

УДК 546.98'92:543.42

М.І. Буряк, С.А. Кочетова, С.В. Волков

СИНТЕЗ НАНОКОМПОЗИТІВ ПАЛАДІЮ ТА ПЛАТИНИ НА МЕТАЛЕВИХ І ОКСИДНИХ ПОВЕРХНЯХ ІЗ АЦЕТАМІД-ХЛОРИДНИХ РОЗПЛАВІВ ТА ОРГАНІЧНИХ РОЗЧИННИКІВ

Спектроскопічними методами досліджено стан і поведінку комплексних іонів Pd та Pt в органічних розчинниках (етанолі, етиленгліколі, гліцерині) та при анодному розчиненні цих металів у розплаві $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$. Показано можливість одержання наноконкомпозитів Pd та Pt із розплавів ацетамід—хлорид на металах Fe, Cu, Mo, W, а з органічних розчинників — на дрібнодисперсних оксидах SiO_2 та ZrO_2 .

Для зменшення витрат дорогоцінних металів та підвищення економічних показників технологічних процесів замість металів платинової групи використовують покриття ними різних матеріалів, які зберігають хімічні, фізичні, фізико-хімічні властивості чистих металів, а в ряді випадків мають переваги перед ними [1—5]. Прикладом може служити каталітична активність платини і паладію високого ступеня дисперсності (платинова та паладієва чернь), набагато більша, ніж у компактного металу, через що вони є активними каталізаторами багатьох хімічних реакцій і використовуються у промисловості [5]. Отже, розробка методів синтезу та стабілізації металічних наночастинок у розплавах і органічних розчинниках із застосуванням координаційних сполук сприятиме створенню нових технологій одержання наноматеріалів, а винайдення способів отримання наноконкомпозитів паладію та платини є актуальною задачею.

Дослідження проведено 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), растрова електронна мікроскопія (РЕМ-101).

З використанням ЕСП, ІЧ-спектроскопії та електрохімічних методів (електроліз, циклічна вольтамперометрія) досліджено стан та поведінку комплексних іонів паладію і платини при хімічному введенні в органічні розчинники — етанол, етиленгліколь, гліцерин (20—150 °С) та анодному розчиненні в розплаві $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ при температурі 80—100 °С. В електрохімічних дослід-

женнях електродом порівняння служив напівелемент Ag/Ag^+ . Утворення Pd(II) або Pt(IV) при анодному розчиненні металів в ацетамід-хлоридному розплаві зафіксовано гравіметричним та спектроскопічним методами.

Паладій та платина електрохімічно не розчинні в розплаві ацетамід— NH_4Cl . Підтвердженням цьому є відсутність будь-яких ефектів на вольтамперограмах паладієвих і платинових електродів у розплаві $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$, а також незмінність ваги аноду після електролізу. В ЕСП під час електролізу з паладієвими або платиновими електродами фіксується лише зсув краю смуги переносу заряду в довгохвильову частину спектру (рис. 1). Це відбувається за рахунок розкладу ацетаміду, що і приводить до зсуву цієї смуги.

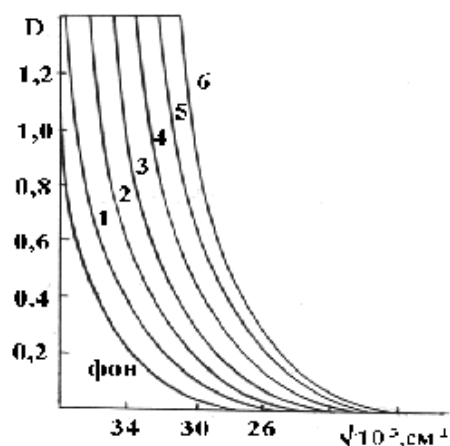


Рис. 1. ЕСП розплаву ацетамід-хлориду (100 °С) при накладенні поля 25 В на Pd-Pd- та Pt-Pt-електроди і густині струму $j=2\text{—}4$ mA/cm^2 протягом різного часу: 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50; 6 — 60 хв.

