

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ И NH_4VO_3 В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ В АВТОКЛАВЕ ПРИ 190°C

© 2020 г. Е. В. Фесик^{a,*}, Т. М. Буслаева^a, И. А. Архипушкин^b

^a МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М. В. Ломоносова), пр. Вернадского 86, Москва, 119571 Россия

^b Институт физической химии и электрохимии имени А. Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, 119071 Россия

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

Поступило в Редакцию 12 июля 2020 г.

После доработки 12 июля 2020 г.

Принято к печати 29 июля 2020 г.

Изучено взаимодействие $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и NH_4VO_3 в щелочном растворе в автоклаве при 190°C . Методами рентгенофазового анализа, сканирующей электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, динамического рассеяния света и элементного анализа охарактеризован твердый продукт автоклавного термолиза, представленный двумя фазами: Pt и твердым раствором на основе платины (Pt_3V) – двумя видами частиц разной морфологии с размером менее 1 мкм. Стехиометрия взаимодействия реагентов ($9[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, $18\text{NH}_4\text{VO}_3$, 18KOH) соответствует найденному количеству образующегося свободного аммиака (14NH_3) в выбранных условиях.

Ключевые слова: платина, ванадий, автоклавный термолиз, повышенные температуры

DOI: 10.31857/S00444460X20110207

Платина и платиновые сплавы – важные составляющие катализаторов, используемых в химических реакциях, при очистке отходящих автомобильных газов, электродов топливных элементов с протонообменной мембраной, материалов для датчиков высокой температуры и коррозии, электронных и оптических устройств [1]. Каталитические свойства сплава Pt–V проявляются в различных процессах [2–5]. Ванадий, обладающий большим сродством к кислороду и имеющий отрицательный электродный потенциал, при добавлении к платине повышает ее активность как катализатора в реакции электровосстановления кислорода [2, 3]. Катализатор Pt/V–TiO₂ по своим функциональным характеристикам превосходит нелегированный носитель TiO₂ и Pt/TiO₂ в указанной реакции, причем система Pt–V долговечнее, чем монометаллическая платина. Добавление соединений платины и ванадия к титанатным нанотрубкам (NT) с последующей обработкой в гидротермальных условиях приводит к образованию частиц

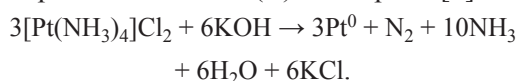
Pt–NT и V₂O₅–NT и к увеличению на поверхности носителя количества кислотных центров Льюиса и Бренстеда соответственно и, как следствие, к повышению степени конверсии и селективности гетерогенно-каталитических реакций [4]. Катализатор Pt–V–MCM-41¹ обладает высокой каталитической активностью в широком диапазоне температур в реакции селективного каталитического восстановления NO пропаном [5].

Для получения каталитических систем Pt–V применяют гидротермальный (автоклавный) синтез [1–5], который обладает несомненными преимуществами перед наиболее часто используемыми методами, основанными на пропитке носителя растворами соединений металлов с последующей сушкой при комнатной температуре и прокаливании при 500°C в инертных и восстановительных средах [6]. При проведении процессов в растворах при повышенных температурах в автоклаве отсут-

¹ MCM-41 – мезопористый алюмосиликатный материал на основе цеолита (Si:Al = 41).

ствуют локальные перегревы, облегчается стандартизация условий эксперимента (температура, концентрация реагентов и др.).

При автоклавном термоллизе аммиаатов платиновых металлов в щелочных растворах в температурном интервале (110–220°C) происходит образование высокодисперсных металлических фаз [7–10]. В щелочных водных растворах при 110–220°C в автоклаве происходит восстановление тетраамминплатины(II) дихлорида [8]:



Изучение химических процессов в растворах при повышенных температурах имеет важное значение для разработки физико-химических основ формирования полиметаллических фаз с драгоценными металлами [11].

