

ПОВЕДЕНИЕ СМЕСЕЙ КОМПЛЕКСНЫХ АММИАКАТОВ ПЛАТИНЫ(II) И ОКСОМЕТАЛЛАТОВ В ВОДНЫХ ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ (АВТОКЛАВНЫЕ УСЛОВИЯ)

Е.В. Фесик¹, Е.В. Гусева², А.И. Иванова³, С.Г. Пономарев⁴

¹МИРЭА -Российский технологический университет (ИТХТ им. М.В. Ломоносова), пр. Вернадского, 86, Москва, Российская Федерация, 119571

E-mail: 1707-fesik@mail.ru

²ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», ул. Карла Маркса, 68, Казань, Респ. Татарстан, Российская Федерация, 420015

E-mail: leylaha@mail.ru

³Центр коллективного пользования «Инструментальный химический анализ и комплексное исследование веществ и материалов», МИРЭА-Российский технологический университет, пр. Вернадского, д. 78, Москва, Российская Федерация, 119454

E-mail: ivanova.alex.ig@gmail.com

⁴Центр керамики и композиционных материалов, МИРЭА-Российский технологический университет, пр. Вернадского, д. 78, Москва, Российская Федерация, 119454

E-mail: psgpsg1@rambler.ru

В настоящем сообщении обобщены результаты исследований по получению высокодисперсных биметаллических материалов на основе платины с хромом, молибденом, вольфрамом в автоклавных условиях при 190 °С. Рассмотрены термодинамические и химические особенности взаимодействий $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ и $(NH_4)_2CrO_4$, $(NH_4)_2MoO_4$, $(NH_4)_2WO_4$. Твердые продукты (порошки) представлены двумя фазами - Pt и неупорядоченными твердыми растворами на основе платины. Изучена морфология порошков - частицы сферической формы диаметром 300-700 нм образуют агломераты до 2 мкм. Предложен маршрут восстановления платины (II) и оксометаллат-анионов до соответствующих металлов внутрисферным аммиаком. Результаты настоящей работы могут быть положены в основу синтеза катализаторов, широко используемых в ряде промышленно важных реакций.

Ключевые слова: платина, хром, молибден, вольфрам, биметаллические сплавы, автоклавные условия, катализаторы

BEHAVIOR OF MIXTURES OF AMMONIA COMPLEXES OF PLATINUM(II) AND OXOMETALATES IN AQUEOUS ALKALINE SOLUTIONS (AUTOCLAVE CONDITIONS)

E.V. Fesik¹, E.V. Guseva², A.I. Ivanov³, S.G. Ponomarev⁴

¹MIREA - Russian Technological University (ITCT named after M.V. Lomonosov), 86, Vernadsky pr., Moscow, Russian Federation, 119571

E-mail: 1707-fesik@mail.ru

²Kazan National Research Technological University, st. Karl Marx, 68, Kazan, Rep. Tatarstan, Russian Federation, 420015

E-mail: leylaha@mail.ru

³Center for Collective Use "Instrumental Chemical Analysis", MIREA-Russian Technological University, Vernadsky Ave., 78, Moscow, Russian Federation, 119454

E-mail: ivanova.alex.ig@gmail.com

⁴Center for Ceramics and Composite Materials, MIREA-Russian Technological University, 78 Vernadsky Ave., Moscow, Russian Federation, 119454

E-mail: psgpsg1@rambler.ru

The results of studies on the preparation of highly dispersed bimetallic materials based on platinum with chromium, molybdenum, and tungsten under autoclave conditions at 190 °C are summarized in this report. The thermodynamic and chemical features of the interactions between $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ and $(NH_4)_2CrO_4$, $(NH_4)_2MoO_4$ and $(NH_4)_2WO_4$ are considered. Solid products (powders) are represented by two phases - Pt and disordered solid solutions based on platinum. The morphology of powders has been studied - spherical particles with a diameter of 300-700 nm form agglomerates up to 2 μm . A route for the reduction of platinum (II) and oxometalate anions to the corresponding metals with intrasphere ammonia is proposed. The results of this work can form the basis for the synthesis of catalysts that are widely used in a number of industrially important reactions.