© М.І. Буряк, С.А. Кочетова, С.В. Волков, 2010

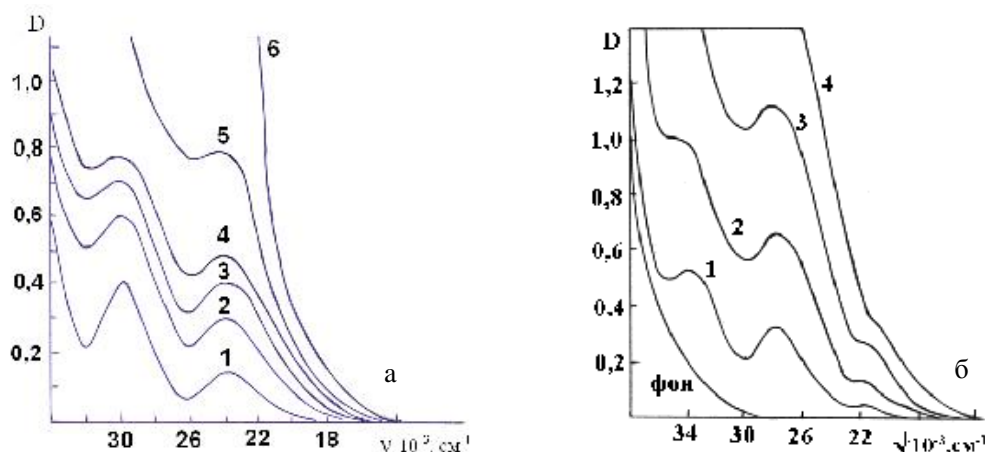


Рис. 2. ЕСП комплексів Pd(II) та Pt(IV) у розплаві $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ (100°C) при хімічному розчиненні солей (1) $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ (а) або $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (б) та анодному розчиненні металу Pd або Pt при $j=10$ mA/cm^2 : Pd (а) — $\tau = 10$ (2); 20 (3); 30 (4); 60 (5); 90–120 хв (6); Pt (б) — $\tau = 15$ (2); 30 (3); 45–60 хв (4).

При хімічному розчиненні солі $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ (0.003 моль/л) або $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ (0.005 моль/л) у розплаві $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ отримані ЕСП (рис. 2). Відповідно до літературних даних [6–9], характер смуг поглинання, область їх знаходження характерні для комплексів Pd(II) плоскоквадратної будови, а комплекси Pt(IV) мають квазіоктаедричну будову. Підтвердженням утворення центросиметричних комплексів Pd(II) або Pt(IV) в ацетамід-хлоридному розплаві є збільшення інтенсивності смуг в ЕСП з підвищенням температури [6].

Відомо, що координація ацетаміду йонами металу може відбуватися з допомогою атомів азоту або кисню, це відтворюється на частотах валентних коливань зв'язків CO, CN, NH. Для в'яснення питання про координацію Pd(II) або Pt(IV) у розплавленому ацетамід-хлориді були отримані ІЧ-спектри “загартованих” зразків досліджуваних розплавів.

В ІЧ-спектрах “загартованих” зразків, які в розплаві ацетамід-хлориду мають комплекси Pd(II) або Pt(IV), зафіксовано, відповідно до літературних даних [10], зменшення частот валентних коливань зв'язків C–N з 1470 cm^{-1} (індивідуальний ацетамід) до 1450 cm^{-1} та зв'язків N–H — з 3390 до 3300 cm^{-1} , а, крім того, спостерігаються частоти коливань $\nu(\text{Pd—Cl})$ — 320 cm^{-1} , $\nu(\text{Pd—N})$ — 480 cm^{-1} та $\nu(\text{Pt—Cl})$ — 350 cm^{-1} , $\nu(\text{Pt—N})$ — 530 cm^{-1} . Дані ІЧ-спектрів свідчать про те, що в розплавленому ацетамід-хлориді йони Pd(II) або Pt(IV) координуються як йонами Cl^- , так і молекулами ацетаміду через атом азоту [10] з утворенням квазі-

октаедричних комплексів $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ і $[\text{PtCl}_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$. Смуги поглинання для комплексів $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ характеризуються значеннями $30000, 24000\text{ cm}^{-1}$ (рис. 2, а), які у відповідності до енергетичної схеми рівнів для d^8 -електронної конфігурації та симетрії D_{4h} можна віднести до переходів: $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g$; $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}$.