С целью синтеза биметаллического сплава Pt–V нами проведена реакция солей [Pt(NH₃)₄]Cl₂ и NH₄VO₃ в щелочном растворе в автоклаве при 190°C и получен серый порошок. Согласно данным электронно-микроскопических исследований, частицы полученного образца морфологически неоднородны: имеются частицы правильной сферической формы, собранные в объемистые пористые образования, и частицы, состоящие из игольчатых кристаллов (50–200 нм). Атомное отношение Pt–V–O, найденное на основании EDX-спектров, составляет примерно 24:5:70, однако существование оксидных фаз методом рентгенофазового анализа (РФА) не зарегистрировано.

Гистограмма, характеризующая распределение частиц по размерам в полученном растворе, согласно данным динамического рассеяния света (ДСР), представлена на рис. 1 (средний размер частиц – 708 нм).

Рентгенофазовым анализом подтверждено, что твердый продукт взаимодействия [Pt(NH₃)₄]Cl₂ с NH₄VO₃ в автоклавных условиях представлен

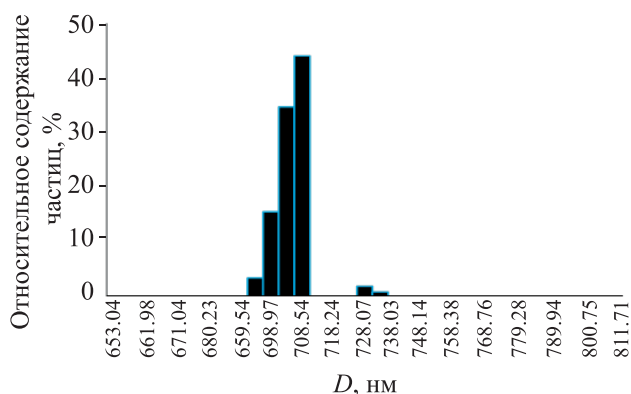


Рис. 1. Гистограмма, характеризующая распределение частиц дисперсной фазы по размерам.

двумя фазами: металлической платиной Pt⁰ [*a* = 3.935(4) Å] и твердым раствором на основе платины Pt₃V [*a* = 3.934(4) Å] (табл. 1).

По результатам исследования продукта автоклавного термоллиза методом РФЭС, элементный состав поверхности можно выразить соотношением Pt:V:O ≈ 42.1:7.5:50.4 (ат%), что удовлетворительно согласуется с данными EDX. Рентгенофотоэлектронные (РФЭ) спектры (рис. 2) ванадия и платины для продукта автоклавного термоллиза характеризуют химические состояния этих элементов.

Спектр платины (рис. 2б) представлен несколькими спин-орбитальными дублетами с максимумом 71.2 эВ. Из спектра можно выделить три состояния: Pt⁰ (*E*_{св} = 71.2 эВ), Pt²⁺ (*E*_{св} = 72.3, 73.4 эВ) и Pt⁴⁺ (*E*_{св} = 74.9 эВ). Более половины обнаруженной в образце платины (56%) находится в металлическом состоянии.

Анализ линии V2*p* осложнен малым содержанием ванадия в образцах и наложением сателлитной линии Al K_{α3,4} от спектра O1*s*. На спектр ванадия (рис. 2а) накладывается также линия Pt4*p*_{3/2}. Разделение РФЭ-спектра V2*p* на дублеты, *E*_{св} = 516.7, 513.8 эВ, указывает на присутствие вана-

Таблица 1. Данные рентгенофазового анализа продукта автоклавного термоллиза

№	Экспериментальные данные			База данных ICDD PDF-2					
	<i>I</i> , %	2θ, град	<i>d</i> , Å	Pt, пространственная группа <i>Fm-3m</i> (88-2343)			Pt ₃ V, пространственная группа <i>Fm-3m</i> (65-8335)		
				<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>I</i> , %	<i>d</i> , Å	<i>hkl</i>	<i>I</i> , %
1	100	39.616	2.2729	2.2920	111	100	2.2228	111	100
2	52	46.103	1.9670	1.9850	200	45.9	1.9250	200	46.3
3	38	67.358	1.3889	1.4036	220	23.5	1.3611	220	22.6

