

УДК 548.73

ДВОЙНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ СОЛИ $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$,
 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ — ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКИ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСПЛАВОВ Pd—Rh

А.А. Рыбинская¹, П.Е. Плюснин^{1,2}, Е.А. Быкова¹, С.А. Громилов^{1,2}, Ю.В. Шубин^{1,2},
С.В. Корнев^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск,
e-mail: aleksandra1987@yandex.ru

²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 28 июня 2011 г.

Синтезированы и охарактеризованы две новые двойные комплексные соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3 \times [\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$ (I) и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II). Разработаны методики получения однофазных осадков солей. Кристаллографические данные I: $a = 18,915(2)$, $V = 6767,4 \text{ \AA}^3$, пр. гр. $F-43c$, $Z = 8$, $d_x = 2,548 \text{ г/см}^3$; II: $a = 21,160(6)$, $b = 8,085(7)$, $c = 21,363(4) \text{ \AA}$, $\beta = 91,71(4)^\circ$, $V = 3661,1(6) \text{ \AA}^3$, пр. гр. $P2_1/c$, $d_x = 2,357 \text{ г/см}^3$. Проведено исследование термических свойств полученных соединений в атмосфере водорода и гелия. Показано, что конечным продуктом их разложения и в инертной, и восстановительной атмосфере является порошок, состоящий из биметаллических наноразмерных частиц (наносплава) $\text{Pd}_{0,59}\text{Rh}_{0,41}$ (пр. гр. $Fm-3m$, $a = 3,856(2) \text{ \AA}$, размер кристаллитов — 8—11 нм).

Ключевые слова: родий, палладий, двойные комплексные соли, РСА, термический анализ, наносплав.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наночастицы благородных металлов находятся в зоне пристального внимания исследователей. Такие частицы могут применяться в создании биологических сенсоров [1, 2], носителей информации большой емкости [3] и, в особенности, в катализе [4, 5]. Их уникальные физико-химические [6—8], магнитные [9, 10] и оптические [11] свойства делают их важными объектами для изучения как с фундаментальной, так и с практической точки зрения. К настоящему времени существует множество методов синтеза наночастиц, состоящих из атомов металла только одного сорта [12]. Переход к синтезу двух- и многокомпонентных частиц сопряжен с рядом трудностей, связанных с необходимостью соблюдения требуемого соотношения компонентов и заданного их распределения в объеме частиц.

Двойные комплексные соли типа $[\text{M}'\text{L}'_n][\text{M}''\text{L}''_m]$, где M' и M'' — металлы-комплексообразователи, L' и L'' — лиганды, являются перспективными предшественниками для синтеза биметаллических наночастиц. Атомы металлов в исходном комплексе "перемешаны" на молекулярном уровне, что способствует получению биметаллических твердых растворов замещения при термическом разложении предшественника. Температуры термолиза (200—400 °С) существенно ниже температур плавления индивидуальных металлов, что делает данный способ синтеза привлекательным с практической точки зрения. Важным фактором является то, что соотношение металлов в получаемых наночастицах постоянно и строго задается стехиометрическим составом исходной комплексной соли.

Данная работа является продолжением исследования двойных комплексных солей, являющихся соединениями-предшественниками получения наноразмерных твердых растворов в системе Pd—Rh. Ввиду того что эта биметаллическая система является весьма перспективной с точки зрения применения в катализе (например, может использоваться в составе трехмаршрутных катализаторов [13, 14]), синтез новых предшественников, содержащих эти металлы, представляется важной практической задачей. Ранее нами были синтезированы комплексные соли состава $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{PdX}_4]$, где X — Cl [15, 16], Br [17], и изучены их термические свойства и продукты термоллиза. Однако для нужд катализа предпочтительно, чтобы соединение-предшественник не содержало атомов галогенов, так как продукты термического разложения таких предшественников могут являться каталитическими ядами. В связи с этим в настоящее время основная направленность наших работ сосредоточена на синтезе и исследовании новых двойных комплексных солей, не содержащих в своем составе атомов хлора или брома. Так, получена и структурно охарактеризована двойная комплексная соль $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{Rh}(\text{NH}_3)(\text{NO}_2)_5]$ [18].

