

УДК 546.922'92:543.42

М.І. Буряк, С.В. Волков

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНИЙ СИНТЕЗ НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР ПЛАТИНИ НА ОКСИДАХ СИЛІЦІУ ТА ЦИРКОНІУ В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

Спектроскопічними методами досліджено стан та поведінку сольватокмплесів Pt(II) в етанолі, етиленгліколі, гліцерині при 20 °С. Показано можливість одержання наногетероструктур платини з дрібнодисперсними оксидами SiO₂ та ZrO₂ у спиртах при використанні відновника.

ВСТУП. Комплексні сполуки платини знаходять все більш широке застосування в різних галузях науки та техніки [1—4]. Нині інтереси дослідників зосереджені на розробці методів хімічного відновлення і стабілізації наночастинок металів [1, 3—7], головним чином для синтезу наночастинок золота, срібла та благородних металів. Особливе значення у вирішенні цієї проблеми відіграють методи одержання та стабілізації наночастинок металів у рідкому середовищі при хімічному відновленні комплексних сполук металів.

Мета роботи — одержання координаційних сполук іонів платини в органічних розчинниках, вивчення їх властивостей і будови із застосуванням спектроскопічних методів, а головне — розробка методів синтезу наночастинок платини із комплексних сполук та забезпечення цілеспрямованого вибору реакційних середовищ для процесів отримання наночастинок платини і наногетероструктурних композитів.

ЕКСПЕРИМЕНТ І ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ. Дослідження проведено з використанням наступних методів: електронної спектроскопії поглинання (ЕСП) (Specord UV-ViS), ІЧ-спектроскопії (Specord M-80), газової хроматографії (ЛХМ-80), рентгенофазового аналізу (ДРОН-3М), просвічуваної електронної мікроскопії (JEOL-100).

Нами синтезовані та вивчені комплексні сполуки платини (II) в органічних розчинниках — етанолі, етиленгліколі, гліцерині, які і були використані при отриманні металевих наночастинок платини в рідкому середовищі.

Дослідження проводили методами електронної спектроскопії поглинання (ЕСП) при температурі 20 °С та ІЧ-спектроскопії. Розчинними сполуками були [(NH₄)₂PtCl₄] та [K₂PtCl₄], які синтезовані по методу [8] і напрацьовані нами.

В ЕСП при розчиненні солі [(NH₄)₂PtCl₄] у спиртах зафіксовані смуги поглинання в етанолі — 29800, 25200, 20000 см⁻¹, етиленгліколі — 29800, 25100, 20000 см⁻¹, гліцерині — 29800, 25000, 20100 см⁻¹ (рис. 1). Вид спектрів і частоти поглинання за даними [9, 10] характерні для комплексів Pt(II) з утворенням центрального вузла [PtO₄] плоскоквдратної будови. У відповідності до енергетичної схеми рівнів для d⁸-електронної конфігурації три смуги поглинання для хромофорів [PtO₄] симетрії D_{4h} можуть бути віднесені до переходів ¹A_{1g} → ¹E_g, ¹A_{1g} → ¹A_{2g}, ¹A_{1g} → ³A_{2g}.

Таким чином, в етанолі, етиленгліколі та гліцерині відбувається утворення хромофорів [PtO₄] через існування сольватокмплесів [Pt(C₂H₆O)₄]²⁺, [Pt(C₂H₆O)₂]²⁺, [Pt(C₃H₈O)₃]²⁺, де координація Pt(II) молекулами етанолу відбувається монодентатно, а етиленгліколю і гліцерину — бідентатно з утворенням сольватокмплесів плоскоквдратної будови симетрії D_{4h}.

