

УДК 546.82(-022.532):543.42

М.І.Буряк

СИНТЕЗ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК ТА НАНОГЕТЕРОСТРУКТУР ТИТАНУ ІЗ СОЛЬВАТОКОМПЛЕКСІВ Тi(III) В ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКАХ

На основі спектроскопічних методів дослідження встановлено, що в етанолі та етиленгліколі утворюються сольваатокомплекси Ti(III) — $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$ квазіоктаедричної будови симетрії D_{4h} . При використанні відновника проведено деструкцію при 20 °С сольваатокомплексів Ti(III) з одержанням металевих наночастинок Ti (8—20 нм) та наногетероструктур Ti з дрібнодисперсними оксидами SiO_2 і ZrO_2 розміром 20—40 нм.

ВСТУП. У зв'язку з широкою областю використання металевих наночастинок у різних областях сучасної хімії, технології і матеріалознавства для створення оптичних, наноелектронних і фотонних пристроїв, хімічних та біологічних сенсорів, каталізаторів, стекл з відбиваючими і поглинаючими властивостями [1] розвиваються препаративні методи їх синтезу [2]. Важливе значення у вирішенні цієї проблеми мають методи хімічного відновлення комплексних сполук металів у рідкому стані. Тому розробка способів синтезу наночастинок металів в органічних розчинниках із застосуванням комплексних сполук сприятиме розвитку нових технологій одержання наноматеріалів [3, 4].

У даній роботі синтезовано комплексні сполуки іонів титану в органічних розчинниках, ретельно досліджені їх властивості, будова за допомогою спектроскопії. Розроблені методи синтезу металевих наночастинок і наногетероструктур титану в рідкому середовищі із комплексних сполук можуть бути використані у вирішенні ряду технічних питань нанотехнологій.

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

Електронна структура титану має вигляд $[\text{Ar}](3d)^2(4s)^2$. Цікавим є окиснення Ti(III) з електронною конфігурацією $[\text{Ar}](3d)^1$. Для Ti(III) характерно утворення комплексних сполук ква-

зіоктаедричної конфігурації. Основним термом вільного іона є 2D , а октаедричної структури — ${}^2T_{2g}$. Збудженим станом є 2E_g , який піддається спотворенню Яна–Теллера. З урахуванням тетрагонального спотворення до D_{4h} комплексних іонів Ti(III), 2E_g буде розщеплюватися до ${}^2A_{1g} + {}^2B_{1g}$.

Нами вивчені комплексні сполуки Ti(III) в органічних розчинниках (етанолі, етиленгліколі) методами електронної спектроскопії поглинання (ЕСП) при 20 °С та ІЧ-спектроскопії. В ЕСП при розчиненні солі TiCl_3 у спиртах зафіксовані смуги поглинання: в етанолі — 16000, 19800, етиленгліколі — 16000, 20000 cm^{-1} (рис. 1). Вид спектрів та частота поглинання, згідно з літературними даними [5, 6], характерні для комплексів Ti(III) з утворенням центрального взула $[\text{TiO}_2]$

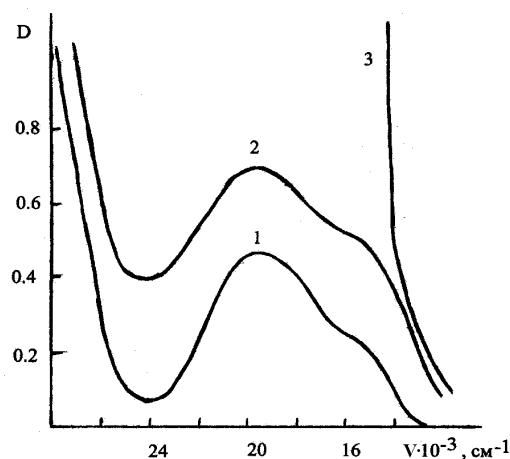


Рис. 1. ЕСП сольваатокомплексів Ti(III) в етанолі (1) та етиленгліколі (2) при 20 °С, після внесення в систему відновника NaH_2PO_2 (3).