Цель настоящей работы — синтез и исследование физико-химических свойств двойных комплексных солей $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$ (I) и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II). Помимо этого получены и охарактеризованы методами РФА и ПЭМ продукты их термического разложения в инертной и восстановительной атмосферах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные комплексы $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ и $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ синтезировали согласно методикам, описанным в [19] и [20] соответственно. Комплекс II был синтезирован следующим образом. К 5 мл 0,1 М раствора $\text{Na}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ приливали равный объем 0,15 М раствора $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. Синтез вели при охлаждении (температура растворов не превышала 5 °С). Выпавшие белые игольчатые кристаллы незамедлительно отфильтровывали на стеклянном пористом фильтре (пористость 16), промывали небольшим количеством воды, спирта, сушили на воздухе. Выходы 70—80 %.

Комплекс I синтезировали аналогично, но при температуре ~20—25 °С. Выпавшие желтоватые кристаллы оставляли под маточным раствором на сутки, после чего осадок отфильтровывали, промывали водой, спиртом и сушили на воздухе. Выходы 85—95 %. Продукты охарактеризованы методами дифференциального термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ), атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

Элементный анализ на содержание металлов проводили методом ААС на спектрофотометре ICE-3000 SOLAAR. Для этого навеску соли растворяли при нагревании в концентрированной соляной кислоте, переносили в мерную колбу и доводили до метки 1 М раствором HCl. Относительное стандартное отклонение метода — 0,03. Данные элементного анализа приведены в табл. 1.

Термогравиметрические измерения в атмосфере гелия и смеси гелия с водородом (1:1) проводили с использованием термовесов TG 209 F1 Iris® фирмы NETZSCH. Масса навески 5—10 мг, Al-тигель, поток газа 70 мл/мин, скорость нагрева 10 град./мин. Обработку результатов экспериментов проводили с использованием стандартного пакета программного обеспечения Proteus Analysis.

Рентгенодифрактометрическое исследование поликристаллических образцов I и II проведено на установке ДРОН-SEIFERT-RM4 (CuK_α -излучение, графитовый монохроматор на отра-

Т а б л и ц а 1

Результаты ААС

	$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$ (I)		$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (II)	
	Pd	Rh	Pd	Rh
Найдено, %	24,9	16,1	24,5	15,9
Вычислено, %	24,92	16,07	24,57	15,84

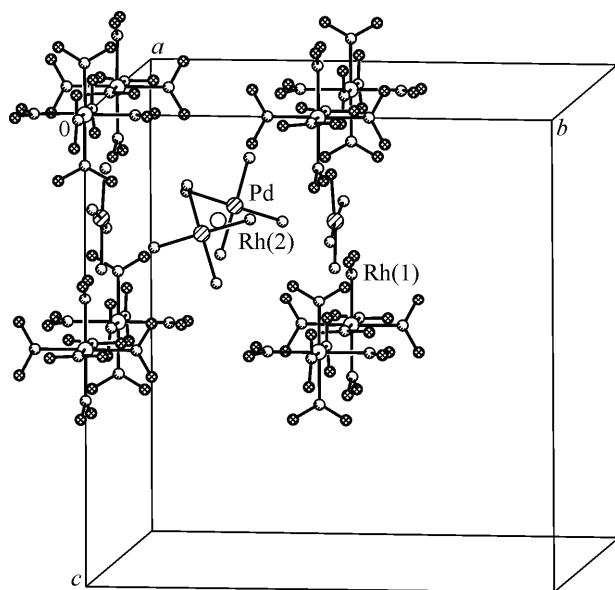


Рис. 1. Упаковка одного октанта элементарной кубической ячейки кристаллической структуры $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$. Не показаны атомы водорода, принадлежащие молекулам аммиака, и окружение атома Rh(2)

Т а б л и ц а 2

Координаты атомов в структуре
 $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$

Атом	x/a	y/b	z/c
Rh(1)	0	0	0
N(1)	0	0,109	1/2
O(1)	-0,003	0,358	0,056
Pd(1)	1/4	1/4	0
N(2)	0,004	0,219	-0,147
Rh(2)	1/4	1/4	1/4

