



Суперкритик усан орчинд мөнгөний нанопартиклыг гарган авах

Б.Буянхишиг, Б.Нарандалай, С.Энхтуул*

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

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

Хүлээн авсан: 30.10.2018

Хяналтанд: 01.11.2018

Хэвлэлтэнд авсан: 06.11.2018

Хураангуй: Суперкритик усны арга нь металлын нанопартикл гарган авах бусад аргуудтай харьцуулахад харьцангуй шинэ арга юм. Суперкритик нөхцөл дахь ус нь диффузийн коэффициент өндөртэй, тархалт сайтай, хийтэй адил зөөж тээвэрлэх шинж чанар үзүүлдэг тул сүвэрхэг материал дээр нанопартикл үүсгэхэд тохиромжтой аргуудын нэг гэж үздэг. Мөнгөний нанопартикл болон идэвхжүүлсэн нүүрсэн дээр суулгасан мөнгөний нанопартиклыг суперкритик усны аргаар мөнгөний давсны усан уусмал хэрэглэн гарган авсан. Мөнгөний нанопартиклыг гарган авахад нөлөөлөх гол хүчин зүйлүүдэд хамаарах мөнгөний давсны уусмалын концентрац болон урвал явагдах хугацааны нөлөөг судалсан бөгөөд концентрацыг 0.01 М, 0.02 М ба 0.05 М, харин урвал явагдах хугацааг 15 ба 30 минут гэсэн нөхцөлүүдэд туршилтыг явуулсан. Урвал явагдах хугацаа болон мөнгөний давсны уусмалын концентрац ихсэхэд үүссэн мөнгөний жижиг хэсгүүдийн бөөгнөрөл илүү нэмэгдэж байсан. Гарган авсан материалуудын талст бүтэц, түүний хэмжээ болон морфологийн шинж чанарыг рентген дифрактометр (XRD), сканнинг электрон микроскоп (SEM) болон нэвтрүүлэлтийн электрон микроскоп (TEM) ашиглан тодорхойлсон.

Түлхүүр үг: Суперкритик ус, мөнгөний нанопартикл, урвал явагдах хугацаа, уусмалын концентрац.

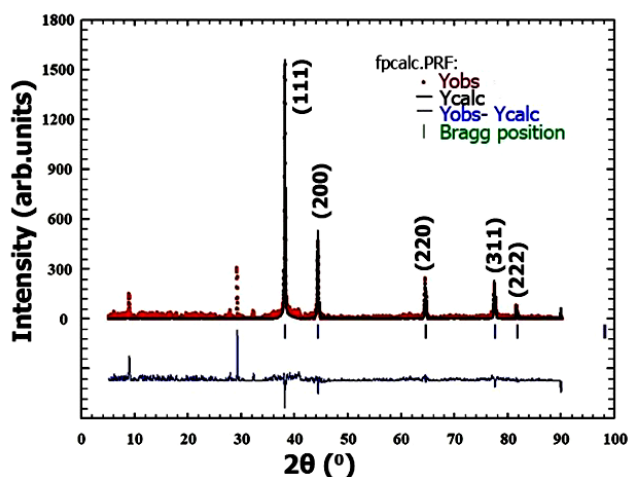
ОРШИЛ

Өнөөг хүртэл металлын нанопартикл бэлтгэх олон арга боловсруулагдсан байна [1]. Эдгээрийн дотроос байгаль орчинд хор хөнөөл багатай, хийтэй адил зөөж тээвэрлэх шинж чанар үзүүлдэг, хурдан хугацаанд бага зардлаар нэг шатат нийлэгжүүлэлт явуулан цэвэршилт өндөртэй бүтээгдэхүүн гарган авах боломжтой, дахин сэргээн хэрэглэж болдог, энгийн үйлдэлтэй багаж тоног төхөөрөмжүүд хэрэглэдэг зэрэг олон давуу талуудтай суперкритик усны арга нь сүүлийн жилүүдэд олон судлаачдын анхаарлыг татан өргөн хэрэглэгдэж эхлээд байна [1]. Суперкритик ус нь усны критик температур болох 374°C температур, 22.1 МПа даралтаас дээш нөхцөлд үүсдэг [2]. Фазын хувьд хий болон шингэний завсрын төлөвт оршдог тул нэг шатат нийлэгжүүлэлтээр сүвэрхэг материалын гадаргуу дээр нанопартикл суулгахад тохиромжтой арга юм [3]. Металл болон металлын оксидын нанопартиклыг синтезлэн гарган авахад маш сайн урвалын орчинг бүрдүүлж өгөх шаардлагатай. Металлын давс нь эхлээд металлын гидроксид болж гидролизод ордог, дараа нь суперкритик усан уусмалд тунадасжилт явагдаж металлын оксид үүсгэн дегидратацид орж металлын нанопартиклыг үүсгэдэг [4]. Суперкритик усан орчинд урвал явуулахад нийтлэг хэрэглэдэг гурван төрлийн реактор байдаг. Үүнд: багц, үргэлжилсэн урсгалтай, алмаазан дөшөн гүүртэй реактор хамаарна. Лабораторийн нөхцөлд

