

КООРДИНАЦИОННЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

УДК 546.922

***IN SITU* И *EX SITU* ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЛИЗА  
ХРОМАТА ТЕТРААММИНПЛАТИНЫ(II)<sup>1</sup>**

© 2020 г. В. И. Лагунова<sup>a, b, \*</sup>, Е. Ю. Филатов<sup>a</sup>, П. Е. Плюснин<sup>a</sup>, С. В. Корнев<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,  
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

<sup>b</sup>Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 1, Новосибирск, 630090 Россия

\*e-mail: lagunovavarvara@gmail.com

Поступила в редакцию 18.03.2020 г.

После доработки 04.05.2020 г.

Принята к публикации 27.05.2020 г.

Сравнительный анализ показал, что термолиз комплексной соли  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$  в атмосфере синтетического воздуха в условиях *in situ* и *ex situ* протекает по разным путям. При разложении в условиях эксперимента *ex situ*, в отличие от *in situ*, происходит формирование промежуточной фазы  $\text{PtCrO}_2$  со структурой делафоссита. Конечным продуктом разложения является гомогенная смесь металлической платины и оксида хрома(III). Показано, что комплексное соединение  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$  обладает отрицательным объемным коэффициентом теплового расширения в температурном диапазоне 30–200°C ( $-1.9 \times 10^{-5}$  1/К). Эксперименты *ex situ* показали устойчивость комплексного соединения при последовательном циклическом нагревании до 200°C и охлаждении до комнатной температуры.

**Ключевые слова:** наночастицы, платина, термический анализ, *in situ* рентгенография, отрицательный коэффициент теплового расширения

DOI: 10.31857/S0044457X20100153

ВВЕДЕНИЕ

Комплексные соли, содержащие два металла, представляют интерес как предшественники для получения разнообразных наноразмерных металлических и металлоксидных материалов [1–3]. Процесс термического разложения комплексных соединений во многом зависит от атмосферы термолиза и скорости нагрева образца. Состав конечных продуктов разложения варьирует в зависимости от условий термодеструкции, а также от состава исходной комплексной соли [4–6]. Получаемые в результате разложения таких соединений металлические и металлоксидные наночастицы могут обладать уникальными физико-химическими свойствами, среди которых можно выделить электропроводящие свойства. Например, нестехиометрический делафоссит  $\text{Cu}_{0.66}\text{Cr}_{1.33}\text{O}_2$  имеет самые высокие значения электропроводности среди оксидов с полупроводниковой проводимостью *p*-типа [7], что позволяет применять его в солнечных батареях, сенсорных экранах и светодиодах [8].

Металлические наночастицы также могут обладать магнитными свойствами. Например,

сплав Fe–Ni обладает высокой намагниченностью и магнитной проницаемостью [9], поэтому данное соединение применяется в качестве магнитного материала для создания различных объектов методом трафаретной печати. Получаемые этим методом объекты обладают высокой магнитной проницаемостью и могут использоваться в различных индукторах и трансформаторах.

Наноразмерные биметаллические соединения широко используются в качестве катализаторов в органической и неорганической химии для научных и промышленных приложений [10–12]. Одним из примеров применения в промышленности катализаторов на основе наносплавов является использование нанесенного на никелевую пену сплава Pd–Ni для удаления кислорода из метана в угольных пластах [13].

Катализаторы, получаемые термолизом комплексных солей, содержащих платину в качестве металлического центра, могут также использоваться в промышленно значимых реакциях. Так, в работе [14] подробно изучен процесс термического разложения комплексных солей  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{O}_4$  и  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{OOCCH}_2\text{COO})$  в атмосфере азота и в окислительной атмосфере для разработки метода альтернативного получения катализаторов на основе платины. В работе [15]

<sup>1</sup> Статья публикуется по итогам XXII Международной Чернявской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Москва, 2019, ИОНХ РАН, МИРЭА).