женном пучке, комнатная температура). Регистрацию дифрактограмм проводили в пошаговом режиме, в диапазоне углов 2θ для комплексных солей от 5 до 60° , для продуктов термоллиза — от 5 до 135° . Уточнение параметров кристаллических решеток проводили с использованием программы Powder Cell 2.4 [21]. Рентгенофазовый анализ продуктов термоллиза вы-

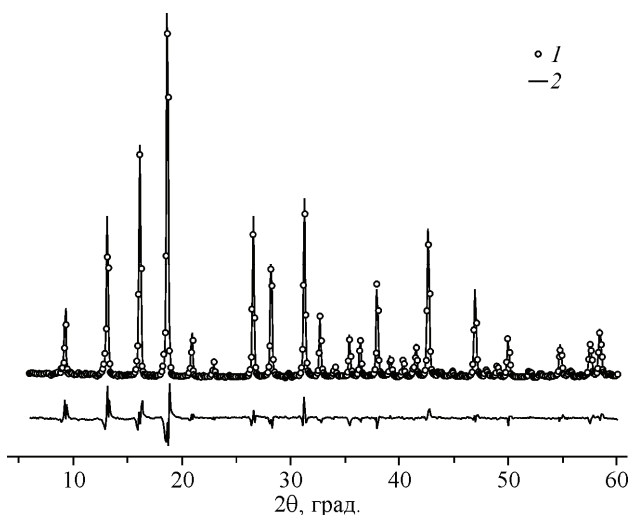
полнен с использованием базы данных PDF [22]. Средний размер кристаллитов (области когерентного рассеяния — ОКР) рассчитывали из интеграционного уширения дифракционных линий по формуле Шерера [23] с помощью программы WinFit 1.2 [24].

Исследование монокристалла $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$ проведено на автоматическом дифрактометре BRUKER X8 APEX (MoK α -излучение, графитовый монохроматор) при $T = 150$ К. Кристаллографические характеристики: $a = 18,8343(2)$ Å, $V = 6681,11$ Å³, пр. гр. $F-43c$, $Z = 8$, $d_x = 2,548$ г/см³. Все расчеты выполнены по комплексу программ SHELX-97 [25]. Несовершенство монокристалла **I** не позволило провести полную расшифровку структуры, можно говорить лишь об определении мотива ее построения, в частности, не локализованы атомы нитро-групп, координированных атомом Rh в позиции (1/4 1/4 1/4), а также атомы водорода, принадлежащие молекулам аммиака. Координаты атомов и их эквивалентные тепловые параметры приведены в табл. 2. Упаковка кристаллической структуры **I** показана на рис. 1. Основные геометрические характеристики комплексного аниона $[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]^{3-}$: Rh—N 2,05 Å, N—O 1,23 Å, $\angle \text{O—N—O}$ 120° хорошо совпадают с аналогичными характеристиками комплексного аниона в кристаллической структуре $(\text{NH}_4)_2\text{Na}[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$ 2,051 и 1,237 Å, $119,0^\circ$ [26] соответственно. Геометрические характеристики комплексного катиона $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ — Pd—N 2,02 Å, $\angle \text{N—Pd—N}$ $90,1^\circ$ — также хорошо соответствуют известным в литературе, см., например, [18].

Полученные кристаллоструктурные характеристики **I** были использованы при индифференцировании дифрактограммы (рис. 2): отсутствие "лишних" отражений свидетельствует об однофазности образца. Полнопрофильное уточнение дифрактограммы проведено по программе Powder Cell 2.4 [21] до $R_p = 12,24$, $R_{wp} = 20,41$, $R_{exp} = 4,67$. Для описания профилей пиков использовали функцию псевдо-Войта ($u = 0,55$, $v = -0,32$, $w = 0,07$). Получены следующие кристаллографические характеристики: $a = 18,915(2)$ Å, $V = 6767,4$ Å³, пр. гр. $F-43c$, $Z = 8$, $d_x = 2,548$ г/см³.