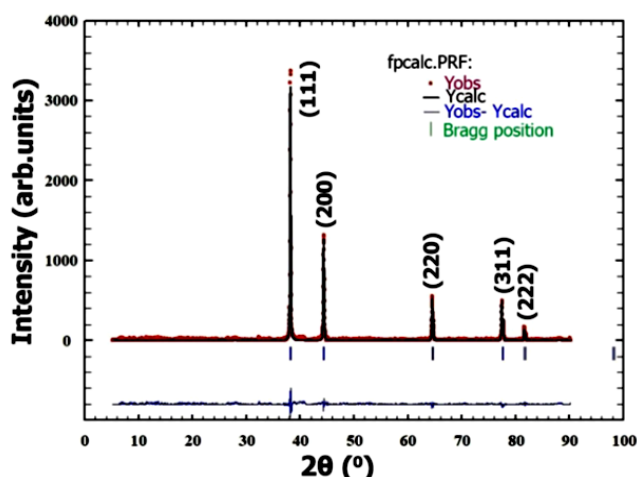
хэрэглэхэд тохиромжтой, энгийн үйлдэлтэй, зардал багатай, гидротермал синтезийн үед хэрэглэдэг зэргийг харгалзан үзэж багц реакторыг сонгон туршилтыг явуулдаг байна [4]. Энэхүү судалгааны ажлаар бид бактерийн эсрэг үйлчлэлтэй мөнгөний нанопартикл гарган авах болон шингээлтийн гадаргуугийн талбай ихтэй идэвхжүүлсэн нүүрсний [5] гадаргууд мөнгөний нанопартикл суулгах туршилтыг суперкритик усан орчинд урвал явагдах хугацаа болон уусмалын концентрацаас хамаарах нөлөөг судалсан. Идэвхжүүлсэн нүүрс нь гадаргуугийн талбай ихтэй, гадаргууд суулгасан мөнгөний нанопартикл нь бактерийн эсрэг үйлчлэлтэй [6] тул ус цэвэршүүлэгч материал болгон ашиглах боломжтой.

СУДАЛГААНЫ МАТЕРИАЛ, АРГА ЗҮЙ

Энэхүү судалгааны ажилд металлын давсаар 99.5 хувийн цэвэршилтэй мөнгөний ацетат (Shanghai Macklin Biochemical Co.Ltd)-ын 0.01 М, 0.02 М ба 0.05 М концентрацтай уусмал хэрэглэсэн. Мөнгөний ацетатыг давхар нэрсэн нэрмэл усанд уусгасан. Мөнгөний нанопартиклыг суулгах гадаргуу болгох идэвхжүүлсэн нүүрсээр Дорноговь аймгийн Мандах суманд байрлах “Их говь энерги” ХХК-ний антрацитыг химийн идэвхжүүлэлтийн аргаар боловсруулан гарган авсан идэвхжүүлсэн нүүрсийг [7] сонгон хэрэглэлээ. Туршилтыг багц реакторт 0.06 гр идэвхжүүлсэн нүүрсэн дээр 3 мл мөнгөний ацетатын



Зураг 1. 0.02 М мөнгөний ацетатын уусмал хэрэглэн 30 минутын хугацаанд суперкритик усан орчинд гарган авсан мөнгөний нанопартиклын рентген дифрактометр (XRD)-ийн зураг