при термическом разложении растворов  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$  и  $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PtCl}_4]$  с металлическими подложками в автоклаве при температуре  $190^\circ\text{C}$  получены катализаторы для реакций окисления пропана и *n*-гексана, проявляющие более высокую активность по сравнению с чистым платиновым катализатором, приготовленным в тех же условиях. В работе [16] получены комплексные соли  $[\text{M}(\text{NH}_3)_4]\text{A}$  ( $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}$ ;  $\text{A} = \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}, \text{CrO}_4^{2-}$ ) и методом рентгеноструктурного анализа установлена структура  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$  ( $I_4/amd$ ,  $a = 7.3302(2)$ ,  $b = 7.3302(2)$ ,  $c = 15.2399(5)$  Å). Исследовано термическое поведение солей в окислительной, восстановительной и инертной атмосфере. Гомогенная смесь металлической платины и оксида хрома(III), полученная в процессе термического разложения  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$  в атмосфере синтетического воздуха, показала высокую каталитическую активность в процессе полного окисления угарного газа (CO TOX).

В настоящей работе подробно изучен процесс термического разложения  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$  в синтетическом воздухе методом синхронного термического анализа с одновременной регистрацией выделяющихся газов методом рентгеновской дифракции *in situ* на станции синхротронных исследований и проведено сравнение с данными, полученными при помощи дифрактометрии *ex situ*, с целью установления механизма термодеструкции комплексной соли и условий формирования промежуточных фаз.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**РФА.** Рентгенодифрактометрическое исследование образцов синтезированных соединений проводили на дифрактометре ДРОН-РМ4 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор, комнатная температура). Образцы готовили растиранием в агатовой ступке с добавлением гептана. Полученную суспензию наносили на полированную сторону стандартной кварцевой кюветы. После высыхания образец представлял собой тонкий ровный слой толщиной  $\sim 100$  мкм. В качестве внешнего эталона использовали образец поликристаллического кремния ( $a = 5.4309$  Å), приготовленный аналогичным образом. Регистрацию дифрактограмм проводили в пошаговом режиме ( $\Delta 2\theta = 0.1^\circ$ ) в диапазоне углов  $2\theta$  от  $5^\circ$  до  $60^\circ$  для комплексных солей и от  $5^\circ$  до  $95^\circ$  для продуктов термолитиза.

Термическое разложение комплексной соли исследовали методом РФА в условиях *in situ* с использованием высокотемпературной камеры ХРК-900 (Anton Paar, Austria), установленной на порошковом дифрактометре на линии прецизионной дифрактометрии в Сибирском центре син-

хротронного и терагерцевого излучения (СЦСТИ), и однокоординатного детектора OD-3M-350 [17]. Детектор имеет 3328 каналов, охватывающих диапазон углов  $2\theta$ , равный  $30^\circ$ . Длина волны синхротронного излучения  $\lambda = 1.740$  Å. Рентгенограммы регистрировали в течение 60 с. Образцы соединений загружали в открытый держатель, пропускающий газ (воздух), а затем помещали его в камеру реактора.

Фазовый состав продуктов термолитиза устанавливали путем анализа положений отдельных рефлексов в области углов  $2\theta$  от  $60^\circ$  до  $95^\circ$ , где ошибка измерения межплоскостного расстояния минимальна. Индицирование кристаллических фаз проводили по аналогии с рентгенограммами чистых веществ согласно картотеке PDF [18].

Уточнение параметров решетки осуществляли полнопрофильным методом по всему массиву отражений с использованием прикладных программ PowderCell 2.4 [19] и TOPAS-Academic V6 [20]. Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) кристаллических фаз определяли посредством Фурье-анализа профилей одиночных дифракционных пиков и по формуле Шеррера (программа Winfit 1.2.1) [21].