Дифрактограмма **II** была полностью проиндифференцирована по аналогии с дифрактограммой изоструктурной фазы $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [27]. Полнопрофильное уточнение дифрактограммы проведено до $R_p = 14,70$, $R_{wp} = 20,05$, $R_{exp} = 4,21$, для описания профилей пиков использовали функцию псевдо-Войта ($u = -0,68$, $v = 0,28$, $w = -0,002$). Получены следующие кристаллографические характеристики: $a = 21,160(6)$, $b = 8,085(7)$, $c = 21,363(4)$ Å, $\beta = 91,71(4)^\circ$, $V = 3661,1(6)$ Å³, пр. гр. $P2_1/c$, $d_x = 2,357$ г/см³.

Рис. 2. Дифрактограмма комплекса **I**: 1 — экспериментальная, 2 — расчетная.
Внизу — разница экспериментальной и расчетной дифрактограмм



Микрофотографии продуктов разложения двойных комплексных солей и данные локальной рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС-ПЭМ) были получены при помощи просвечивающего электронного микроскопа JEM-2010 (JEOL, Япония).

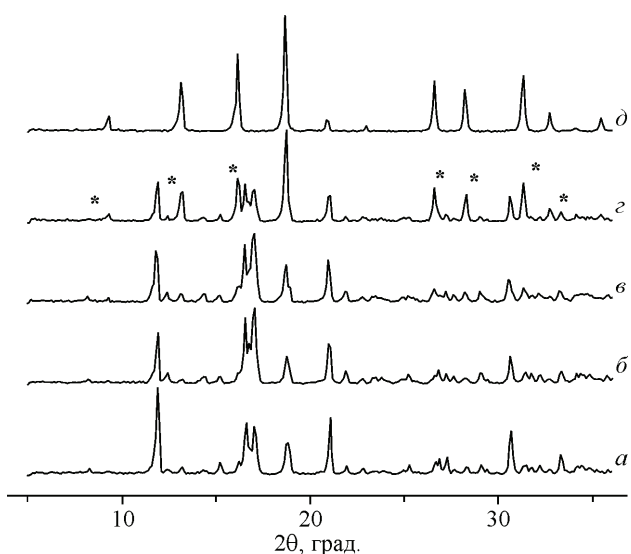
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс **II** удается получить в виде однофазного продукта только при температуре проведения синтеза не выше 5 °С и немедленном отделении выпавших кристаллов на фильтре. Данные условия необходимо выдерживать очень строго, иначе осадок окажется загрязненным примесью соединения **I**. Выдерживание моногидрата **II** под маточным раствором в течение суток приводит к формированию однофазного осадка, содержащего только комплекс **I**. По-видимому, комплекс **I** при комнатной температуре является термодинамически более устойчивым, чем комплекс **II**.

Удаление кристаллизационной воды, происходящее при нагревании комплекса **II**, не приводит к изменению его кристаллической структуры. Дифрактограммы (*б*) и (*в*) (рис. 3), полученные для комплекса **II**, выдержанного при 80 °С в течение 2 ч и при 90 °С в течение 24 ч соответственно, полностью совпадают с дифрактограммой (*а*), полученной для свежееосажденного **II**. При этом, по данным термогравиметрического анализа, комплекс **II** полностью теряет кристаллизационную воду (1,4 % массы). Фаза кубического комплекса **I** начинает появляться в дегидратированном образце только через месяц (при хранении в закрытом бюксе при комнатной температуре — рис. 3, дифрактограмма (*з*)). Дифракционные пики на углах 9,2, 13,1, 16,1, 26,6, 28,3, 31,3, 32,7° (отмечены звездочками), несомненно, относятся к комплексу **I**, имеющему кубическую структуру (дифрактограмма свежееосажденного кубического комплекса **I** приведена на рис. 3, *д*). Таким образом, в растворе ключевой стадией перехода "моногидрат **II**—безводный комплекс **I**", по-видимому, являются растворение изначально выпавших кристаллов **II** и кристаллизация термодинамически более устойчивого комплекса **I**. Наличие воды как растворителя является необходимым условием такого перехода.