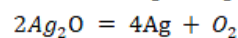
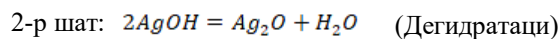
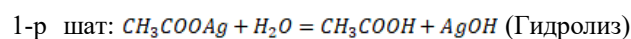
Зураг 2. 0.02 М мөнгөний ацетатын уусмал хэрэглэн 30 минутын хугацаанд суперкритик усан орчинд идэвхжүүлсэн нүүрсэн дээр суулгасан мөнгөний нанопартиклын рентген дифрактометр (XRD)-ийн зураг

уусмал нэмж 400°C температурт 15 ба 30 минутын хугацаанд автомат сэгсрэгч хэрэглэн хэвтээ хоолой хэлбэрийн зууханд (Nabertherm) явуулсан. Дан мөнгөний нанопартиклыг гарган авах туршилтыг багц реакторт 3 мл мөнгөний ацетатын уусмал хийж 400°C температурт хугацаа болон мөнгөний ацетатын уусмалын концентрацаас хамааруулан автомат сэгсрэгч хэрэглэн хэвтээ хоолой хэлбэрийн зууханд явуулсан. Сонгосон хугацаа дуусмагц реакторыг хүйтэн усанд хийж хөргөснөөр урвалыг зогсоосон. Гарган авсан бүтээгдэхүүнийг 105°C-т 24 цаг хатаасны дараа рентген дифрактометр (XRD Maxima 7000, Shimadzu), сканнинг электрон микроскоп (SEM, Hitachi TM 1000) болон нэвтрүүлэлтийн электрон микроскоп (TEM, JEOL JEM-2100F) багажуудаар шинж чанарыг нь тодорхойлсон.

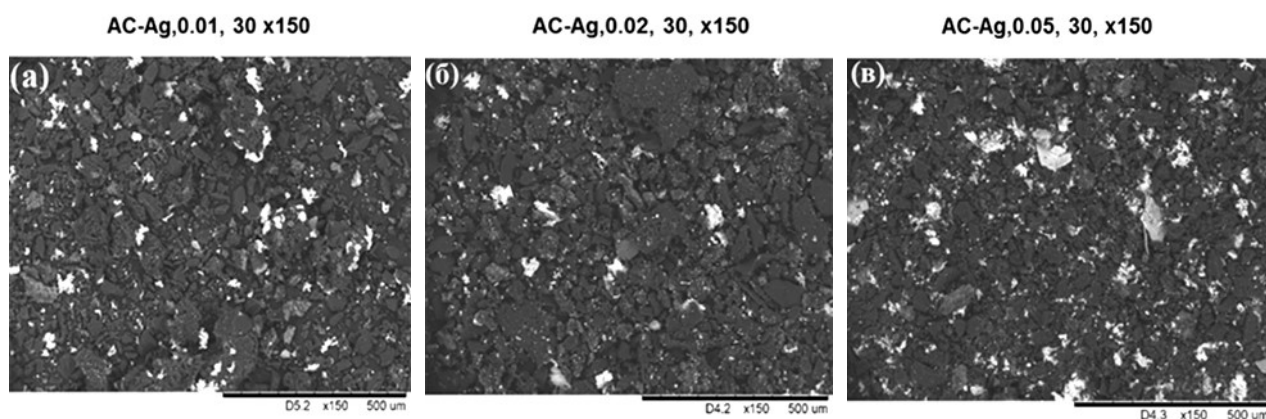
ҮР ДҮН, ХЭЛЭЛЦҮҮЛЭГ

Багц реакторт 400°C температурт, 15 минутын хугацаанд, 0.02 М мөнгөний ацетат хэрэглэн гарган авсан мөнгөний нанопартикл (Зураг 1)

болон идэвхжүүлсэн нүүрсэн дээр суулгасан мөнгөний нанопартиклын (Зураг 2) рентген дифрактометрийн хэмжилтээр куб бүтэцтэй мөнгө үүссэн болох нь батлагдсан. Багц реактор доторх урвал дараах шатаар явагдсан гэж үздэг [8]:

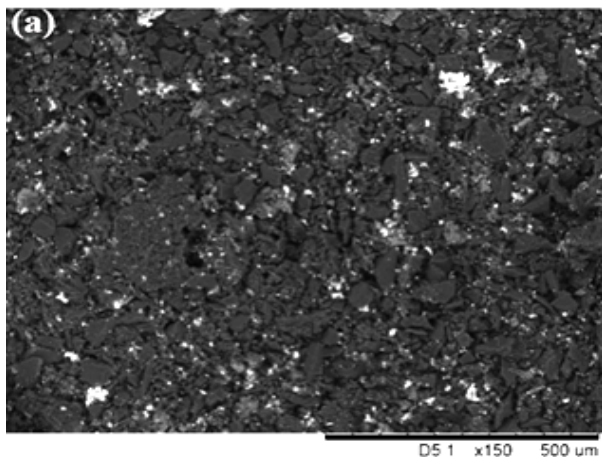


Зураг 3-т багц реакторт 400°C температурт 30 минутын хугацаатайгаар 0.01 М, 0.02 М, 0.05 М мөнгөний ацетатын уусмал хэрэглэн гарган авсан идэвхжүүлсэн нүүрсний гадаргуу дээр суулгасан мөнгөний нанопартиклуудын сканнинг электрон микроскопийн зургийг харуулав. Зураг 3а-аас харахад багц реактор дотор 400°C температурт 30 минутын хугацаатайгаар 0.01 М концентрацтай мөнгөний ацетатын уусмал хэрэглэн гарган авсан идэвхжүүлсэн нүүрсэн дээр суулгасан мөнгөний нанопартикл нь харьцангуй ижил хэмжээтэй, жигд тархалттай байгаа ч харин Зураг 3в-д харагдаж байгаагаар уусмалын

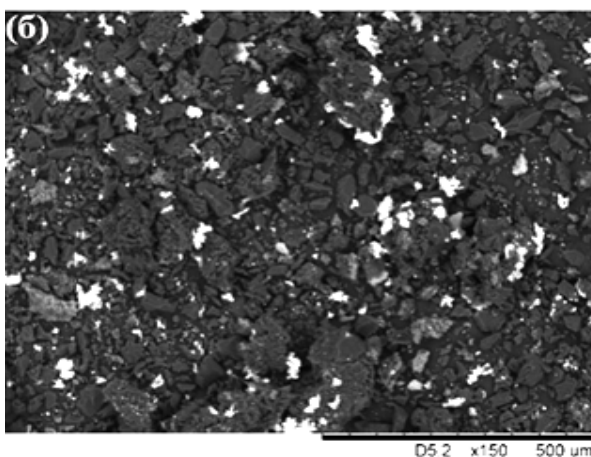


Зураг 3. Идэвхжүүлсэн нүүрсэн дээр суулгасан мөнгөний нанопартиклын сканнинг электрон микроскоп (SEM)-ийн зураг, мөнгөний ацетатын уусмалын концентрац: (а) 0.01 М (б) 0.02 М (в) 0.05 М (урвал явагдсан хугацаа 30 мин)

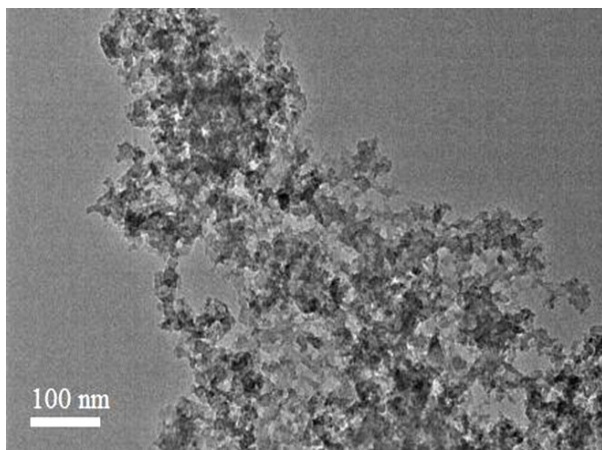
AC-Ag,0.01, 15 x150



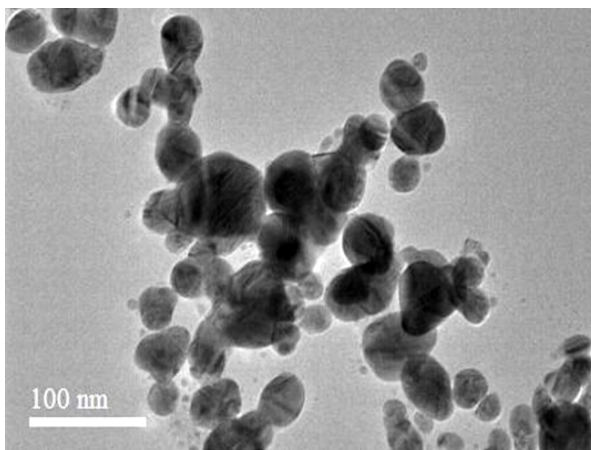
AC-Ag,0.01, 30 x150



Зураг 4. Идэвхжүүлсэн нүүрсэн дээр суулгасан мөнгөний сканнинг электрон микроскоп (SEM)-ийн зураг, урвал явагдсан хугацаа: (а) 15 мин (б) 30 мин (мөнгөний ацетатын уусмалын концентрац 0.01 M)



