

СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ  
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ НА УГЛЕРОДНУЮ ПЛЕНКУ© 2013 г. Л. П. Плюснина, академик А. И. Ханчук, Т. В. Кузьмина,  
Н. Н. Баринов, Г. Г. Лихойдов

Поступило 03.06.2013 г.

DOI: 10.7868/S0869565213360152

В связи с использованием микро- и нанокристаллической платины в качестве катализатора химических реакций существует необходимость ее извлечения из отработанных катализаторов, электронного лома и других вторичных источников. Для этого применяют различные методы: экстракцию, сорбцию на иониты и углеродные сорбенты [1, 2]. Наиболее перспективными считают методы осаждения благодаря их простоте, технологичности и относительной дешевизне [3]. Известно сорбционное извлечение платины из хлоридных и сульфатно-хлоридных растворов [2]; ранее мы описали осаждение нанокристаллов платины из водных и водно-хлоридных растворов на оксиды марганца [4].

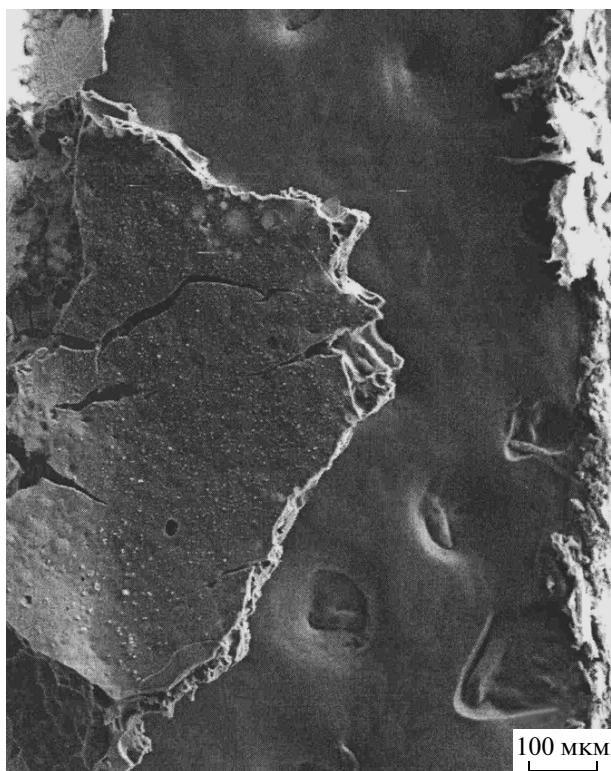
Установлена высокая сорбционная емкость углеродистого вещества (УВ) в отношении платины для системы С–Pt–H<sub>2</sub>O [5]. При добавлении в эту систему элементарной серы или дисульфида железа FeS<sub>2</sub> на внутренних стенках формируется многослойная углеродная пленка. Известно, что углеродные графеноподобные пленки, обладая наивысшей поверхностной энергией, захватывают и удерживают нанокластеры металлов [6, 7]. Рассчитанная энергия взаимодействия этих кластеров и модельных графенов говорит о том, что платина способна создавать относительно прочные химические связи с углеродом.

Настоящая работа посвящена получению углеродной пленки с включениями нано- и микрокристаллической платины из водных растворов (300–400°C,  $P_{\text{общ}} = 1000$  атм). Рассмотрено влияние температуры и времени экспозиции на скорость формирования пленки и размер осаждающихся на нее кристаллов платины. Опыты выполнены в титановых автоклавах емкостью 20 см<sup>3</sup> с использованием платиновых ампул (10 × 100 × 0.2 мм). Давление,

в соответствии с  $P$ – $V$ – $T$ -соотношениями, задавали бидистиллированной водой. Модельным УВ служили асфальтены (50 мг), выделенные из бурых углей месторождения Павловское, Приморье, состава (мас. %): С 75.13, О 18.10, Н 6.54 [5]. Серу в зависимости от состава системы вводили в виде элементарной серы (10 мг) или дисульфида железа (30 мг). Источником Pt при растворении служила внутренняя поверхность ампул. Длительность опытов при изучении систем С–S–O–H–Pt и С–S–Fe–O–H–Pt составляла 42–14 сут при 300 и 400°C соответственно. Экспозиция опытов кинетической серии при 300°C – 3, 7, 10, 17, 30 и 42 сут.

По окончании опытов водную фракцию (ВФ) отфильтровывали, растворы упаривали до влажных солей. Соли растворяли, платину экстрагировали в алкиланилин и анализировали методом электротермической атомизации на абсорбционном спектрометре АА-6800 фирмы “Shimadzu” (чувствительность 0.002 г/т). Равновесная концентрация Pt в ВФ при 300°C ( $\lg m \text{ Pt} = -8.36 \pm 0.10$ ) достигалась за 7 сут, тогда как при 400°C ( $\lg m \text{ Pt} = -7.64 \pm 0.05$ ) – за 3 сут.

