

УДК 548.736

СТРУКТУРА И МИКРОСТРУКТУРА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА $\text{Re}_{0,65}\text{Pt}_{0,35}$

Е.А. Быкова¹, А.В. Задесенец^{1,2}, Т.В. Дьячкова³, Е.Ю. Герасимов⁴, С.А. Громилов^{1,2}

¹Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск, e-mail: grom@niic.nsc.ru

²Новосибирский государственный университет, Научно-образовательный комплекс "Наносистемы и современные материалы"

³Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург

⁴Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Статья поступила 6 июня 2011 г.

Сплавы состава $\text{Re}_{0,65}\text{Pt}_{0,35}$ получены путем термического восстановления биметаллической комплексной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]_{0,65}[\text{PtCl}_6]_{0,35}$ в атмосфере водорода, а также при термобарической обработке смеси нанокристаллических порошков рения и платины. Продукты исследованы методами рентгеновской дифрактометрии и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Оценка составов обнаруженных фаз проведена на основе данных энергодисперсионной спектроскопии и кристаллохимического анализа известных фаз системы Re—Pt .

Ключевые слова: рений, платина, наноразмерные частицы, комплексная соль, рентгенография, кристаллохимия.

Платино-рениевые катализаторы используются при риформинге бензиновых фракций (с целью повышения октанового числа). В работах [1–4] методом порошковой металлургии были получены сплавы рения с платиной в различных соотношениях. Фазовая диаграмма, построенная по этим данным, относится к перитектическому типу; двухфазная область при $T = 800^\circ\text{C}$ ограничена составами $\text{Re}_{0,36}\text{Pt}_{0,64}$ — $\text{Re}_{0,60}\text{Pt}_{0,40}$. В работе [3] были определены параметры элементарных ячеек (ПЭЯ) ряда сплавов Re—Pt (результаты приведены на рис. 1, а). Параметр

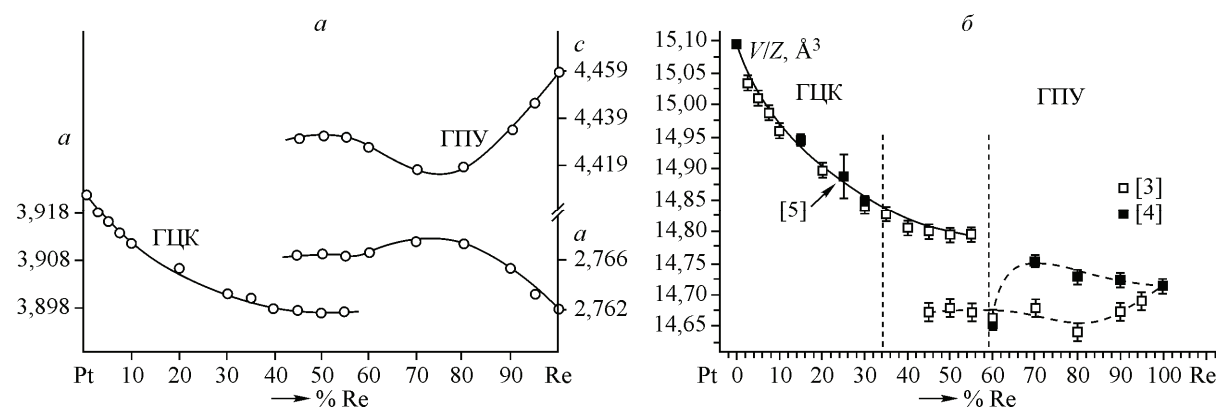


Рис. 1. Кристаллографические характеристики сплавов Re—Pt : изменение параметров элементарных ячеек [3] (а); изменение значений V/Z (б)

