

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 541.49:546.92

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ $Mn(II) \rightarrow Mn(III)$ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ
НА КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ НАНОДИСПЕРСНОЙ ПЛАТИНЫ
ПРИ 200–300°C И ДАВЛЕНИИ 1 кбар

© 2011 г. Л. П. Плюснина, Г. Г. Лихойдов, Н. Н. Баринов

Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток

Поступила в редакцию 30.06.2010 г.

В системе $Mn-H_2O-Cl-Pt$ экспериментально установлено влияние фазовых переходов твердых соединений $Mn(II)-Mn(III)$ на растворимость Pt и ее кристаллизацию при 200–300°C ($p_{общ} = 1$ кбар). Кинетические кривые растворения Pt фиксируют кооперативный синергетический эффект в результате совмещения концентрационной и кристаллизационной волн. Процесс сопровождается кристаллизацией неравновесных промежуточных фаз, представленных гидроксидами Mn переменной валентности. Металлическая платина кристаллизуется вследствие резкого увеличения концентрации Pt в растворе в процессе окисления MnO до Mn_3O_4 . На электронном микроскопе наблюдается осаждение агрегатов изометричных нанокристаллов металлической платины сечением 60–550 нм на гранях кристаллов гаусманита (Mn_3O_4). Источником Pt при растворении в системе $Mn-H_2O-Cl$ служили стенки герметизированных платиновых ампул. При увеличении длительности опытов MnO и гидроксиды Mn переходят в гаусманит, устойчивый при этих pT -параметрах. В результате растворимость Pt падает до равновесных значений $lg m_{Pt} = -6.00$ ($t = 300^\circ C$), что исключает осаждение кристаллической платины из растворов.

В последнее десятилетие значительное развитие получили исследования методов синтеза нанодисперсной платины, катализаторы на основе которой используются в различных химических процессах. Наиболее перспективными для синтеза микрокристаллической платины считаются методы осаждения благодаря простоте, технологичности и относительной дешевизне [1]. Чаще всего используется осаждение платины на углеродные носители [1–3]. Наряду с этим известны методы получения платиновой черни в процессе диспропорционирования в нейтральных и кислых средах $2Pt^{2+} = Pt^{4+} + Pt^0$ и при разложении комплексных соединений типа K_2PtCl_6 при нагревании от 150 до 220°C в водных растворах [4]. Метод получения платиновой черни при восстановлении Pt^{4+} до Pt^0 применяется для изготовления катализаторов гидрирования на основе наночастиц платины, нанесенных на углеродные основы [3].

Ранее при экспериментальном изучении процессов растворения металлической Pt в водно-хлоридной среде (200, 300°C, $p_{общ} = 1$ кбар) нами было установлено осаждение микрокристаллов металлической платины на оксиды марганца [5, 6]. Цель настоящей работы – описание кинетики окисления $Mn(II) \rightarrow Mn(III)$ и условий кристаллизации нанодисперсной платины на гранях кристаллов гаусманита (Mn_3O_4), сопровождающейся образованием промежуточных метастабильных гидроксидов Mn.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что при повышенных pT -параметрах растворимость платины существенно зависит от окислительно-восстановительных условий среды [4, 7]. В этой связи для получения корректных результатов мы контролировали редокс-потенциал с помощью твердофазных буферных ассоциаций [8]. В данном исследовании использовались оксиды Mn, комбинация разновалентных форм которого обеспечивала в системе наиболее широкий диапазон изменения окислительно-восстановительного потенциала [9]. В ходе опытов при 200–500°C применяли смеси: $MnO-Mn_3O_4$, $Mn_3O_4-Mn_2O_3$, $Mn_2O_3-MnO_2$ [6]. Следует заметить, что металлическая Pt кристаллизовалась в продуктах опытов лишь при 200–300°C и при участии в исходной буферной смеси MnO.

Работа выполнена ампульным методом в автоклавах из сплавов на основе титана. Источником Pt при растворении служила внутренняя поверхность герметизированных платиновых ампул ($9 \times 80 \times 0.2$ мм). Бидистиллированную воду, растворы 1 М NaCl и 0.1 М HCl вводили в ампулы с учетом $p-V-T$ соотношений по воде под давлением 1 кбар. Летучесть кислорода в опытах при 200 и 300°C контролировали по смеси $MnO-Mn_3O_4$ (200 мг). Герметизацию ампул осуществляли электродуговой сваркой с помощью графитовых электродов. Модальное количество раствора определяли взвешиванием ампул до и после опыта с точностью до 0.0001 г. В качестве исходного использовали реактив MnO марки “о. с. ч.”.

