2 -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.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Sels B., Van de Voorde M. *Nanotechnology in Catalysis: Applications in the Chemical Industry, Energy Development, and Environment Protection*, First Edition.. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2017, (pp.803-809). 1101 p.
2. Lox E. In *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, 2nd Edition, Eds.: G. Ertl, H. Knozinger, F. Schuth, Weitkamp J. Wiley-VCH, Weinheim. 5, 2008, 2274 p.
3. Makwana R., Dabhi K. *Automotive Exhaust Technology after Treatment for the Reduction of Emission-A Review Study*. *International Journal of Engineering Research & Technology (IJERT)*. 2013, 2, 4, pp.876-880.
5. Wade J., Farrauto R. *Controlling emissions of pollutants in urban areas. Metropolitan Sustainability. Understanding and Improving the Urban Environment*. Woodhead Publishing Series in Energy. 2012, pp. 260-291.
6. Astruc D., Lu F., Aranzaes R. *Nanoparticles as recyclable catalysts: a frontier field between homogeneous and heterogeneous catalysis*. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 44, 2005, pp.7852–7872.
7. Yan N., Xiao C., Kou Y. *Transition metal nanoparticle catalysis in green solvents*. *Coord. Chem. Rev.*, 254, 2010, pp.1179–1218.
8. Keilitz J., Nowag S., Marty J., Haag R. *Chirally modified platinum nanoparticles stabilized by dendritic core-multishell architectures for the asymmetric hydrogenation of ethyl pyruvate*. *Adv. Synth. Catal.*, 352, 2011, pp.1503–1511.
9. Badetti E., Caminade A., Majoral J., Sebastian R. *Palladium(0) nanoparticles stabilized by phosphorus dendrimers containing coordinating 15-membered triolefinic macrocycles in periphery*. *Langmuir*, 24, 2008, pp. 2090–2101.
10. Jansat S., Pelzer K., García-Anton J. et al. *Synthesis of new Ru@SiO₂ composite nanomaterials and their application as catalytic filters for selective gas detection*. *Adv. Funct. Mater.* 17, 2007, pp. 3339–3347.
11. Kormann H., Schmid G., Pelzer K., Philippot K., Chaudret B. *Gas phase catalysis by metal nanoparticles in nanoporous alumina membranes*. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 630, 2004, pp. 1913–1918.
12. Castillejos E., Debouttiere P. et al. *An efficient strategy to drive nanoparticles into carbon nanotubes and the remarkable effect of confinement on their catalytic performance*. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 48 (14), 2009, pp.2529–2533.

13. Rosario-Amorin D., Wang X., Gaboyard M., Clerac R., Nlate S., Heuze K. Dendron-Functionalized core-shell superparamagnetic nanoparticles: magnetically recoverable and reusable catalysts for Suzuki C-C cross-coupling reactions. *Chem. Eur. J.*, 15, 2009, pp. 12636–12643.
14. Singh S., Tandon. Catalysis: A Brief Review on Nano-Catalyst. *Journal of Energy and Chemical Engineering*. 2, 3, 2014, pp.106-115
15. Winterbottom W. Equilibrium shape of a small particle in contact with a foreign substrate. *Acta Metallurgica*. 15, 2, 1967, pp. 303-310.
16. Wang T., Lee C., Schmidt L. Shape and orientation of supported Pt particles. *Surface Science*. 163, 1, 1985, pp.181-197.
17. Drechsler M. Analysis of faces on micro-crystals. *Surface Science*. 162, 1–3, 1985, pp.755-763.
18. Drechsler M. On the surface analysis of small metal crystals. *Surface Science*. 217, 3, 1989, pp.1406-1412.
19. Hayek K., Fuchs M., Klötzer B., Reichl W., Rupprechter G. Studies of metal-support interactions with “real” and “inverted” model systems: reactions of CO and small hydrocarbons with hydrogen on noble metals in contact with oxides. *Topics in Catalysis*., 13,1–2, 2000, pp. 55–66.
20. Piednoir A., Perrot E., Granjeaud S. et al. Atomic resolution on small three-dimensional metal clusters by STM. *Surface Science*. 391, 1–3, 1997, pp.19-26.
21. Lai X., Clair T., Valden M., Goodman D.W. Scanning tunneling microscopy studies of metal clusters supported on TiO₂ (110): Morphology and electronic structure. *Progress in Surface Science*. 59, 1–4, 1998, pp.25-52.
