

УДК 546.97(-022.532):543.42

М.І.Буряк, С.В.Волков

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК ТА НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР РОДІЮ ІЗ КОМПЛЕКСІВ В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

На основі спектроскопічних методів дослідження встановлено, що в етанолі та етиленгліколі утворюються сольваток комплекси Rh(III) — $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$ октаедричної симетрії O_h . При використанні відновника проведено деструкцію при 20 °С сольваток комплексів Rh(III) з одержанням металевих наночастинок Rh (10—30 нм) та наногетероструктур Rh з дрібнодисперсними оксидами SiO_2 і ZrO_2 розміром 20—40 нм.

ВСТУП. Унікальні властивості сполук у нанокристалічному стані [1] дозволяють не тільки створити нові покоління матеріалів та пристроїв, але й змінити фундаментальні уявлення про оточуючий нас світ [2]. Підтвердженням цьому є використання наночастинок у різних областях сучасної хімії, технології і матеріалознавства для створення оптичних, наноелектронних і фотонних пристроїв, хімічних та біологічних сенсорів, каталізаторів, відбиваючими і поглинаючими властивостями стекол [3].

У зв'язку з широкою областю використання металевих наночастинок розвиваються і препаративні методи їх синтезу [4]. Важливе значення у вирішенні цієї проблеми мають методи хімічного відновлення комплексних сполук металів у рідкому стані. Тому розробка методів синтезу наночастинок металів в органічних розчинниках із застосуванням комплексних сполук сприятиме створенню нових технологій одержання наноматеріалів, а одержання наночастинок і наногетероструктур родію є актуальною задачею для отримання наносистем родію.

ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. У даній роботі проведено синтез комплексних сполук іонів родію в органічних розчинниках, ретельне дослідження їх властивостей і будови із застосуванням спектроскопічних методів. Представлений метод синтезу металевих наночастинок і наногетероструктур родію в рідкому середовищі із комплексних сполук може бути використаний у вирішенні ряду технічних питань у нанотехнології при створенні електронних приладів, емкісних плівок, каталізаторів.

Дослідження здійснювали з використанням наступних методів: електронна спектроскопія поглинання (ЕСП) — (Specord UV-ViS), ІЧ-спектроскопія (Specord M-80), газова хроматографія (ЛХМ-80), рентгенофазовий аналіз (ДРОН-3М), просвічуюча електронна мікроскопія (JEOL-100).

Найбільш стабільним станом окиснення родію є Rh(III) з електронною конфігурацією $[\text{Kr}](4d)^6$. Для Rh(III) характерно утворення комплексних з'єднань октаедричної конфігурації. Основним станом для октаедричних комплексів Rh(III) є ${}^1A_{1g}(t_{2g})^6$, синглетним збудженим станом — ${}^1T_{1g}$ і ${}^1T_{2g}$, які відносяться до конфігурації $(t_{2g})^5(e_g)$.

Нами синтезовані та досліджені комплексні сполуки Rh(III) в органічних розчинниках — етанолі, етиленгліколі, які і були використані при отриманні металевих наночастинок родію в рідкому середовищі. Комплекси Rh(III) вивчали методами електронної спектроскопії поглинання (ЕСП) при температурі 20 °С та ІЧ-спектроскопії. Розчинною сполукою був RhCl_3 , який синтезовано по методу [5] і напрацьовано нами.

Із отриманих ЕСП сольваток комплексів Rh(III) визначали спектроскопічні параметри електронної будови: енергію $d-d$ -переходів; параметр кристалічного поля — $10 Dq$; параметр Рака — V ; нефелоксетичний ефект — β .

В ЕСП при розчиненні солі RhCl_3 у спиртах зафіксовані смуги поглинання в етанолі — 22000, 30000 cm^{-1} , етиленгліколі — 20000 та 27200 cm^{-1} (рис. 1). Вид спектрів і частоти поглинання відповідно до літературних даних [6, 7] є характерним для комплексів Rh(III) з утво-