Рис. 3. Экспериментальные дифрактограммы: свежеприготовленного моногидрата **II** (*а*), моногидрата **II**, выдержанного при 80 °С в течение 2 ч (*б*); моногидрата **II**, выдержанного при 90 °С в течение 24 ч (*в*); продукта дегидратации моногидрата **II** через 1 мес. хранения при комнатной температуре (*з*); свежеприготовленного комплекса **I** (*д*).

Звездочкой на дифрактограмме *з* обозначены дифракционные пики, относящиеся к комплексу **I**



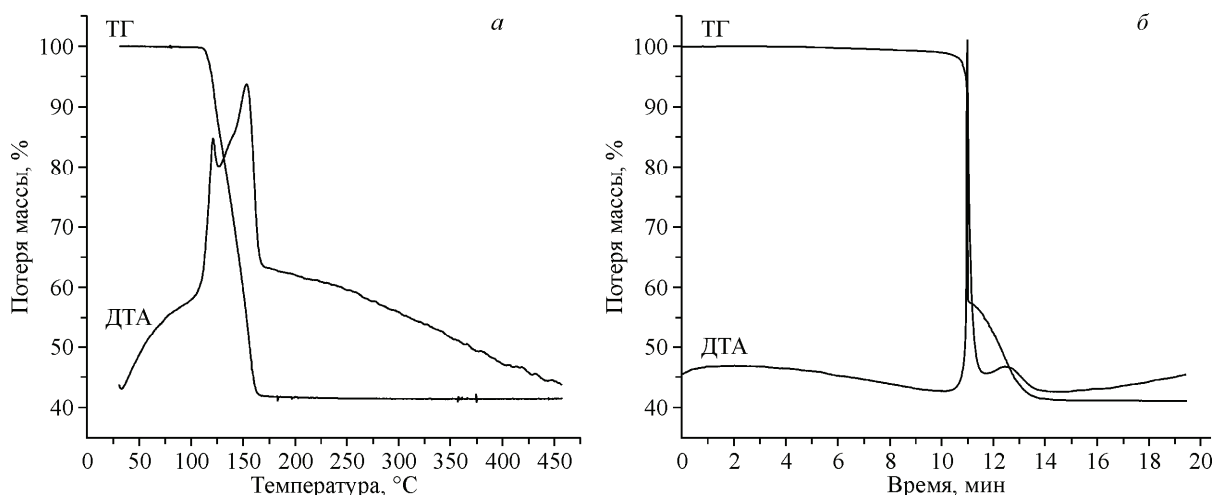


Рис. 4. Термограмма комплекса I (а) и II (б) в атмосфере водорода при скорости нагрева 10 град./мин

Анализ кривых ТГ и ДТА показывает, что термическое разложение комплексов I и II в инертной и восстановительной атмосфере протекает одинаково (термограммы комплексов в атмосфере водорода приведены на рис. 4, а и б). Отличие первой стадии термического разложения моногидрата II состоит в удалении кристаллизационной воды в интервале температур 20—100 °С. Дальнейшее разложение начинается при температуре 120—130 °С и протекает с быстрой потерей массы. На кривых ТГ и ДТГ можно выделить две плохо разделенные стадии, которые сопровождаются значительными экзотермическими эффектами.

Температура окончания процесса термолитиза в атмосфере водорода составляет 180 °С, в гелии — 350 °С. Отметим, что резкое выделение большого количества газообразных продуктов в процессе термолитиза как в инертной, так и в восстановительной атмосфере приводит к частичной потере образца в результате его выброса из тигля. Это не позволяет достаточно точно провести термогравиметрический анализ на сумму металлов.

Промежуточные продукты, выделенные на различных стадиях термолитиза I и II, оказались рентгеноаморфными. Исследование термолитиза *in situ* с использованием синхротронного излучения также не дало результатов, поскольку в результате термического разложения комплекса $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]_2$ происходит вспенивание образца выделяющимися в процессе разложения газами и выход образца из плоскости юстировки рентгеновской камеры. Данное затруднение не удалось преодолеть даже при использовании инертного теплового разбавителя (мелкодисперсного порошка плавленого кварца).