22. Hansen K., Worrenet T. et al. Palladium Nanocrystals on Al₂O₃: Structure and Adhesion. *Energy. Phys. Rev. Lett.* 83, 1999, pp.4120-4123.
23. Bäumer M., Freund H. Metal deposits on well-ordered oxide films. *Progress in Surface Science*. 61. 1999, pp. 127-198.
24. Zilm K. et al. Carbon-13 NMR spectra of carbon-13 monoxide adsorbed on silica-supported palladium particles: particle size dependence of the surface diffusion rate and the carbon-13 Knight shift. *The journal of Physical Chemistry*. 94, 23. 1990, pp. 8495-8498.
25. Xu X., Szanyi J., Xu Q. Goodman W. Structural and catalytic properties of model silica-supported palladium catalysts: a comparison to single crystal surfaces. *Catalysis Today*, 21, 1, 1994, pp. 57-69.

26. Goodman W. Catalysis: from single crystals to the "real world". *Surface Science*. 299–300, 1994, pp.837-848.
27. Serp P., Philippot K. Concepts in Nanocatalysis. *Nanomaterials in Catalysis*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2013, pp.1-54.
28. Kubo R. Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I. *Journal of the Physical Society of Japan.*, 17, 6, 1962, pp. 975-986.
29. Баладин А. Мультиплетная теория катализа. Энергетические факторы в катализе. *Успехи химии*. 33, 5, 1964, с.549-579.
30. Siera J., Rutten F., Nieuwenhuys B. The CO/NO and CO/O₂ reactions studied over Pt-Rh single crystal surfaces under steady state conditions. *Catalysis Today*. 10, 3, 1991, pp. 353-362.
31. Zaera F., Liu J., and Xu Isothermal M. Isothermal study of the kinetics of carbon monoxide oxidation on Pt(111): Rate dependence on surface coverages. *J. Chem. Phys.* 106, 1997, pp.4204-4215.
32. Кобозев Н. Теория активных ансамблей. *Журн. физ. химии*, 13, 1939, с.1-26.
33. Boudart M., Aldag A., Benson J., Dougharty N., Harkins C. On the specific activity of platinum catalysts. *Journal of Catalysis*. 6, 1, 1966, pp.92-99.
34. Boudart M. Catalysis by Supported Metals. *Advances in Catalysis*. 20, 1969, pp.153-166.
35. Van Hardeveld R., Hartog F. Influence of Metal Particle Size in Nickel-on-Aerosil Catalysts on Surface Site Distribution, Catalytic Activity and Selectivity. *Advances in Catalysis*. 22, 1972, pp.75-113.
36. Bond G. The origins of particle size effects in heterogeneous catalysis. *Surface Science*. 156, 1985, pp. 966-981.
37. Ponc V. Catalysis by Alloys in Hydrocarbon Reactions. *Advances in Catalysis*. 32, 1983, pp.149-214.
38. Goncharova S., Paukshtis E., Bal'zhinimaev B. Size effects in ethylene oxidation on silver catalysts. Influence of support and Cs promoter. *Applied Catalysis A: General*. 126, Issue 1, 1995, pp. 67-84.
39. Ladas S., Poppa H., Boudart M. The adsorption and catalytic oxidation of carbon monoxide on evaporated palladium particles. *Surface Science*. 102, 1, 1981, pp. 151-171.

40. Rumpf F., Poppa H., Boudart M. Oxidation of carbon monoxide on palladium: role of the alumina support. *Langmuir*. 4, 3, 1988, pp. 722–728.
41. Herskowitz M., Holliday R., Cutlip M., Kenney C. Effect of metal dispersion in CO oxidation on supported Pt catalysts. *Journal of Catalysis*. 74, 2, 1982, pp. 408-410.
42. Oh S., Eickel C. Influence of metal particle size and support on the catalytic properties of supported rhodium: CO→O₂ and CO→NO reactions. *Journal of Catalysis*. 128, 2, 1991, pp. 526-536.
43. Engel T., Ertl G. A molecular beam investigation of the catalytic oxidation of CO on Pd (111). *J. Chem. Phys.* 69, 1978, pp.1267-1281.
