

УДК 546.97(-022.532):543.42

М.І.Буряк, С.В.Волков

**НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНИЙ 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  $\text{SiO}_2$  і  $\text{ZrO}_2$  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 стекл [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 РЕЗУЛЬТАТІВ.* 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  $\text{RhCl}_3$ , 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 —  $\beta$ .

В ЕСП при розчиненні солі  $\text{RhCl}_3$  у спиртах зафіксовані смуги поглинання в етанолі — 22000, 30000  $\text{cm}^{-1}$ , етиленгліколі — 20000 та 27200  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 1). Вид спектрів і частоти поглинання відповідно до літературних даних [6, 7] є характерним для комплексів Rh(III) з утво-

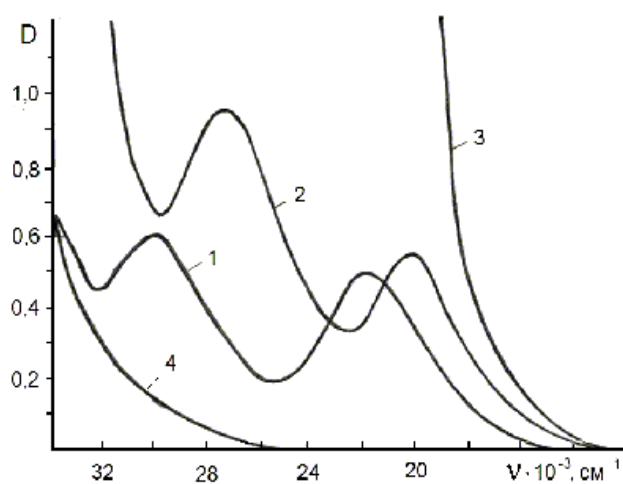


Рис. 1. ЕСП сольватокмплесів Rh(III) в етанолі (1) та етиленгліколі (2) при 20 °С; після внесення в системи відновника NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> (3); після осаду наночастинок Rh через 30 хв (4).

#### Параметри сольватокмплесів Rh(III)

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

ренням центрального вузла [RhO<sub>6</sub>] квазіоктаедричної будови. У відповідності до енергетичної схеми рівнів для d<sup>6</sup>-електронної конфігурації дві смуги поглинання для хромофорів [RhO<sub>6</sub>] симетрії O<sub>h</sub> можуть бути віднесені до переходів: <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>T<sub>1g</sub>; <sup>1</sup>A<sub>1g</sub> → <sup>1</sup>T<sub>2g</sub> відповідно.

Оскільки спектри комплексів Rh(III) в етанолі, етиленгліколі ідентичні, утворення хромофорів [RhO<sub>6</sub>] відбувається через існування сольватокмплесів [Rh(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, [Rh(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, де координація Rh(III) здійснюється молекулами етанолу і етиленгліколю згідно з утворенням сольватокмплесів симетрії O<sub>h</sub>.

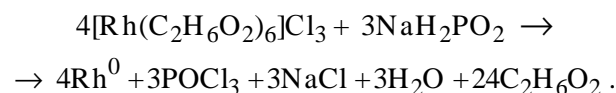
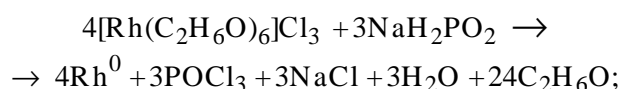
Розраховані параметри електронної будови 10 Dq, B, β для сольватокмплесів Rh(III) квазіоктаедричної будови в спиртах підтверджують існування хромофорів [RhO<sub>6</sub>]. Про це свідчить знаходження в спектроскопічному ряду значен-

ня 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 AgNO<sub>3</sub> до розчинів, які мають сольватокмплеси Rh(III), відбувалося утворення осаду AgCl, що свідчить про існування іонів Cl<sup>-</sup> у розчинниках і їх відсутність у координаційній сфері Rh(III). Якщо зв'язок іонів Cl<sup>-</sup> 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 — NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.

При кімнатній температурі 20 °С для сольватокмплесів Rh(III) в етанолі та етиленгліколі (рис. 1) при внесенні відновника NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> 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(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup>, [Rh(C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>)<sub>6</sub>]<sup>3+</sup> 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 NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>.

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

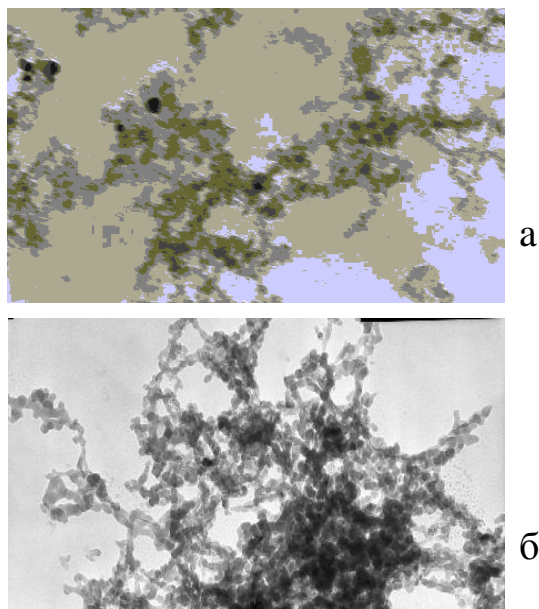
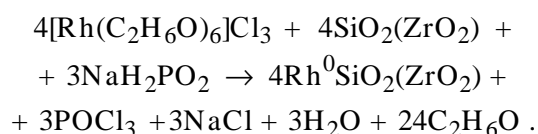


Рис. 2. Просвічуюча електронна мікроскопія наночастинок родію, отриманих відновленням ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) сольватокмплексів:  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_6]^{3+}$  в етанолі — 10–20 нм (а);  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{3+}$  в етиленгліколі — 15–30 нм (б).