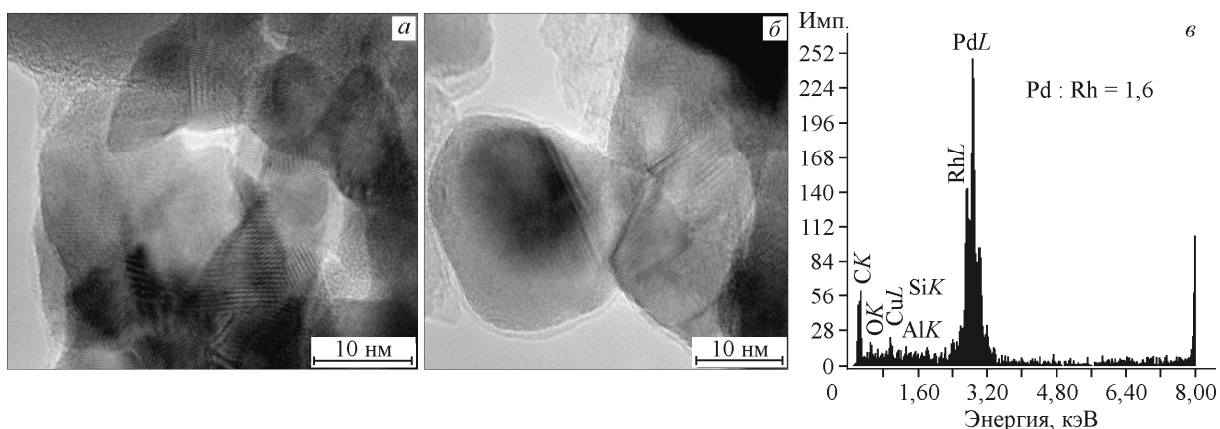


Рис. 5. Данные ПЭМ (а, б) и ЭДС (в) анализа для продукта разложения комплекса I в водороде

По данным РФА конечным продуктом разложения как комплекса I, так и комплекса II в инертной или восстановительной атмосфере является гомогенный твердый раствор Pd—Rh с параметром элементарной гранецентрированной кубической ячейки $a = 3,856(2)$ Å. Состав твердого раствора (59 ± 2 ат.% Pd, 41 ± 2 ат.% Rh) был определен по экспериментальной зависимости $a(x)$ для твердых растворов $\text{Pd}_x\text{Rh}_{1-x}$ известного состава [28]. Вычисленное таким образом соотношение металлов в полученных твердых растворах соответствует соотношению Pd:Rh в исходных комплексах. Полученное значение хорошо согласуется с данными ЭДС-ПЭМ (Pd:Rh = 1,6) (рис. 5).

Размер кристаллитов, определенный по уширению дифракционных пиков, составляет 8 и 11 нм для продуктов, полученных в атмосфере водорода и гелия соответственно. Микрофотографии, полученные при помощи ПЭМ, указывают на образование при термолизе преимущественно сросшихся частиц, размер которых не превышает 10 нм (см. рис. 5).

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 11-03-00668.