кубической гранцентрированной (ГЦК) ячейки уменьшается с увеличением содержания рения от 3,922 до 3,897 Å при составе насыщения 41 % Re. Параметры гексагональной плотноупакованной (ГПУ) ячейки изменяются нерегулярно — в пределах 70—80 % Re обнаруживается a_{\max} и c_{\min} . В работе [4] таких экстремумов не наблюдали. Для состава $\text{Re}_{0,60}\text{Pt}_{0,40}$ в работах [3, 4] получены одинаковые кристаллографические характеристики: $a \approx 2,768$, $c \approx 4,418$ Å. Интересно, что характеристика V/Z (атомный объем) этой фазы заметно меньше, чем у чистого рения ($a_{\text{Re}} = 2,766$, $c_{\text{Re}} = 4,458$ Å, $V/Z = 14,705$ Å³), а замещение части атомов Re атомами Pt должно было привести к ее увеличению ($a_{\text{Pt}} = 3,9231$ Å, $V/Z = 15,095$ Å³). Можно лишь предположить, что при длительном отжиге образцов в обоих случаях произошло частичное упорядочение твердых растворов, которое авторы не заметили.

Нами в работах [5—7] было показано, что синтез биметаллических наночастиц системы Re—Pt можно проводить путем разложения комплексных соединений в атмосфере водорода при температурах до 600 °С. Этот способ, помимо своей относительной простоты, предоставляет возможность получения металлических твердых растворов разных составов. Особо следует отметить, что образование сплавов проходит при температурах, значительно меньших температур плавления чистых металлов — 1769 и 3186 °С для Pt и Re соответственно.

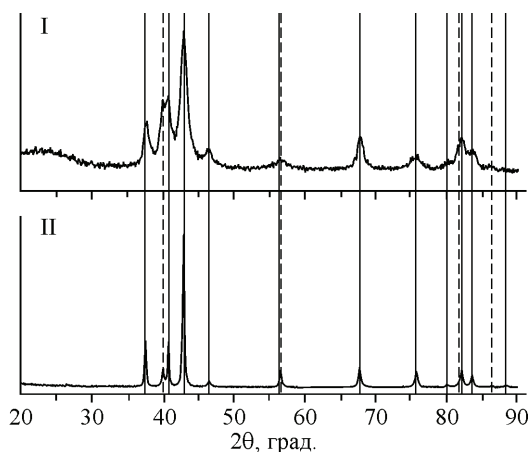
Другой подход заключается в использовании камеры высокого давления, позволяющей спекать порошки чистых металлов при температурах до 2000 °С. Несмотря на то что эта температура значительно меньше температуры плавления рения, нам в работе [8] удалось с использованием смесей нанокристаллических порошков получить ряд сплавов в системе Re—Rh.

Настоящая работа направлена на получение нанокристаллического твердого раствора состава $\text{Re}_{0,65}\text{Pt}_{0,35}$. Такая фаза ранее не была описана, но, согласно фазовой диаграмме, должна быть построена на основе ГПУ-ячейки рения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве предшественника для получения $\text{Re}_{0,65}\text{Pt}_{0,35}$ использовали соль $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]_{0,65} \times [\text{PtCl}_6]_{0,35}$. Ее нагревали в атмосфере водорода до 600 °С (скорость 10 град./мин), выдерживали при этой температуре в течение 2 ч. Реактор продували гелием в течение 15 мин и затем охлаждали до комнатной температуры. Далее полученный образец будем называть **I**.

В другом способе $\text{Re}_{0,65}\text{Pt}_{0,35}$ получали с использованием нанокристаллических порошков чистых металлов, которые были получены при термическом восстановлении NH_4ReO_4 и $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ в условиях, аналогичных получению **I**. Порошки смешивали в пропорции 65:35 (Re/Pt) и подвергали термобарической обработке в стандартной камере высокого давления (КВД) типа "тороид" (аналог наковален Бриджмена [8]). Смесь порошков плотно набивали в графитовый стаканчик, служащий одновременно нагревателем, и помещали в контейнер из литографского камня — природного минерала, состоящего в основном из кальцита (CaCO_3). Методика проведения эксперимента была следующая. Образец подвергли сжатию до давления 4 ГПа, затем повысили температуру (скорость ~100 град./мин) до 1500 °С и выдержали в течение 10 мин, затем резко снизили температуру и сняли давление. В результате образовался достаточно твердый штабик серого цвета. Полученный образец будем далее называть **II**.