После опытов на внутренних стенках ампул формировался черный налет. Состав его на сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) EVO-50XVP варьируется в пределах (мас. %): С 31.09–85.36, Pt 8.46–67.90, S 0–3.42, O 0–2.77. Такая переменность состава, особенно по Pt, обусловлена “просвечиванием” стенок ампул при малой (до 5 мкм) толщине пленки. При съемке на СЭМ была обнаружена микроглобулярная структура налета, включавшего изолированные темные участки с более высоким (до 4.02%) содержанием серы, что свидетельствует о гетерогенизации флюида в рабочем объеме ампул вследствие термолитического разложения и дегазации УВ [5]. В этой связи выполнена дополнительная серия опытов, когда в нижнюю часть ампул вводили платиновые подложки (3 × 5 мм), контактирующие непосредственно с асфальтеном. После вскрытия ампул на

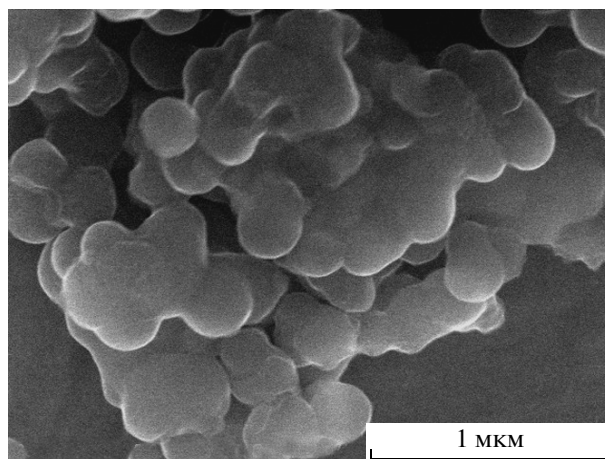


**Рис. 1.** СЭМ-изображение многослойной пористой углеродной пленки с микровключениями металлической платины.

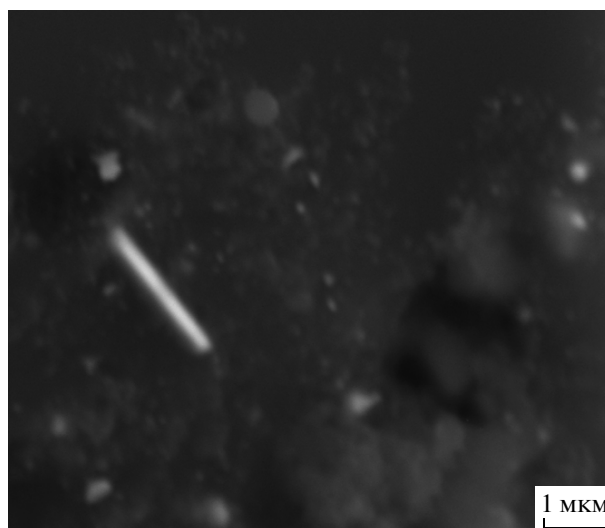
обеих сторонах подложек фиксировали более мощную пленку, на сколе которой были видны слоистая структура и микропористая текстура. На поверхности пленок присутствовали многочисленные дисперсные микровключения металла (рис. 1).

После опытов длительностью 17 сут ( $300^{\circ}\text{C}$ ) пленка толщиной до 10 мкм состояла (мас. %): С 97.7, О 1.44, S 0.03. За 30 сут ее толщина достигала 15 мкм, а состав становился более углеродистым (мас. %): С 99.1–100, S 0.0–0.18. В опытах длительностью до 10 сут в составе более тонких пленок СЭМ фиксирует присутствие Pt, что объясняется влиянием фона подложки. При  $400^{\circ}\text{C}$  в пленках растет содержание (мас. %): О до 2.93, S от 0.44 до 0.72 при усредненном составе: С  $95.43 \pm 1.50$ , О  $2.67 \pm 0.50$ , S  $0.52 \pm 0.20$ . Микросфероиды сохраняются, и их состав близок к таковому пленки (мас. %): С  $96.14 \pm 0.70$ , О  $2.93 \pm 0.19$ , S  $0.50 \pm 0.20$ . Это позволяет говорить о сферической фуллереноподобной структуре микросфероидов и их кристаллизации из газовых пузырьков, что может служить примером конденсации газодисперсной фазы при релаксации системы.

На тонких участках пленки в верхних частях ампул с помощью СЭМ виден результат начального этапа ее осаждения из газового флюида в виде уплотненных наносфероидов (сечением до 200 нм),



**Рис. 2.** Элементы формирования углеродной пленки из микросфероидов. Верхняя часть ампулы,  $300^{\circ}\text{C}$ , 75 ч.



**Рис. 3.** Проволоковидный микрокристалл платины и ее субизометричные зерна (более светлые) на поверхности углеродной пленки.  $400^{\circ}\text{C}$ , 14 сут, СЭМ.