Гаусманит (Mn_3O_4) синтезировали за 25 сут нагреванием MnO в воде при $300^\circ C$ и 1 кбар. Гаусманит диагностирован на аппарате ДРОН-3 (Cu монохроматизированное излучение) по отражениям (d/n): 4.92, 3.08, 2.76, 2.49, 2.37, 2.036, 1.797, 1.701 и 1.642 Å, эталон ASTM 25-1158.

Время закалки автоклавов холодной водой не превышало 3 мин. В растворы, закаленные после опытов, добавляли для стабилизации комплексов Pt 0.1 М HCl и фильтровали. Фильтрат доводили до влажных солей, обрабатывали царской водкой, добавляли конц. HCl и выпаривали в присутствии H_2O_2 до влажных солей. Соли растворяли в 3 М HCl и затем экстрагировали платину в N-алкиланилин. После разложения органического экстракта и добавления для повышения чувствительности $La(NO_3)_3$ измеряли содержание Pt по обычной схеме: с помощью атомного абсорбера фирмы Hitachi с точностью 25 отн. %. Фазовый состав твердых продуктов опыта определяли методом рентгенофазового анализа, химический — путем анализа на сканирующем электронном микроскопе EVO-50 XVP, оснащенный системой INCA-350 с энергодисперсионным спектрометром рентгеновского излучения. Исследования дополнены съемкой на сканирующем электронном микроскопе S-5500 Hitachi (ускоряющее напряжение 20 кВ). Изображения получали на вторичных и обратно отраженных электронах.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Продукты опытов при 200 и $300^\circ C$, включающие, по результатам РФА, до 5 мас. % $Pt_{мет}$, были изучены на электронном микроскопе. Полученные микрофотографии дисперсной металлической Pt свидетельствуют о ее кристаллизации в виде агрегатов сложных геометрических форм сечением 3–5 мкм. Эти агрегаты обычно располагаются на гранях идиоморфных кристаллов гаусманита и состоят из отдельных изометричных зерен $Pt_{мет}$ размером 60–500 нм со сложной “бородавчатой” поверхностью (рис. 1а). Энергодисперсионный спектр микроагрегатов платины включает пики С, О, Pt и Mn (рис. 1б). Пик углерода обусловлен напылением проводящей углеродной пленки (для снятия заряда при съемке диэлектриков). Пики О и Mn связаны с характеристическим рентгеновским излучением, возбуждаемым матричным кристаллом (оксид Mn).

Вследствие неустойчивости Mn^{2+} при 200 и $300^\circ C$ наблюдали окисление исходного MnO в Mn_3O_4 с промежуточной кристаллизацией метастабильных интермедиатов — гидроксидов Mn — в соответствии с правилом ступеней Оствальда. Промежуточной фазой в опытах с водным флюидом служил фейткнехтит (β - $MnOOH$). Образование его описывает реакция протонирования: $2Mn^{2+} + 0.5O_2 + 3H_2O = 2MnOOH + 4H^+$ [10]. Диагностирован фейткнехтит рентгеном по отражениям (d/n): 4.63, 2.66, 2.37,

1.99 Å (ASTM 18-804). В растворах 1 М NaCl и 0.1 М HCl наряду с $MnOOH$ в качестве промежуточных фаз кристаллизуются кемпит $Mn_2(OH)_3Cl$ и пирохроит $Mn(OH)_2$. Они диагностированы по отражениям: 5.75, 5.40, 4.31, 2.98, 2.91, 2.83, 2.39, 2.33, 2.17, 1.92, 1.78 Å (ASTM 25-1158) и 4.61, 2.48, 2.39, 1.82 Å (ASTM 18-787) соответственно. Образование этих фаз в водно-хлоридных растворах можно описать реакцией: $3MnOOH + 0.5H_2O + HCl = Mn(OH)_2 + Mn_2(OH)_3Cl + 0.75O_2$. Эту реакцию сопровождает выделение кислорода, вследствие чего $Mn(OH)_2$ окисляется до $MnOOH$ по схеме: $Mn(OH)_2 + 0.25O_2 = MnOOH + 0.5H_2O$. В зависимости от длительности опытов β - $MnOOH$ появляется периодически в продуктах опытов наряду с $Mn_2(OH)_3Cl$ и $Mn(OH)_2$. Периодичность кристаллизации промежуточных метастабильных фаз синхронизирована с колебаниями редокс-потенциала, активности воды, величины pH и в итоге приводит к увеличению растворимости Pt. Результатом является осаждение из растворов кристаллов металлической платины (d/n : 2.265, 1.96, 1.387, 1.183, 1.133 Å), помимо которой в продуктах опытов диагностируются и гидроксиды Mn.

