

Ялгаатай хэмжээтэй мөнгөний нанопартиклын химийн урвалын катализаторын идэвхийн судалгаа

Б.Ихбаяр¹, Т.Анхбаяр¹, Н.Эрдэнэ¹, Х.Тэгшжаргал¹, Р.Галбадрах², Г.Эрдэнэ-Очир^{2*}

¹ Хими Биологийн Инженерчлэлийн Тэнхим, Хэрэглээний Шинжлэх Ухаан Инженерчлэлийн Сургууль, Монгол Улсын Их Сургууль, Монгол

² Физикийн тэнхим, Шинжлэх Ухааны Сургууль, Монгол Улсын Их Сургууль, Монгол

Энэхүү судалгааны ажлаар ялгаатай хэмжээтэй мөнгөний нанопартиклыг өөр өөр харьцаатай ангижруулагчдын тусламжтайгаар нойтон химийн аргаар синтезлэн гаргаж авсан. Нанопартиклын хэмжээний болон спектрийн анализыг фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскопи, хэт ягаан туяа-үзэгдэх гэрлийн спектрофотометрээр тодорхойлсон. Нитро бүлэгтэй ароматик нэгдлээр 2,4-динитрофенолыг төлөөлүүлэн авч катализаторын идэвхийг тодорхойлсон. Туршилтын үр дүн мөнгөний нанопартиклын хэмжээ багасах тусам урвалын хурд өсч байгааг харуулсан.

Түлхүүр үг : Мөнгөний нанопартикл, 2,4-динитрофенол, катализаторын идэвхи

ОРШИЛ

Нитро бүлэгтэй ароматик нэгдлүүд нь химийн үйлдвэрүүдийн хаягдал усанд их хэмжээгээр агуулагддаг учир байгаль дахь усанд хамгийн өргөн тохиолддог органик бохирдлуудын нэг юм. Иймээс нитро бүлэг агуулсан энэ төрлийн нэгдлүүдийг ангижруулж амин бүлэгтэй болгосноор хорвуу чанарыг багасгахаас гадна үйлдвэрлэлд дахин ашиглах боломжийг нээдэг [1]. Гэвч нитро бүлгээс амин бүлэг болох урвал нь урвалын өндөр потенциалын (-0.76 эВ) улмаас катализаторгүйгээр явагдах боломжгүй [2]. Алт, мөнгө, цагаан алт, зэс зэрэг үнэт металаас гарган авсан нано хэмжээт материалууд нь ангижруулах урвалын маш сайн катализаторын идэвхтэй болох нь сүүлийн үеийн судалгаагаар тогтоогдсон [3]. Мөнгөний нанопартиклын гарган авах арга хялбар, катализаторын идэвх өндөр, биологийн орчинд тогтвортой, Раман сарнилыг өсгөх чадвар өндөр зэрэг шинж чанарууд нь судлаачдын анхаарлыг ихээр татаж байна [1]. Нөгөө талаас нано материалын физик, химийн шинж чанарт тэдгээрийн гарган авах арга, кристал бүтэц, хэлбэр, хэмжээ зэрэг олон хүчин зүйл нөлөөлж байдаг [4].

Бид энэхүү ажилд өөрийн лабораторийн нөхцөлд өөр өөр хэмжээтэй мөнгөний нанопартиклуудыг гарган авч тэдгээрийн хэмжээ катализаторын идэвхид хэрхэн нөлөөлж

байгааг 2,4-динитрофенолын ангижрах урвалыг судлах замаар тогтоохыг зорьсон.

ТУРШИЛТЫН ХЭСЭГ

Хэрэглсэн бодис урвалж ба багаж төхөөрөмж. Мөнгөний нитрат (AgNO_3 99.6%), натрийн борогидрид (NaBH_4 98%), натрийн цитрат ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ 98%), натрийн гидроксид (NaOH 96%) бодис урвалжийг хэрэглэсэн.