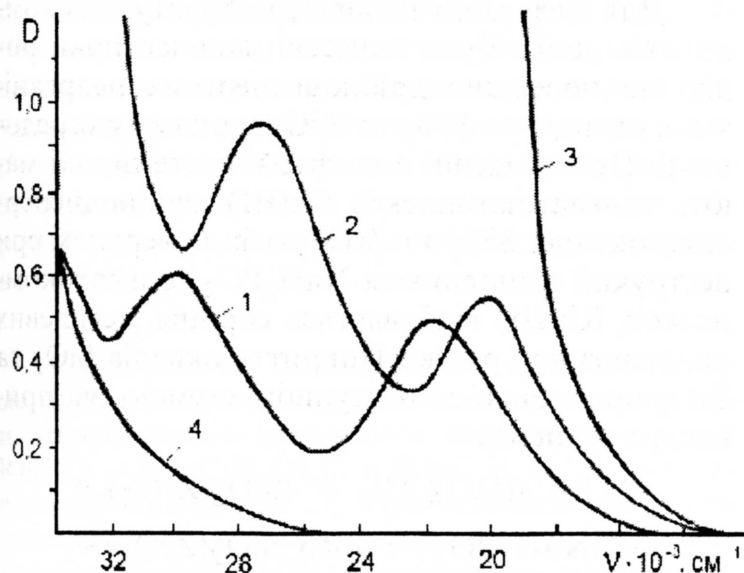


Рис. 1. ЕСП сольватокмплесів Rh(III) в етанолі (1) та етиленгліколі (2) при 20 °С; після внесення в системи відновника NaH₂PO₂ (3); після осаду наночастинок Rh через 30 хв (4).

Параметри сольватокмплесів Rh(III)

Комплекс	10 Dq	B	β
	см ⁻¹		
[Rh(C ₂ H ₆ O) ₆] ³⁺	24650	500	0.70
[Rh(C ₂ H ₆ O ₂) ₆] ³⁺	22400	450	0.63
[Rh(H ₂ O) ₆] ³⁺	27200	499	0.70 [6]
[RhCl ₆] ³⁺	19300	344	0.48 [6]

ренням центрального вузла [RhO₆] квазіоктаедричної будови. У відповідності до енергетичної схеми рівнів для d⁶-електронної конфігурації дві смуги поглинання для хромофорів [RhO₆] симетрії O_h можуть бути віднесені до переходів: ¹A_{1g} → ¹T_{1g}; ¹A_{1g} → ¹T_{2g} відповідно.

Оскільки спектри комплексів Rh(III) в етанолі, етиленгліколі ідентичні, утворення хромофорів [RhO₆] відбувається через існування сольватокмплесів [Rh(C₂H₆O)₆]³⁺, [Rh(C₂H₆O₂)₆]³⁺, де координація Rh(III) здійснюється молекулами етанолу і етиленгліколю згідно з утворенням сольватокмплесів симетрії O_h.

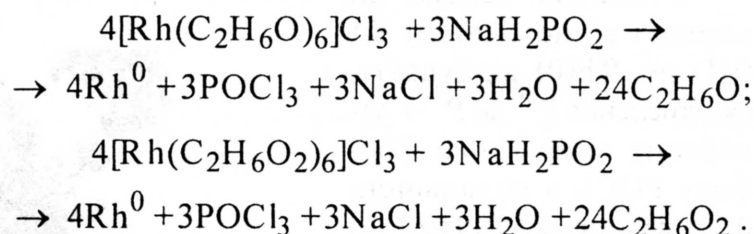
Розраховані параметри електронної будови 10 Dq, B, β для сольватокмплесів Rh(III) квазіоктаедричної будови в спиртах підтверджують існування хромофорів [RhO₆]. Про це свідчить знаходження в спектроскопічному ряду значення

електронних параметрів для сольватокмплесів Rh(III) у порівнянні з літературними даними [6] (таблиця).

Відсутність атомів хлору в координаційній сфері комплексів Rh(III) у досліджуваних системах (етанолі та етиленгліколі) визначали по відпрацьованій методиці [8]. Введення солі KCl (до насичення) в досліджувані розчини не приводить до зміни в ЕСП комплексів Rh(III), а при додаванні AgNO₃ до розчинів, які мають сольватокмплеси Rh(III), відбувалося утворення осаду AgCl, що свідчить про існування іонів СГ у розчинниках і їх відсутність у координаційній сфері Rh(III). Якщо зв'язок іонів СГ з комплексами Rh(III) був сильний, то осаду AgCl не було.

Запропоновано низькотемпературний метод перетворення сольватокмплесів Rh(III) у спиртах до наночастинок за допомогою відновника. Проведено пошук відновників, які б розчинялися в спиртах і відновлювали утворені там сольватокмплеси Rh(III). Виявлено, що найбільше підходить до даної системи відновлення сольватокмплесів Rh(III) у спиртах гіпофосфіт натрію — NaH₂PO₂.

