

HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF NANOSCALED MATERIALS CONTAINING PLATINUM GROUP METAL USING SODIUM HYDROGENSULFIDE

Kremena Todorova, PhD student

Chemistry Department

"Prof. Dr Assen Zlatarov" University, Burgas

E-mail: kremena.mail@abv.bg

Assoc. Prof. Velyana Georgieva, PhD

Chemistry Department

"Prof. Dr Assen Zlatarov" University, Burgas

E-mail: velyana_topalska@btu.bg

Assoc. Prof. PhD Svetlana Genieva

Chemistry Department

"Prof. Dr Assen Zlatarov" University, Burgas

E-mail: sgenieva@btu.bg

Abstract: Nanotechnology is a fundamental and innovative sector in the technology industry. Various types of nanomaterials, including nanoparticles of noble and platinum metals, possessing attractive physicochemical properties have been synthesized with applications in various sectors. The preparation of nanomaterials is carried out by several methods - physical, chemical and biological. Nanosized platinum metal compounds have been found to exhibit high catalytic activity and highly developed specific surface area. These properties open up possibilities for their wide application in the development of new adsorbents and catalysts. The remarkable antimicrobial and antitumor activities of platinum open new horizons for the exploration of its compounds as potential medicinal and therapeutic agents for cancer treatment, fabrication of dental materials and coatings of medical devices. The hydrothermal synthesis was carried out at 200°C for 100 hours with two reaction systems, $PtCl_4/NaHSeO_3$ and $PdCl_2/NaHSeO_3$, taken in stoichiometric ratio. In the first reaction system, a dark green precipitate was obtained, while in the second reaction system, a dark brown precipitate was separated. Each of the obtained samples was subjected to different physicochemical methods to characterize the surface functional groups, the presence of surface properties and to prove the phase composition of the samples. Nanoparticles of platinum and palladium oxide were found to be obtained, the potential application of which is a future upcoming study.

Keywords: Nanomaterials, Physicochemical characterization, FT-IR spectra, UV-vis spectroscopy, Powder X-ray diffraction

ВЪВЕДЕНИЕ

Във фундаментален аспект и в технологичната сфера нанотехнологиите търпят експоненциално развитие и прилагането им в съвременния свят непрекъснато се разраства. Причината за екстремното им навлизане и усъвършаване е поради нарастващото търсене на ефективни и полезни наноматериали с уникални свойства и характеристики. Синтезирани са различни видове наноматериали, включително и наночастици на благородните и платинови метали (Khan, Mamun, & Ara, 2021), притежаващи атрактивни физикохимични свойства с приложения в различни сектори (Krivovichev, Tananaev, Kahlenberg, Kaindl, & Myasoedov, 2005; Qiao & Li, 2022). В зависимост от размера на частиците им наноматериалите, съдържащи платинови метали, проявяват различни физични и химични свойства, като силно развита повърхност, каталитична активност, биологично действие и антитуморни ефекти (Khan et al., 2021; Nose & Okabe, 2014; Palacios et al., 2000; Pradeep & Tyagi, 2022; Sajid & Płotka-Wasyłka, 2020). Съществуват различни методи за получаване на наноматериали, които включват физични, химични и биологични техники (Khan et al., 2021; Pradeep & Tyagi, 2022). За синтезиране на наноразмерни материали, съдържащи платинови