Key words: platinum, chromium, molybdenum, tungsten, bimetallic alloys, autoclave conditions, catalysts

Для цитирования:

Фесик Е.В., Гусева Е.В., Иванова А.И., Пономарев С.Г. Поведение смесей комплексных аммиаков платины(II) и оксометаллатов в водных щелочных растворах (автоклавные условия). *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2023. Т. LXVII. № 4. С. 65–69. DOI: 10.6060/R CJ.2023674.12.

For citation:

Fesik E.V., Guseva E.V., Ivanov A.I., Ponomarev S.G. Behavior of mixtures of ammonia complexes of platinum(II) and oxometalates in aqueous alkaline solutions (autoclave conditions). *Ros. Khim. Zh.* 2023. V. 67. N 4. P. 65–69. DOI: 10.6060/R CJ.2023674.12.

ВВЕДЕНИЕ

Разработку новых материалов и технологий их получения в современных реалиях относят к т.н. «ключевым» или «критическим» аспектам основы экономической мощи и обороноспособности государства. Одним из приоритетных направлений развития современного материаловедения являются наноматериалы, являющиеся основой для создания классических материалов: порошков, золь, пленок, покрытий, композитов и др. с неожиданными свойствами [1, 2].

Материалы на основе металлов платиновой группы (МПГ) отличаются химической устойчивостью и легкостью получения в высокодисперсном состоянии, обладая при этом уникальным набором термодинамических, магнитных, механических и других свойств, что привлекает внимание исследователей. Однако би- и полиметаллические материалы на основе МПГ в ряде случаев более эффективны по сравнению с их монометаллическими аналогами. Области их применения очень многообразны - гетерогенный катализ, водородная энергетика, электроника, медицина и т.д. [2–4]. В методиках производства дисперсных материалов часто используют дорогостоящие восстановители, стабилизирующие добавки, что в ряде случаев является нежелательным. Исследование процессов, определяющих химическую и фазовую устойчивость нанообъектов, целенаправленное варьирование дисперсности, химического состава и морфологии

частиц является актуальным, поскольку с развитием технологий наблюдается ужесточение требований к характеристикам высокодисперсных объектов. Использование автоклавных условий в этой связи, по нашему мнению, удобно по ряду причин. Это высокоэффективное средство интенсификации кинетически заторможенных реакций, сравнительная простота оборудования, экологическая безопасность и эффективное использование реагентов [2, 3, 5–7].

Объектами исследования в настоящей работе выбраны - хлорид тетраамминплатины(II) поскольку внутрисферный аммиак стабилизирует катион, его производные могут являться мостиковой группой и восстанавливать платиновые металлы. Способность хрома, молибдена и вольфрама к образованию гетероядерных комплексов, наличие в оксометаллатах кислорода, образующего координационные связи с катионами *d*-металлов, играют определяющую роль в образовании биметаллических частиц [8].

Цель настоящей работы заключалась в изучении возможности получения высокодисперсных порошков Pt–*M* (*M* = Cr, Mo, W) при процессе взаимодействия хлорида тетраамминплатины(II) и оксометаллатов в водных щелочных растворах (автоклавные условия).

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Синтез тетраамминплатины(II) хлорида проводили согласно известной методике, описанной в

[9], из коммерческого препарата платинохлористоводородной кислоты (ТУ 2612-059-00196533-2002, ОАО «Красцветмет» им. В.Н. Гулидова). В работе использованы реактивы марки (ЧДА) – $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (ГОСТ 3774-76), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (ГОСТ 3765–78), $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ (ГОСТ 3765–78). Прочие реактивы имели квалификацию не ниже ХЧ.