**Термический анализ.** ТГА проводили на приборе TG 209 F1 Iris (Netzsch, Germany). Синхронный термический анализ TG-DSC/EGA-MS (термогравиметрия, дифференциальная сканирующая калориметрия и масс-спектрометрия с анализом выделяющихся газов) осуществляли на приборе, состоящем из термического анализатора STA 449 F1 Jupiter и квадрупольного масс-спектрометра QMS 403D Aeolos (Netzsch, Germany). Измерения проводили в тиглях из  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале температур  $30\text{--}1000^\circ\text{C}$  при скорости нагрева  $10$  град/мин и скорости потока газа  $60$  мл/мин в атмосфере синтетического воздуха ( $80$  об. % Ar,  $20$  об. %  $\text{O}_2$ ), масса образца  $10\text{--}50$  мг. Обработку экспериментальных результатов проводили при помощи стандартного программного обеспечения Proteus. Точность измерения массы составляла  $\pm 0.1$  мг, температуры –  $\pm 1^\circ\text{C}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Дифракционное исследование в условиях *in situ*.** Нагрев проводили в атмосфере синтетического воздуха со скоростью  $10$  град/мин. При повышении температуры от  $30$  до  $200^\circ\text{C}$  на дифрактограммах наблюдается разнонаправленное смещение рефлексов комплексной соли как в сторону больших, так и в сторону меньших углов без изменения интенсивности, что свидетельствует об анизотропном изменении параметров элементарной ячейки без разрушения кристаллической структуры (рис. 1).

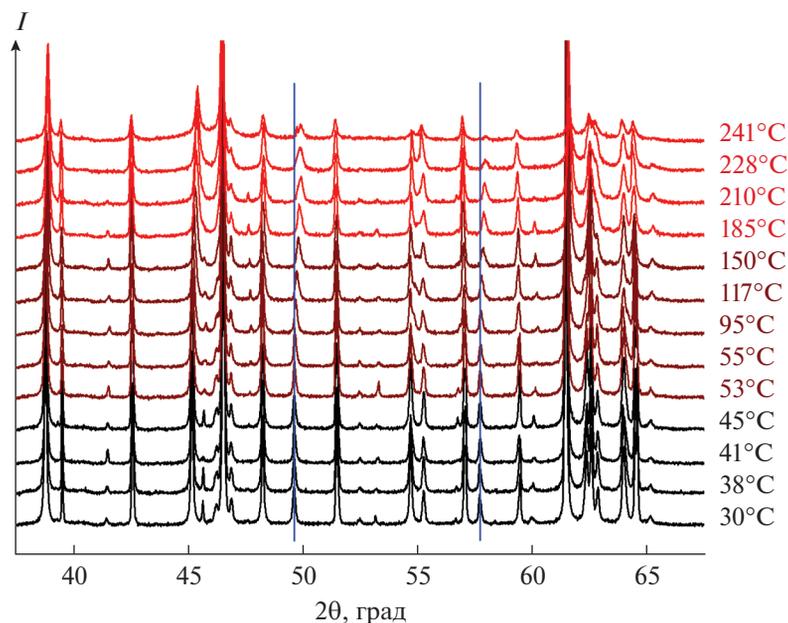


Рис. 1. Дифракционные картины  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$  при нагревании в атмосфере синтетического воздуха в условиях *in situ*.

Расчет параметров и объема кристаллической ячейки в каждой температурной точке в интервале 30–200°C показал, что при нагревании параметр  $c$  уменьшается от 15.194(4) до 15.118(4) Å, а параметр  $a$  увеличивается от 7.312(2) до 7.320(2) Å. В целом наблюдается уменьшение объема элементарной ячейки, что свидетельствует об отрицательном коэффициенте теплового расширения. Проведенные нами расчеты дают для объемного коэффициента термического расширения значение  $-1.9 \times 10^{-5}$  1/K. Следует отметить, что к настоящему времени известно не так много объектов, параметры элементарной ячейки которых уменьшаются при нагреве, причем для некоторых веществ данная особенность проявляется лишь при определенных температурах. Например, для  $\text{ZrW}_2\text{O}_8$  коэффициент линейного теплового расширения составляет  $-8.8 \times 10^{-6}$  1/K в температурном интервале 0.3–430 K [22], а для упорядоченного  $\text{ZrMo}_{1.8}\text{W}_{0.2}\text{O}_8$  это значение составляет  $-9.6 \times 10^{-6}$  1/K (300–400 K) [23]. Для сплавов на основе титана (ALLVAR) коэффициент теплового расширения составляет  $-16 \times 10^{-6}$  1/K при комнатной температуре [24].