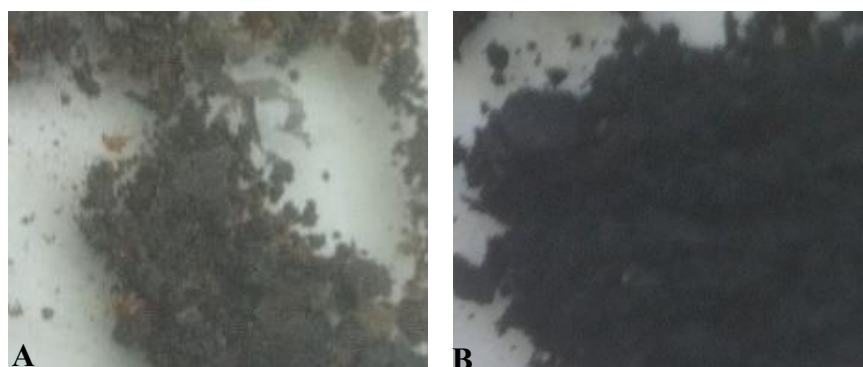
метали, предпочитан от изброените методи за получаване е химическият, поради достъпността му и сравнително ниската себестойност на продуктите. Използваните химически методи включват химическо или електрохимично утаяване на наноструктури, зол-гел метод, лазерна пиролиза, химическо отлагане на пари, синтез чрез плазмено или пламъчно разпръскване и синтез с биологично подпомагане (Khan et al., 2021; Rao, 1993). Хидротермалният метод е подход, базиран на хетерогенна химична реакция в присъствието на разтворител в затворена система, в която налягането и температурата са по-високи от тези на околната среда. Този метод има водещи предимства пред останалите методи поради синтез на наноматериали в широк диапазон на температура и налягане, ниска консумация на енергия, получаването на хибридни материали и др. (Khan et al., 2021).

Представените факти обуславят насочеността на настоящото изследване, което цели да се получат посредством хидротермалния метод наноразмерни материали, съдържащи платина и паладий с участието на натриев хидрогенселенит, които да се охарактеризират чрез различни физикохимични методи за анализ.

ИЗЛОЖЕНИЕ

Хидротермалният синтез е проведен при 200°C за 100 часа в 50 ml автоклави от неръждаема стомана с вътрешно тефлоново покритие в две реакционни системи. В първата са използвани стехиометрични количества платинов тетрахлорид (PtCl_4 , 2.39 g; 7.09 mmol) и натриев хидрогенселенит (NaHSeO_3 , 4.28 g; 28.35 mmol) във водна среда (20 g; 1111.11 mmol). След бавно охлаждане в рамките на 48 часа до стайна температура се формира тъмнозелена кристална фаза (PtNP), която е изсушена при 60°C за денонощие (Фиг. 1A).

Синтезът във втора реакционна система следва описаната по-горе процедура с разликата, че са приложени 2.46 g (13.87 mmol) PdCl_2 , 4.11 g (27.23 mmol) NaHSeO_3 и 20 ml (1111.11 mmol) H_2O . Отделената тъмно кафява утайка е подложена на сушене при 60°C за денонощие и е получена черно оцветена твърда фаза (PdNP) (Фиг. 1B).



Фиг. 1 Снимки на получените твърди фази при първата (A) и втората (B) реакционна система

Информация за повърхностните функционални групи в синтезираните образци е получена с помощта на Nicolet iS 50 FT-IR спектрометър, който регистрира в средната IR област ($400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) характеристични ивици, отговарящи на различни валентни и деформационни трептения на химични връзки. За проследяване на електронните преходи в молекулите на изследваните съединения в средната UV-vis (от 200 до 300 nm), близката UV-vis (между 300 и 400 nm) и близката IR ($>700 \text{ nm}$) област са снети UV-vis спектри с помощта на апарата Evolution 300, оборудван с устройство за измерване на дължина на вълната в диапазона от 190 до 500 nm при стайна температура. Използваният референтен материал е Spectralon.

Анализ на фазовия състав на образците е извършен посредством дифрактометър Bruker D8 Advance, снабден с меден източник на радиационно лъчение ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) и гониометър PW 2200 Bragg-Brentano $\theta/2\theta$. Дифракционните пикове са представени в интервала от $10-90^\circ$ при стъпка 0.033° през 10.0 s. За идентификация на регистрираните фази са използвани карти с база данни. Размерът на кристалитите на наночастиците е изчислен от