Эксперименты проводили в фторопластовых автоклавах по ранее описанным методикам [5–7]. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ARL X'TRA (Termo Fisher Scientific, Швейцария) с использованием монохроматического излучения $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, линейная коррекция длины волны 1.54433 \AA , сканирование с шагом 2° , время набора импульсов 3 с, интервал углов 2θ $5\text{--}80^\circ$). Идентификацию образующихся фаз проводили по автоматизированной базе данных ICDDPDF–2. Структуру и элементный состав продукта автоклавного термолитического порошка исследовали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JED 2300 (JEOL Ltd., Япония) с энергодисперсионным микроанализатором Analysis Station JED-2300 (JEOL Ltd., Япония) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Размер частиц продуктов автоклавного термолитического порошка определяли методом динамического светорассеяния на анализаторе размера частиц 90Plus/BI-MAS (Brookhaven).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

В работе [10] было показано, что аммиано-группа восстанавливает платиновые металлы, в частности, платину (II) до платины (0). Анализ значений стандартных окислительно-восстановительных потенциалов (ОВП) [11] для полуреакций аммиака и оксометаллат-анионов показал, что потенциала свободного аммиака недостаточно для восстановления металлат-ионов, за исключением превращения 2.

№	Полуреакция	$E^\circ, \text{В}$
1	$2\text{NH}_3 + 6\text{OH}^- \rightarrow \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^-$	- 0,74
2	$\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}(\text{OH})_4^- + 4\text{OH}^-$	- 0,13
	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$	- 0,74
3	$\text{MoO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Mo}^0 + 8\text{OH}^-$	- 0,913
4	$\text{WO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{W}^0 + 8\text{OH}^-$	- 1,07

Предварительно мы провели термодинамическую оценку возможности совместного восстановления при взаимодействии хлорида тетраамминплатины(II) и оксометаллат-анионов в водных щелочных растворах в стандартных условиях.

№ ур-я п/п	Реакция	$\Delta G_{298}^\circ, \text{кДж}$
1	$3[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 6\text{OH}^- = 3\text{Pt}_{(s)} + \text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{NH}_3(\text{aq})$	-578,0
2	$3[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{OH}^- = 3\text{Pt} + 2\text{Cr} + 3\text{N}_2 + 10\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_3$	- 598,6
3	$3[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{MoO}_4^{2-} + 2\text{OH}^- = 3\text{Pt} + 2\text{Mo} + 3\text{N}_2 + 10\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_3$	- 377,6
4	$3[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+} + 2\text{WO}_4^{2-} + 2\text{OH}^- = 3\text{Pt} + 2\text{W} + 3\text{N}_2 + 10\text{H}_2\text{O} + 6\text{NH}_3$	-191,2

Значения энергии Гиббса, рассчитанные для возможных реакций взаимодействия $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ в водных щелочных растворах, вычисленные исходя из значений ОВП реакций [11], указывают на то, что процесс совместного восстановления хлорида тетраамминплатины(II) и оксометаллатов в водных щелочных растворах термодинамически возможен и может быть записан полуреакциями (1) – (4). Однако из-за кинетических особенностей эти реакции могут быть реализованы только при повышенных температурах в автоклавных условиях.

Твердым продуктом взаимодействия хлорида тетраамминплатины(II) с хроматом, молибдатом и вольфраматом аммония в водном щелочном растворе в автоклавных условиях при 190°C в течение 150 мин является серый порошок. Методом рентгенофазового анализа установлено образование твердых растворов состава $\text{Pt}_x\text{M}_{1-x}$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) на основе Pt (*np. гр. Fm-3m*). Оксидные фазы в образцах не обнаружены. Так, для системы с хромом продукт представлен одной фазой - $\text{Pt}_x\text{Cr}_{1-x}$ ($a = 3.931(2) \text{ \AA}$), с молибденом и вольфрамом - двумя фазами - Pt и твердыми растворами с кубической структурой на основе платины (*np. гр. Fm-3m*) $\text{Pt}_x\text{Mo}_{1-x}$ ($a = 3.935(4) \text{ \AA}$) и $\text{Pt}_x\text{W}_{1-x}$ ($a = 3.924(3) \text{ \AA}$), соответственно. Несмотря на то, что радиус W (1.40 \AA) несколько больше радиуса Pt (1.38 \AA) [12], параметр ячейки образовавшегося твердого раствора ($a = 3.924(3) \text{ \AA}$) меньше параметра ячейки чистой кубической Pt [$a = 3.936(5) \text{ \AA}$], полученной в аналогичных условиях. Такое явление характерно для данной системы, подобные результаты наблюдал Luo H.L. в работе [13].