Также были проведены исследования *ex situ* термической устойчивости комплексного соединения при проведении 10 циклов нагрева до температуры 200°C и охлаждения. Показана устойчивость соли  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$ . На дифрактограммах всех образцов после каждого цикла нагрева и охлаждения не наблюдается каких-либо различий: интенсивность, ширина и положения рефлексов сохраняются.

Начиная с температуры 241°C в условиях *in situ* происходит постепенное уменьшение интенсивности рефлексов комплексной соли, что говорит о начале процесса термодеструкции (рис. 2). При температуре 241°C на дифрактограмме присутствуют малоинтенсивные уширенные пики исходного соединения, а уже при 254°C на дифрактограмме полностью исчезают рефлексы комплексной соли и наблюдается поднятие фона в области углов, соответствующих ГЦК-фазе металла.

Дальнейший нагрев приводит к укрупнению частиц и увеличению интенсивности пиков. При температуре 541°C на дифрактограмме появляются дополнительные рефлексы, соответствующие фазе оксида хрома(III). Параметр ГЦК-фазы при этом составляет 3.934(8) Å, что с учетом термического расширения соответствует металлической платине [25]. Размер ОКР металлической фазы составляет 3 нм. При дальнейшем повышении температуры наблюдается смещение рефлексов от ГЦК-фазы в сторону меньших углов, это связано с эффектом термического расширения. Разложение заканчивается при температуре 790°C, конечный продукт представляет собой смесь оксида хрома(III) и металлической платины. Параметр ГЦК-фазы составляет 3.950(3) Å, ОКР – 11–15 нм.

**Дифракционное и термическое исследование в условиях *ex situ*.** Основная ступень термического разложения  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$  в атмосфере синтетического воздуха является экзотермической, протекает в интервале температур 200–300°C, приводит к потере 26.5% массы и сопровождается выделением газообразного азота и воды (рис. 3).

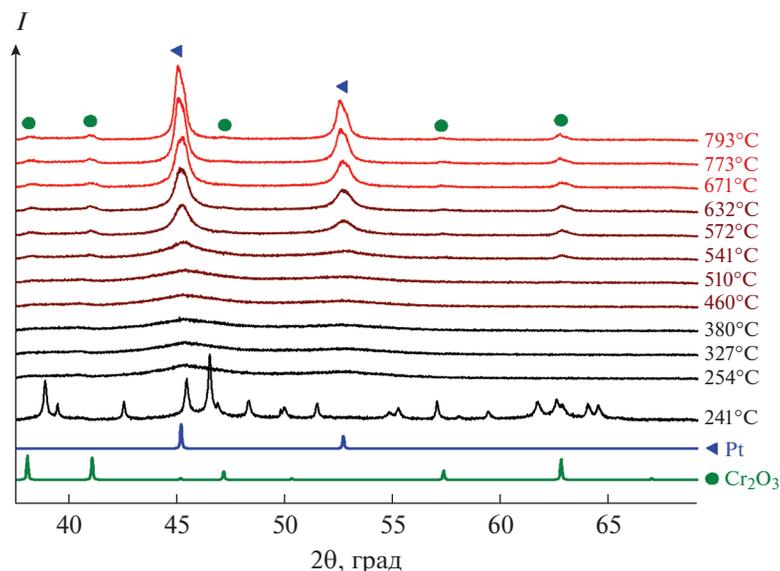


Рис. 2. Дифракционные картины продуктов термоллиза  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$  в атмосфере синтетического воздуха при различных температурах в условиях *in situ*.