Рентгенографические исследования продуктов **I** и **II** проведены на дифрактометре ARL X'TRA (CuK_α -излучение, полупроводниковый детектор), дифрактограммы представлены на рис. 2. Хотя по данным

Рентгенографические исследования продуктов **I** и **II** проведены на дифрактометре ARL X'TRA (CuK_α -излучение, полупроводниковый детектор), дифрактограммы представлены на рис. 2. Хотя по данным

Рис. 2. Дифрактограммы образцов **I** и **II** (ARL X'TRA, CuK_α -излучение).

Сплошные вертикальные линии показывают отражения, относящиеся к ГПУ-фазе, штриховые — к ГЦК-фазе

фазовой диаграммы [1] заданное соотношение Re:Pt = 65:35 соответствует однофазной области твердых растворов на основе структуры рения, в обоих случаях получена смесь ГПУ- и ГЦК-фаз. Дополнительный отжиг образца **I** в откачанной запаянной кварцевой ампуле при $T = 880$ °С в течение 400 ч не привел к изменению фазового состава. Полнопрофильное уточнение дифрактограмм конечных продуктов термолитиза было проведено в программе PCW 2.4 [9], ПЭЯ обнаруженных фаз приведены в таблице.

Отдельно стоит остановиться на псевдоморфизме продукта **I**. Исследования, проведенные на сканирующем электронном микроскопе ТМ-1000, показали сохранение формы исходных кристаллических частиц при термолитизе (рис. 3). Соотношение металлов в различных участках отдельного кристаллита было исследовано методом энергодисперсионной спектроскопии (JEOL JSM-6700F, энергодисперсионный анализатор EX-23000BU), установлено, что соотношения Re:Pt в центре и на периферии кристаллита коррелируют со стехиометрией металлов в исходной соли $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]_{0,65}[\text{PtCl}_6]_{0,35}$. Это не очевидный результат, так как растворимость солей $(\text{NH}_4)_2 \times [\text{ReCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ немного различна, и в принципе можно было ожидать, что при росте кристаллиты формируются неоднородными. Строго установить однофазность исходной комплексной соли по рентгендифракционным данным поликристаллов проблематично из-за близости ПЭЯ. Было проведено подробное изучение профиля дифракционного отражения 8 4 0, но оно не выявило какого-либо расщепления, указывающего на неоднородность предшественника. Дальнейшее изучение микроструктуры псевдоморфных частиц было проведено с использованием просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения (ПЭМВР).

Для исследования методом ПЭМВР (JEOL JEM-2010, разрешение по линиям 1,4 Å) образец **I** был нанесен методом диспергирования ультразвуком на углеродную подложку, находящуюся на медной сеточке. Некоторые из полученных снимков представлены на рис. 4. По данным исследования образец состоит в основном из дендритовидных агломератов с размерами >1 мкм (более мелкие частицы, видимо, получились в ходе диспергирования образца). Агломераты состоят из микроблоков размером 5—50 нм. С помощью Фурье изображений кристаллической решетки были выделены блоки, соответствующие ГПУ- и ГЦК-фазам. В случае ГПУ-фазы можно отметить микроискажения, характеризующиеся искривлением атомных рядов (рис. 5). Оценки размеров областей когерентного рассеяния (ОКР), выполненные по уширению дифракционных отражений, привели к величинам 16 и 52 нм для ГПУ- и ГЦК-фазы соответственно. Микронапряжения для обеих фаз на уровне 0,15 %.