квазіоктаедричної будови. У відповідності до енергетичної схеми рівнів для $3d^1$ -електронної конфігурації дві смуги поглинання для хромофорів $[\text{TiO}_6]$ квазіоктаедричної симетрії порядку D_{4h} можуть бути віднесені до переходів ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2A_{1g}$ і ${}^2T_{2g} \rightarrow {}^2B_{1g}$. Появу подвійного піка можна пояснити проявленням ефекта Яна–Тейллера у збудженому стані 2E_g , оскільки основний стан ${}^2T_{2g}$ розщеплюється на незначну величину порядку 400–800, в той час як для збудженого стану — на 1000–4500 см^{-1} [5].

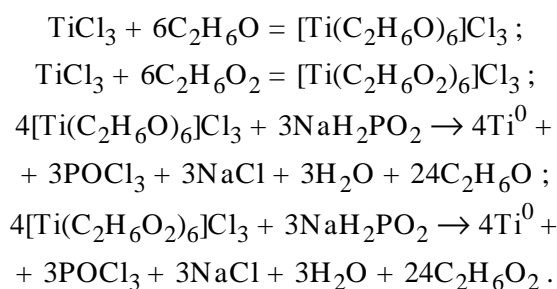
Якщо енергетична послідовність смуг поглинання має вигляд ${}^2A_{1g} < {}^2B_{1g}$, то в хромофорі $[\text{TiO}_6]$ існують чотири короткі і два довші зв'язки з лігандами, що відповідає симетрії D_{4h} . В такому випадку верхня компонента в спектрі дорівнює приблизно $10Dq$. В етанолі та етиленгліколі спектри Ti(III) ідентичні, тобто відбувається утворення хромофорів $[\text{TiO}_6]$ симетрії D_{4h} через існування сольватоконплексів $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$, де координація Ti(III) здійснюється молекулами етанолу та етиленгліколю з формуванням сольватоконплексів Ti(III) . Параметри електронної будови $10Dq$ для останніх становлять: в етанолі — 19800, а в етиленгліколі — 20000 см^{-1} , що підтверджує існування хромофорів $[\text{TiO}_6]$, за даними роботи [5] $10Dq = 20100 \text{ см}^{-1}$ для конплексів $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Відсутність атомів хлору в координаційній сфері конплексів Ti(III) у досліджуваних системах (етанолі та етиленгліколі) встановлювали по відпрацьованій методиці [7]. Додавання солі KCl (до насичення) у розчини не приводило до зміни в ЕСП конплексів Ti(III) , а при додаванні AgNO_3 до розчинів, які мають сольватоконплекси Ti(III) , випадав осад AgCl , що свідчить про існування іонів Cl^- у розчинниках і їх відсутність у координаційній сфері Ti(III) . Якщо зв'язок іонів Cl^- з конплексами Ti(III) був сильний, то осадження AgCl не відбувалося.

Запропоновано низькотемпературний метод перетворення сольватоконплексів Ti(III) у спиртах до наночастинок за допомогою відновника. Проведено пошук сполук, які б розчинялися в спиртах і відновлювали утворені там сольватоконплекси Ti(III) . Виявлено, що найбільше підходить до даної системи відновлення сольватоконплексів Ti(III) у спиртах гіпофосфіт натрію — NaH_2PO_2 .

При кімнатній температурі 20 °C для соль-

ватоконплексів Ti(III) в етанолі та етиленгліколі (рис. 1) при внесенні відновника NaH_2PO_2 в ЕСП зникають характерні смуги сольватоконплексів Ti(III) у спиртах і фіксується лише цілковите поглинання (рис. 1, крива 3). Це відбувається через руйнування сольватоконплексів $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$ та відновлення Ti(III) до Ti(0) . Передбачається, що сольватоконплекси Ti(III) відновлюються до Ti(0) у спиртах за наступними схемами:



У запропонованих процесах відновлення є отримані нами продукти реакції POCl_3 , H_3PO_4 , HCl . Підтвердженням цьому є зафіксовані в ІЧ-спектрах характерні смуги поглинання: POCl_3 — 486 см^{-1} $\nu_1(\text{PCl}_3)$, 1290 см^{-1} $\nu_2(\text{PO})$; H_3PO_4 — 1065

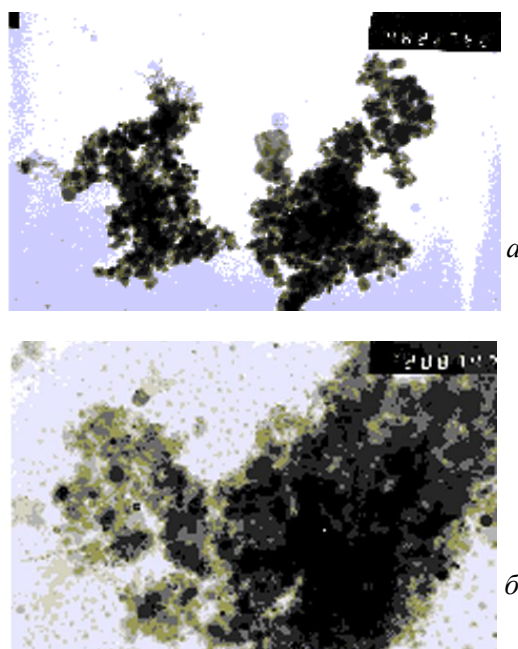


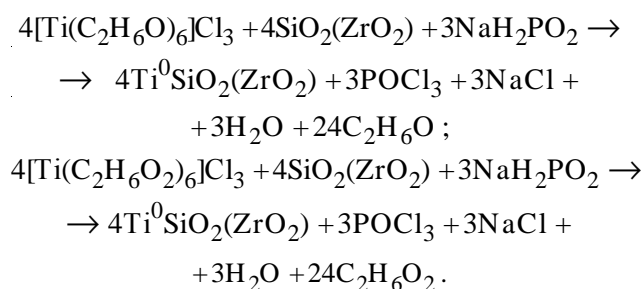
Рис. 2. Просвічуюча електронна мікроскопія наночастинок титану, отриманих відновленням (NaH_2PO_2) сольватоконплексів: $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_6]^{3+}$ в етанолі — 10–20 (а); $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$ в етиленгліколі — 8–15 нм (б).

cm^{-1} $\nu_3(\text{PO})$, 567 cm^{-1} $\nu_4(\text{OPO})$; HCl — 2990 cm^{-1} , які співпадають з літературними даними [8].

Проведений рентгенофазовий аналіз осадів, виділених із досліджуваних систем, показав наявність металу титану. Величина частинок титану, оцінених по фізичному уширенню піків [9], становить $\sim 6 \text{ nm}$, що відповідає утворенню наночастинок [10, 11]. За результатами просвічуючої електронної мікроскопії підтверджено знаходження в спиртах наночастинок титану при відновленні сольватокмплесів Ti(III) сполукою NaH_2PO_2 з розмірами, що становлять: в етанолі — $10\text{--}20$, етиленгліколі — $8\text{--}15 \text{ nm}$ (рис. 2).

Виявлено також, що поряд з відновленням Ti(III) до Ti(0) відбувається окислення P^{1+} до P^{5+} і утворення хлористого фосфору POCl_3 з подальшою його взаємодією з H_2O до ортофосфорної кислоти ($\text{POCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{HCl}$).

Для одержання наногетероструктурних композитів наночастинки титану були нанесені на поверхню дрібнодисперсних неорганічних оксидів — SiO_2 та ZrO_2 у рідкому середовищі. При введенні в спиртові системи, які мають сольватокмплеси Ti(III) , дрібнодисперсних оксидів SiO_2 та ZrO_2 на їх поверхнях при деструкції відновником NaH_2PO_2 сольватокмплесів Ti(III) відбувається сорбція металевих наночастинок титану. Покриття оксидів SiO_2 та ZrO_2 здійснюється за наступною схемою:



Це підтверджено даними рентгенофазового аналізу осадів із досліджуваних систем і електронною мікроскопією зразків, де було встановлено утворення наногетероструктур титану з оксидами SiO_2 та ZrO_2 розміром $20\text{--}40 \text{ nm}$ (рис. 3).