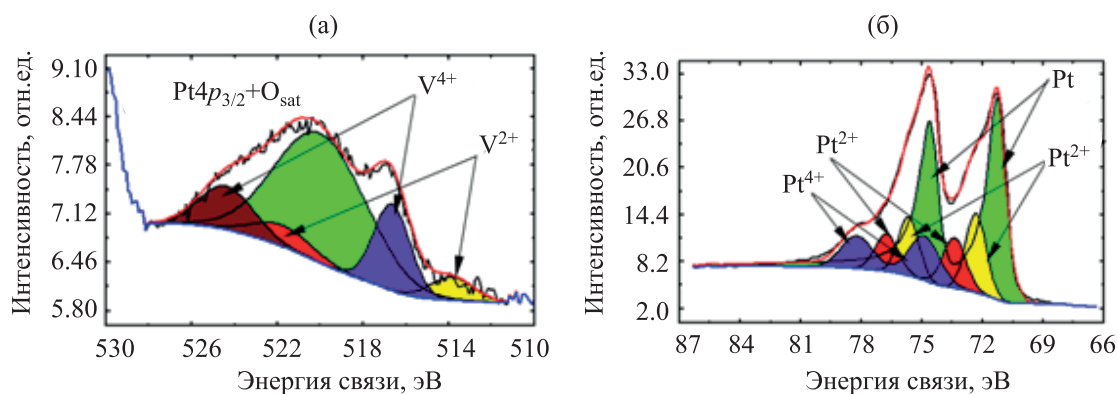


Рис. 2. РФЭ-Спектры ванадия V2p (а) и платины Pt4f (б).

дия V⁴⁺ и V²⁺ соответственно. Следовательно, на поверхности порошка находятся оксиды ванадия VO и VO₂, которые не были обнаружены методом РФА из-за незначительного количества или высокой дисперсности.

Спектр кислорода O1s можно представить несколькими компонентами, $E_{cb}(O1s) = 529.9, 531.5, 533.3$ эВ. Первая компонента относится к кислороду в составе оксидов, а вторая и третья – к гидроксильной группе и воде соответственно; их присутствие объясняется адсорбцией воды из воздуха при подготовке образца к анализу.

В процессе автоклавных экспериментов концентрации платины(II) и ванадия(V) в растворе снижаются не одинаково. Через 150 мин в щелочном растворе при 190°C концентрация ванадия(V) в растворе уменьшается наполовину, а платины –

практически до нуля. Следовательно, в указанных условиях платина(II) полностью восстанавливается, а ванадат-ион только на – 50%, и образуются частицы металлической платины и твердого раствора на основе платины – Pt₃V. Их присутствие на поверхности и в объеме образца подтверждается методами РФА, РФЭС, СЭМ и энергодисперсионным микроанализом.

Факт неполного восстановления ванадия(V) в рассматриваемом процессе ставит вопрос о форме его существования в растворе. Многочисленные сведения о составе и строении ванадатов в растворах часто противоречивы, а формулы их не всегда достаточно обоснованы. Противоречия возникают из-за неправильного учета ионного состояния ванадия(V) [19]. В области pH = 7–11 наряду с мономерами существуют димеры, тримеры, тетра- и пентамеры ванадат-ионов. Расшифровку равновесия

Таблица 2. Варианты взаимодействия [Pt(NH₃)₄]Cl₂·H₂O с NH₄VO₃ в водном щелочном растворе в автоклаве при 190°C