становить ~5 нм, що відповідає утворенню наночастинок [10, 11]. За даними просвічуючої електронної мікроскопії підтверджено утворення в спиртах наночастинок родію при відновленні сольватокмплексів Rh(III) відновником ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ) з розмірами, що становлять: в етанолі — 10–20, етиленгліколі — 15–30 нм (рис. 2).

Виявлено також, що поряд з відновленням Rh(III) до Rh(0) відбувається окиснення  $\text{P}^{1+}$  до  $\text{P}^{5+}$  і утворення хлористого фосфору  $\text{POCl}_3$  з подальшою його взаємодією з  $\text{H}_2\text{O}$  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  $\text{cm}^{-1}$  [12].

Для одержання наногетероструктурних композитів родію були нанесені наночастинок родію на поверхню дрібнодисперсних неорганічних оксидів —  $\text{SiO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$  у рідкому середовищі. При введенні в спиртові системи, які мають сольватокмплекси Rh(III), дрібнодисперсних оксидів  $\text{SiO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$  на їх поверхнях при деструкції відновником  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  сольватокмплексів Rh(III) відбувається сорбція металевих наночастинок родію. Покриття оксидів  $\text{SiO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  та  $\text{ZrO}_2$  розміром 20–40 нм (рис. 3).

Розроблені методи синтезу металевих наночастинок та наногетероструктур Rh деструкцією сольватокмплексів Rh(III) за допомогою відновника при кімнатній температурі в етанолі і

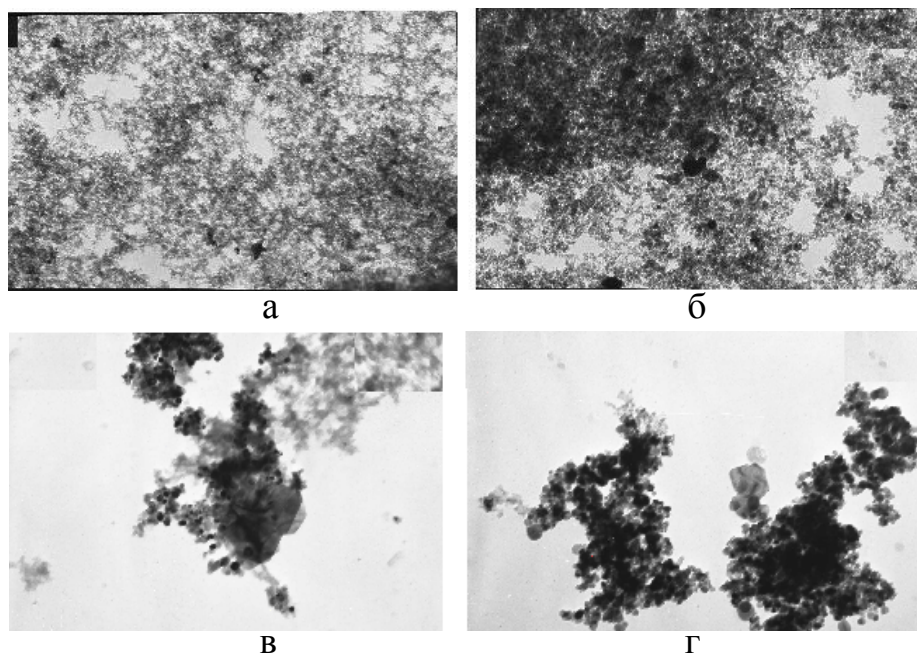


Рис. 3. Мікрофотографії наногетероструктурних композитів Rh з  $\text{SiO}_2$  (а, б) — 20–30 нм та  $\text{ZrO}_2$  (в, г) — 25–40 нм, отриманих відновленням сольватокмплексів Rh(III) в етанолі (а, в) та етиленгліколі (б, г).

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 основании спектроскопических методов исследования установлено, что в этаноле и этиленгликоле образуются сольватоккомплексы Rh(III) —  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_6]^{3+}$  и  $[\text{Rh}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$  октаэдрической симметрии  $O_h$ . При использовании восстановителя осуществлена деструкция при 20 °C сольватоккомплексов Rh(III) с получением металлических наночастиц Rh (10—30 нм) и наногетероструктур Rh с мелкодисперсными оксидами  $\text{SiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  oxides of 20—40 nm size.

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

## 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., Ромашикина 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., Сидинская Т.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 2. -С. 73—77.
9. Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В. // Завод. 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