Выделение аммиака не зафиксировано. Это свидетельствует о протекании окислительно-восстановительной реакции, связанной с окислением аммиака до азота и восстановлением платины до металлического состояния, а хрома до степени окисления +3. При температуре 290°C остаточная масса составляет 73.7%, что соответствует брутто-составу  $\text{PtCrO}_2$  или  $1/2\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1/2(\text{PtO} + \text{Pt})$ . После основного газовыделения в температурном диапазоне 300–415°C происходит небольшой набор массы (~1%), связанный с постепенным окислением металлической платины до оксида, затем следует ступень потери массы до 71.9%. Такое поведение связано с низкой устойчивостью оксида платины  $\text{PtO}$ , который образуется при окислении металлической платины с развитой поверхностью кислородом при 415°C. При температуре 450°C начинается медленная потеря массы, а процесс разложения основной массы оксида платины до металлической платины с выделением кислорода происходит в интервале 550–580°C, и он также является экзотермическим. Дальнейший нагрев до 1000°C сопровождается монотонным падением массы, связанным с постепенным разложением оксида платины, находящегося в аморфном состоянии.

Дифракционные картины разложения комплексной соли  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$  в условиях *ex situ* (рис. 4) подробно описаны в работе [16]. Дифрактограммы в условиях *ex situ* отличаются от разложения в условиях *in situ*. При температуре 300°C и в *ex situ*, и в *in situ* экспериментах на дифрактограммах присутствуют только рефлексы металлической платины, а при 400°C в закалочных экспериментах дополнительно появляются пики окси-

да хрома(III). В то же время в эксперименте *in situ* оксид хрома(III) находится в аморфном состоянии и кристаллизуется только при 540°C. При температуре 700°C в эксперименте *ex situ*, в отличие от *in situ*, на дифрактограмме появляются рефлексы фазы со структурой делафоссита на основе платины, что подтверждается сравнением с положением рефлексов от делафосситоподобного  $\text{PdCrO}_2$  [26].

Таким образом, в режиме непрерывного нагрева (*in situ*) комплексная соль  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$  претерпевает аморфизацию с последующим выделением и укрупнением металлической платины. Позднее кристаллизуется оксид хрома(III). Образование других промежуточных кристаллических фаз не зафиксировано.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что процессы разложения  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$  в атмосфере синтетического воздуха отличаются при проведении термоллиза в условиях *in situ* и *ex situ*. В закалочных экспериментах, в отличие от *in situ*, зарегистрированы рефлексы фазы  $\text{PtCrO}_2$  со структурой делафоссита, которая существует в очень узком температурном интервале. Конечным продуктом термоллиза синтезированного соединения является однородная смесь металлической платины и оксида хрома(III).

Комплексная соль  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$  обладает отрицательным линейным коэффициентом теплового расширения ( $-1.9 \times 10^{-5} \text{ 1/K}$ ) в температурном диапазоне 30–200°C без разрушения кри-