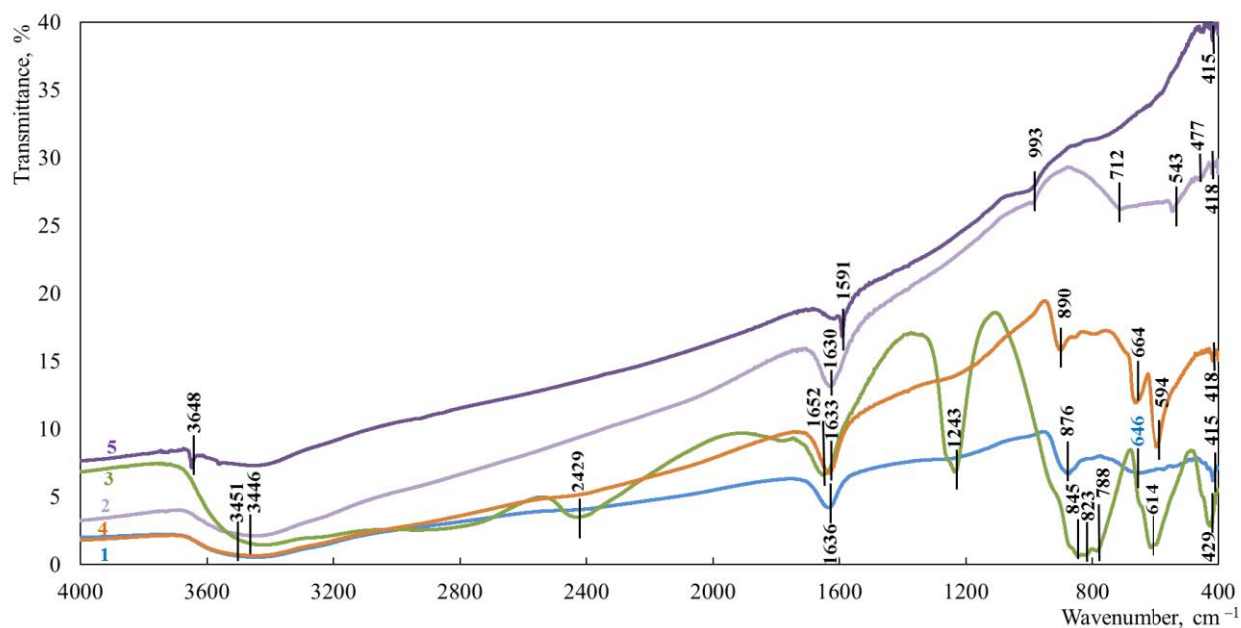
пълната ширина при полумаксимум (FWHM) на дифракционните пикове, като е използвано уравнението на *Debye-Scherrer*:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

където „*D*“ е средният размер на кристалите, перпендикулярен на повърхността на образеца, „*λ*“ е дължината на вълната на използваното рентгеново лъчение, „*k*“ е константата на *Scherer* (0.9), „*β*“ е пълната ширина при полумаксимум на интензитета на отражение, като се изключи инструменталното разширение, а „*θ*“ е дифракционния ъгъл.

РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ

Получените твърди образци са охарактеризирани с няколко физикохимични методи за установяване на наличните повърхностни функционални групи, проследяване на електронните преходи в изследваните съединения и фазовия им състав. Снетите FT-IR спектри на синтезираните проби и използваните изходни реагенти в реакционните системи са показани на Фиг. 2.