Рентгеновский микроанализ (EDX) элементного состава выделенных в образце **I** ГПУ- и ГЦК-фаз проводили с использованием энергодисперсионного спектрометра, оснащенного Si(Li)-детектором (разрешение по энергиям 130 эВ, точность 10 отн.%). Установлено, что состав ГПУ-фазы $\text{Re}_{0,7}\text{Pt}_{0,3}$. Частица такого состава представлена на рис. 4, в. Для кристаллохимической оценки состава твердого раствора обычно используют зависимость Ретгерса, т.е. экспериментальную зависимость V/Z от состава. В случае системы Re—Pt это можно сделать не во всем интервале, так как для области твердых растворов на основе ГПУ-структуры Re данные работ [3, 4] заметно отличаются (см. рис. 1, б). Если ориентироваться на ПЭЯ ГПУ-фазы образца **I** (см. таблицу), то они в пределах погрешности совпадают с приведенными в работе [5] для $\text{Re}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$: $a = 2,767(2)$, $c = 4,441(3)$ Å. Аналогичный подход к оценке состава ГПУ-фазы образца **II** привел к составу $\text{Re}_{0,67}\text{Pt}_{0,33}$, такая фаза с ПЭЯ $a = 2,766(2)$ и $c = 4,426(3)$ Å была получена в [6] при термическом разложении $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4](\text{ReO}_4)_2$ в атмосфере H_2 при 600 °С. Как и в случае сплава $\text{Re}_{0,60}\text{Pt}_{0,40}$ [3, 4], значение $V/Z = 14,68$ Å³ ГПУ-фазы образца **II** меньше характеристики металлического рения. Оценки размеров ОКР и микронапряжений для ГПУ-фазы

Результаты рентгенофазового анализа и оценки составов фаз

Образец	$a_{\text{ГПУ}} / c_{\text{ГПУ}}$, Å Состав ПЭЯ Состав EDX	$a_{\text{ГЦК}}$, Å Состав V/Z Состав EDX
I	2,764(2) / 4,437(3) $\text{Re}_{0,75}\text{Pt}_{0,25}$ $\text{Re}_{0,7}\text{Pt}_{0,3}$	3,905(3) $\text{Re}_{0,25}\text{Pt}_{0,75}$ $\text{Re}_{0,2}\text{Pt}_{0,8}$
II	2,768(2) / 4,424(3) $\text{Re}_{0,67}\text{Pt}_{0,33}$ —	3,900(3) $\text{Re}_{0,30}\text{Pt}_{0,70}$ —