44. Ladas S., Poppa H., Boudart M. The adsorption and catalytic oxidation of carbon monoxide on evaporated palladium particles. *Surface Science*. 102, 1, 1981, pp. 151-171.
45. Singh S. Catalysis: A Brief Review on Nano-Catalyst. *Journal of Energy and Chemical Engineering*. 2, 3, 2014, pp. 106-115.
46. Chaudhuri R., Paria S. ” Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications”. *Chem. Rev.* 112, 2012, pp. 2373–2433.
47. Gawande M. et al. Core–shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. *Chemical Society Reviews*. 21, 2015, pp.1-102.
48. Michaelides E. Brownian movement and thermophoresis of nanoparticles in liquids. *International Journal of Heat and Mass Transfer*. 81, 2015, pp.179-187.
49. Gregory J. Monitoring particle aggregation processes. *Advances in Colloid and Interface Science*. 147-148, 2009, pp.109-123.
50. Kovalchuk N., Starov V. Aggregation in colloidal suspensions: Effect of colloidal forces and hydrodynamic interactions. *Advances in Colloid and Interface Science*. 179-182, 2012, pp.99-106.
51. Hotze E., Bottero J., Wiesner M. Theoretical framework for nanoparticle reactivity as a function of aggregation state. *Langmuir*. 26, 2010, pp.11170-11175.
52. Lourenco C., Teixeira M., Simões S., Gaspar R. Steric stabilization of nanoparticles: Size and surface properties. *International Journal of Pharmaceutics*. 138,1996, pp. 1-12.

53. Francis A., Richard J. Chemical Bonding and Molecular Structure. Advanced Organic Chemistry; Part A: Structure and Mechanisms. Springer Publishing US. 2007, pp. 1-117.
54. Kim D., Park J., An K., Yang N., Hyeon T. Synthesis of hollow iron nanoframes. *Journal of the American Chemical Society*. 129, 18, 2007, pp. 5812-5813.
55. Wu W., He Q., Jiang C. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. *Nanoscale Research Letters*. 3, 11, 2008, pp. 397-415.
56. Vo D., Kim E., Kim S. Surface modification of hydrophobic nanocrystals using short-chain carboxylic acids. *Journal of Colloid and Interface Science*. 337, 1, 2009, pp. 75-80.
57. Shin E., Han J., Jang M., Min S., Park J., Rowell R. Phosphate Adsorption on Aluminum-Impregnated Mesoporous Silicates: Surface Structure and Behavior of Adsorbents *Environmental Science & Technology*. 38, 3, 2004, pp. 912-917.
58. Taha A., Ghani S. Adsorption Kinetics, Equilibrium, and Thermodynamics of Copper From Aqueous Solutions using Silicon Carbide Derived from Rice Waste. *Journal of Dispersion Science and Technology*. 37, 2016, pp. 173-182.
59. Chung H., Kim W., Park J., Cho J., Jeong T., Park P. Application of Langmuir and Freundlich isotherms to predict adsorbate removal efficiency or required amount of adsorbent. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 28, 2015, pp. 241-246.
60. Song X., Zhang Y., Yan C., Jiang W., Chang C. The Langmuir monolayer adsorption model of organic matter into effective pores in activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*. 389, 1, 2013, pp. 213-219.
61. Yin Y., Alivisatos A. Colloidal nanocrystal synthesis and the organic/inorganic interface. *Nature*. 437, 2005, pp. 664-670.
62. Deacon G., Phillips R. Relationships between the Carbon-Oxygen Stretching Frequencies of Carboxylate Complexes and the Type of Carboxylate Coordination. *Coordination Chemistry Reviews*. 33, 3, 1980, pp. 227-250.
63. Wang L., Xu L., Zhuang W., Chai Y., Yang C. Capping effect of CTAB on positively charged Ag nanoparticles. *Physica E*. 33, 2006, pp. 308-314.
64. Son S., Jang Y., Yoon K., Kang E., Hyeon T. Facile synthesis of various phosphine-stabilized monodisperse palladium nanoparticles through the understanding of coordination chemistry of the nanoparticles. *Nano Letters*. 4, 6, 2004, pp. 1147-1151.

65. Mishra T., Sahu R., Lim S., Salamanca-Riba L., Bhattacharjee S. Hexadecylamine capped silver and gold nanoparticles: Comparative study on formation and self-organization . *Mater. Chem. Phys.* 123, 2010, pp. 540–545.
