

ПОЛУЧЕНИЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ Pt–W В АВТОКЛАВЕ

© 2019 г. Е. В. Фесик^{a, b, *}, Т. М. Буслаева^c, Т. И. Мельникова^d

^a Самарский национальный исследовательский университет имени академика С. П. Королева,
Московское ш. 34, Самара, 443086 Россия

*e-mail: 1707-fesik@mail.ru

^b Медицинский университет «Реавиз», Самара, Россия

^c МИРЭА-Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий
имени М. В. Ломоносова), Москва, Россия

^d Некоммерческое партнерство «Содействие химическому и экологическому образованию», Москва, Россия

Поступило в Редакцию 9 августа 2018 г.

После доработки 9 августа 2018 г.

Принято к печати 13 августа 2018 г.

Показана возможность получения биметаллических частиц Pt–W в автоклаве при 190°C в щелочном растворе. Структура полученных частиц изучена методами динамического светорассеяния и рентгенофазового анализа. Предложен возможный маршрут восстановления платины и вольфрама в выбранных условиях до металлического состояния аммиаком *in statu nascendi*.

Ключевые слова: платина, вольфрам, автоклавные технологии, термолиз

DOI: 10.1134/S0044460X19020227

Интенсивное развитие исследований в области синтеза би- и полиметаллических частиц привело к появлению новых материалов, которые широко применяются в гетерогенном катализе, водородной энергетике, электротехнике и электронике [1–6]. Биметаллические частицы Pt–W находят применение в качестве компонентов катализатора в реакциях восстановления кислорода [7, 8], в составе протонообменных мембран топливных элементов [9], в тонком органическом синтезе [10], при окислении CO [11] и др.

Состав биметаллических частиц Pt–W зависит от способа их получения [7–14]. Согласно диаграмме состояния [12], растворимость вольфрама в платине достигает 60 ат%, а платины в вольфраме – 3.5–5 ат%. При низких температурах в твердом состоянии обнаружены две фазы: твердый раствор на основе платины и WPt₂ [13].

Получение материалов на основе металлов платиновой группы связано с определенными трудностями, а именно с кинетической инертностью солей металлов, поэтому реакции с их участием предпочтительно проводить при повышенных

температурах [15–19]. В отличие от открытых систем автоклавный термолиз обладает рядом преимуществ: высокой скоростью и глубиной протекания процессов, отсутствием потерь летучих компонентов реакционной смеси, относительной простотой стандартизации условий. Биметаллические частицы, включающие благородные и переходные металлы, могут быть получены в растворах, содержащих ионы соответствующих металлов, в присутствии аммиака или амина в качестве восстановителей [2].

Нами исследована возможность восстановления паравольфрамат-иона до металлического состояния в присутствии аммиаката платины [Pt(NH₃)₄]Cl₂ в автоклаве (автоклавный термолиз) и получения биметаллических частиц Pt–W. Исходные соединения – [Pt(NH₃)₄]Cl₂·H₂O и (NH₄)₁₀W₁₂O₄₁·5H₂O. Восстановление платины из комплексных аммиакатов в щелочной среде при повышенных температурах в автоклаве протекает по уравнению (1) [15, 16].

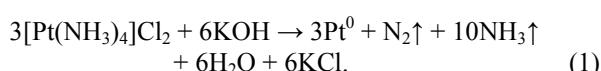
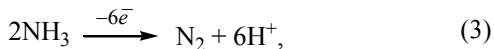
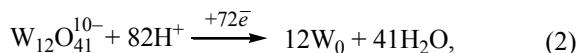


Таблица 1. Предполагаемые варианты взаимодействия $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ в щелочном водном растворе в автоклавных условиях

№ реакции	Возможные реакции	Pt:W	ΣNH_3	Свободный NH_3	
		число атомов	число молекул	число молекул	%
(5)	$6[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + (\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 12\text{KOH} \rightarrow 6\text{Pt}^0 + 12\text{W}^0 + 14\text{N}_2 + 6\text{NH}_3 + 53\text{H}_2\text{O} + 12\text{KCl}$	6:12	34	6	17.6
(6)	$9[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + (\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 18\text{KOH} \rightarrow 9\text{Pt}^0 + 12\text{W}^0 + 15\text{N}_2 + 16\text{NH}_3 + 59\text{H}_2\text{O} + 18\text{KCl}$	9:12	46	16	34.8
(7)	$12[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 + (\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} + 24\text{KOH} \rightarrow 12\text{Pt}^0 + 12\text{W}^0 + 15\text{N}_2 + 26\text{NH}_3 + 65\text{H}_2\text{O} + 24\text{KCl}$	12:12	58	26	44.8

Если допустить, что аммиак *in statu nascendi* восстанавливает паравольфрамат-ион до металлического состояния, то для описания протекающих процессов можно предложить следующие варианты окислительно-восстановительных реакций: (1) восстановление вольфрама, (2) окисление аммиака и (3) окисление аммония.