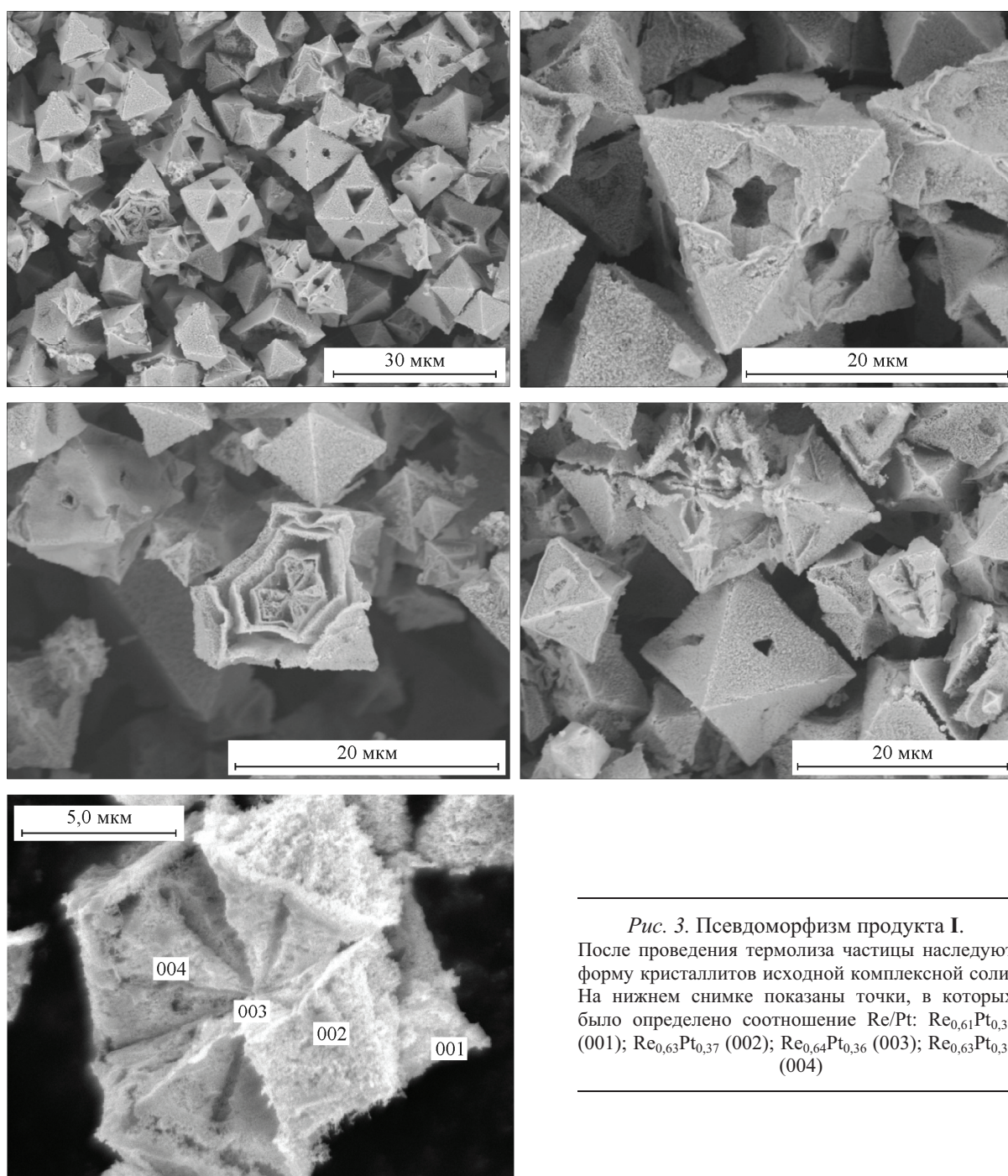


Рис. 3. Псевдоморфизм продукта **I**. После проведения термолиза частицы наследуют форму кристаллитов исходной комплексной соли. На нижнем снимке показаны точки, в которых было определено соотношение Re/Pt: $\text{Re}_{0,61}\text{Pt}_{0,39}$ (001); $\text{Re}_{0,63}\text{Pt}_{0,37}$ (002); $\text{Re}_{0,64}\text{Pt}_{0,36}$ (003); $\text{Re}_{0,63}\text{Pt}_{0,37}$ (004)

дают величины 22 нм и 0,12 % соответственно. Для ГЦК-фазы указанные характеристики равняются 57 нм и 0,13 %.

Состав ГЦК-фаз в образцах **I** и **II** оценивать заметно проще. Для этого можно использовать данные по изменению объема V/Z при увеличении содержания рения (см. рис. 1, б). ГЦК-фаза в образце **I** имеет характеристику $V/Z = 14,89 \text{ \AA}^3$, что соответствует составу $\text{Re}_{0,25}\text{Pt}_{0,75}$. Такая оценка подтверждается данными EDX для ГЦК-фазы — $\text{Re}_{0,2}\text{Pt}_{0,8}$. В случае образца **II** $V/Z = 14,83 \text{ \AA}^3$, что соответствует составу $\text{Re}_{0,30}\text{Pt}_{0,70}$.

Таким образом, результаты рентгенографических исследований показывают, что в двух экспериментах, направленных на получение сплава $\text{Re}_{0,65}\text{Pt}_{0,35}$, образовались двухфазные нанокристаллические образцы. Двухфазность может свидетельствовать либо о неточности обще-