66. Strong L., Whitesides G. The Structures of Self-Assembled Monolayer Films of Organosulfur Compounds Adsorbed on Gold Single Crystals: Electron Diffraction Studies. *Langmuir.* 4, 1988. pp. 546-558.
67. Love J., Estroff L., Kriebel J., Nuzzo R., Whitesides G. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chem. Rev.* 105, 2005, pp. 1103-1169.
68. Nuzzo R., Allara D. Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* 105, 1983, pp. 4481–4483.
69. Johnson S., Evans S., Brydson R. Influence of a terminal functionality on the physical properties of surfactant-stabilized gold nanoparticles. *Langmuir.* 14, 23, 1998, pp. 6639-6647.
70. Sharma J., Mahima S., Kakade B., Pasricha R., Mandale A., Vijayamohan K. Solvent-assisted one-pot synthesis and self-assembly of 4-aminothiophenol-capped gold nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B.* 108, 35, 2004, pp. 13280-13286.
71. Hostetler M., Templeton A., Murray R. Dynamics of Place-Exchange Reactions on Monolayer-Protected Gold Cluster Molecules. *Langmuir.* 15, 11, 1999, pp. 3782–3789.
72. Murayama H., Narushima T., Negishi Y., Tsukuda T. Structures and stabilities of alkanethiolate monolayers on palladium clusters as studied by gel permeation chromatography. *J. Phys. Chem.* 108, 2004, pp. 3496-3503.
73. Woehrle G., Warner M., Hutchison J. Ligand Exchange Reactions Yield Subnanometer. Thiol-Stabilized Gold Particles with Defined Optical Transitions . *J. Phys. Chem. B.* 106, 39, 2002, pp. 9979–9981.
74. Stobiecka M., Deeb J., Hepel M. Ligand exchange effects in gold nanoparticle assembly induced by oxidative stress biomarkers: homocysteine and cysteine. *Biophys. Chem.* 146, 2-3, 2010, pp. 98-107.
75. Ionita P., Caragheorghopol A., Gilbert B., Chechik V. EPR Study of a Place-Exchange Reaction on Au Nanoparticles: Two Branches of a Disulfide Molecule Do Not Adsorb Adjacent to Each Other. *J. Am. Chem. Soc.* 124, 31, 2002. pp. 9048-9049.
76. Lisiecki I., Pileni M. Copper metallic particles synthesized "in situ" in reverse micelles: influence of various parameters on the size of the particles. *J. Phys. Chem.* 99, 1995, pp. 5077-5082.

77. Kim Y., Johnson R., Hu P. Gold nanoparticle-based sensing of “spectroscopically silent” heavy metal ions. *Nano Letters*.1,4, 2001, pp.165-167.
78. Jordan L., Frutos A., Thiel A., Corn R. Surface Plasmon Resonance Imaging Measurements of DNA Hybridization Adsorption and Streptavidin/DNA Multilayer Formation at Chemically Modified Gold Surfaces. *Anal. Chem.* 69, 1997, pp.4939-4947.
79. Adamczyk H., Mattingly P., Shrender K., Yu Z. Surface Plasmon Resonance (SPR) as a Tool for Antibody Conjugate Analysis. *Bioconjugate Chem.* 10, 1999, pp. 1032-1037.
80. Gramotnev D., Bozhevolnyi S. Plasmonics beyond the diffraction limit. *Nature Photonics.* 4,2010, pp. 83 – 91.
81. Rycenga M., Cobley C., Zeng J., Li W., Moran C., Zhang Q., Qin D., Xia Y. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. *Chem. Rev.* 111,6, 2011, pp.3669–3712.
82. Pietrobon B., McEachran M., Kitaev V. Synthesis of Size-Controlled Faceted Pentagonal Silver Nanorods with Tunable Plasmonic Properties and Self-Assembly of These Nanorods. *ACS Nano.* 3, 2009, pp. 21–26.
83. Горелик В. Комбинационное рассеяние света. *Соросовский журнал*.6, 1997, с. 91-96.
84. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин Ф. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: в двух книгах. Пер. с англ. — М.: Мир, 1984, 303 с.
85. Taleb A., Petit C., Pileni M. Optical properties of self assembled 2D and 3D superlattices of silver nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 102 ,1998, pp. 2214–2220.