Шингээлтийн спектрийг хэт ягаан туяа-үзэгдэх гэрлийн спектрофотометр (Shimadzu 1650PC) багжаар хэмжсэн. Нанопартиклын хэмжээг тодорхойлоход фотоны хөндлөн корреляцийн спектроскопи Nanophox (PCCS, Sympatec)-г хэрэглэв. Масс спектрометр (Индукцийн холбоост плазмон оптик эмиссийн спектрометр ICP-MS, X SERIOS 2)-г дээжин дэх мөнгөний концентрацийг тодорхойлоход ашигласан.

Мөнгөний нанопартиклыг гарган авах. Натрийн борогидрид болон натрийн цитратыг ялгаатай хэмжээтэйгээр увалд хэрэглэсэн. Үүнд натрийн борогидрид болон натрийн цитрат нь ангижруулагч болон тогтворжуулагчийн үүргээр орж байгаа ба эдгээрийн молийн харьцаанаас хамаарч мөнгөний нанопартиклын хэмжээ хамаарна. Урвалд орох ангижруулагчид болон мөнгөний нитратын хэмжээг хүснэгт 1-д үзүүлэв [1], [4].

* Electronic address: erdeneochir_g@num.edu.mn

Хүснэгт 1. Урвалд орох ангижруулагчид болон мөнгөний нитратийн молийн хэмжээ.

| Дээж | NaBH ₄ (10 ⁻⁴ М) | TSC (10 ⁻³ М) | AgNO ₃ (10 ⁻³ М) |
|--------|---|-----------------------------|---|
| Дээж 1 | 0 | 38.7 | 55 |
| Дээж 2 | 10 | 3.55 | 2 |
| Дээж 3 | 5 | 3.54 | 2 |
| Дээж 4 | 0.05 | 1.77 | 2 |

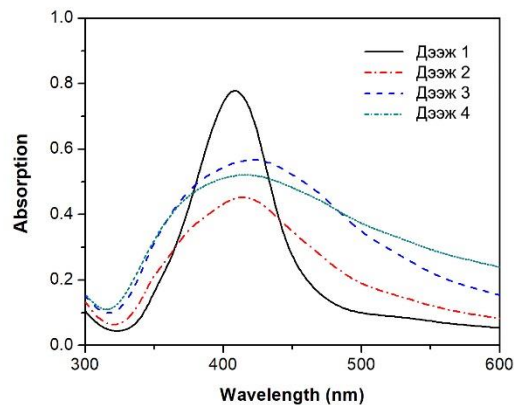
Урвал 2 өөр температурд явагдах ба эхлээд ангижруулагчдыг хүснэгт 1-д заасан хэмжээгээр усанд уусгасны дараагаар соронзон хутгуур дээр 60°C температурт 30 минутын турш өндөр эрчтэй хутгана. Үүний дараагаар бэлтгэсэн мөнгөний нитратын уусмалыг ангижруулагчдын усан уусмалд жигд нэмж өгнө. Мөнгөний нитратыг нэмсний дараа температурыг 90°C болтол өсгөж 20 минут соронзон хутгуураар өндөр эрчимтэй хутгана. Энэ үед натрийн гидроксидыг бага багаар нэмж уусмалын орчныг рН=10.5 болтол тогтворжуулна. Гаргаж авсан дээжин дэх урвалд ороогүй, илүүдэл бодисыг ялгахдаа дээжийг 16000g хүчээр 30 минутын турш центрифугт эргүүлнэ. Дээжний дээд хэсгийн шингэнийг пипетикээр соруулан авч, доод тунасан хэсгийг нэрсэн усанд уусгана.

Катализаторын идэвхийг тодорхойлох туршилт. Катализаторын урвалыг явуулахдаа 1мл эзэлхүүнтэй кварц кювьет дотор 1·10⁻⁵М концентрацитай 2,4-динитрофенолоос 10мкл, 1·10⁻⁴М концентрацитай натрийн борогидридээс 100мкл-г нэмж ялгаатай хэмжээтэй мөнгөний нанопартиклын уусмалыг концентрацийг нь ижил байхаар эзэлхүүнийг нь тааруулж хийнэ. Кювьет дотор бодис урвалжуудыг хийснээс хойш 5 минутын давтамжтайгаар 250-700 нм долгионы уртын мужид шингээлтийн спектрийг хэмжсэн.