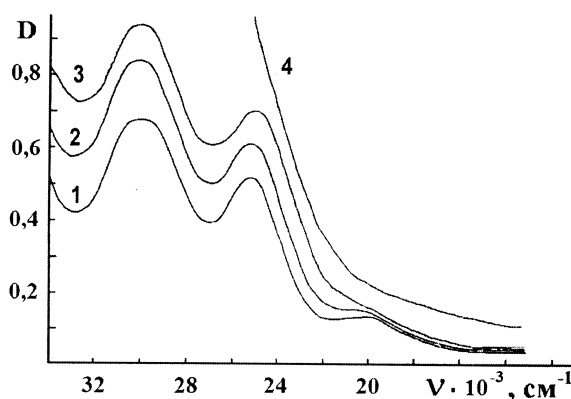


Рис. 1. ЕСП сольватокмплесів Pt(II) в етанолі (1), етиленгліколі (2), гліцерині (3) при температурі 20 °С, це ж після введення відновника NaH₂PO₂ (4).

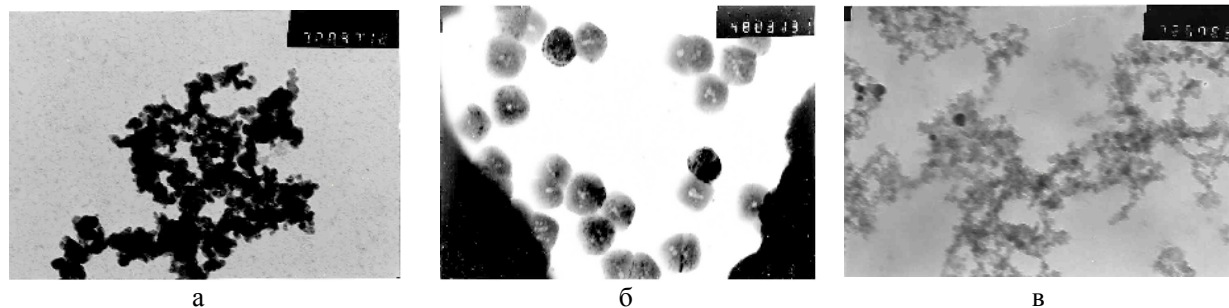
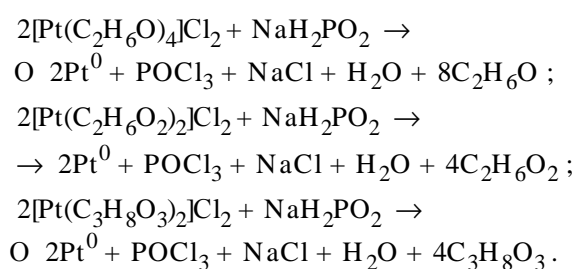


Рис. 2. Просвічуюча електронна мікроскопія металевих наночастинок платини, отриманих відновленням сольватокмплєксів: $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$ в етанолі — 5–25 нм (а); $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$ в етиленгліколі — 20–30 нм (б); $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ в гліцерині — 3–15 нм (в) при 20 °С.

Запропоновано низькотемпературний метод перетворення сольватокмплєксів Pt(II) у спиртах до наночастинок за допомогою відновника. Проведено пошук відновників, які б розчинялися в спиртах і відновлювали утворені там сольватокмплєкси Pt(II). Виявлено, що найбільше підходить до даної системи відновлення сольватокмплєксів Pt(II) у спиртах гіпофосфіт натрію — NaH_2PO_2 .

При кімнатній температурі 20 °С для сольватокмплєксів Pt(II) в етанолі, етиленгліколі, гліцерині (рис. 1) при внесенні відновника NaH_2PO_2 в ЕСП зникають характерні смуги сольватокмплєксів Pt(II) у спиртах і фіксується цілковите поглинання (рис. 1, крива 4). Це відбувається через руйнування сольватокмплєксів $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$, $[\text{Pt}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$ та відновлення Pt(II) до Pt(0). Передбачається, що сольватокмплєкси Pt(II) відновлюються до Pt(0) у спиртах за наступними схемами:



Підтвердженням запропонованих процесів є отримані нами продукти реакції при відновленні сольватокмплєксів Pt(II) у спиртах відновником NaH_2PO_2 .