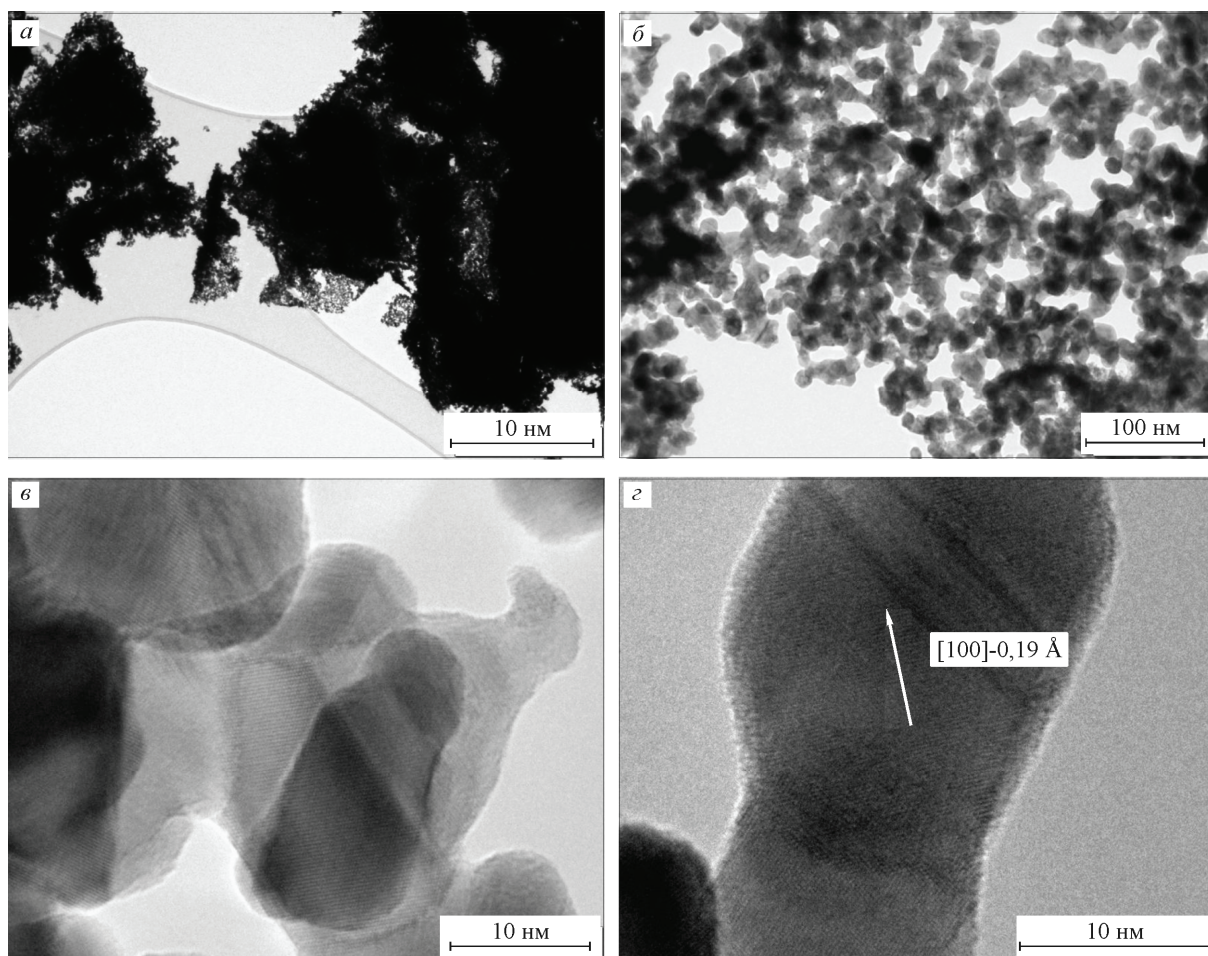


Рис. 4. Данные просвечивающей электронной микроскопии образца I: общая морфология (а); морфология и форма частиц (б); микроснимок частиц ГПУ-фазы (в); микроснимок частиц ГЦК-фазы (г)