ҮР ДҮН БА ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Туршилтаар гарган авсан 4 дээжийн шингээлтийн спектрийг 300-700нм долгионы уртын мужид спектрофотометрээр хэмжсэн (Зураг 1).

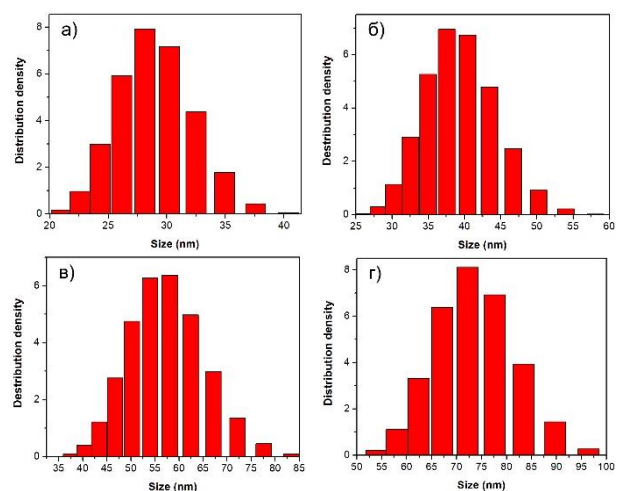
Дээж 1, Дээж 2, Дээж 3, Дээж 4-ийн шингээлтийн спектрт харгалзан 409нм, 415нм, 422нм, 426нм долгионы уртад хамгийн өндөр шингээлтийг үзүүлсэн.



Зураг 1. Гарган авсан дээжүүдийн шингээлтийн спектр.

Бөмбөлөг хэлбэртэй мөнгөний нанопартикл нь хэмжээнээсээ хамаарч 380-469нм мужид гадаргын плазоны резонанс пик өгдөг ба партиклын хэмжээ ихсэхэд пикийн байрлал спектрийн улаан тал руу шилждэг [4]. Дээрх туршилтын үр дүн гарган авсан дээжүүдэд нано хэмжээ мөнгөний партикл үүссэн болохыг баталж байна.

Дээжүүд дэх мөнгөний нанопартиклын хэмжээг фотоны хөндлөн корреляцийн спекрокопи ашиглан тодорхойлсон ба Дээж 1, Дээж 2, Дээж 3, Дээж 4-ийн дундаж диаметр харгалзан 28.44нм, 38.39нм, 55.70нм, 72.17нм хэмжээтэй байсан. Эдгээр үр дүн шингээлтийн спектр дэх пикийн байршил нанопартиклын хэмжээ нэмэгдэхэд спектрийн улаан тал руу шилждэг зүй тогтолтой сайн таарч байна.



Зураг 2. Нанопартиклын хэмжээний түгэлт. а) Дээж 1, б) Дээж 2, в) Дээж 3, г) Дээж 4.

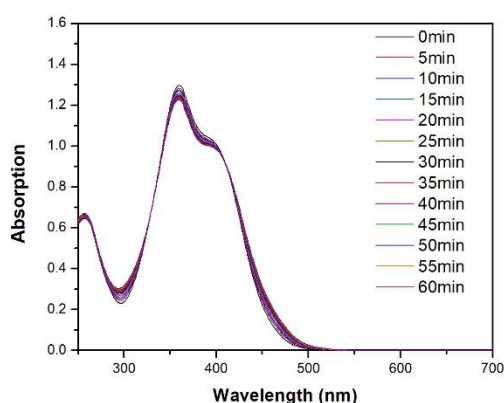
Масс спектрометр (ICP-MS)-ээр дээжин дэх мөнгөний концентрацийг тодорхойлсон үр дүнг Хүснэгт 2-т үзүүлэв. Хэмжилтийн үр дүнд

үндэслэн катализаторын идэвхийг тодорхойлох урвалд орох дээж бүрийн эзэлхүүнийг ижил хэмжээтэй мөнгөний атом (6.9×10^{-4} г) агуулсан байхаар тооцоолж бэлтгэсэн.