86. Noginov M., Zhu G., Bahoura M. et al. The effect of gain and absorption on surface plasmons in metal nanoparticles, *Appl. Phys. B* 86 ,2007, pp. 458–460.
87. Pileni M. Optical properties of nanosized particles dispersed in colloidal solutions or arranged in 2D or 3D superlattices, *New J. Chem.* 22 ,1998, pp. 693–702.
88. Das R., Nath S. et. al. Synthesis of silver nanoparticles and their optical properties. *Journal of Experimental Nanoscience.* 5:4,2010, pp.357-362.
89. Baia L., Simon S. UV-VIS and TEM assessment of morphological features of silver nanoparticles from phosphate glass matrices. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy.* ©FORMATEX. 2007, pp.576-583.

90. Desai R., Mankad V.. Size Distribution of Silver Nanoparticles:UV-Visible Spectroscopic Assessment. *Nanoscience and Nanotechnology Letters*.4, 2012, pp.30–34.
91. Shujahadeen B., Omed G. Investigation of Metallic Silver Nanoparticles through UV-Vis and Optical Micrograph Techniques. *J. Electrochem. Sci.*, 12, 2017,pp. 363 – 373.
92. Arudi R., Sutherland M.,Bielski B. Purification of oleic acid and linoleic acid materials. *Journal of Lipid Research*. 24, 1983, pp. 485-488
93. Dong T., Chen W. One-step synthesis of uniform silver nanoparticles capped by saturated decanoate: direct spray printing ink to form metallic silver films. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 2009, pp.6269–6275.
94. Kun Yang et al., Re-examination of characteristic FTIR spectrum of secondary layer in bilayer oleic acid-coated Fe₃O₄ nanoparticles. *Applied Surface Science*. 256(10),2010,pp.3093-3097.
95. Yee C., Kataby G., Ulman A., Prozorov T., White H., King A., Rafailovich M., Sokolov J., Gedanken A., Self-assembled monolayers of alkanesulfonic and phosphonic acids on amorphous iron oxide nanoparticles. *Langmuir*. 15,21, 1999, pp. 7111–7115.
96. Kanicky J., Shah D. Effect of Degree, Type, and Position of Unsaturation on the pKa of Long-Chain Fatty Acids. *Journal of Colloid and Interface Science* 256, 2002, pp.201–207.
97. Maity D., Agrawal D. Synthesis of iron oxide nanoparticles under oxidizing environment and their stabilization in aqueous and non-aqueous media. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 308, 2007, pp. 46–55.
98. Lefevre T., Picquart M. Thermotropic aspects of multilamellar behavior of mono-unsaturated phospholipid OPPC. *Chemistry and Physics of Lipids*. 92, 1998, pp. 79–89.
99. Shen L., Laibinis P., Hatton T. Bilayer Surfactant Stabilized Magnetic Fluids: Synthesis and Interactions at Interfaces. *Langmuir*. 15,1999, pp.447-453.
100. Sahoo Y., Pizem H., Fried T., Golodnitsky D., Burstein L., Sukenik C., Markovich G. Alkyl Phosphonate/Phosphate Coating on Magnetite Nanoparticles: A Comparison with Fatty Acids. *Langmuir*. 17, 2001, pp. 7907-7911.
101. De Cuyper M., Joniau M. Mechanistic aspects of the adsorption of phospholipids onto lauric acid stabilized magnetite nanocolloids. *Langmuir*. 7(4),1991, pp. 647-652.

102. Rapuano R., Carmona-Ribeiro A. Supported Bilayers On Silica. *J. Colloid Interface Sci.* 226, 2000, pp. 299-307.
103. Textor M., Ruiz L., Hofer R., Rossi A., Feldman K., Hahner G., Spencer N. Structural Chemistry of Self-Assembled Monolayers of Octadecylphosphoric Acid on Tantalum Oxide Surfaces. *Langmuir.* 16, 7, 2000, pp. 3257-3271.
104. Zhao S., Lee D. et al. Synthesis of Magnetic Nanoparticles of Fe₃O₄ and CoFe₂O₄ and Their Surface Modification by Surfactant Adsorption. *Bull. Korean Chem. Soc.* 27, 2, 2006, pp. 237-242.