Рентгенофазовий аналіз осадів, виділених із досліджуваних систем, показав утворення металічної платини. А величина частинок платини, оцінених по фізичному уширенню піків [11], становить приблизно 3 нм, що відповідає утворенню на-

ночастинок [7]. За даними просвічуючої електронної мікроскопії підтверджено утворення в спиртах наночастинок платини при відновленні сольватокмплєксів Pt(II) відновником (NaH_2PO_2) з розмірами, що становлять: в етанолі — 5–25, етиленгліколі — 20–30, гліцерині — 3–15 нм (рис. 2).

Виявлено також, що поряд з відновленням Pt(II) до Pt(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 платини наночастинок платини наносили на поверхню дрібнодисперсних неорганічних оксидів — SiO_2 та ZrO_2 у рідкому середовищі. При введенні в спиртові системи, які мають сольватокмплєкси Pt(II), дрібнодисперсних оксидів SiO_2 та ZrO_2 на їх поверхнях при деструкції відновником сольватокмплєксів Pt(II) сорбуються металеві наночастинок платини. Це підтверджено даними рентгенофазового аналізу осадів із досліджуваних систем і електронною мікроскопією зразків, згідно з якими встановлено утворення наногетероструктур платини з оксидами SiO_2 та ZrO_2 розміром 20–50 нм (рис. 3).

Утворення наногетероструктур платини з оксидами SiO_2 або ZrO_2 у спиртах підтверджено також методом ЕСХА. Цей метод застосовано нами при дослідженні стану атомів платини та силіцію в SiO_2 , а також цирконію в ZrO_2 після деструкції сольватокмплєксів Pt(II) до Pt(0) у спиртах — етанолі, етиленгліколі, гліцерині. Розглянуті спектри ЕСХА, які характеризують електронний стан Pt $4f_{5/2}$ (N_{VI} -оболонка) і $4f_{7/2}$ (N_{VII} -оболонка) та