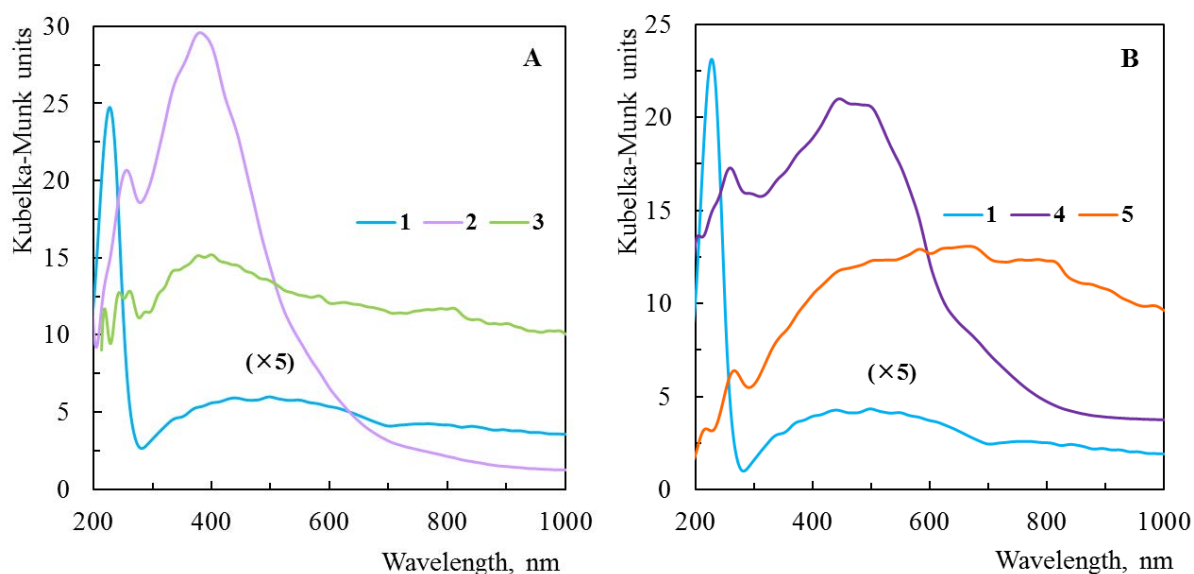


Фиг. 2 FT-IR -спектри на: 1 – NaHSeO₃, 2 – PtCl₄, 3 – PtNP, 4 – PdNP, 5 – PdCl₂

Във високочестотната област на спектрите (3600 – 3200 cm⁻¹) се регистрират характеристичните ивици, дължащи се на валентни трептения на О–Н връзки в изследваните съединения или на кристализационно съдържаща се вода. В средночестотната област на FT-IR -спектри (1630 – 1610 cm⁻¹) се наблюдават абсорбционни ивици на поглъщане, съответстващи на деформационни трептения на на О–Н връзки. В нискочестотната област (1000 – 400 cm⁻¹) се наблюдават ивици на поглъщане, дължащи се валентни трептения (Se–O) в SeO₃²⁻ йон и на молекула SeO₂ (Allen & Theophanides, 1964; Calderón, Morales, Velásquez, Lara, & Salgado, 2009; Janson et al., 2009; Verma, 1999). В спектъра на NaHSeO₃ (спектр 1) са регистрирани характеристични ивици при 3416 cm⁻¹ и 2429 cm⁻¹, дължащи се на ν_s(H–O); 1652 cm⁻¹ и 1234 cm⁻¹, съответстващи на δ(H–O); 845 cm⁻¹ и 823 cm⁻¹, отговарящи за ν_s(SeO₂); 788 cm⁻¹, дължаща се на ν_{as}(Se–O), а 614 cm⁻¹, 599 cm⁻¹, 429 cm⁻¹, 425 cm⁻¹ отговарят на валентни трептения (O–Se–O). В спектъра на PtCl₄ (спектр 2) се наблюдават абсорбционни ивици на поглъщане, характерни за валентни и деформационни трептения на О–Н връзки от физически задържана вода – 3444 cm⁻¹, 3447 cm⁻¹, 1591 cm⁻¹, 993 cm⁻¹, 712 cm⁻¹ и 543 cm⁻¹. Единствено регистрираната характеристична ивица при 477 cm⁻¹ се дължи на валентно трептене на връзката (Pt–Cl) (Allen & Theophanides, 1964). Трептенията на връзките Me–X (X = O, Cl) обикновено се наблюдават в средната UV-vis област. Регистрираните