При кімнатній температурі 20 °С для сольватокмплесів Rh(III) в етанолі та етиленгліколі (рис. 1) при внесенні відновника NaH₂PO₂ в ЕСП зникають характерні смуги сольватокмплесів Rh(III) у спиртах і фіксується лише цілковите поглинання (рис. 1, крива 3). Це відбувається через руйнування сольватокмплесів [Rh(C₂H₆O)₆]³⁺, [Rh(C₂H₆O₂)₆]³⁺ та відновлення Rh(III) до Rh(0). Передбачається, що сольватокмплеси Rh(III) до Rh(0) в спиртах відновлюються за наступними схемами:

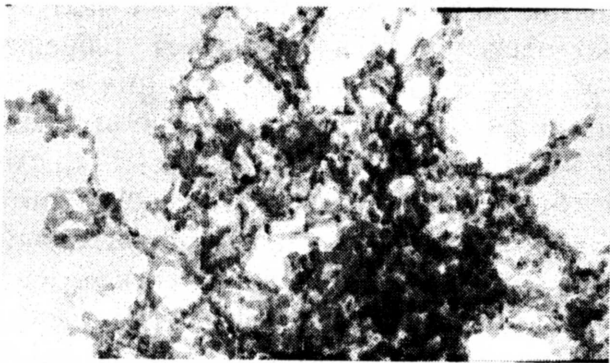


Підтвердженням запропонованих процесів відновлення Rh(III) до Rh(0) є отримані нами продукти реакції при відновленні сольватокмплесів Rh(III) у спиртах відновником NaH₂PO₂.

Проведений рентгенофазовий аналіз осадів, виділених із досліджуваних систем, показав наявність металу родію. А величина частинок родію, оцінених по фізичному уширенню піків [9],



а



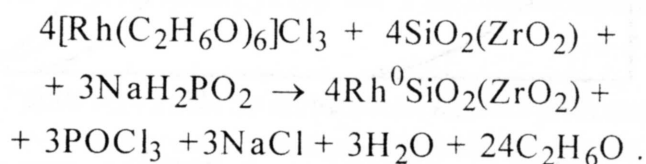
б

Рис. 2. Просвічуюча електронна мікроскопія наночастинок родію, отриманих відновленням (NaH_2PO_2) сольватокмплесів: $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_6]^{3+}$ в етанолі — 10–20 нм (а); $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_4]^{3+}$ в етиленгліколі — 15–30 нм (б).

становить ~5 нм, що відповідає утворенню наночастинок [10, 11]. За даними просвічуючої електронної мікроскопії підтверджено утворення в спиртах наночастинок родію при відновленні сольватокмплесів $\text{Rh}(\text{III})$ відновником (NaH_2PO_2) з розмірами, що становлять: в етанолі — 10–20, етиленгліколі — 15–30 нм (рис. 2).

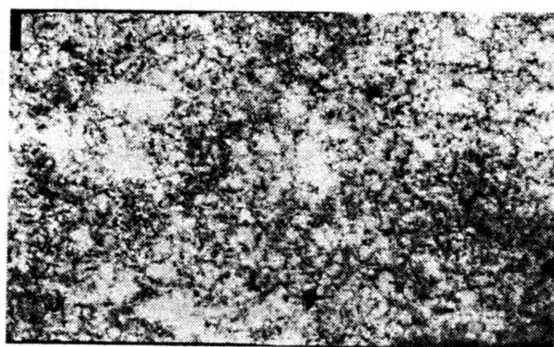
Виявлено також, що поряд з відновленням $\text{Rh}(\text{III})$ до $\text{Rh}(0)$ відбувається окиснення P^{1+} до P^{5+} і утворення хлористого фосфору POCl_3 з подальшою його взаємодією з H_2O до ортофосфорної кислоти ($\text{POCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$). Підтвердженням цьому є наявність в ІЧ-спектрах для досліджуваних систем характерних смуг коливань $\nu_1(\text{PCl}_3)$ — 486 та $\nu_2(\text{PO})$ — 1290 cm^{-1} [12].