Устанавливается прямая связь между растворимостью Pt, кристаллизацией интермедиатов и металлической платины. В водном растворе концентрация Pt_{aq} ($lg m_{Pt}$) варьирует от -5.72 до -4.03 в зависимости от длительности опытов (рис. 2, 3). При максимальном содержании Pt фиксируются наибольший выход $MnOOH$ до 10% от состава фаз в твердых продуктах опытов и максимальная интенсивность отражений кристаллической платины на дифрактограммах. В растворе 0.1 М HCl величина $lg m_{Pt}$ варьирует в диапазоне $-5.54 \dots -3.81$. При этом в составе твердых продуктов опытов преобладает $Mn_2(OH)_3Cl$, в то время как $MnOOH$ присутствует в количестве до 5% и менее. Наибольший выход кристаллической платины наблюдается в хлоридных растворах при значении $lg m_{Pt} = -3.81$ и повышенном содержании кемпита в продуктах опытов.

Для окислительно-восстановительных систем, далеких от химического равновесия, проявление автоколебательных волновых процессов типично и сопровождается периодическим выпадением продуктов реакции в осадок [11]. В соответствии с теорией активированного комплекса [12], соединение β - $MnOOH$, валентность Mn в котором варьирует от 2.67 до 3.0 [10], находится на вершине потенциального барьера в состоянии неустойчивого и непрерывного образования и разрушения. Отсутствие в продуктах длительных опытов гидроксида Mn подтверждает его промежуточный характер и неравновесные условия формирования. В изученной системе обнаруживается, таким образом, связь между концентрацией Pt_{aq} и эволюцией интермедиатов Mn (рис. 2, 3). При сравнении кинетических кривых