105. Kanicky J., Shah D. Effect of Degree, Type, and Position of Unsaturation on the pK_a of Long-Chain Fatty Acids. *Journal of Colloid and Interface Science.* 256, 2002, pp. 201-207.
106. Ayyappan S., Gnanaprakash G., et al. Effect of Surfactant Monolayer on Reduction of Fe₃O₄ Nanoparticles under Vacuum. *J. Phys. Chem. C*, 112, 2008, pp. 18376-18383.
107. Viali W., Alcantara G. et al. Investigation of the Molecular Surface Coating on the Stability of Insulating Magnetic Oils. *J. Phys. Chem. C*, 114, 2010, pp. 179-188.
108. Arita T., Ueda Y. et al. Dispersion of Fatty Acid Surface Modified Ceria Nanocrystals in Various Organic Solvents. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, 2010, pp. 1947-1952.
109. Friedman H. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic Plastics. *J. Polym. Sci. Part C.* 6, 1963, pp. 183-195.
110. Kissinger H. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Anal. Chem.* 29, 1957, pp. 1702-1713.
111. Flynn J. The Isoconversional method for determination energy of activation at constant heating rate. *J. Therm. Anal.* 27, 1, 1983, pp. 95-102.
112. Ozawa T. New method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Japan.* 38, 1965, pp. 1881-1886.
113. Doyle C. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *J. Appl. Polym. Sci.* 5, 15, 1961, pp. 285-292.
114. Schweiger A, Jeschke G. Principles of pulse electron paramagnetic resonance. New York: Oxford University Press. 2001, 578p.

115. He W., Liu Y. et al. Electron spin resonance spectroscopy for the study of nanomaterial-mediated generation of reactive oxygen species. *Journal of food and drug analysis*. 22, 2014, pp. 49-63.
116. Nellutla S., Nori S., Singamaneni S.R, Prater J., Narayan J., Smirnov A. Multi-frequency ferromagnetic resonance investigation of nickel nanocubes encapsulated in diamagnetic magnesium oxide matrix. *Journal of Applied Physics*. 120, 2016, pp.223-302.
117. Angelov V., Velichkova H., Ivanov E., Kotsilkova R., Delville M.-H., Cangioti M., Fattori A., Ottaviani M.F. EPR and rheological study of hybrid interfaces in gold-clay-epoxy nanocomposites. *Langmuir*. 30, 2014, pp.13411-13421.
118. Lesnichaya M., Sukhov B., Aleksandrova G., Gasilova E., Vakul'skaya T., Khutsishvili S., Sapozhnikov A., Klimenkov I., Trofimov B. Chiroplasmonic magnetic gold nanocomposites produced by one-step aqueous method using κ -carrageenan. *Carbohydrate Polymers.*, 175, 2017, pp.18-26.
119. Le Trong H., Kiryukhina K., et al. Paramagnetic behavior of silver nanoparticles generated by decomposition of silver oxalate. *Solid State Sciences* 69, 2017, pp. 44-49.
120. Smirnov A. EPR studies of nanomaterials. In: (Ed.) Misra S.K. *Multifrequency Electron Paramagnetic Resonance*. Willey-VCH, Verlag, 2011, pp. 825-843.
121. Li X.M., Vannice A. ESR studies of well-dispersed Ag crystallites on SiO₂. *Journal of Catalysis*. 151, 1995, pp.87-95.
122. Ali M., Shames A., Gangopadhyay S., Saha B., Meyerstein D. Silver(II) complexes of tetrazamacrocycles: studies on e.p.r. and electron transfer kinetics with thiosulfate ion. *Transition Metal Chemistry (Dordrecht, Neth.)*, 29, 2004, pp.463-470.
123. Khutsishvili S., Vakul'skaya T., Kuznetsova N., Ermakova T., Pozdnyakov A., Prozorova G. Formation of stable paramagnetic nanocomposites containing zero-valence silver and copper in a polymeric matrix. *Journal of Physical Chemistry C*. 118 (33), 2014, pp.19338–19344.
124. Khutsishvili S., Vakul'skaya T., Aleksandrova G., Sukhov B.. Stabilized silver nanoparticles and clusters Ag_n of humic-based bioactive nanocomposites. *Journal of Cluster Science*. 28, 2017, pp.3067-3074.