Зураг 5. Суперкритик усан орчинд идэвхжүүлсэн нүүрсэн дээр суулгасан мөнгөний нэвтрүүлэлтийн электрон микроскоп (TEM)-ийн зураг



Зураг 6. Суперкритик усан орчинд 0.01 M мөнгөний ацетатын уусмал хэрэглэн 15 минутын хугацаанд гарган авсан мөнгөний нанопартиклын нэвтрүүлэлтийн электрон микроскоп (TEM)-ийн зураг

концентрац ихсэх тутам идэвхжүүлсэн нүүрсэн дээр суулгасан мөнгөний нанопартикл бөөгнөрч суусан байдалтай байсан.

Зураг 4-т багц реакторт 0.01 M мөнгөний ацетатын уусмал хэрэглэн 400°C температурт 15 болон 30 минутын хугацаатайгаар урвалыг явуулан гарган авсан идэвхжүүлсэн нүүрсний гадаргуу дээр суулгасан мөнгөний нанопартиклуудын сканнинг электрон микроскопийн зургийг харуулав. Зураг 3-аас үзэхэд урвал явагдах хугацаа ихсэх тутам идэвхжүүлсэн нүүрсэн дээр суулгасан мөнгөний нанопартиклын бөөгнөрөл ажиглагдаж байна. Энэхүү үр дүнгээс идэвхжүүлсэн нүүрсэн дээр суулгасан мөнгөний нанопартиклыг 400°C температурт 15 минутын хугацаатайгаар 0.01 M концентрацтай мөнгөний ацетат хэрэглэн гарган авах нь хамгийн тохиромжтой гэж үзсэн. Өөрөөр хэлбэл жигд тархалттай мөнгөний нанопартикл гарган авахын тулд бага концентрацтай уусмалыг богино хугацаагаар боловсруулах нь зүйтэй гэдэг нь харагдаж байна.

Багц реакторт 400°C температурт 0.01 M мөнгөний ацетатын уусмал хэрэглэн 15 минутын хугацаанд гарган авсан идэвхжүүлсэн нүүрсэн дээр суулгасан мөнгөний нэвтрүүлэлтийн электрон микроскоп (TEM)-ийн зургаас харахад 100 нм-ээс жижиг хэмжээтэй мөнгөний нанопартиклууд үүссэн (хар өнгийн жижиг хэсгүүд) байна.

Зураг 6-д урвалын ижил нөхцөлд идэвхжүүлсэн нүүрс хэрэглэхгүйгээр гарган авсан дан мөнгөний нанопартиклуудыг харуулав. Дангаар гарган авсан мөнгөний нано партиклын хэмжээ 20 - 80 нм-ийн хязгаарт хэлбэлзэж байна. Нано партиклын хэмжээ нь идэвхжүүлсэн нүүрсэн дээр суулгасан мөнгөний партиклын хэмжээтэй ойролцоо байгаа нь ажиглагдсан.

ДҮГНЭЛТ

AC-Ag дээжийн рентген дифрактометрийн (XRD)-ийн шинжилгээгээр идэвхжүүлсэн нүүрс нь аморф төлөвтэй учир пик илрээгүй, харин идэвхжүүлсэн

нүүрсний гадаргууд үүссэн мөнгөний партикл болон Ag дээжин дэх мөнгөний партиклын пик нь металл Ag болохыг баталсан. Сканинг электрон микроскоп (SEM)-ийн үр дүнгээс харахад концентрац ба хугацаа ихсэх тутам идэвхжүүлсэн нүүрсний гадаргуу дээр суусан мөнгөний партиклууд хоорондоо наалдан хэмжээ нь томорч, бөөгнөрөл үүсэж байсан. Нэвтрүүлэлтийн электрон микроскоп (TEM)-ийн зурагаас харахад идэвхжүүлсэн нүүрсний гадаргуу дээр суусан мөнгө нь nano хэмжээтэй гэдэг нь харагдаж байна. Суперкритик усны технологиор энэхүү энгийн, өртөг хямд, байгаль орчинд хор хөнөөл багатай аргаар өөр олон төрлийн практик ач холбогдол өндөртэй нанопартиклыг гарган авах боломжтой.