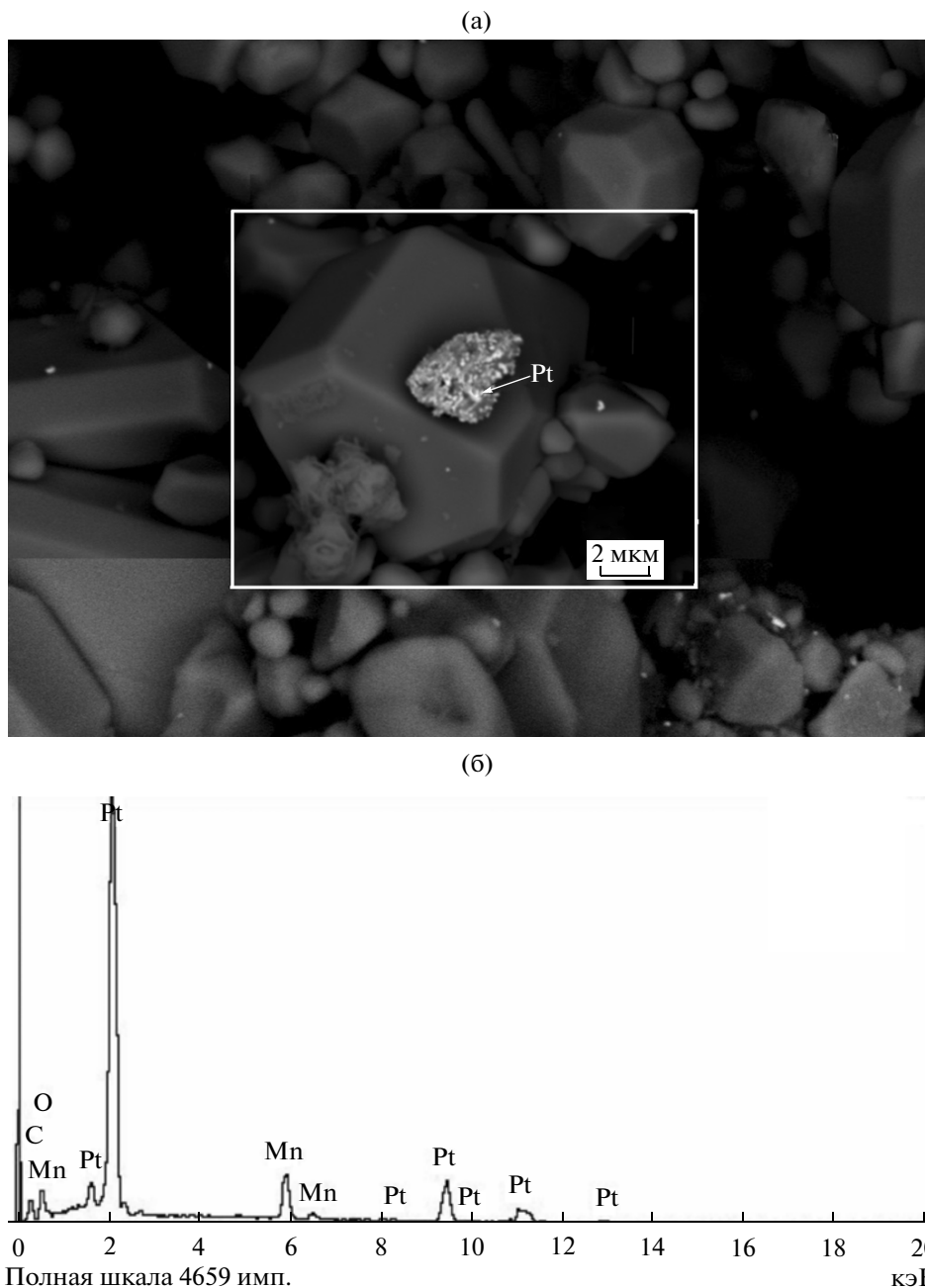


Рис. 1. Агрегаты ультрадисперсных зерен $Pt_{мет}$ на гранях кристаллов гаусманита (а) и энергодисперсионный спектр одного из зерен (б).

растворения платины обнаруживается, что максимумы ее концентрации в растворах формируются в период кристаллизации промежуточных фаз. С переходом последних в устойчивый гаусманит концентрация Pt в растворах падает. Известно, что в интервале 200–400°C гаусманит кристаллизуется в поле своей устойчивости [13], что подтверждают наши опыты, в ходе которых дальнейшее окисление Mn_3O_4 не отмечалось. При 400°C MnO стабилизируется, и буферная смесь $MnO-Mn_3O_4$ уже не меняет своего состава по ходу опытов. В этом случае экстре-

мумы на кинетической кривой растворения платины отсутствуют, и равновесное содержание Pt_{aq} устанавливается в течение первых четырех суток (рис. 4).

Связь между кристаллизацией метастабильных гидроксидов Mn и концентрацией Pt_{aq} в сосуществующих с ними растворах подтверждают результаты параллельных опытов, выполненных нами при 300°C с магнетит-гематитовым ($Fe_3O_4-Fe_2O_3$) буфером. Поскольку оба оксида железа устойчивы при этой температуре [8], образования новых твердых

фаз в продуктах опытов не наблюдается и экстремум на кинетической кривой растворения Pt отсутствует (рис. 3).

Рентгенофазовый анализ продуктов опытов на изотерме $200^\circ C$ в присутствии смеси $MnO-Mn_3O_4$ фиксирует следующий порядок смены минеральных ассоциаций во времени: $MnO + Mn_3O_4$ (исх.) $\rightarrow MnOOH + Mn_3O_4 + Pt$ (9 сут) $\rightarrow Mn(OH)_2 + Mn_3O_4 + Pt$ (15 сут) $\rightarrow Mn_2(OH)_3Cl + MnOOH + Mn_3O_4 + Pt$ (30 сут) $\rightarrow Mn_3O_4$ (60 сут). При $300^\circ C$ происходит аналогичная смена минеральных ассоциаций. Разница состоит в том, что переход метастабильных интермедиатов в стабильный гаусманит при выполнении опытов в платиновых ампулах завершается за 15 сут. В случае золотых ампул окисление $Mn(II) \rightarrow Mn(III)$ требует более длительного промежутка времени [6], что свидетельствует о каталитическом влиянии платины на окислительные процессы в системе. Интенсивность пиков максимума концентраций на кинетических кривых растворения платины совпадает в опытах с водой и растворами 1 М NaCl, 0.1 М HCl (рис. 2, 3). Это говорит о том, что валовую концентрацию платины в растворах определяют главным образом гидросокомплексы Pt [4]. Резкий рост концентрации Pt в растворах вплоть до ее высаживания скорее всего связан с изменением активности воды при кристаллизации гидроксидов Mn.