Смуги в ЕСП для комплексів $[\text{PtCl}_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ у розплаві $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ характеризуються максимумами при $34000, 28000, 22000\text{ cm}^{-1}$ (рис. 2, б), які у відповідності до енергетичної схеми рівнів для d^6 -електронної конфігурації та симетрії D_{4h} можна віднести до переходів: $^1A_{1g} \rightarrow ^1A_{2g}(^1T_{1g})$; $^1A_{1g} \rightarrow ^1E_g(^1T_{1g})$; $^1A_{1g} \rightarrow ^3T_{1g}$. Величина розщиплення стану рівня T_{1g} (6000 cm^{-1}) при симетрії D_{4h} характерна для аксіально спотворених комплексів d^6 -електронної конфігурації [7].

Електрохімічне розчинення паладію або платини в розплаві $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ відбувається лише в присутності комплексної солі $(\text{NH}_4)_2\text{PdCl}_4$ або $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$. Так, ЕСП після електрохімічного розчинення Pd або Pt подібний спектру, отриманому при хімічному розчиненні комплексних солей Pd(II) або Pt(IV) в ацетамід-хлоридному розплаві (рис. 2). Утворення комплексів типу $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ і $[\text{PtCl}_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ при електрохімічному розчиненні паладію або платини в ацетамід-хлоридному розплаві відбувається послідовно: через те, що в анодному просторі при електролізі йони Cl^- накопичуються біля аноду, спочатку утворюються хлоридні комплекси Pd(II) або Pt(IV), а потім відбувається їх

взаємодія з ацетамідом. По мірі анодного розчинення паладієвого або платиного аноду йони Pd(II) або Pt(IV) накопичуються в розплаві у вигляді комплексів $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$ і $[\text{PtCl}_4(\text{CH}_3\text{CONH}_2)_2]$, що відображається в збільшенні інтенсивності смуг в ЕСП (рис. 2). При досягненні концентрації йонів Pd(II) або Pt(IV) порядку 0.04—0.05 моль/л, яка перевищує приблизно у 10 разів концентрацію попередньо хімічно розчинених йонів Pd(II) або Pt(IV), в ЕСП фіксується лише край смуги поглинання, який зупиняється при 22000 см^{-1} для комплексів Pd(II) та 26000 см^{-1} — для комплексів Pt(IV) (рис. 2). Подальше анодне розчинення паладію або платини в ацетамід-хлоридному розплаві відбувається з виділенням осаду металу Pd або Pt на катоді.

Проведений рентгенофазовий аналіз осадів на катодній поверхні електродів Fe, Cu, Mo і W у досліджуваних системах показав утворення на поверхні металу катода Pd або Pt. Осад металів Pd або Pt на поверхні металів Fe, Cu, Mo і W відбувається у вигляді глобул (рис. 3). Величина кристалітів паладію або платини, оцінена по фізи-

чному розширенню піків [11], становить для Pd 6, а для Pt — 3 нм. Це свідчить про утворення в ацетамід-хлоридному розплаві нанокompatивів Pd або Pt на поверхні металів Fe, Cu, Mo і W. Швидкість анодного розчинення Pd або Pt у досліджуваному значенні густини струму ($j=10\text{—}100 \text{ мА/см}^2$) дорівнює швидкості електроосаду Pd або Pt на катоді. Одержані паладієві або платинові покриття із розплаву $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ з розчинним паладієвим або платиновим анодом рівномірні і мають сірий колір товщиною 1—10 мкм (рис. 3). При осадженні на катоді Pd або Pt у вигляді покриття було отримано 0.03—0.5 г металу в залежності від часу електролізу. При цьому вихід за струмом металів Pd або Pt становив 85—90 %. Розроблені методи покриття Pd або Pt інших металів можуть бути використані при створенні в неводних середовищах заданих матеріалів для нанотехнологій.