ТАЛАРХАЛ

БСШУСЯ-ны захиалгаар, ШУТ-ийн сангийн санхүүжилтээр 2017-2019 оны хооронд хэрэгжиж буй “Наноматериал гарган авах суперкритик шингэний технологийн судалгаа” сэдэвт №ШУСс 2017/27 дугаартай суурь судалгааны төслийн хүрээнд энэхүү судалгааны ажлыг хийж гүйцэтгэсэн.

АШИГЛАСАН МАТЕРИАЛ

1. K. Li, F.Sh. Zhang. Preparing silver nano particles in supercritical water. *Materials letters*. 63. 2009. p.437-440.

2. H.Hayashi, Y.Hakuta. Hydrothermal synthesis of metal oxide nanoparticles in supercritical water. *Materials*. 3. 2010. p.3794-3817.
3. O.Sawai, Y.Oshima. Mechanism of silver nano particles formation of α – alumina using supercritical water. *J Material Sci*. 43. 2008. p.2293-2299.
4. Z.Fang. *Rapid production of micro- and nano particles using supercritical water*, 1st Ed., Springer-Verlag Berlin Heidelberg press, 2010. p.11-27.
5. S.Chaemsanit, N.Matan. Activated Carbon for Food Packaging Application: Review. *Walailak J Sci & Tech*. 15. 2018. p.255-271.
6. A.Syafiuddin, Salmiati, M.R.Salim, A.B.H.Kueh, T.Hadibarata, H.Nur. A Review of Silver Nanoparticles: Research Trends, Global Consumption, Synthesis, Properties, and Future Challenges. *Journal of Chinese Chemical Society*. 64. 2017. p.732-756.
7. H.C.Lee, N.Byamba-Ochir, W.G.Shim, M.S.Balathanigaimani, H.Moon. High performance super capacitors based on activated anthracite with controlled porosity. *J. Power Sources*. V. 275. 2015. 668–674.
8. N.Byamba-Ochir, B.Buyankhishig, N.Byambasuren, E.Surenjav. A preliminary result on synthesis of activated carbon supported with silver nanoparticles in supercritical water medium. *Bulletin of Buryat State University. Chemistry. Physics* 1. 2018. p.1-9.

Synthesis of silver nanoparticles using supercritical water

B.Buyankhishig, B.Narandalai, S.Enkhtuul*

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

*E-mail: enkhtuul@mas.ac.mm

Received: 30.10.2018

Revised: 01.11.2018

Accepted: 06.11.2018

Abstract: Supercritical water (SCW) technology is a relatively novel and green method compared with others for the synthesise of metal nanoparticles. It is considered one of the most suitable methods for loading nanoparticles in surface of porous materials due to the water in supercritical conditions has a high diffusivity, well dispersive and it has a same carrier characteristic as like a gas. Silver nanoparticles and silver loaded activated carbons were synthesized using silver acetate solution under supercritical water condition at 400⁰C and 31.15 MPa in a batch reactor. This study was investigated effect of operational parameters on the particle size of silver nanoparticles in particularly the concentration of silver salt solution and the reaction time. The experiments were carried out to test the silver salt concentration at 0.01 M, 0.02 M, 0.05M, and the reaction time of 15 and 30 minutes. When the silver acetate concentration and reaction time increased agglomerations of silver particles were observed on the surface of activated carbons. The structure, morphology and particle size of synthesized products were determined by X-ray diffraction (XRD), Scanning electron microscope (SEM) and Transmission electron microscope (TEM).

Keywords: *Supercritical water, silver nanoparticles, reaction time, solution concentration.*

© The Author(s). 2018 **Open Access** This article is distributed under the terms of the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided you give appropriate credit to the original author(s) and the source, provide a link to the Creative Commons license, and indicate if changes were made.

DOI: <https://doi.org/10.5564/bicct.v0i5.1069>