125. Poater A., Saliner A. Computational methods to predict the reactivity of nanoparticles through structure–property relationships. *Expert Opin. Drug Deliv*. 7(3), 2010, pp. 295-305.

126. Ramachandran K., Deepa G., Namboori K. Computational Chemistry and Molecular Modeling. Principles and Applications. Springer. XXII, 2008, 111 p.
127. Bachrach M. Computational Organic Chemistry. Hoboken: Wiley, 2007, 599 p.
128. Игнатов С. Квантово-химическое моделирование молекулярной структуры, физико-химических свойств и реакционной способности. Часть 2. Оптимизация молекулярной геометрии и расчет физико-химических свойств. Нижний Новгород. 2010, 79 с.
129. Politzer P. Murray J. Molecular Electrostatic Potentials and Chemical Reactivity. Rev. Comp. Chem., 2, 1991, 273 p.
130. Кобычев В. Квантовая химия на ПК. Компьютерное моделирование молекулярных систем. Учебно-методическое пособие. Иркутск, 2006, 88с.
131. Muayad D., Aowda S., Drea A. Simulation Study of Oxidation for Oleic acid by KMnO₄ Using Theoretical Calculations. Journal of Applicable Chemistry, 2 (1), 2013, pp.42-49.
132. <https://www.netzsch-thermal-analysis.com/ru/materialy-primeneniye/batarei-i-akkumuljatory/vosstanovlenie-dioksida-marganca/>.
133. Murray J., Lane P., Politzer P. Relationships between impact sensitivities and molecular surface electrostatic potentials of nitroaromatic and nitroheterocyclic molecules. Mol. Phys. 85, 1995, pp. 1-8.
134. Owens F., Jayasuriya K., Abrahamsen L., Politzer P. Computational analysis of some properties associated with the nitro groups in polynitroaromatic molecules. Chem. Phys. Lett. 116, 1985, pp.434-438.
135. Muayad D., Aowda S., Drea A. Simulation study of oxidation for oleic acid by KMnO using theoretical calculations. J. Applicable Chem. 2, 1, 2013, pp.42-49.
136. Sotiriou G., Pratsinis S.E. Antibacterial activity of nanosilver ions and particles. Environ Sci Technol. 44,14, 2010, pp.5649-5654.
137. Liu J., Sonshine D., Shervani S., Hurt R. Controlled release of biologically active silver from nanosilver surfaces. ACS Nano. 4,11, 2010, pp.6903-6913.
138. Wang L., He H., Zhang C., Sun L., Liu S., Wang S. Antimicrobial activity of silver loaded MnO₂ nanomaterials with different crystal phases against Escherichia coli. Journal of Environmental Sciences. 41, 2016, pp. 112 - 120.

139. Jiang C., Jia J., Zhai S. Mechanistic Understanding of Toxicity from Nanocatalysts. *Int. J. Mol. Sci.*, 15, 2014, pp.13967-13992.
140. Long Ya., Hu L., Yan Xu. et al. Surface ligand controls silver ion release of nanosilver and its antibacterial activity against *Escherichia coli*. *International Journal of Nanomedicine*. 12, 2017, pp.3193–3206.
141. QuZ. et al. High catalytic activity for formaldehyde oxidation of AgCo/APTES@MCM-41 prepared by two steps method. *Applied Catalysis A: General*. 487, 2014, pp. 100–109.
142. Qu Z., et al. The improved reactivity of manganese catalysts by Ag in catalytic oxidation of toluene. *Applied Catalysis B: Environmental*. 132-133, 2013, pp. 353– 362.
143. Wang A., et al. Au–Ag alloy nanoparticle as catalyst for CO oxidation: Effect of Si/Al ratio of mesoporous support. *Journal of Catalysis*. 237, 2006, pp.197–206.
144. Royer S., Duprez D. Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide over Transition Metal Oxides. *Chemcatchem*. 3 (1), 2011, pp.24-65.
145. Xie X., Li Y., Liu Z., Haruta M., Shen W. Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co(3)O(4) nanorods. *Nature*. 458 (7239), 2009, pp.746-749.
146. Özacar M., et al. Influence of silver on the catalytic properties of the cryptomelane and Ag-hollandite types manganese oxides OMS-2 in the low-temperature CO oxidation. *Applied Catalysis A: General*. 462– 463, 2013, pp. 64– 74.