Для синтезу нанокompatивів Pd або Pt в органічних розчинниках (етанолі, етиленгліколі, гліцерині), де встановлено існування сольватокм-плексів Pd(II) та Pt(II) [12, 13], був використаний метод введення в органічні системи дрібнодисперсних оксидів SiO_2 та ZrO_2 для сорбції на них наночастинок паладію або платини.

Нанесення наночастинок паладію або платини на оксиди SiO_2 та ZrO_2 відбувалося в етанолі, етиленгліколі, гліцерині при термодеструкції сольватокм-плексів Pd(II) або Pt(II) до Pd^0 або Pt^0 . Відновлення утворених сольватокм-плексів Pd(II) або Pt(II) ($[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O})_4]^{2+}$, $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)_2]^{2+}$, $[\text{M}(\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3)_2]^{2+}$, де M — Pd або Pt) до Pd^0 або Pt^0 відбувалося за допомогою їх термодеструкції в присутності оксидів SiO_2 та ZrO_2 за наступними схемами:

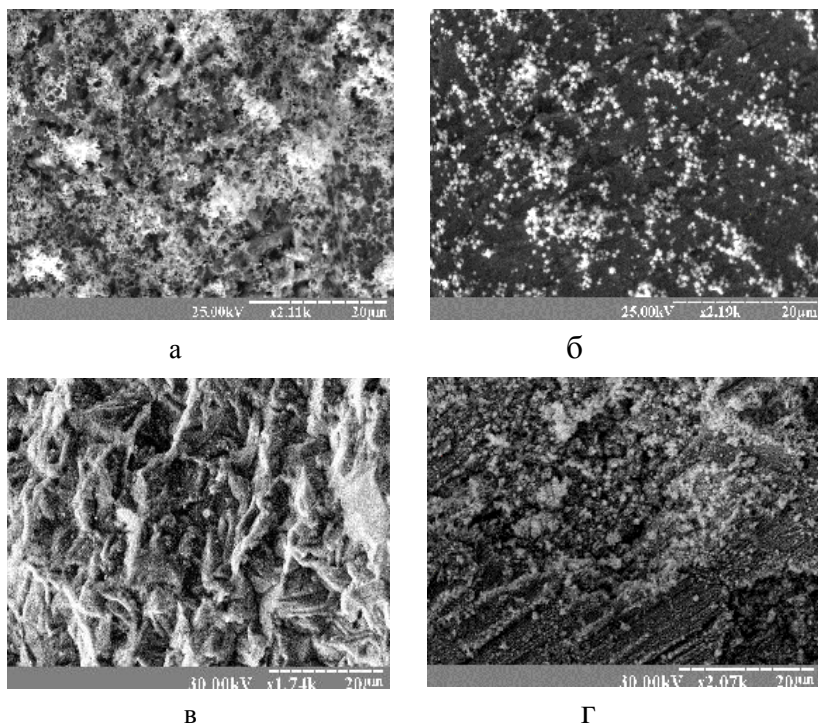
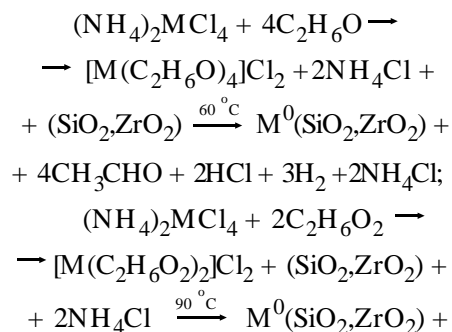
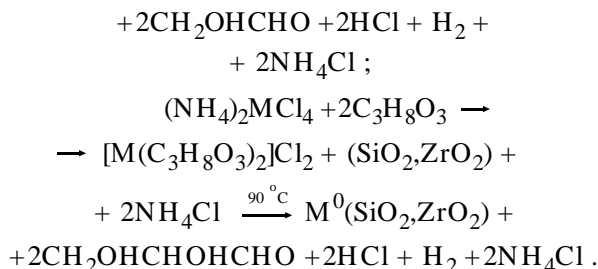