Сочетание полуреакций (2)–(4) позволяет представить разные варианты восстановления паравольфрамат-иона в автоклаве аммиаком до металлического состояния. Очевидно, что процесс необходимо проводить в избытке аммиака. Наиболее вероятные уравнения (5)–(7) приведены в табл. 1. Здесь же даны атомные соотношения металлов, общее число молекул аммиака до реакции, число молекул свободного аммиака и

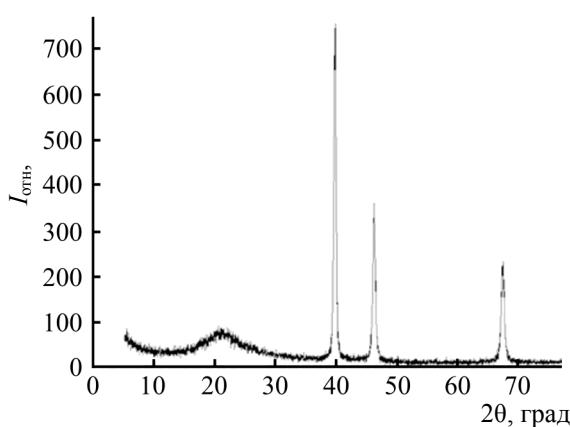
процентное отношение молекул свободного аммиака к общему числу молекул аммиака для соответствующей реакции.

Из табл. 1 видно, что восстановление Pt^{2+} и $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ аммиаком при их совместном присутствии в растворе до металлического состояния в автоклаве может быть реализовано при минимальном атомном соотношении металлов $\text{Pt:W} = 6:12$. В результате взаимодействия компонентов смеси $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ ($\text{Pt:W} = 6:12$) в щелочном растворе при 190°C в автоклаве образуется серый порошок. Методом динамического светорассеяния установлено, что порошок состоит из частиц с размером до 1 мкм. Методом растровой электронной спектроскопии установлено, что агломераты микронного размера, образованные из более мелких (40–80 нм) частиц правильной сферической формы.

Согласно данным рентгенофазового анализа, фазовый состав твердого продукта реакции состоит из твердого раствора $\text{Pt}_{1-x}\text{W}_x$ с кубической решеткой, аналогичной Pt (пространственная группа $Fm\text{-}3m$), с параметром ячейки $a = 3.924(3)$ Å. Несмотря на то, что радиус W (1.40 Å) немного больше радиуса Pt (1.38 Å) [20], параметр ячейки образовавшегося твердого раствора $a = 3.924(3)$ Å меньше параметра ячейки чистой кубической Pt [$a = 3.936(5)$ Å], полученной в аналогичных условиях. Величина параметра ячейки в твердых растворах $\text{Pt}_{1-x}\text{W}_x$ согласуется с данными работы [21].

На рентгенограмме продукта взаимодействия $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$, ($\text{Pt:W} = 6:12$) в щелочном водном растворе в автоклаве (см. рисунок) оксидные фазы в образце не выявлены.

По данным элементного анализа, состав твердого продукта взаимодействия смеси $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и



Рентгенограмма продукта взаимодействия $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ ($\text{Pt:W} = 6:12$) в щелочном водном растворе в автоклаве.

Таблица 2. Экспериментальные значения исходного количества реагентов (из расчета на металл и аммиак) и свободного аммиака в продуктах реакции^a

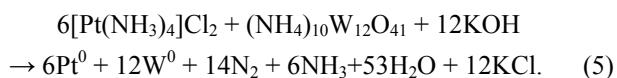
№ опыта	Pt, г	W, г	Pt:W (атомные)	$\sum \text{NH}_3$, (исходное количество), г	Свободный NH_3	
					г	%
1	0.083	0.1565	6:12	0.04265	0.0078	18.3
2	0.083	0.1565	6:12	0.04265	0.00608	14.3
3	0.083	0.1565	6:12	0.04265	0.00802	18.8
4	0.083	0.1565	6:12	0.04265	0.00726	17.0
5	0.083	0.1565	6:12	0.04265	0.0076	17.8
6	0.083	0.1565	6:12	0.04265	0.00877	20.6
7	0.083	0.1565	6:12	0.04265	0.00705	16.5

^a В соответствии с уравнением (6) (табл. 1).

$(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ (Pt:W = 6:12) в щелочном водном растворе в автоклаве описывается формулой $\text{Pt}_{9.8}\text{W}_{0.2}$. Такое соотношение металлов можно объяснить большой растворимостью (до 60 ат%) вольфрама в платине [12, 13].