срастание которых обуславливает накопление графеновых микрослоев (рис. 2). На состав такого тонкого, практически двумерного, сфероида (С  $75.94 \pm 0.68$ , Pt  $22.0 \pm 0.49$ , О  $1.29 \pm 0.24$ , S  $0.78 \pm 0.10$  мас. %), влияет фон стенок ампул.

На поверхности пленок формируются дисперсные выделения платины, состав и размер которых варьируются в зависимости от температуры и длительности опытов. Самые мелкие выделения обнаружены в опытах при  $300^{\circ}\text{C}$  длительностью 17 сут. Размер субизометричных округлых образований меняется от 200 нм до 0.5 мкм, а их состав (мас. %) таков: С  $69.57\text{--}73.08$ , Pt  $20.08\text{--}28.71$ , О  $1.70\text{--}1.82$ . С увеличением экс-

позиции опытов до 30 сут зерна платины укрупняются до 1.5–3 мкм, сохраняя субизометричную неправильную форму. В наиболее крупных выделениях уменьшается содержание углерода и кислорода вследствие увеличения доли платины (мас. %): С 41.38–52.06, Pt 47.94–56.13, O 0–0.93. Это связано, скорее всего, с ростом зерен Pt и снижением влияния фона углеродистой пленки.

При 400°C появляются тонкопризматические, четко ограниченные, проволоковидные кристаллы платины длиной до 3 мкм и сечением 0.3 мкм состава (мас. %): С 57.54, Pt 40.90, O 1.57 (рис. 3). Такие необычные формы Pt, свойственные системе с УВ, отличаются от формы ее кубических микро- и нанокристаллов, осаждающихся на гранях кристаллов гаусманита ( $Mn_3O_4$ ) в системе Pt–Mn–O–H [4]. Это позволяет предположить существование в растворе платинаорганических комплексов – протофаз кристаллизации металлической платины. Фрактальный кластер, образуясь в растворе, “прилипает” к поверхности пленки. Следует отметить, что сера, входящая в состав углеродной пленки, отсутствует в субкристаллических выделениях платины. Наряду с такими выделениями в пленке имеются и наноразмерные выделения (~200 нм), что свидетельствует о непрерывном осаждении платины на пленку.

Помимо платины в опытах при 400°C периодически отмечают и неправильные по форме образования серого цвета разного размера (0.2–3 мкм) с более сложным переменным составом (мас. %): С 60.11–84.20, Pt 1.22–19.37, S 0–0.62, O 2.10–16.29, Ti 0–21.73, Fe 0.43–0.63. Их осаждение на пленку связано с материалом титановых автоклавов и иллюстрирует высокую сорбционную активность углеродистых пленок в отношении всех металлов исследуемых растворов.

Итак, в результате наших исследований впервые на поверхности платины синтезирована многослойная углеродная пленка, которая захватывает и удерживает кластеры металлов, присутствующих в водном растворе, благодаря высокой поверхност-

ной энергии [6]. Описана кинетика формирования углеродных пленок, включающая начальную стадию осаждения на подложке плоских наносфероидов, при срастании которых формируются графеноподобные микрослои.

На поверхности пленки осаждаются микрокристаллы платины, размер которых увеличивается от нано- до микрометров с ростом температуры и длительности опытов.

Кристаллизацию платины осуществляли из водных растворов с ее низкой концентрацией ( $10^{-7}$ – $10^{-6}$  г/л). Многослойные углеродные пленки позволяют, таким образом, извлекать металлы из водных растворов даже при их минимальной концентрации. Появление на пленках выделений сложного состава, включающих Ti и Fe, говорит о том, что получение углеродной пленки можно осуществлять на поверхности любого металла и использовать для очистки водных растворов от примесных компонентов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президиума Дальневосточного отделения РАН (проекты 12–3-А-08–154 и 12–2-СУ-08–011).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Водопьянов А.Г., Кожевников Г.Н.* // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 10. С. 1633–1635.
2. *Мельников А.М., Кононова О.Н., Озерова Т.А., Лукьяненко А.С.* // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 10. С. 1625–1632.
3. *Воропаев И.Н., Симонов П.А., Романенко А.В.* // ЖНХ. 2009. Т. 54. № 10. С. 1005–1011.
4. *Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Баринев Н.Н.* // ЖНХ. 2011. Т. 56. № 9. С. 1430–1434.
5. *Plyusnina L.P., Kuz'mina T.V., Likhoidov G.G., Narnov G.A.* // Appl. Geochem. 2000. V. 15. P. 777–784.
6. *Смирнов Б.М.* Физика фрактальных кластеров. М.: Наука, 1991. 134 с.
7. *Медков М.А., Ханчук А.И., Войт А.В. и др.* // ДАН. 2010. Т. 434. № 4. С. 518–521.