Рис. 3. Вигляд покриття Pd на металах Fe (а) і Cu (б) та Pt — на металах Mo (в), W (г) при електролізі розплаву $\text{CH}_3\text{CONH}_2\text{—NH}_4\text{Cl}$ (100°C) з розчинним паладієвим або платиновим анодом (отримано на мікроскопі PEM-101).



Підтвердженням запропонованих схем процесів відновлення сольватоконкомплексів Pd(II) або Pt(II) до Pd(0) і Pt(0) та сорбції металевих наночастинок паладію або платини на поверхні дрібнодисперсних оксидів SiO₂ та ZrO₂ у рідкій фазі є спектроскопічні дослідження таких систем. Встановлено, що поряд з відновленням Pd(II) до Pd⁰ або Pt(II) до Pt⁰ відбувається окиснення спиртів до відповідних альдегідів — етилового CH₃CHO, етиленгліколевого CH₂OHCHO та гліцеринового CH₂OHCHOCHO. Підтвердженням утворення альдегідів є наявність в ІЧ-спектрах поглинання для досліджуваних систем характерної смуги валентного коливання карбонільної групи альдегідів: при 1730 см⁻¹ для етилового; при 1685 см⁻¹ — для етиленгліколевого; при 1700 см⁻¹ — для гліцеринового альдегідів [10]. Крім того, по даним газової хроматографії в зібраних газових зразках при відновленні Pd(II) або Pt(II) до Pd⁰, Pt⁰ зафіксовані продукти реакції HCl та H₂. Проведений рентгенофазовий аналіз осадів, виділених після реакції і промивки, показав утворення металу паладію або платини на поверхні оксидів SiO₂ та ZrO₂.

За даними просвічуючої електронної мікроскопії розмір отриманих металевих наночастинок паладію або платини, адсорбованих на поверхні SiO₂ та ZrO₂, у досліджуваних системах становить для Pd 10–14 нм, для Pt — 8–14 нм (рис. 4).

Підтвердження утворення наноконкомпозитів паладію або платини з дрібнодисперсними оксидами SiO₂ та ZrO₂ дав метод ЕСХА. Цей метод був використаний нами для дослідження стану паладію або платини і силіцію та цирконію після термодеструкції сольватоконкомплексів Pd(II) або Pt(II) до Pd(0), Pt(0)

на поверхні SiO₂ та ZrO₂. Енергетичне розподілення фотоелектронів, вибитих рентгенівським опроміненням при взаємодії із зразком, дає пряму інформацію про електронний стан внутрішнього рівня або валентних орбіталей, з яких вивільнився електрон, і є дуже чутливим до змін, які проходять у процесі тих або інших взаємодій. Із спектрів ЕСХА досліджуваних зразків, де паладій або платину сорбовано на поверхні SiO₂ та ZrO₂ в етанолі, етиленгліколі та гліцерині, отримано електронний стан рівнів паладію 3d_{3/2} (M_{IV}-оболонка), 3d_{5/2} (M_V-оболонка) або платини 4f_{5/2} (N_{VII}-оболонка) і 4f_{7/2} (N_{VII}-оболонка) та силіцію 2p_{1/2} (L_{II}-оболонка) на поверхні SiO₂ і цирконію 3d_{3/2} (M_{IV}-оболонка) на поверхні ZrO₂. Для металів паладію або платини, адсорбованих на поверхні SiO₂, відбувається хімічний зсув їх оболонок (Pd: M_{IV} — 339.8, M_V — 334.8 еВ.; Pt: N_{VII} — 74.3, N_{VII} — 71 еВ) відносно вільного металу паладію або платини (Pd: M_{IV} — 340, M_V — 335 еВ; Pt: N_{VII} — 75, N_{VII} — 71.7 еВ) [14]. Аналогічні зміни відбуваються для L_{II}-оболонки атомів силіцію в SiO₂. Так, для атомів силіцію в SiO₂ значення L_{II}-оболонки складає 103 еВ [12], тоді як при взаємодії з паладієм відбувається хімічний зсув оболонки Si (L_{II} до 103.4 еВ — Pd, L_{II} до 103.8 еВ — Pt).