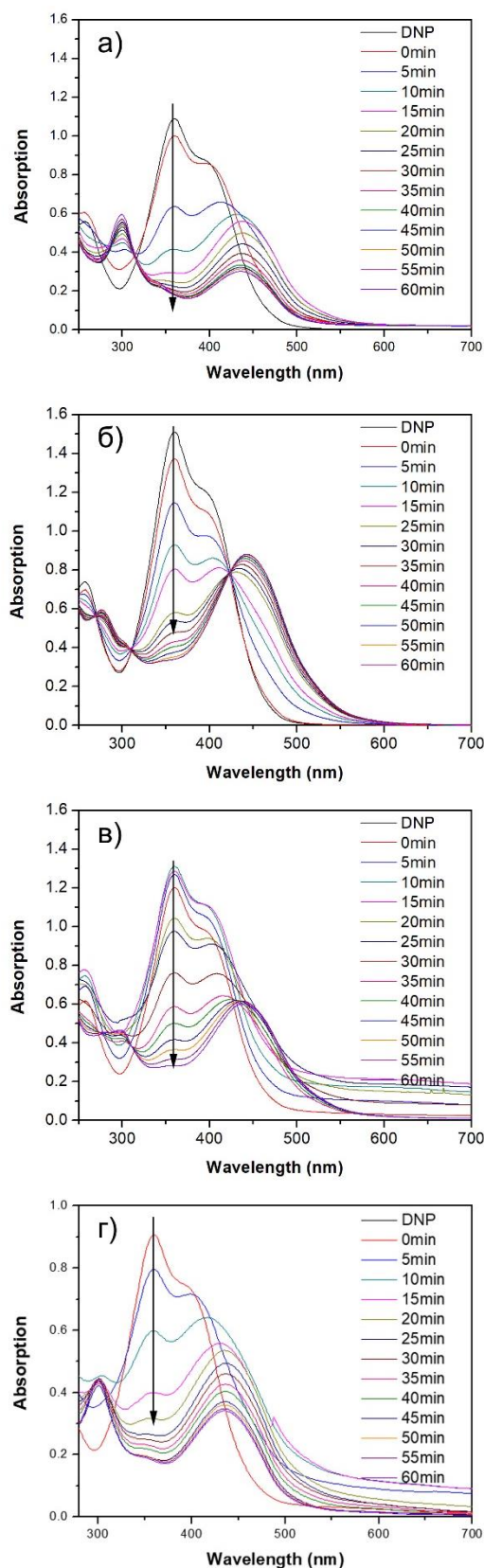
Хүснэгт 2. Мөнгөний партиклын урвалд орох эзэлхүүний хэмжээ.

| Дээж | Агуулга мг/л | Урвалын эзэлхүүн, мкл |
|--------|--------------|-----------------------|
| Дээж 1 | 33.9 | 41 |
| Дээж 2 | 5.9 | 117 |
| Дээж 3 | 8.4 | 164 |
| Дээж 4 | 2.3 | 300 |

Зураг 3-д 2,4-динитрофенолын ангижрах урвалыг катализаторгүй үед 5 минутын алхамтай хэмжсэн хэмжилтийг харуулав. Хугацааны анхны агшин дахь спектрийн шингээлт хугацааны төгсгөл хүртэл бараг өөрчлөгдөөгүй байгаа нь энэхүү урвал катализаторын тусламжгүй маш удаан явагддагийг харуулж байна. Уусмал дахь натрийн борогидрид нь нитро бүлгийг ангижруулах боловч энэхүү ангижрах урвалын потенциал нь маш өндөр буюу -0.76 эВ учир нэмэлтээр мөнгөний нанопартикл зэрэг металын нанопартиклыг катализатороор нэмж өгснөөр энэхүү урвал явагдах хангалттай нөхцөл бүрдэнэ [2]. Мөн урвалд орж байгаа натрийн борогидрид нь ангижруулагчаас гадна усан дахь H^- ионы концентрацийг нэмэгдүүлж потенциалын зөрүүг үүсгэснээр усны молекул H^+ ион үүсгэж урвалын бүтээгдэхүүн болох амин бүлгийн устөрөгчийг ялгаруулдаг байна [2].