Таким чином, розроблені методи синтезу металевих наночастинок та наногетероструктур Ti деструкцією сольватокмплесів Ti(III) за допомогою відновника при кімнатній температурі в етанолі і етиленгліколі дозволяють створювати нові наноматеріали для нанотехнологій.

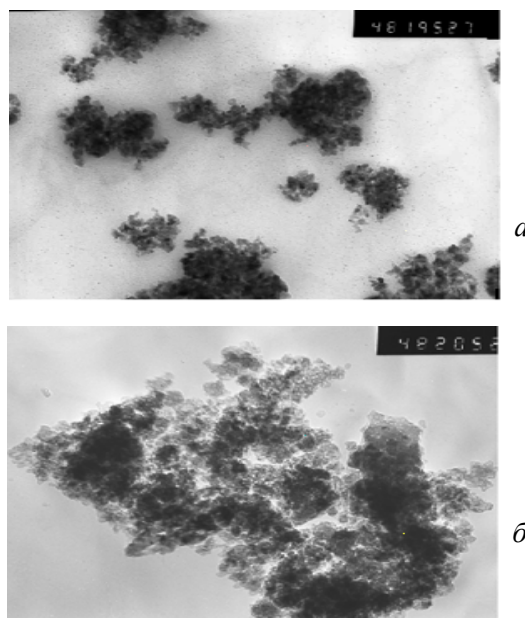


Рис. 3. Мікрофотографії наногетероструктурних композитів Ti з SiO_2 — $20\text{--}30$ (а) та ZrO_2 — $30\text{--}40 \text{ nm}$ (б), отриманих відновленням сольватокмплесів Ti(III) в етиленгліколі.

Синтезовані металеві наночастинки та наногетероструктури титану можуть бути використані при створенні нових активних та селективних каталізаторів, адсорбентів, у машинобудуванні, в електронних приладах, в медицині при виготовленні протезів та ін.

РЕЗЮМЕ. На основі спектроскопічних методів дослідження встановлено, що в етанолі і етиленгліколі утворюються сольватокмплеси Ti(III) — $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_6]^{3+}$ і $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$ квазіоктаедричного строєння симетрії D_{4h} . При використанні відновника здійснюється деструкція при 20°C сольватокмплесів Ti(III) з отриманням металевих наночастинок Ti ($8\text{--}20 \text{ nm}$) і наногетероструктур Ti з мелкодисперсними оксидами SiO_2 і ZrO_2 розміром $20\text{--}40 \text{ nm}$.

SUMMARY. It has been found by spectroscopic methods of investigation that solvatocomplexes Ti(III) — $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_6]^{3+}$ and $[\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_6]^{3+}$ of quasioctahedral configuration symmetry D_{4h} are formed in ethanol and ethylene glycol. Using a reductant, destruction of Ti(III) solvatocomplexes has been carried out at 20°C to obtain Ti metal nanoparticles ($8\text{--}20 \text{ nm}$) and Ti nanoheterostructures with finely divided SiO_2 and ZrO_2 oxides of $20\text{--}40 \text{ nm}$ size.

ЛІТЕРАТУРА

1. Белоглазкина Е.К., Мажуга А.Г., Ромашина Р.Б. и др. // Успехи химии. -2012. -**81**, № 1. -С. 65—90.
2. Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // Там же. -2011. -**80**, № 7. -С. 535—662.
3. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. -М.: Физматлит, 2000.
4. *Nanotechnology: Shaping the World Atom by Atom* / Ed. M.C.Roco. -Washington: Amer. Chem. Soc., 2000.
5. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1,2.
6. Волков С.В., Яцимирский К.Б. Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1997.
7. Буряк Н.И., Силюнская Т.А., Волков С.В. // Укр. хим. журн. -2003. -**69**, № 2. -С. 73—77.
8. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
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.

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

Надійшла 11.03.2015