Із досліджуваних спектрів ЕСХА, де паладій або платину сорбовано на поверхні ZrO₂, отрима-

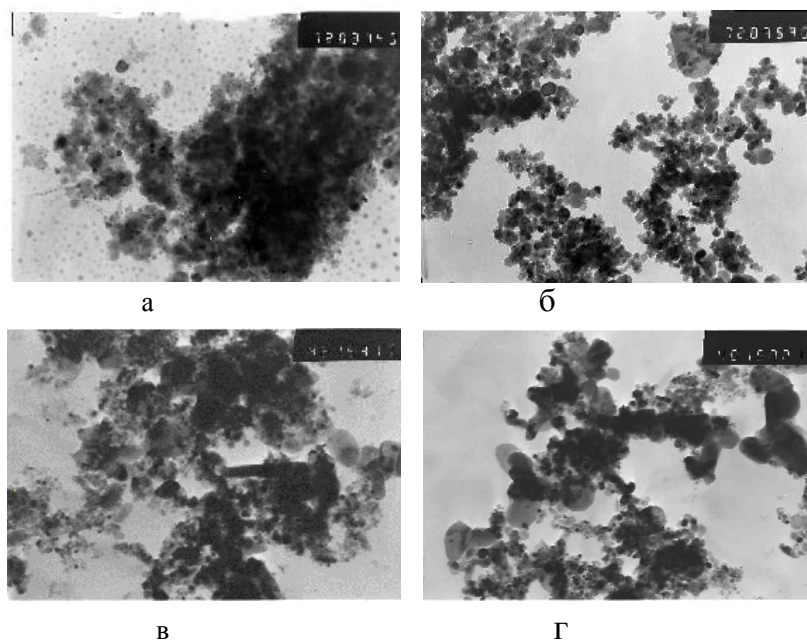


Рис. 4. Просвічуюча електронна спектроскопія наноконкомпозитів 20–36 нм паладію (а,б) та платини (в,г) з оксидами SiO₂ (а,в), ZrO₂ (б,г).

но електронний стан рівнів для *M*-оболонок металу паладію або *N*-оболонок платини, асорбованих на поверхні ZrO_2 . Встановлено, що для паладію, адсорбованого на поверхні ZrO_2 , відбувається хімічний зсув *M*-оболонок (M_{IV} — 341.3, M_V — 336.3 еВ) відносно вільного металу паладію, а для платини відбувається хімічний зсув *N*-оболонок (N_{VI} — 74.5, N_{VII} — 71.2 еВ) відносно вільного металу платини. Також відбуваються і зміни для атомів цирконію в ZrO_2 . Тоді як для атомів цирконію в ZrO_2 значення M_{IV} -оболонки складає 182.7 еВ, при взаємодії з паладієм відбувається хімічний зсув оболонки цирконію M_{IV} до 182.4 еВ, а для платини — до 182.3 еВ

Зміни енергії зв'язку внутрішніх електронів для паладію або платини і силіцію та цирконію можуть бути пояснені перерозподілом електричного заряду зовнішніх оболонок при утворенні хімічного зв'язку. Оскільки хімічний зсув для оболонок атомів паладію або платини і силіцію та цирконію незначний, то зв'язок дуже малий і не приводить до змін валентного стану паладію або платини та силіцію і цирконію від початкового.