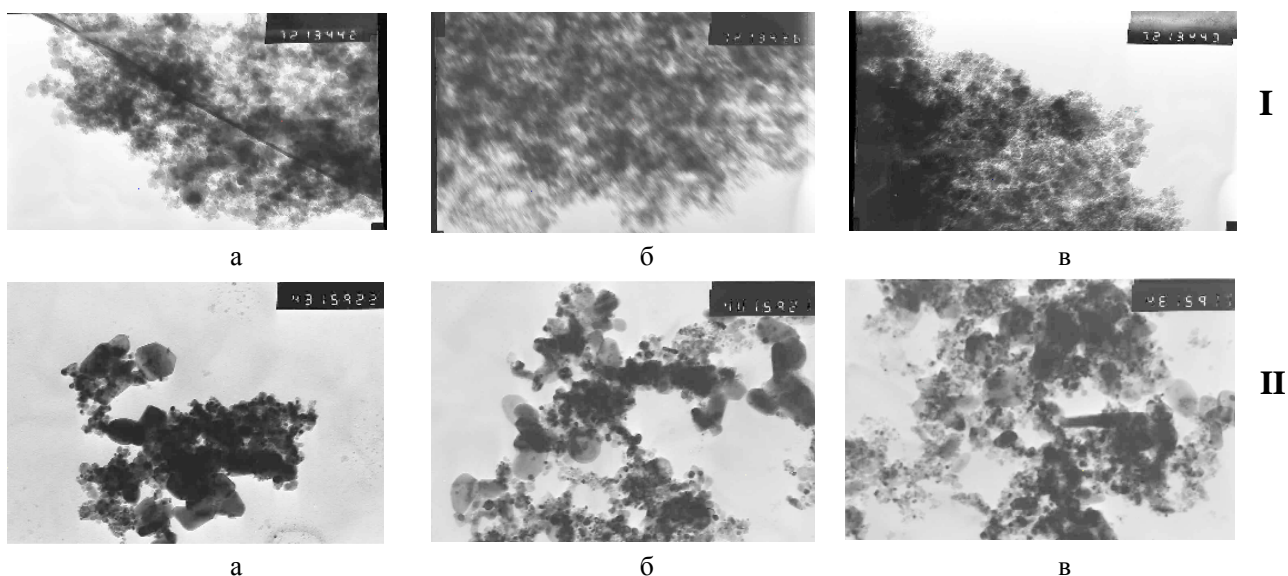


Рис. 3. Просвічуюча електронна мікроскопія наногетероструктурних композитів Pt з SiO_2 (20—30 нм) (I) і з ZrO_2 (30—50 нм) (II), отриманих відновленням сольватокмплесів Pt(II) в етанолі (а), етиленгліколі (б), гліцерині (в).

$2p_{1/2}$ (L_{II} -оболонка) для атомів силіцію в SiO_2 . Із отриманих даних маємо, що для Pt спостерігається хімічний зсув, оскільки знаходження N -оболонок для Pt на поверхні SiO_2 стало рівним (N_{VI} — 74.3, N_{VII} — 71 eV) і відрізняється для вільної металеві Pt, для якої значення енергій оболонок становлять: N_{VI} — 75, N_{VII} — 71.7 eV. Аналогічні зміни проходять і для оболонки L_{II} атомів силіцію в SiO_2 . Якщо для атомів силіцію в SiO_2 енергія оболонки L_{II} складає 103 eV, то після взаємодії з Pt спостерігається хімічний зсув енергії оболонки L_{II} до 103.8 eV. Це можна пояснити перерозподілом електричного заряду зовнішніх оболонок елементів при утворенні хімічного зв'язку [13].

Із досліджуваних спектрів ЕСХА отримано електронний стан рівнів для N -оболонок платини, адсорбованої на поверхні ZrO_2 . Встановлено, що в цьому випадку спостерігається хімічний зсув N -оболонок (N_{VI} — 74.5, N_{VII} — 71.2 eV) відносно вільної металеві платини (N_{VI} — 75, N_{VII} — 71.7 eV). Також реєструються зміни і для атомів цирконію в ZrO_2 . Тоді як для атомів цирконію в ZrO_2 значення M_{IV} -оболонки складає 182.7 eV, при взаємодії з платиною відбувається хімічний зсув оболонки цирконію M_{IV} до 182.3 eV. Зміни енергії зв'язку внутрішніх електронів для платини і цирконію можуть бути пояснені перерозподілом електричного заряду зовнішніх оболонок при утворенні хімічного зв'язку. Оскільки хімічний зсув для оболонок атомів платини та силіцію і цир-

конію незначний, утворені між ними зв'язки є дуже слабкими і не приводять до змін валентного стану платини та силіцію і цирконію.

Зміни, що відбуваються, можна інтерпретувати в рамках іонної взаємодії між платиною та силіцієм у SiO_2 і цирконієм у ZrO_2 . При цьому хімічні зсуви для всіх внутрішніх електронів повинні бути однакові [14]. Це ж саме спостерігається в наших експериментах для N -оболонок платини, де відстань між N_{VI} та N_{VII} -оболонками зберігається 3.3 eV як для вільного металу, так і для сорбованого.

Розроблені методи синтезу металевих наночастинок Pt деструкцією сольватокмплесів Pt(II) за допомогою відновника в етанолі, етиленгліколі, гліцерині дозволяють контролювати процеси створення різних за величиною наночастинок платини (3—30 нм). Показано можливість синтезу наногетероструктур Pt з дрібнодисперсними оксидами SiO_2 та ZrO_2 розміром 20—50 нм.

Результати досліджень із синтезу металевих наночастинок платини та наногетероструктурних композитів можуть бути використані при створенні нових каталізаторів, селективних адсорбентів, медичних препаратів тощо.

РЕЗЮМЕ. Спектроскопічними методами досліджено состояние и поведение сольватокмплесов Pt(II) в этаноле, этиленгликоле, глицерине при 20 °С. Показана возможность получения наногетероструктур пла-

тины с мелкодисперсными оксидами SiO_2 и ZrO_2 в спиртах при использовании восстановителя.