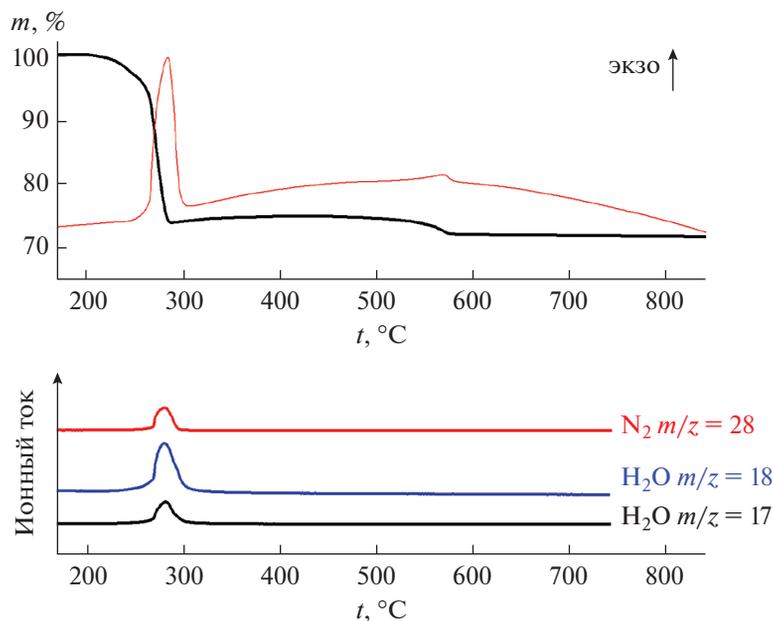


Рис. 3. Кривые термического анализа  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$  в атмосфере синтетического воздуха (скорость нагревания 10 град/мин).

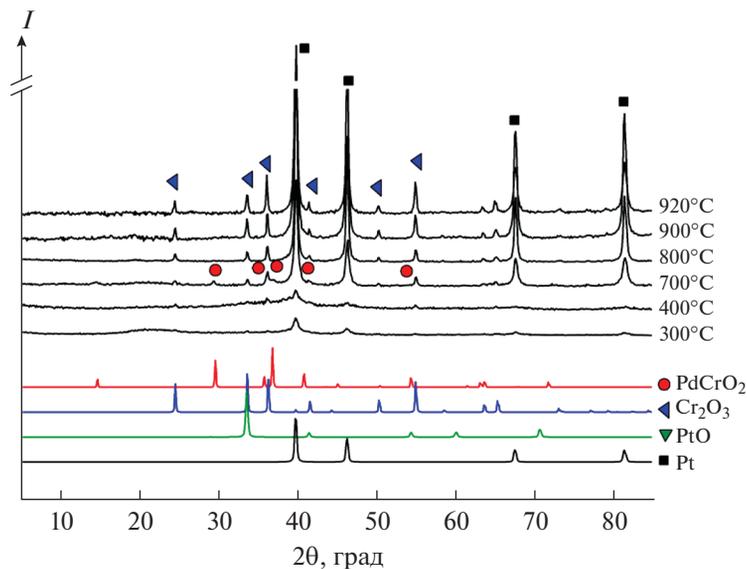


Рис. 4. РФА продуктов термолитиза  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{CrO}_4$  в атмосфере синтетического воздуха при различных температурах.

сталлической структуры. Эксперименты по циклированию показали устойчивость данной комплексной соли при последовательном нагреве до 200°C и охлаждении.

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Potemkin D.I., Maslov D.K., Loponov K. et al. // Front. Chem. 2018. V. 6. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00085>
2. Zadesenets A.V., Filatov E.Y., Plyusnin P.E. et al. // New J. Chem. 2018. V. 42. № 11. P. 8843. <https://doi.org/10.1039/c8nj00956b>
3. Korol'kov I.V., Martynova S.A., Yusenko K.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2010. V. 55. № 9. P. 1347. [Ко-