Для доказательства стехиометрии протекающей реакции выполнены эксперименты по количественному определению свободного аммиака в растворе. Отдельные результаты приведены в табл. 2. Из полученных данных видно, что количество свободного аммиака в системе составляет 17–20% от общего количества аммиака в смеси, что указывает на хорошее соответствие экспериментальных и теоретических количеств свободного аммиака. Близкие значения теоретического и экспериментального количества свободного аммиака указывают на достоверность предполагаемой стехиометрии реакции.

Сопоставляя данные рентгенофазового анализа и элементного анализа, а также данные табл. 1 и 2, можно предположить, что взаимодействие $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ (Pt:W = 6:12) в щелочном водном растворе в автоклаве описывается уравнением (5) (табл. 1).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными соединениями служили $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированный из платинохлористоводородной кислоты (ТУ 2612-059-00196533-2002, ОАО «Красцветмет» им. В.Н. Гулидова) [16], и

$(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (CAS 11120-25-5, ЧДА). Прочие реагенты имели квалификацию не ниже ХЧ.

Эксперименты проводили по ранее описанным методикам [15, 16] во фторопластовых автоклавах. Навески солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ вносили в раствор, заданный pH которого устанавливали добавлением гидроксида калия, затем реактор продували азотом для предотвращения протекания побочных реакций с кислородом воздуха. Автоклав со щелочным раствором смеси солей герметизировали и выдерживали 150 мин при 190°C при непрерывном встряхивании. Используемый режим оптимальен для полноты выделения металлической фазы платины [12]. По истечении заданного времени автоклав быстро охлаждали до комнатной температуры, после чего раствор в нем замораживали для снижения потерь свободного аммиака в системе. В автоклаве после вскрытия обнаруживали порошок, который отделяли фильтрованием раствора через стеклянный фильтр, промывали дистиллированной водой и сушили при 90–100°C.

Количество свободного аммиака в реакционной системе после проведения реакций автоклавного термолиза определяли методом кислотно-основного титрования [16]. Массу свободного аммиака рассчитывали по результатам титрования и сопоставляли с теоретическим количеством, вычисленным по уравнению реакции (5). Размеры частиц полученных порошков исследовали методом динамического рассеяния на анализаторе