Зураг 3. Катализаторгүй үеийн 2,4-динитрофенолын хугацаанаас хамаарсан шингээлтийн спектр.

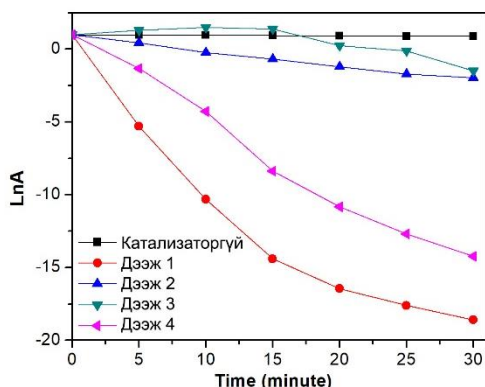


Зураг 4. Мөнгөний нанопартиклыг катализатороор нэмсэний дараах 2,4-динитрофенолын хугацаанаас хамаарсан шингээлтийн спектр. а) Дээж 1, б) Дээж 2, в) Дээж 3, г) Дээж 4. (График дээрх сум хугацаа ихэсч буй чиглэлийг заана.)

Зураг 4-т урвал явагдаж буй кювьетэд Дээж 1, Дээж 2, Дээж 3, Дээж 4-өөс мөнгөний агуулга нь

ижил байх хэмжээгээр нэмсэний дараах 2,4-динитрофенолын шингээлтийн спектрийг хугацаанаас хамааруулан хэмжсэн үр дүнг үзүүлэв.

Мөнгөний нанопартиклуудыг катализатор болгон 2,4-динитрофенолын уусмалд нэмсэний дараах шингээлтийн спектрийг зураг 3-т үзүүлэв. Цэвэр 2,4-динитрофенолын шингээлтийн спектрийн гол пик 360нм орчим бүртгэгддэг. Нанокатализатор нэмсэний дараа 360нм долгионы урт дээрх шингээлт буурч харин 439нм болон 298нм дээр шинэ пикүүд үүсч байсан. 360нм шингээлт нь нитро бүлгийн шингээлт ба шинээр үүсэж байгаа 298 нм-ийн долгионы урт дээрх шингээлт нь амин бүлгийн шингээлт гэж таамаглаж байгаа ба энэ нь нитро бүлэг ангижран амин бүлэг үүсэх урвал явагдаж байгааг илтгэж байна. Харин 439нм дээрх шингээлт туршилтыг үргэлжлүүлэх тусам буурах ба энэ нь 2 дахь нитро бүлгийн шингээлт юм. Туршилтыг 120 минут хүртэл үргэлжлүүлэхэд уг пик бүрэн алга болсон ба энэ нь нитро бүлэг ангижран амин бүлэг үүсгэж байгааг харуулж байна. Зураг 5-т катализаторын урвалын 360нм долгионы урт дээрх харьцангуй шингээлтийн натурал логарифм ба хугацааны хамаарлын шулууныг байгуулж урвалын хурдыг тооцоолсон үр дүнг үзүүлэв. Урвалын хурд катализаторгүй үед $K=2.05 \times 10^{-5} \text{c}^{-1}$ байсан бол Дээж 1, Дээж 2, Дээж 3, Дээж 4-ийг нэмэхэд харгалзан $K=8.8 \times 10^{-4} \text{c}^{-1}$, $K=4.6 \times 10^{-4} \text{c}^{-1}$, $K=2.3 \times 10^{-4} \text{c}^{-1}$, $K=8.1 \times 10^{-4} \text{c}^{-1}$ болж өссөн байгаа нь харагдаж байна.