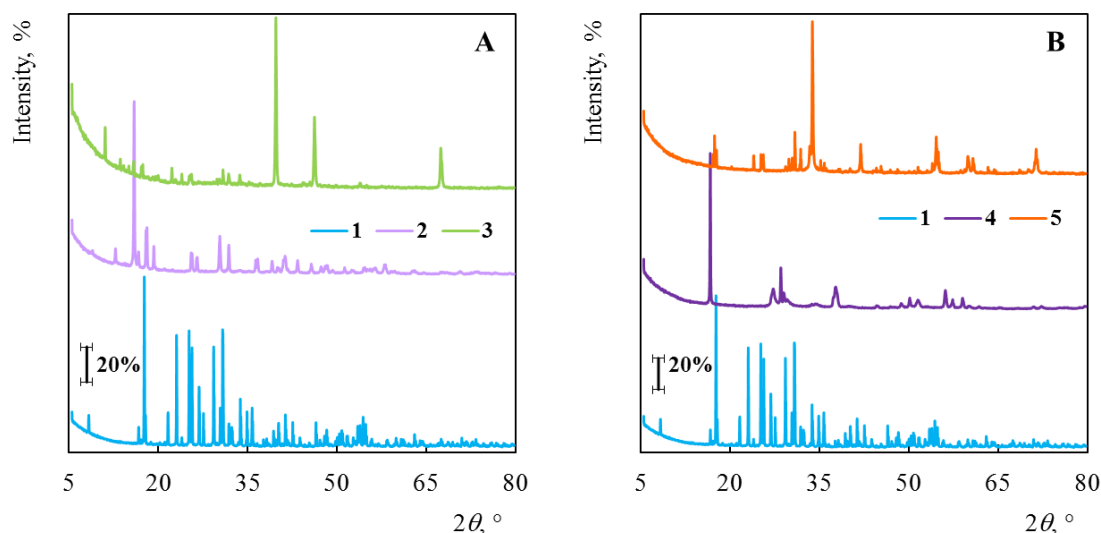
характеристичните ивици в спектъра на синтезирания образец PtNP (спектр 3) се отличават от спектрите на изходните реагенти и то най-вече с абсорбционните ивици при 2429 cm^{-1} и 1243 cm^{-1} , съответстващи на $\nu_s(\text{H-O})$ и трептения (Pt-CO), попаднал от въздуха и вероятно формиране на Pt наночастици (Srinivasan & Gottam, 2018). Спектърът на PdCl_2 (спектр 5) е изключително беден на абсорбционни ивици на поглъщане, които се дължат на физически задържана вода и примеси от въздуха като CO и CO_2 . В спектъра на продукта PdNP (спектр 4) са изместени абсорбционните линии, регистрирани при 870 cm^{-1} , 646 cm^{-1} , и 415 cm^{-1} , регистрирани в спектр на NaHSeO_3 като $\nu_s(\text{SeO}_2)$, към 890 cm^{-1} , 664 cm^{-1} и 419 cm^{-1} , което е доказателство за промяната в състава на продукта. Ясно изразеният абсорбционен пик при 594 cm^{-1} демонстрира наличие на PdO заедно с Pd(0) частици (Sarmah et al., 2019).

За доказване на състава на получените твърди фази е приложена UV-vis спектроскопия с цел получаване на информация за регистрираните електронни преходи в молекулите на изследваните образци. Снетите UV-vis спектри са представени на Фиг. 3А и В, респективно за двете изследвани реакционни системи.



Фиг. 3 UV-vis спектри на: 1 – NaHSeO_3 , 2 – PtCl_4 , 3 – PtNP, 4 – PdCl_2 , 5 – PdNP