№	Возможные реакции	Pt:V (ат)	Исходное число ионов NH ₄ ⁺	NH ₃ свободный	
				число молекул	%
1	[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ + 2NH ₄ VO ₃ + 2KOH → Pt ⁰ + 2V ⁰ + 2NH ₃ + 2N ₂ + 2KCl + 8H ₂ O	1:2	6	2	33.3
2	3[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ + 6NH ₄ VO ₃ + 6KOH → 3Pt ⁰ + 3(NH ₄) ₄ V ₂ O ₇ + 4NH ₃ + N ₂ + 6KCl + 3H ₂ O	3:6 (1:2)	18	4	22.2
3	9[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ + 18NH ₄ VO ₃ + 18KOH → 9Pt ⁰ + 12V + 3(NH ₄) ₄ V ₂ O ₇ + 16NH ₃ + 13N ₂ + 18KCl + 51H ₂ O	9:18 (1:2)	54	16	29.6
4	6[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ + 12NH ₄ VO ₃ + 12KOH → 6Pt ⁰ + 6V + 3(NH ₄) ₄ V ₂ O ₇ + 10NH ₃ + 3N ₂ + 12KCl + 27H ₂ O	6:12 (1:2)	36	2	5.5
5	9[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ + 18NH ₄ VO ₃ + 18KOH → 9Pt ⁰ + 6V + 6(NH ₄) ₄ V ₂ O ₇ + 12NH ₃ + 9N ₂ + 18KCl + 30H ₂ O	9:18 (1:2)	54	14	25.9
6	6[Pt(NH ₃) ₄]Cl ₂ + 12NH ₄ VO ₃ + 12KOH → 6Pt ⁰ + 2V + 5(NH ₄) ₄ V ₂ O ₇ + ²⁶ / ₃ NH ₃ + ¹¹ / ₃ N ₂ + 12KCl + 13H ₂ O	6:12 (1:2)	36	10	24

ванадатов в растворах проводят, обычно используя метод математического моделирования, но и метод рН-метрии и метод моделирования равновесий являются косвенными методами и не позволяют непосредственно установить состав ванадат-ионов и их строение в растворах. Прямые эффективные физико-химические методы исследования, позволяющие определить степень гидролиза изополиванадат-ионов в растворах, отсутствуют, поэтому можно только предполагать в той или иной мере обоснованные формы их существования в растворе [20]. Учитывая вышесказанное и принимая во внимание диаграмму состояния системы HVO_4^{2-} – H_2O – NaOH [20], с большой вероятностью можно полагать, что ванадат-ион находится в растворе в форме димера $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$.

Количество свободного аммиака, выделяющегося в результате реакции, определяли методом кислотно-основного титрования (табл. 2), его количество в реакционной смеси – 20–30% от общего количества аммиака, среднее количество свободного аммиака в системе – 24%. Количество свободного аммиака в системе, образование металлической платины и твердого раствора Pt_3V , а также неполное (на 50%) восстановление ванадия дают основания предложить варианты реакций (1)–(6) между $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4VO_3 в водном щелочном растворе в автоклаве при 190°C (табл. 2).

Судя по количеству свободного аммиака и составу продуктов автоклавного термолитического процесса уравнения (2), (3), (5), (6), а варианты (1) и (4) не удовлетворяют этим условиям. Так как после проведения термолитического процесса в растворе обнаружена только половина ванадия, уравнение (2) также отпадает. По уравнению (3) восстанавливается большая часть ванадия, тогда как в растворе обнаружена только половина его исходного количества. Уравнение (6) более предпочтительно по среднему значению количества свободного аммиака (24%), но не согласуется с количеством ванадия, оставшимся в растворе. Таким образом, взаимодействию $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с NH_4VO_3 в водном щелочном растворе в автоклаве при 190°C в наибольшей степени соответствует уравнение (5).

Принимая во внимание представленные результаты, можно считать, что взаимодействие

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с NH_4VO_3 в водном щелочном растворе в автоклаве при 190°C протекает с образованием смеси Pt_3V [$a = 3.934(4) \text{ \AA}$] и Pt^0 [$a = 3.936(5) \text{ \AA}$]. В рассматриваемых условиях происходит неполное (на 50%) восстановление ванадат-иона и образование биметаллических частиц Pt_3V . Полученные результаты демонстрируют преимущественно автоклавного синтеза, позволяющего получать в одну стадию биметаллические порошки, перспективные для использования в качестве катализаторов в промышленно важных реакциях.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали $[[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, синтезированный из $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 2612-059-00196533-2002, ОАО «Красцветмет» им. В.Н. Гулидова) по стандартной методике [21] и NH_4VO_3 (CAS № 7803-55-6, ЧДА). Прочие реактивы имели квалификацию не ниже ХЧ.