Методом динамического светорассеивания показано, что средний размер частиц составляет для систем (Pt:M=3:2, где $M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ 540 нм (99%), $3\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 688,8 нм (67%) и до 5 мкм (33%), $3\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 340 нм (14%) и до 1,5 мкм (86%). Результаты могут указывать на то, что все порошки

являются высокодисперсными, а более крупные агломераты образованы мелкими частицами.

На рис. 1 представлена микрофотография твердого продукта автоклавного термолитиза смеси $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (3:2), полученная методом сканирующей электронной микроскопии.

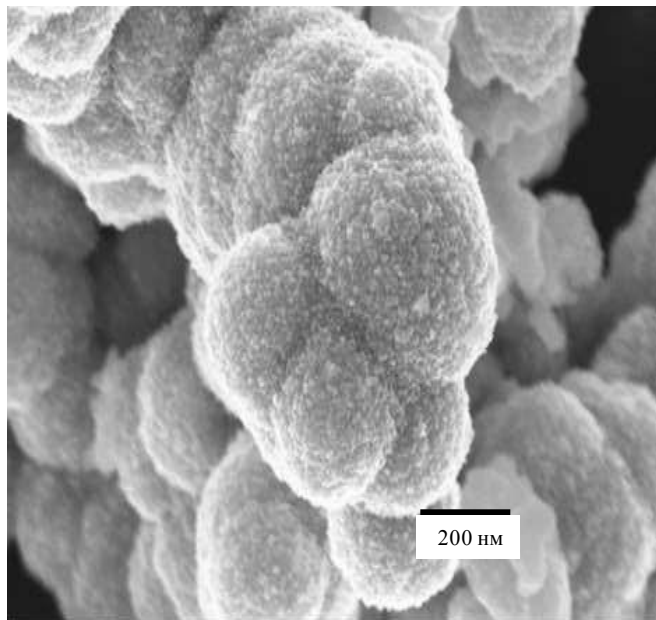


Рисунок. СЭМ – изображение продукта автоклавного термолитиза смеси $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (3:2)

Очевидно, что для порошков характерна сферическая форма частиц, которые образуют сферические агрегаты диаметром порядка 600 нм. Аналогичные результаты получены и для других систем. Во всех случаях присутствуют крупные агломераты, образованные мелкими сферическими

частицами (рисунок). Данные СЭМ хорошо согласуются с данными по определению размера частиц порошка методом динамического светорассеяния. Аналогичные результаты мы наблюдали для систем с молибденом и вольфрамом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана термодинамическая и экспериментальная возможность получения высокодисперсных порошков Pt–M ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) в процессе взаимодействия хлорида тетраамминплатины(II) и оксометаллат-анионов в водных щелочных растворах при 190 °С (автоклавные условия). Методом РФА установлено образование твердых растворов с кубической структурой на основе платины (пр. гр. $Fm-3m$): $a(\text{Pt}_{1-x}\text{Cr}_x) = 3.931(2) \text{ \AA}$, $a(\text{Pt}_{1-x}\text{Mo}_x) = 3.935(4) \text{ \AA}$, $a(\text{Pt}_{1-x}\text{W}_x) = 3.924(4) \text{ \AA}$ [$a(\text{Pt}) = 3.936(5) \text{ \AA}$]. Образования оксидных фаз не обнаружено. Методами СЭМ и ДСР установлено, что получены высокодисперсные порошки (340–688 нм) сферической формы, которые образуют сферические агломераты диаметром до 1,5–5 мкм. Изученные процессы взаимодействия в системах $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ расширяют возможности метода автоклавного термолитиза на синтез биметаллических дисперсных материалов.

Данная работа была выполнена с использованием оборудования ЦКП РТУ МИРЭА, получившего поддержку Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Соглашения от 01.09.2021 №075-15-2021-689.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The authors declare the absence a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