В UV-vis спектра на NaHSeO_3 (Фиг. 3А) ивицата с максимална енергия при 228 nm е свързана с поглъщане на най-високо енергийно ниво. Регистрирана е и широка ивица на поглъщане с максимум при 499 nm, чието присъствие може да се обясни с осъществяването на индуциран от натрия вътрешно-лиганден преход $\pi \rightarrow \pi^*$, произхождащ от наличието на запълнена р-електронна конфигурация на Na^+ йон (Sutradhar, Basak, Das, & Nath Ghosh, 2023). В спектъра на PtCl_4 , се наблюдават два интензивни абсорбционни пика при 260 и 400 nm, като последния е доказателство, че платината е в йонна форма (Sarmah et al., 2019). Спектърът на синтезирания образец съдържа ивици, характерни и за двете изходни вещества, като например ивиците при 232 nm, 255, 265 и 400 nm. По-голяма ширина и по-слабата интензивност на ивицата при 400 nm са индикатори за намаляване на платиновите йони в пробата и протичането на вероятна редукция. Спектърът на изходния PdCl_2 (спектр 4) се характеризира с ивици при 260 nm, 455 nm и 505 nm. За разлика от платиновия продукт в спектъра на паладиевия хлорид се наблюдават ивици при 228 nm, 260 и 446 nm. При PdCl_2 ивицата при 400 nm е отместена към 446 nm и е характерна за Pd(II) йони. Последвалата хидротермална реакция, протичаща при смесването на изходните вещества, се отразява на UV-vis спектъра на получения образец. Отличителен UV абсорбционен пик се наблюдава при 265 nm, дължащ се на Pd(II) йони. Отсъствието на ясно изразен абсорбционен пик при 446 nm в спектъра на образца вероятно се дължи на намалява съдържанието на Pd(II) йоните (Sarmah et al., 2019).



Фиг. 4 Рентгенограми на: 1 – NaHSeO_3 , 2 – PtCl_4 , 3 – PtNP , 4 – PdCl_2 , 5 – PdNP

В рентгенограмата на NaHSeO_3 се наблюдават интензивни дифракционните пикове при 2θ стойности: 17.7° , 25.7° , 26.8° , 27.6° , 29.4° , 30.4° , 30.9° , 32.4° , 33.8° , 34.9° , 35.8° , 41.3° , 46.3° и 54.4° (ICSD 00-032-1088). В дифрактограмата на PtCl_4 са регистрирани ясно изразени пикове при ъгли на дифракция: 12.8° , 15.9° , 18.1° , 19.3° , 25.5° , 30.3° и 32.0° . По-слабо изразени дифракционните пикове в рентгенограмата на синтезирания образец PtNP се забелязват при следните 2θ стойности: 11.01° , 13.06° , 15.82° и 22.3° показват наличие на $\text{Na}_2(\text{PtCl}_6)(\text{H}_2\text{O})_6$ (ICSD 01-089-4323). По-интензивните дифракционни пикове, позиционирани при 39.8° , 46.2° и 67.5° , отразяват присъствието на наноразмерна платина (ICSD 01-089-7382). Откриват се и следи от изходния NaHSeO_3 под формата обаче на съединението $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$, чието наличие се доказва с дифракционните пикове при 17.4° , 24.0° и 25.6° . Във втората реакционна система използваният изходен реагент PdCl_2 се характеризира с пикове със стойност 2θ : 17.4° , 24.0° и 25.6° и 38.0° (ICSD 01-089-8426). Във втория получен образец от хидротермалния синтез се забелязват слабо интензивни пикове на $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$, разположени при 16.7° , 24.0° , 25.2° и 31.9° (ICSD 01-089-8426). Изключително интензивните пикове при 30.8° , 32.0° , 41.9° , 54.6° , и 60.2° , и 71.4° са свързани с наличието на фаза от PdO наноструктура (ICSD 00-043-1024). (Sarmah et al., 2019).

ИЗВОДИ

В резултат на проведения хидротермалния синтез в двете изходни реакционни системи са получени две смесени твърди фази. Посредством FT-IR и UV-vis спектроскопските методи е доказано намаляване съдържанието на платиновите йони в пробата PtNP и формирането на платиновни наночастици, докато в PdNP продукта са наблюдавани абсорбционни ивици, потвърждаващи по-ниско съдържание на Pd(II) йоните. Праховата рентгенова дифракция на синтезирания образец PtNP потвърждава наличието на наноразмерна платина и следи от $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$ и $\text{Na}_2(\text{PtCl}_6)(\text{H}_2\text{O})_6$, а втората проба PdNP съдържа основно наноразмерен PdO и остатък от $\text{NaH}_3(\text{SeO}_3)_2$. Получените при сравнително „меки“ условия образци могат да заменят използваните методи за синтез на наноразмерни материали, които да намерят потенциално приложение като бъдещи катализатори.