Зураг 5. Мөнгөний нанопартиклыг катализатороор ашигласан үеийн 2,4-динитрофенолын ангижрах урвал.

ДҮГНЭЛТ

Энэхүү судалгааны хүрээнд 4 ялгаатай хэмжээтэй мөнгөний нанопартикл синтезлэж гарган авсан ба тэдгээрийг үзэгдэх гэрэл болон хэт ягаан туяаны спектрометр болон нанофокс зэрэг багажаар хэмжиж баталгаажуулсан ба 28.44нм, 38.39нм, 55.70нм, 77.17нм хэмжээтэй партиклууд гарсан болно. Нитро бүлэгтэй ароматик нэгдлийн ангижрах урвалын хүрээнд 2,4 динитрофенолыг туршилтанд сонгон авч ангижруулах урвалыг катализаторын тусламжтай явуулж урвалын хурдыг тооцоолсон. Туршилтын үр дүнд 28.44нм, 38.39нм, 55.70нм, 77.17нм хэмжээтэй партиклуудыг катализатороор ашиглахад урвалын хурд харгалзан $K=8.8 \times 10^{-4} \text{c}^{-1}$, $K=4.6 \times 10^{-4} \text{c}^{-1}$, $K=2.3 \times 10^{-4} \text{c}^{-1}$, $K=8.1 \times 10^{-4} \text{c}^{-1}$ тус тус гарсан. Урвалд орсон эхний 3 нанопартиклын үр дүнг харахад мөнгөний нанопартиклын хэмжээ багасах тусам хурд нэмэгдэж байгаа нь урвалд орох идэвхитэй гадаргуун талбай ихэссэнтэй холбоотой бол 77.17нм нанопартиклын хувьд ангижруулагчийн хэмжээ урвалын хурдад нөлөөлж хурдасгасан байж болох учир цаашид судалж үзэх шаардлагатай гэж үзэж байна.

ТАЛАРХАЛ

Уг судалгааны ажил нь Азийн Судалгааны Төвийн #P2019-3719 дугаартай төслөөр санхүүжигдсэн болно. Мөн судалгааг хийх нөхцлөөр хангасан МУИС-ШУС-ийн Физикийн тэнхимийн Оптик спектр судлалын лаборатори, МУИС-ХШУИС-ийн Наноматериал судлалын лабораторид талархал илэрхийлье.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

- [1] Khongorzul Gerelbaatar Ariunzaya Tsogoo Rentsenmyadag Dashzeveg Ninjbadgar Tsedev Erdene-Ochir Ganbold. Reduction of 2,4-Dinitrophenol to 2,4-Diaminophenol Using AuNPs and AgNPs as Catalyst
- [2] Xiangkai Kong, Hongying Zhu, Chang-Le Chen, Guangming Huang, Qianwang Chen Insights into the Reduction of 4-Nitrophenol to 4-Aminophenol on Catalysts.
- [3] Osman Ahmed Zelekew and Dong-Hau Kuo A two-oxide nanodiode system made of double-

layered p-type Ag₂O@n-type TiO₂ for rapid reduction of 4-nitrophenol.

- [4] Shekhar Agnihotri, Soumyo Mukherji and Suparna Mukherji. Size-controlled silver nanoparticles synthesized over the range 5–100 nm using the same protocol and their antibacterial efficacy.
- [5] Sasa Gu, Yan Lu, Julian Kaiser, Martin Albrecht and Matthias Ballauff. Kinetic

analysis of the reduction of 4-nitrophenol catalyzed by Au/Pd nanoalloys immobilized in spherical polyelectrolyte brushes.

- [6] Muhammad Ismail, M.I. Khan, Sher Bahadar Khan, Kalsoom Akhtard Murad Ali Khan, Abdullah M.Asiri. Catalytic reduction of picric acid, nitrophenols and organic azo dyes via green synthesized plant supported Ag nanoparticles.