Каталитическое влияние платины на процессы окисления марганца можно описать реакциями с участием $Pt(OH)_2$ и выделением свободного кислорода, который ускоряет окисление Mn^{2+} : $MnO + Pt(OH)_2 = MnOOH + Pt + 0.5H_2O + 0.25O_2$; $3MnOOH + Pt(OH)_2 = Mn_3O_4 + Pt + 1.75O_2 + 2.5H_2O$. Активация процессов окисления, в свою очередь, приводит к аномалиям в кинетике растворения платины.

Согласно теории фазовых превращений, формирование зародышей новых фаз, в том числе и промежуточных гидроксидов (β - $MnOOH$, $Mn(OH)_2$ и $Mn_2(OH)_3Cl$), ведет к увеличению удельной поверхности кристаллов и, как следствие, к росту суммарной поверхностной энергии. Флюидизация подобного тонкодисперсного субстрата определяет высокую активность химической системы, склонной в этом состоянии к бифуркации [14]. Совпадение кристаллизационной и концентрационной волн в процессе эволюции твердых Mn-фаз и связь этого обстоятельства с содержанием Pt_{aq} в сосуществующих растворах является признаком кооперативного синергетического эффекта самоорганизующейся системы с соподчинением одних макропеременных другим [15].

Полученные результаты позволяют заключить, что осаждение $Pt_{мет}$ на грани кристаллов Mn_3O_4 происходит по достижении концентрации насыщения Pt_{aq} в процессе кристаллизации метастабильных

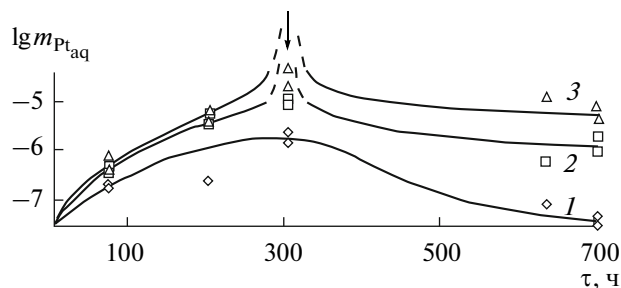


Рис. 2. Кинетические кривые растворения платины (моль Pt на 1 кг воды) при $200^\circ C$, 1 кбар (исходная смесь $MnO-Mn_3O_4$). 1 – вода; растворы: 2 – 1 М NaCl, 3 – 0.1 М HCl; стрелка фиксирует осаждение Pt из растворов в экстремальных условиях.

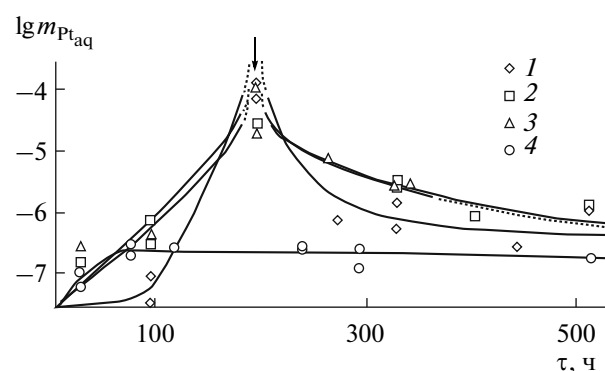


Рис. 3. Кинетические кривые растворения Pt при $300^\circ C$ и 1 кбар (исходная смесь $MnO-Mn_3O_4$). 1 – вода, 2 – 1 М NaCl, 3 – 0.1 М HCl, 4 – вода в присутствии буфера $Fe_3O_4-Fe_2O_3$.