REFERENCES

- Allen, A. D., & Theophanides, T. (1964). Platinum (II) complexes : infrared spectra in the $300\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ region. *Canadian Journal of Chemistry*, 42(11), 1–4.
- Calderón, D. M., Morales, U., Velásquez, C., Lara, V. H., & Salgado, L. (2009). Thermal decomposition of diammonium tetrachloroplatinate to form platinum nanoparticles and its application as electrodes. *Catalysis Letters*, 132(1–2), 268–274.
- Janson, O., Schnelle, W., Schmidt, M., Prots, Y., Drechsler, S. L., Filatov, S. K., & Rosner,

- H. (2009). Electronic structure and magnetic properties of the spin-1/2 Heisenberg system CuSe_2O_5 . *New Journal of Physics*, 11.
- Khan, M. A. R., Mamun, M. S. Al, & Ara, M. H. (2021). Review on platinum nanoparticles: Synthesis, characterization, and applications. *Microchemical Journal*, 171, 106840.
- Krivovichev, S. V., Tananaev, I. G., Kahlenberg, V., Kaindl, R., & Myasoedov, B. F. (2005). Synthesis, structure, and properties of inorganic nanotubes based on uranyl selenates. *Radiochemistry*, 47(6), 525–536.
- Nose, K., & Okabe, T. H. (2014). Platinum Group Metals Production. In *Treatise on Process Metallurgy* (Vol. 3, pp. 1071–1097). Elsevier.
- Palacios, M. A., Gómez, M. M., Moldovan, M., Morrison, G., Rauch, S., McLeod, C., ... Torrens, J. M. (2000). Platinum-group elements: Quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces. *Science of the Total Environment*, 257(1), 1–15.
- Pradeep, A., & Tyagi, D. (2022). Synthesis, characterization, and catalytic activity of platinum nanoparticles. *International Journal of Health Sciences*, 6(S3), 8518–8525.
- Qiao, M., & Li, Y. (2022). Two-dimensional $\beta\text{-PdSeO}_3$ monolayer as a high-efficiency photocatalyst for solar-to-hydrogen conversion. *Catalysis Science & Technology*, 12(22), 6819–6826.
- Rao, C. N. R. (1993). Chemical synthesis of solid inorganic materials. *Materials Science and Engineering B*, 18(1), 1–21.
- Sajid, M., & Plotka-Wasyłka, J. (2020). Nanoparticles: Synthesis, characteristics, and applications in analytical and other sciences. *Microchemical Journal*, 154, 104623.
- Sarmah, M., Neog, A. B., Boruah, P. K., Das, M. R., Bharali, P., & Bora, U. (2019). Effect of Substrates on Catalytic Activity of Biogenic Palladium Nanoparticles in C-C Cross-Coupling Reactions. *ACS Omega*, 4(2), 3329–3340.
- Srinivasan, P., & Gottam, R. (2018). Infrared Spectra: Useful Technique to Identify the Conductivity Level of Emeraldine form of Polyaniline and Indication of Conductivity Measurement either Two or Four Probe Technique. *Material Science Research India*, 15(3), 209–217.
- Sutradhar, S., Basak, S., Das, D., & Nath Ghosh, B. (2023). Hydrogelation behaviour of methoxy terpyridine ligand induced by transition metal ions. *Polyhedron*, 236, 116344.
- Verma, V. P. (1999). A review of synthetic, thermoanalytical, IR, Raman and X-ray studies on metal selenites. *Thermochimica Acta*, 327(1–2), 63–102.