Зміни, що спостерігаються, можна інтерпретувати в рамках йонної взаємодії між паладієм або платиною та силіцієм у SiO_2 і цирконієм у ZrO_2 . При цьому валентні електрони паладію або платини не проникають у середину атомних остовів і тому хімічні зсуви для всіх внутрішніх електронів повинні бути однакові [14]. Така картина спостерігається в наших експериментах для *M*-оболонок паладію, де відстань між M_{IV} та M_V -оболонками зберігається 5 еВ як для вільного металу, так і для сорбованого, а також для *N*-оболонок платини, де відстань між оболонками N_{VI} та N_{VII} зберігається 3.3 еВ, як для вільного металу платини, так і для сорбованого.

Показано можливість стабілізації розміру наночастинок Pd до 10—14 нм або для Pt — до 8—14 нм при введенні в досліджувані системи дрібнодисперсних оксидів SiO_2 та ZrO_2 , а також утворення нанокompatитів розміром 20—36 нм.

Результати досліджень по синтезу нанокompatитів паладію або платини можуть бути використані при створенні нових каталізаторів, селективних адсорбентів, медичних препаратів та інш.

РЕЗЮМЕ. Спектроскопічними методами досліджено состояние и поведение комплексных ионов Pd и Pt в органических растворителях (этанол, этиленгликоль, глицерин) и при анодном растворении этих металлов в расплаве $CH_3CONH_2-NH_4Cl$. Показана возможность получения нанокompatитов Pd и Pt из расплавов ацетамид—хлорид на металлах Fe, Cu, Mo, W, а из органических растворителей — на мелкодисперсных оксидах SiO_2 , ZrO_2 .

SUMMARY. The state and behavior of complex Pd and Pt ions in organic solvents (ethanol, ethylene glycol, glycerol) and in the anodic dissolution of these metals in the $CH_3CONH_2-NH_4Cl$ melt have been studied by spectroscopic methods. It has been shown that Pd and Pt nanocomposites can be obtained from acetamide-chloride melts on the metals Fe, Cu, Mo, W and from organic solvents on fine-grained SiO_2 and ZrO_2 oxides.

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. *Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Личин Г.В.* // Успехи химии. -2008. -**77**, № 3. -С. 242—269.
4. *Анисимов М.П.* // Там же. -2003. -**72**, № 7. -С. 664—705.
5. *Губин С.П., Юрков Г.Ю., Катаева Н.А.* Наночастицы благородных металлов и материалы на их основе. -М.: ООО Азбука-2000, 2006.
6. *Волков С.В., Яцимирский К.Б.* Спектроскопия расплавленных солей. -Киев: Наук. думка, 1977.
7. *Ливер Э.* Электронная спектроскопия неорганических соединений. -М.: Мир, 1987. -Ч. 1,2.
8. *Peknyo V.I., Oblovatna S.Ya., Buryak N.I., Volkov S.V.* // Proc. of 7th Intern. Symp. on Molten Salts Chemistry and Technology (29.08-2.09.2005 Tuluse France). Ed.: P. Taxil, C. Bessada, M. Cassir, M. Goune-Eccard. -France, 2005. -Vol. 1. -P. 363—366.
9. *Ревина А.А., Кезиков А.Н., Ларионов О.Г., Дубенчук В.Т.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). -2006. -**Л**, № 4. -С. 55—60.
10. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
11. *Оранская Е.И., Горников Ю.И., Фесенко Т.В.* // Завод. лаборатория. -1994. -**12**, № 1. -С. 76—79.
12. *Силинская Т.А., Буряк Н.И., Волков С.В.* // Укр. хим. журн. -2004. -**70**, № 9. -С. 8—12.
13. *Buryak N.I., Volkov S.V.* // Сб. тр. "Наносистемы, наноматериалы, нанотехнология". -Изд-во ИМФ НАНУ. -2007. -**5**, № 1. -С. 267—273.
14. *Зигбан К., Нордлинг К., Фальман А., Нордберг Р. и др.* Электронная спектроскопия. -М.: Мир, 1971.