Эксперименты проводили в аналогичных ранее описанным условиях [15, 16]. Навески солей $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и NH_4VO_3 вносили в 0.1 М. раствор KOH , реакционную смесь заливали во фторопластовый автоклав и насыщали азотом для предотвращения протекания побочных реакций окисления. Автоклав со щелочным раствором смеси солей герметизировали и непрерывно встряхивали 150 мин при 190°C (оптимальные условия для восстановления солей). Затем автоклав быстро охлаждали до комнатной температуры, после чего раствор замораживали для снижения потерь свободного аммиака в системе. Образовавшийся порошок серого цвета отфильтровывали через стеклянный фильтр, промывали дистиллированной водой и сушили до постоянной массы при 90–100°C.

Количество свободного аммиака в реакционной системе после проведения автоклавного термолитического процесса определяли методом кислотно-основного титрования. Анализ растворов проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии на оптическом эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific США). Элементный состав и микрофотографию продукта термолитического процесса получали методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) на сканирующем электронном микроскопе Jeol JSM 6390A с EDS приставкой Jeol JED-2200. Раз-

меры частиц полученного порошка исследовали методом динамического рассеяния на анализаторе размера частиц 90Plus/BI-MAS (Brookhaven). Морфологию образцов изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа (Carl Zeiss NVision 40, Япония). Химический состав поверхности исследован с помощью соответствующей приставки для энергодисперсионного рентгеновского анализа (EDX). Фазовый состав твердого продукта изучали на дифрактометре ARL X'TRA (TermoFisherScientific, Швейцария) ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, интервал углов $2\theta = 5\text{--}80^\circ$). Фазы идентифицировали, пользуясь автоматизированной базой данных PCPDFWIN PDF2. Параметры элементарной ячейки уточняли с помощью программы DICVOL04 [22].