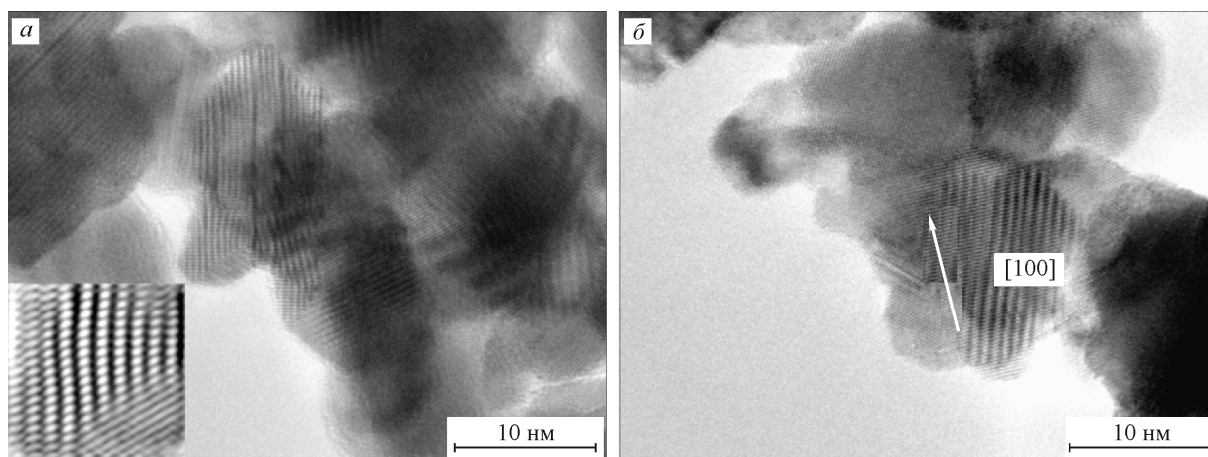


Рис. 5. Микроискажения в ГПУ-структуре $\text{Re}_{0,7}\text{Pt}_{0,3}$ (образец I).

На вставке левого микроснимка представлено изображение решетки (увеличение 10^6) после Фурье-обработки

принятой границы фаз $\text{Re}_x\text{Pt}_{1-x}$ на основе ГПУ-структуры рения, либо о недостаточности созданных нами условий (температура, давление, время). Особый интерес представляет образец I, полученный при термическом разложении соли $(\text{NH}_4)_2[\text{ReCl}_6]_{0,65}[\text{PtCl}_6]_{0,35}$. Этот продукт демонстрирует псевдоморфизм — октаэдрические частицы микронных размеров построены из нано-

размерных блоков (ОКР до 52 нм) ГПУ-фазы $\text{Re}_{0,7}\text{Pt}_{0,3}$ и ГЦК-фазы $\text{Re}_{0,2}\text{Pt}_{0,8}$. Оценочная плотность отдельной псевдоморфной частицы $\sim 1,5$, а насыпная плотность продукта термоллиза $\sim 1 \text{ г/см}^3$.

Авторы выражают благодарность к.х.н. А.П. Тютюннику, д.х.н. Ю.Г. Зайнулину (ИХТТ УрО РАН) и к.х.н. В.С. Даниловичу (ИНХ СО РАН) за помощь в работе.

Работа выполнена при поддержке Интеграционного проекта УрО РАН—СО РАН и гранта Российского фонда фундаментальных исследований 11-03-00668-а.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронова Л.И., Полякова В.П., Савицкий Е.М. // *Металлы*. – 1984. – № 1. – С. 185 – 187.
2. Савицкий Е.М., Тылкина М.А., Поварова К.Б. *Сплавы рения*. – М.: Наука, 1965.
3. Тжебятковский В., Берак И. // *Бюл. Польск. АН*. – 1954. – 2, № 1. – С. 35 – 38.
4. Rudman P.S. // *J. Less-Common Met.* – 1967. – 12, N 1. – P. 79 – 81.
5. Юсенко К.В., Байдина И.А., Громилов С.А., Коренев С.В. // *Журн. структур. химии*. – 2007. – 48, № 3. – С. 618 – 622.
6. Корольков И.В., Задесенец А.В., Громилов С.А., Юсенко К.В., Байдина И.А., Коренев С.В. // *Журн. структур. химии*. – 2006. – 47, № 3. – С. 503 – 511.
7. Shusharina E., Zadesenetz A., Gromilov S. // *Acta Crystallogr.* – 2009. – A65. – P. S286 – S287.
8. Громилов С.А., Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю. и др. // *Журн. структур. химии*. – 2011. – 52, № 3. – С. 520 – 525.
9. Брэдли К. *Применение техники высоких давлений при исследованиях твердого тела* – М.: Мир, 1972.
10. Kraus W., Nolze G. // *J. Appl. Crystallogr.* – 1996. – 29. – P. 301 – 303.