Авторы выражают благодарность А.В. Ищенко (ИК СО РАН) за получение снимков ПЭМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kang X.H., Mai Z.B., Zou X.Y., Kai P.X., Mo J.Y. // *Anal. Biochem.* – 2007. – **369**. – P. 71 – 79.
2. Skelton D.C., Wang H., Tobin R.G., Lambert D.K. // *J. Phys. Chem. B.* – 2001. – **105**, N 1. – P. 204 – 209.
3. Ariake J., Chiba T., Watanabe S., Honda N., Ouchi K. // *J. Magn. Magn. Mater.* – 2005. – **287**. – P. 229 – 233.
4. Tao F., Grass M.E., Zhang Ya., Butcher D.R., Renzas J.R., Liu Zh., Chung J.Y., Mun B.S., Salmeron M., Somorjai G.A. // *Science.* – 2008. – **322**. – P. 932 – 934.
5. Schrinner M., Proch S., Mei Yu., Kempe R., Miyajima N., Ballauf M. // *Adv. Mater.* – 2008. – **20**. – P. 1928 – 1933.
6. Braidy N., Purdy G.R., Botton G.A. // *Act. Mater.* – 2008. – **56**. – P. 5972 – 5983.
7. Ouyang G., Tan X., Wang C.X., Yang G.W. // *Nanotechnology.* – 2006. – **17**. – P. 4257 – 4262.
8. Peng Zh., Yang H. // *J. Solid State Chem.* – 2008. – **181**. – P. 1546 – 1551.
9. Nazir R., Mazhar M., Akhtar M.J., Shah M.R., Khan N.A., Nadeem M., Siddique M., Mehmood M., Butt N.M. // *Nanotechnology.* – 2008. – **19**, N 18. – P. 185608 – 185614.
10. Alloyeau D., Ricolleau C., Mottet C., Oikawa T., Langlois C., Le Bourar Y., Braidy N., Loiseau A. // *Nature Materials.* – 2009. – **8**. – P. 940 – 946.
11. Compagnini G., Messina E., Puglisi O., Nicolosi V. // *Appl. Surface Science.* – 2007. – **254**, N 4. – P. 1007 – 1011.
12. Toshihima N., Yang H., Shiraishi Yu. // *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science: The Issue of Size Control.* – 2008. – P. 49 – 75.
13. Parres-Esclapez S., Illan-Gomez M.J., Salinas-Martinez de Lecea C., Bueno-Lopez A. // *Appl. Catalysis B: Environmental.* – 2010. – **96**, N 3-4. – P. 370 – 378.
14. Соловьев С.А., Курилец Я.П., Орлик С.Н. // *Теорет. и эксперим. химия.* – 2003. – **39**, № 1. – С. 50 – 54.
15. Шубин Ю.В., Корнев С.В., Юсенко К.В., Корда Т.М., Венедиктов А.Б. // *Изв. Акад. наук. Сер. хим.* – 2002. – **1**. – С. 39 – 43.
16. Корнев С.В., Шубин Ю.В., Громилов С.А., Байдина И.А., Басова Т.В. // *Журн. структур. химии.* – 2002. – **43**, № 4. – С. 693 – 698.
17. Венедиктов А.Б., Корнев С.В., Шубин Ю.В., Кузнецов Н.А., Юсенко К.В. // *Журн. неорган. химии.* – 2003. – **48**, № 3. – С. 448 – 454.
18. Шушарина Е.А., Рыбинская А.А., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Корнев С.В., Громилов С.А. // *Журн. структур. химии.* – 2011. – **52**, № 3. – С. 636 – 639.
19. Плюснин П.Е., Байдина И.А., Шубин Ю.В., Корнев С.В. // *Журн. неорган. химии.* – 2007. – **52**, № 3. – С. 421 – 427.
20. *Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: Справочник / Под ред. акад. И.И. Черняева.* – М.: Наука, 1964.
21. Nolze G., Kraus W. // *Powder Diffraction.* – 1998. – **13**, N 4. – P. 256 – 259.
22. PCPDFWin, Ver 1.30, 1997, JCPDS ICDD. Swarthmore, PA, USA.
23. *Рентгенография кристаллов / А. Гинье* – М.: Физматгиз, 1961.
24. Krumm S. // *Abstract Autumn 1997 meeting of the Clay Minerals Group of the Mineralogical Society; Nottingham.*
25. Sheldrick G.M. // *Acta Crystallogr.* – 2008. – **A64**, N 1. – P. 112 – 122.
26. Храненко С.П., Шушарина Е.А., Громилов С.А. // *Журн. структур. химии.* – 2010. – **51**, № 4. – С. 805 – 808.
27. Рыбинская А.А., Шушарина Е.А., Плюснин П.Е., Шубин Ю.В., Корнев С.В., Громилов С.А. // *Журн. структур. химии.* – 2011. – **52**, № 4. – С. 836 – 839.
28. Tripathi S.N., Bharadwaj S.R. // *J. Phase Equilibria.* – 1994. – **15**, N 2. – P. 208 – 212.