SUMMARY. The state and behavior of Pt(II) solvato complexes in ethanol, ethylene glycol, glycerol at 20 °C have been studied by spectroscopic methods. It has been shown that platinum nanoheterostructures can be obtained with fine SiO_2 and ZrO_2 oxides in alcohols a reductant.

1. Сергеев Г.Б. Нанохимия. -М.: Изд-во МГУ, 2003.
2. Kakiuchi N., Moedo Y., Nishimura T., Uemura S. // J. Org. Chem. -2001. -**66**, № 20. -P. 6620—6625.
3. Сергеев Г.Б. // Успехи химии. -2001. -**70**, № 10. -С. 915—933.
4. Анисимов М.П. // Там же. -2003. -**72**, № 7. -С. 664—705.
5. Ролдугин В.И. // Там же. -2000. -**69**, № 10. -С. 899—923.
6. Андриевский Р.А. // Там же. -2005. -**74**, № 12. -С. 1163—1175.

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

7. Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А. Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО "Азбука-2000", 2006.
8. Кукушкин Ю.Н., Власов Р.А., Пазухина Ю.Л. // Журн. прикл. химии. -1968. -**44**, № 11. -С. 2381—2385.
9. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
10. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1, 2.
11. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76—79.
12. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
13. Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А. и др. Электронная спектроскопия. -М.: Мир, 1971.
14. Силинская Т.А., Буряк Н.И., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 9. -С. 8—12.

Надійшла 18.05.2011

УДК 546.82'87'43'32/621.316.723.2:[621.316.825.2]

Т.А. Плутенко, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $(1-x)\text{BaTiO}_3-x(\text{Bi}_{0.5}\text{K}_{0.5})\text{TiO}_3$, ПРОЯВЛЯЮЩИХ ЭФФЕКТ ПТКС

Изучены микроструктура и характеристики эффекта положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) материалов на основе системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$). Определена последовательность реакций, протекающих при синтезе данных материалов. Показано, что размер зерен уменьшается с увеличением значения x . Исследовано влияние размера зерна керамики на характеристики эффекта ПТКС.

ВВЕДЕНИЕ. Материалы на основе системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ проявляют эффект положительного температурного коэффициента сопротивления (ПТКС) [1]. В данной системе эффект ПТКС наблюдается при переходе из кубической в тетрагональную фазу. С увеличением значения x температура фазового перехода возрастает от 120 ($x=0$) до 380 °C ($x=1$) [2]. Авторами работы [3] было обнаружено, что полупроводниковые свойства в системе $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ ($x=0.05$) обусловлены частичным восстановлением титана ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Ti}^{3+}$) при спекании керамики в восстановительной атмосфере. Было отмечено, что при дополнительном отжиге керамики в воздушной атмосфере, которая приводит к образованию потенциального барьера на границах зерен, возникает эффект ПТКС. Как известно, синтез керамических об-

разцов является сложным процессом. Для усовершенствования технологии требуются данные о последовательности химических реакций, протекающих во время синтеза. Известно, что при синтезе $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ формируются промежуточные фазы $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ и $\text{K}_4\text{Ti}_3\text{O}_8$ [4—7]. В процессе образования $\text{Na}_{0.8}\text{K}_{0.2}\text{TiO}_3$ обнаружена фаза $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ [8]. При синтезе BaTiO_3 из карбоната бария и оксида титана образуются промежуточные фазы BaTi_3O_7 , $\beta\text{-BaCO}_3$, Ba_2TiO_4 , BaTi_4O_9 [9]. Известно, что в некоторых случаях наблюдаются различия в промежуточных фазах и температурах образования в процессе синтеза индивидуальных веществ и твердых растворов [9]. В литературе отсутствуют подробные исследования фазовых преобразований, происходящих при синтезе $\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$ и материалов системы $(1-x)\text{BaTiO}_3-x\text{K}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3$.

© Т.А. Плутенко, О.И. Вьюнов, А.Г. Белоус, 2011