Фотоэлектронные спектры исследуемых порошков получали на рентгенофотоэлектронном спектрометре Omicron ESCA+ (OMICRON nanoscience, ФРГ) при возбуждении монохроматическим Al-излучением с энергией 1486.6 эВ и мощностью 252 Вт. Давление в камере анализатора не превышало 10^{-9} Торр. Энергия пропускания анализатора 20 эВ. Положение линий элементов, входящих в состав поверхностного слоя, стандартизовали по спектру C1s осаждаемых из атмосферы и в ходе синтеза углеводородных загрязнений. Энергию связи пика принимали равной 285.0 эВ.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corbel G., Topi'c M., Gibaud A., Lang C. I. // *J. Alloys Compd.* 2011. Vol. 509. P. 6532. doi 10.1016/j.jallcom.2011.03.079
2. Bharti A., Cheruvally G. // *J. Power Sources.* 2017. Vol. 363. P. 413. doi 10.1016/j.jpowsour.2017.07.111
3. Kim J.-H., Kwon G., Lim H., Zhu C., You H., Kim Y.-T. // *J. Power Sources.* 2016. Vol. 320. P. 188. doi 10.1016/j.jpowsour.2016.04.019
4. Camposeco R., Castillo S., Mejia-Centeno I., Navarrete J., Rodriguez-Gonzalez V. // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2016. Vol. 236. P. 235. doi 10.1016/j.micromeso.2016.08.033
5. Jeon J.Y., Kim H.Y., Woo S.I. // *Appl. Catal. (B).* 2003. Vol. 44. P. 301. doi 10.1016/S0926-3373(03)00078-X
6. 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/RC2014v083n08ABEH004432?locatt
7. Фесик Е.В., Мальчиков Г.Д., Гребнев В.В. // *Вест. СамГУ Естеств. сер.* 2007. Т. 59. № 9–1. С. 287.
8. Коваленко Н.Л., Мальчиков Г.Д., Вершков А.В. // *Коорд. хим.* 1987. Т.13. № 4. С.554.
9. Белоусов О.В., Сиротина А.В., Белоусова Н.В., Фесик Е.В., Борисов Р.В., Мальчиков Г.Д. // *Ж. Сиб. фед. унив. Техн. и технол.* 2014. Т. 7. № 2. С. 138.
10. Коваленко Н.Л., Рогин Н.Я., Мальчиков Г.Д. // *Коорд. хим.* 1985. Т. 11. № 9. С.1276.
11. Белоусова Н.В., Сиротина А.В., Белоусов О.В., Парфенов В.А. // *ЖНХ.* 2012. Т. 57. № 1. С. 18; Belousova N.V., Sirotnina A.V., Belousov O.V., Parfenov V.A. // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2012. Vol. 57. N 1. С. 15. doi 10.1134/S0036023612010044
12. Борисов Р.В., Белоусов О.В., Жижжаев 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., Zhizhayev A.M., Belousova N.V., Kirik S.D. // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2018. Vol. 63. N 3. P. 308. doi 10.1134/S0036023618030038
13. Fesik E.V., Grebnev V.V., Zarazhevskii V.I., Malchikov G.D. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. Vol. 87. N 5. P. 591. doi 10.1134/S1070427214050097
14. Борисов Р.В., Белоусов О.В. // *Ж. Сиб. фед. унив. Химия.* 2014. Т. 7. № 3. С. 331.
15. Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И. // *ЖОХ.* 2019. Т. 89. № 2. С. 319. doi 10.1134/S0044460X19020227; Fesik E.V., Buslaeva T.M., Melnikova T.I. // *Rus. J. Inorg. Chem.* 2019. Vol. 89. N 2. P. 309. doi 10.1134/S1070363219020221
16. Фесик Е.В., Буслаева Т.М., Мельникова Т.И. // *ЖОХ.* 2017. Т. 87. № 2. С. 177; Fesik E.V., Buslaeva T.M., Melnikova T.I. // *Rus. J. Gen. Chem.* 2017. Vol. 87. N 2. P.159. doi 10.1134/S1070363217020013
17. Wang D., Peng Q., Li Y. // *Nano Res.* 2010. Vol. 3. P. 574. doi 10.1007/s12274-010-0018-4
18. Sankar M.I., Dimitratos N., Miedziank P. J., Wells P. P., Kielye C. J., Hutchings G. J. // *Chem. Soc. Rev.* 2012. Vol. 41. P. 8099. doi 10.1039/c2cs35296f
19. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. *Аналитическая химия ванадия. Серия: «Аналитическая химия элементов»* М.: Наука, 1981. 216 с.
20. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. *Неорганическая химия.* М.: МГУ, 1994, 624 с.
21. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: Справочник / Под ред. И.И. Черняева. М.: Наука, 1964. 339 с.
22. Boultif A., Louer D. // *J. Appl. Cryst.* 2004. Vol. 37. P. 724. doi 10.1107/S0021889804014876

Reaction of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ with NH_4VO_3 in an Alkaline Solution at 190°C in Autoclave

E. V. Fesik^{a,*}, T. M. Buslaeva^a, and I. A. Arkhipushkin^b

^a MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow, 119571

^b A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, 119071
Russia

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

Received July 12, 2020; revised July 12, 2020; accepted July 29, 2020

The reaction of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ with NH_4VO_3 in an alkaline solution at 190°C under autoclave conditions was studied. The solid reaction product, which is represented by two phases: Pt ($a = 3.936$ (5) Å) and solid solution Pt_3V ($a = 3.934$ (4) Å), was characterized by the methods of XRD, XPS, DSR, SEM, and elemental analysis. The presence of two types of particles of different morphology is shown. The particle size of the powder is less than 1 micron. A reaction equation is proposed that describes the process that occurs when $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ and NH_4VO_3 react in an alkaline solution at 190°C under autoclave conditions. The results can be used as the basis for the synthesis of catalysts that are promising for use in a number of industrially important reactions.

Keywords: platinum, vanadium, autoclave thermolysis, elevated temperatures