1. Electrochemical Energy Advanced Materials and Technologies edited by Pei Kang Shen, Chao-Yang Wang, San Ping Jiang, Xueliang Sun, Jiujun Zhang CRC Press. 2016. 335 p.
2. Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижжаев А.М., Кирик С.Д., Михлин Ю.Л. Неорг. мат. 2022. Т. 58. Вып. 2. С. 225–232. DOI: 10.31857/S0002337X22020038.
3. Belousov O. V., Sirotnina A. V., Belousova N. V., Fesik E. V., Borisov R. V., Malchikov G. D. J. of Sib. Fed. Univer. Eng & Techn. 2014. V. 7. V. 2. P. 138–145 (ISSN 1999-494X).
4. Kusada Kohei, Wu Dongshuang, Kitagawa Hiroshi. Chem. A Europ. Jour. 2019. DOI: 10.1002/chem.201903928.
5. Фесик Е.В., Бушлаева Т.М., Архипушкин И.А. Журнал общей химии. 2020. Т. 90. № 11. С. 1780–1785. DOI: 10.31857/S0044457X20100050.
6. Фесик Е.В., Бушлаева Т.М., Мельникова Т.И. Журнал общей химии. 2019. Т. 89. № 2. С. 319–322. DOI: 10.1134/S0044460X19020227.

REFERENCES

1. Electrochemical Energy Advanced Materials and Technologies edited by Pei Kang Shen, Chao-Yang Wang, San Ping Jiang, Xueliang Sun, Jiujun Zhang CRC Press. 2016. 335 p.
2. Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M., Kirik S.D., Michlin Yu.L. Neorg. Mat. 2022. V. 58. N 2. P. 225–232. DOI: 10.31857/S0002337X22020038.
3. Belousov O. V., Sirotnina A. V., Belousova N. V., Fesik E. V., Borisov R. V., Malchikov G. D. J. of Sib. Fed. Univer. Eng & Techn. 2014. V. 7. V. 2. P. 138–145 (ISSN 1999-494X).
4. Kusada Kohei, Wu Dongshuang, Kitagawa Hiroshi. Chem. A Europ. Jour. 2019. DOI: 10.1002/chem.201903928.
5. Fesik E.V., Buslaeva T.M., Arkhipushkin I.A. J. of Gen. Chem. 2020. V. 90. N 11. P. 1780–1785. DOI: 10.31857/S0044457X20100050.
6. Fesik E.V., Buslaeva T.M., Melnikova T.I. J. of Gen. Chem. 2019. V. 89. N 2. P. 319–322. DOI: 10.1134/S0044460X19020227.

7. *Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И.* ЖОХ. 2017. Т. 87. № 2. С. 177–180. DOI: 10.1134/S1070363217020013.
8. *Шрайвер Д., Эткинс П.* Неорганическая химия. в 2-х т. Т.1. М.: Мир. 2004. 679 с.
9. *Черняев И. И.* Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: справочник. М.: Наука. 1964. 340 с.
10. Коваленко, Н. Л., Мальчиков Г. Д., Вершков А. В. Коорд. хим. 1987. Т. 13. № 4. С. 554–557.
11. *Турьян Я. И.* Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия, 1989. 242 с.
12. *Бокй Г.Б.* Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
13. *Люо. H.L.* Superconductivity and lattice parameters in face-centered cubic Pt-W and Pd-W solid solutions. 1968. 15. 3. P. 299–302. DOI: 10.1016/0022-5088(68)90188-4.
7. *Fesik E.V., Buslaeva T.M., Melnikova T.I.* J. of Gen. Chem. 2017. V. 87. N 2. P. 159–162. DOI: 10.1134/S1070363217020013.
8. *Shriver D., Atkins P.* Inorganic Chemistry. in 2 volumes. V.1. М.: Mir. 2004. 679 p.
9. *Chernyaev I.I.* Synthesis of complex compounds of platinum group metals: a reference book. М.: Science. 1964. 340 p.
10. Kovalenko, N. L., Malchikov G. D., Vershkov A. V. Coord. Chem. 1987. V. 13. N 4. P. 554–557.
11. *Turyan Ya. I.* Redox reactions and potentials in analytical chemistry. Moscow: Chemistry, 1989. 242 p.
12. *Vokuy G.B.* Crystal chemistry. М.: Nauka, 1971. 400 p.
13. *Luo. H.L.* Superconductivity and lattice parameters in face-centered cubic Pt-W and Pd-W solid solutions. 1968. 15. 3. P. 299–302. DOI: 10.1016/0022-5088(68)90188-4.

*Поступила в редакцию 05.06.2023
Принята к опубликованию 09.11.2023*

*Received 05.06.2023
Accepted 09.11.2023*