Для одержання наногетероструктурних композитів родію були нанесені наночастинок родію на поверхню дрібнодисперсних неорганічних оксидів — SiO_2 та ZrO_2 у рідкому середовищі. При введенні в спиртові системи, які мають сольватокмплесу $\text{Rh}(\text{III})$, дрібнодисперсних оксидів SiO_2 та ZrO_2 на їх поверхнях при деструкції відновником NaH_2PO_2 сольватокмплесів $\text{Rh}(\text{III})$ відбувається сорбція металевих наночастинок родію. Покриття оксидів SiO_2 та ZrO_2 проходило за наступною схемою (як приклад, в етанолі):

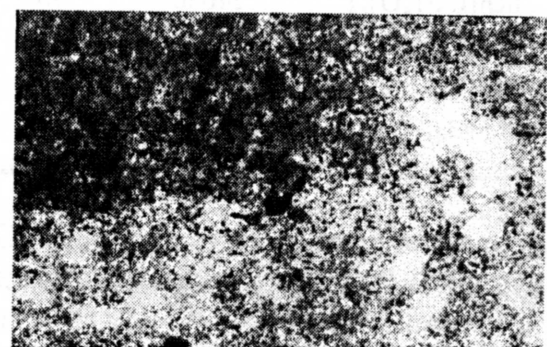


Це підтверджено даними рентгенофазового аналізу осадів із досліджуваних систем і електронною мікроскопією зразків, де було встановлено утворення наногетероструктур родію з оксидами SiO_2 та ZrO_2 розміром 20–40 нм (рис. 3).

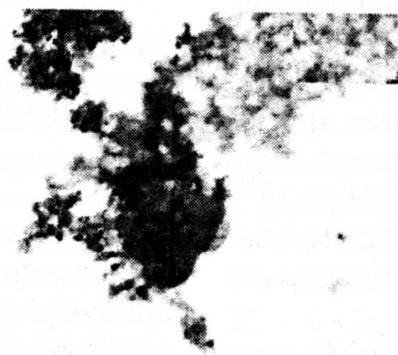
Розроблені методи синтезу металевих наночастинок та наногетероструктур Rh деструкцією сольватокмплесів $\text{Rh}(\text{III})$ за допомогою відновника при кімнатній температурі в етанолі і



а



б



в



г

Рис. 3. Мікрофотографії наногетероструктурних композитів Rh з SiO_2 (а, б) — 20–30 нм та ZrO_2 (в, г) — 25–40 нм, отриманих відновленням сольватокмплесів $\text{Rh}(\text{III})$ в етанолі (а, в) та етиленгліколі (б, г).

ЛІТЕРАТУРА

1. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. -М.: Физматлит, 2000.
2. *Nanotechnology: Shaping the World Atom by Atom* / Ed. M.C.Roco. -Amer. Chem. Soc., Washington, D.C. -2000.
3. Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Ромашкина Р.Б. и др. // Успехи химии. -2012. -**81**, № 1. -С. 65—90.
4. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Там же. -2011. -**80**, № 7. -С. 535—662.
5. Кукушкин Ю.Н., Власов Р.А., Пазухина Ю.Л. // Журн. прикл. химии. -1968. -**44**, № 11. -С. 2381—2385.
6. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1,2.
7. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1997.
8. Буряк Н.И., Силинская Т.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 2. -С. 73—77.
9. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // За-вод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76—78.
10. Сергеев Г.Б. // Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
11. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО "Азбука - 2000", 2006.
12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.

Надійшла 08.05.2012

етиленгліколі дозволяють отримувати нові наноматеріали для нанотехнологій. Так, синтезовані металеві наночастинки та наногетероструктури родію можуть бути використані при створенні нових активних та селективних катализаторів синтезу Фішера-Тропша, гідрування, гідролізу вуглеводів, при виробництві електронних приладів.

РЕЗЮМЕ. На основанні спектроскопічних методів дослідження встановлено, що в етанолі та етиленгліколі утворюються сольватоконплеси Rh(III) — $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$ октаэдрической симметрии O_h . При використанні восстановителя осуществлена деструкция при 20 °C сольватоконплесов Rh(III) с получением металлических наночастиц Rh (10—30 нм) и наногетероструктур Rh с мелкодисперсными оксидами SiO_2 и ZrO_2 размером 20—40 нм.

SUMMARY. It has been found by spectroscopic methods of investigation that solvatocomplexes Rh(III) — $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_6]^{3+}$ and $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$ of octahedral symmetry O_h are formed in ethanol and ethylene glycol. Using a reductant, destruction of Rh(III) solvatocomplexes has been carried out at 20 °C to obtain Rh metal nanoparticles (10—30 nm) and Rh nanoheterostructures with finely divided SiO_2 and ZrO_2 oxides of 20—40 nm size.

Інститут загальної та неорганічної хімії
ім. В.І. Вернадського НАН України, Київ