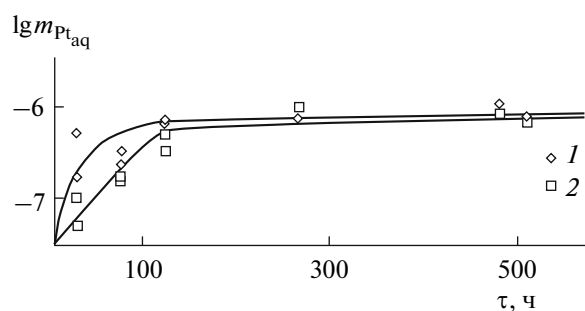


Рис. 4. Кинетические кривые растворения Pt в воде при $400^\circ C$ и 1 кбар. Буферные ассоциации: 1 – $MnO-Mn_3O_4$, 2 – $Fe_3O_4-Fe_2O_3$.

гидроксидов. Период существования последних заметно увеличивается со снижением температуры. Так, если при $25^\circ C$ цикл окисления MnO составляет 17 мес. [16], то при $200^\circ C$ он сокращается до 2 мес., а при $300^\circ C$ завершается в течение 15 сут. Оптимальная длительность опытов, в ходе которых кристаллизуется максимум нанодисперсной платины, составляет 300 и 135 ч при 200 и $300^\circ C$ соответственно.

Образование платиновой черни путем реакции диспропорционирования $2\text{Pt}^{2+} = \text{Pt}^{4+} + \text{Pt}^0$ в водных растворах наблюдалось при нагревании в диапазоне 150–220°C [4]. В наших опытах с участием оксидов Mn платиновая чернь как на стенках ампул, так и на гранях кристаллов гаусманита не появлялась. В этом случае кристаллизация металлической платины проходила иным путем: осаждением из насыщенных растворов вслед за резким увеличением концентрации Pt. Последнее обусловлено влиянием синергетического кооперативного эффекта, возникающего в ходе неравновесной кристаллизации метастабильных гидроксидов Mn, что способствует экстремальному увеличению активности воды. Необходимо отметить, что аналогичный процесс сорбции платины на оксиды марганца осуществляется и в природных условиях. Так, в осадках субстрата Тихого океана широко представлены железомарганцевые конкреции и корки с повышенной концентрацией платины. Описанная выше связь между эволюцией составов твердых фаз в системе Mn–H₂O–Cl и растворимостью Pt подтверждается повышенной величиной отношения Pt/Mn в морской воде, более чем в 300 раз превосходящей таковую в океанической коре [17].

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов Президиума ДВО РАН (09-3-А-08-415, 09-2-СУ-8-002, 09-1-ОНЗ-03).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронаев И.Н., Симонов П.А., Романенко А.В. // Журн. неорганической химии. 2009. Т. 54. № 10. С. 1005.
2. Гололобов А.М., Бекк И.Е., Брагина Г.О. и др. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 6. С. 864.
3. Куц С.Д., Куюнко Н.С., Тарасов Б.П. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 6. С. 895.
4. Коваленко Н.Л., Кожуховская Г.А., Мальчиков Г.Д., Греловская Н.А. // Журн. неорганической химии. 1981. Т. 26. № 8. С. 2172.
5. Плюснина Л.П., Лихойдов Г.Г., Некрасов И.Я., Щека Ж.А. // Докл. РАН. 1997. Т. 353. № 5. С. 631.
6. Плюснина Л.П. // Геохимия. 2002. № 1. С. 80.
7. Gammons C.H. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1995. V. 59. P. 1655.
8. Chou I.M. Hydrothermal Experimental Techniques / Ed. Eugster H.P. N.Y.: John Wiley & Sons, 1987. P. 61.
9. Граменицкий Е.Н., Котельников А.Р., Батанова А.М. и др. Экспериментальная и техническая петрология. М.: Научный мир, 2000. 416 с.
10. Murray J.W., Dillard J.G., Giovanoli R. et al. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1985. V. 49. P. 463.
11. Быстрой Г.П., Пивоваров Д.В. Неравновесные системы. Свердловск: Изд-во Уральск. ун-та, 1989. 186 с.
12. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. М.: Высш. школа, 1988. 486 с.
13. Post J.E., Von Drella R.B., Buseck P.P. // Acta Crystallogr. 1982. V. 38. P. 1056.
14. Летников Ф.А. Синергетика геологических систем. Новосибирск: Наука, 1992. 232 с.
15. Хакен Г. Синергетика. М.: Мир, 1985. 419 с.
16. Hem J.D., Lind C.J. // Geochim. Cosmochim. Acta. 1983. V. 47. P. 2037.
17. Jacinto C.S., Berg C.H. // Nature. 1989. V. 338. P. 332.