размера частиц 90Plus/BI-MAS (Brookhaven). Рентгенофазовый анализ продуктов автоклавного термолиза смеси проводили на дифрактометре ARL X'TRA (TermoFisherScientific, Швейцария) с использованием монохроматического излучения $\text{Cu}K_{\alpha}$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ (линейная коррекция длины волны 1.54433 \AA , сканирование с шагом 2° , время набора импульсов 3 с, интервал углов $20 = 5^\circ\text{--}80^\circ$). Фазы идентифицировали, используя автоматизированную базу данных PCPDFWIN PDF2. Параметры элементарной ячейки уточняли с помощью программы DICVOL04 [22]. Элементный состав и микрофотографию полученных продуктов получали методом рентгеноспектрального микронализа на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 6390A с EDS приставкой Jeol JED-2200.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эллерт О.Г., Цодиков М.В., Николаев С.А., Новоторцев В.М. // Усп. хим. 2014. Т. 83. № 8. С. 718; Ellert O.G., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A., Novotortsev V.M. // Russ. Chem. Rev. 2014. Vol. 83. N 8. P. 718. doi 10.1070/RC2014v08n08ABEH004432
2. Sankar M., Dimetratos N., Miedziak P. J., Wells P., Keely C., Hutchings G. // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. P. 8099. doi 10.1039/c2cs35296f
3. Lihui Ou // Comput. Theor. Chem. 2014. Vol. 1048. P. 69. doi 10.1016/j.comptc.2014.09.017
4. Wei Z., Sun J., Li Y., Datye A. K., Wang Y. // Chem. Soc. Rev. 2012. Vol. 41. P. 7994. doi 10.1039/C2CS35201J
5. Белоусов О.В., Борисов Р.В., Жарков С.М., Парфенов В.А., Дорохова Л.И. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 3 С. 557; Belousov O.V., Borisov R.V., Parfenov V.A., Dorokhova L.I., Zharkov S.M. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2012. Vol. 86. N 3. P. 484. doi 10.1134/S0036024412020070
6. Стыценко В.Д., Мельников Д.П. // ЖФХ. 2016. Т. 90. № 5. С. 691; Stytsenko V.D., Mel'nikov D.P. // Russ. J. Phys. Chem. (A). 2016. Vol. 90. N 5. P. 932. doi 10.7868/S0044453716040300
7. Гринберг В.А., Кулова Т.Л., Майорова Н.А., Доброхотова Ж.В., Пасынский А.А., Скудин А.М., Хазова О.А. // Электрохимия. 2007. Т. 43. № 1. С. 77; Grinberg V.A., Kulova T.L., Maiorova N.A., Dobrokhотова Zh.V., Pasynskii A.A., Skudin A.M., Khazova O.A. // Russ. J. Electrochem. 2007. Vol. 43. N 1. P. 75. doi 10.1134/S1023193507010119
8. Meza D., Morales U., Roquero P., Salgado L. // Int. J. Hydr. Energy. 2010. Vol. 35. N 21. P. 12111. doi 10.1016/j.ijhydene.2009.07.021
9. Dai Y., Liu Y., Chen S. // Electrochim. Acta. 2013. Vol. 89. P. 744. doi 10.1016/j.electacta.2012.11.011
10. Wang J., Lei N., Yang Ch., Su Y., Zhao X., Wang A. // Chin. J. Catal. 2016. Vol. 37. N 9. P. 1513. doi 10.1016/S1872-2067(16)62479-8
11. Михайлова А.А., Пасынский А.А., Доброхотова Ж.В., Гринберг В.А., Хазова О.А. // Электрохимия. 2008. Т. 44. № 3. С. 326; Mikhailova A.A., Pasynskii A.A., Dobrokhотова Zh.V., Grinberg V.A., Khazova O.A. // Russ. J. Electrochem. 2008. Vol. 44. N 3. P. 303. doi 10.1007/s11175-008-3007-0
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение, 1997. Т. 3. 1024 с.
13. Благородные металлы / Под ред. Е.М. Савицкого. М.: Металлургия, 1984. 592 с.
14. Sarbak Z., Andersson S.L.T. // Stud. Surf. Sci. Catal. 2000. Vol. 130. P. 3777.
15. Белоусов О.В., ВСиротина А.В., Белоусова Н.В., Фесик Е.В., Борисов Р.В., Мальчиков Г.Д. // Ж. Сиб. фед. унив. Сер. Техн. и технол. 2014. Т. 7. № 2. С. 138; Belousov O.V., Sirotnina A.V., Belousova N.V., Fesik E.V., Borisov R.V., Malchikov G.D. // J. Siber. Federal Univ. Engin. & Technol. 2014. Vol. 2. N 7. P. 138.
16. Фесик Е.В., Буслеева Т.М., Мельникова Т.И. // ЖОХ. 2017. Т. 87. Вып. 2. С. 177; Fesik E.V., Buslayeva T.M., Mel'nikova T.I. // Russ. J. Gen. Chem. 2017. Vol. 87. N 2. P. 159. doi 10.1134/S1070363217020013
17. Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижсаев А.М., Дорохова Л.И. // Ж. Сиб. фед. унив. Химия. 2015. Т. 8. № 3. С. 377. doi 10.17516/1998-2836-2015-8-3-377-385.
18. Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижсаев А.М., Белоусова Н.В., Кирик С.Д. // ЖНХ. 2018. Т. 63. № 3. С. 289. doi 10.7868/S0044457X18030030; Borisov R.V., Belousov O.V., Zhizhaev A.M., Belousova N.V., Kirik S.D. // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. Vol. 63. N 3. С. 303. doi 10.1134/S0036023618030038
19. Заражевский В.И., Гребнев В.В., Фесик Е.В., Мальчиков Г.Д. // ЖОХ. 2008. Т. 78. Вып. 11. С. 1761; Zarazhevskii V.I., Grebnev V.V., Fesik E.V., Mal'chikov G.D. // Russ. J. Gen. Chem. 2008. Vol. 78. N 11. P. 1997. doi 10.1134/S1070363208110017
20. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. М.: Наука, 1971. 400 с.
21. Luo H.L. // J. Less-Com. Met. 1968. Vol. 15. P. 299.
22. Boultif A., Louer D. // J. Appl. Crystallogr. 2004. Vol. 37. P. 724. doi 10.1107/S0021889804014876

Synthesis of Bimetallic Pt–W Particles in Autoclave

E. V. Fesik^{a,b*}, T. M. Buslaeva^c, and T. I. Melnikova^d

^a Academician S.P. Korolev Samara National Research University, Moskovskoe sh. 34, Samara, 443086 Russia

*e-mail: 1707-fesik@mail.ru

^b Reaviz Medical University, Samara, Russia

^c MIREA-Russian University of Technology (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, Russia

^d Non-Profit Partnership «Promotion of Chemical and Environmental Education», Moscow, Russia

Received August 9, 2018; revised August 9, 2018; accepted August 13, 2018

A possibility of obtaining bimetallic Pt–W particles in an autoclave at 190°C in an alkaline solution was shown. Structure of the obtained particles was studied by dynamic light scattering and X-ray phase analysis. A possible route for the reduction of platinum and tungsten in the selected conditions to the metallic state with ammonia *in statu nascendi* was proposed.

Keywords: platinum, tungsten, autoclave technology, thermolysis