- рольков И.В., Мартынова С.А., Юсенко К.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 9. С. 1429.] <https://doi.org/10.1134/S0036023610090032>
4. Kirilovich A.K., Plyusnin P.E., Piryazev D.A. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 7. P. 886. [Кирилович А.К., Плюснин П.Е., Пирязев Д.А. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 7. С. 905.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617070099>
  5. Yusenko K.V., Pechenyuk S.I., Vikulova E.S. et al. // J. Struct. Chem. 2019. V. 60. № 7. P. 1062. [Юсенко К.В., Печенюк С.И., Викулова Е.С. и др. // Журн. структур. химии. 2019. V. 60. № 7. P. 1110.] <https://doi.org/10.1134/S0022476619070060>
  6. Makotchenko E.V., Plyusnin P.E., Shubin Y.V. et al. // Russ. J. Inorg. Chem. 2017. V. 62. № 1. P. 12. [Мако-тченко Е.В., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2017. Т. 62. № 1. С. 15.] <https://doi.org/10.1134/S0036023617010119>
  7. Lunca-Popa P., Botsoa J., Bahri M. et al. // Sci. Rep. 2020. V. 10. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-58312-z>
  8. Zhang K.H.L., Xi K., Blamire M.G. et al. // J. Phys. Condens. Matter. 2016. V. 28. № 38. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/38/383002>
  9. Yatsugi K., Ishizaki T., Akedo K. et al. // J. Nanoparticle Res. 2019. V. 21. № 3. <https://doi.org/10.1007/s11051-019-4497-2>
  10. Kaewsai D., Yeamdee S., Supajaroen S. et al. // Int. J. Hydrogen Energy. 2018. V. 43. № 10. P. 5133. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.101>
  11. Potemkin D.I., Saparbaev E.S., Zadesenets A.V. et al. // Catal. Ind. 2018. V. 10. № 1. P. 62. <https://doi.org/10.1134/S2070050418010099>
  12. Fang H., Yang J., Wen M. et al. // Adv. Mater. 2018. V. 30. № 17. <https://doi.org/10.1002/adma.201705698>
  13. Zhang Q., Wu X.-P., Li Y. et al. // ACS Catal. 2016. V. 6. № 9. P. 6236. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01226>
  14. Yu J., Lei J., Yan C. et al. // Asian J. Chem. 2014. V. 26. № 15. P. 4755.
  15. Turikova E.N., Platonov I.A., Khabarova D.S. // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 3. P. 366. [Тупикова Е.Н., Платонов И.А., Хабарова Д.С. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 3. С. 388.] <https://doi.org/10.1134/S0023158419030145>
  16. Filatov E., Lagunova V., Potemkin D. et al. // Chem. Eur. J. 2020. V. 26. № 19. P. 4341. <https://doi.org/10.1002/chem.201905391>
  17. Aulchenko V.M., Evdokov O.V., Kutovenko V.D. et al. // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A. Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip. 2009. V. 603. № 1–2. P. 76. <https://doi.org/10.1016/j.nima.2008.12.164>
  18. Powder Diffraction File. PDF-2. International Centre for Diffraction Data. Pennsylvania. USA. 2014.
  19. Kraus W., Nolze G. // PowderCell 2.4, Program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. Federal Institute for Materials Research and Testing, Berlin, 2000.
  20. Coelho A.A. TOPAS-Academic. Vers. 6.0 (Computer Software). Coelho Software, Brisbane. 2019.
  21. Krumm S. // An interactive Windows program for profile fitting and size/strain analysis. Materials Science Forum. 1996. V. 228–231. P. 183. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.228-231.183>
  22. Mary T.A., Evans J.S., Vogt T. et al. // Science. 1996. V. 272. P. 90. <https://doi.org/10.1126/science.272.5258.90>
  23. Petrushina M.Y., Dedova E.S., Filatov E.Y. et al. // Sci. Rep. 2018. V. 8. № 1. P. 1. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-23529-6>
  24. Monroe J.A., McAllister J.S., Content D.S. et al. Advances in Optical and Mechanical Technologies for Telescopes and Instrumentation III. 2018. V. 10706. <https://doi.org/10.1117/12.2314657>
  25. Arblaster J.W. // Platin. Met. Rev. 2013. V. 57. № 2. P. 127. <https://doi.org/10.1595/147106713X665030>
  26. Mackenzie A.P. // Reports Prog. Phys. 2017. V. 80. № 3. <https://doi.org/10.1088/1361-6633/aa50e5>