УДК 541.91

# Interaction of Rhodium with Chloro-Complexes of Palladium at Elevated Temperatures

Oleg V. Belousov<sup>a\*</sup> and Natalya V. Belousova<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS 50/24 Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia <sup>b</sup>Siberian Federal University 79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041, Russia

Received 11.02.2015, received in revised form 30.03.2015, accepted 19.05.2015

Powders of superfine rhodium with mono- and polyblock structures were obtained. The processes of coarsening of nanodispersed rhodium crystallites were investigated in detail at 130 and 180 °C. In muriatic solutions, dissolution of metal rhodium was found to occur. It was connected with the presence of chemisorbed oxygen at its surface. The possibility of formation of rhodium-palladium substitutional solid solutions on the electrolytic precipitation was firstly established.

Keywords: autoclave technologies, rhodium, palladium, metal nanoparticles, substitutional solid solutions.

## Взаимодействие родия с хлорокомплексами палладия

## при повышенных температурах

## О.В. Белоусов<sup>а</sup>, Н.В. Белоусова<sup>6</sup>

<sup>в</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН Россия, 660036, Красноярск, Академгородок, 50/24 <sup>в</sup>Сибирский федеральный университет Россия, 660041, Красноярск, Свободный, 79

Синтезированы порошки высокодисперсного родия моно- и полиблочной структуры. Исследованы процессы укрупнения кристаллитов нанодисперсного родия. Методами электронной просвечивающей микроскопии и рентгенофазового анализа детально изучен процесс укрупнения родиевой черни при 130 и 180 °C. Установлено, что в растворах соляной кислоты наблюдается растворение родия (0), связанное с наличием на его поверхности хемосорбированного кислорода. Впервые показана возможность образования твердых родийпалладиевых растворов замещения при протекании реакции цементации.

Ключевые слова: автоклавные технологии, родий, палладий, металлические наночастицы, твердые растворы замещения.

<sup>©</sup> Siberian Federal University. All rights reserved

<sup>\*</sup> Corresponding author E-mail address: ov\_bel@icct.ru

#### Введение

В последнее время интенсивное развитие исследований в области методов синтеза би- и полиметаллических частиц привело к появлению новых материалов, которые нашли широкое применение в самых различных областях, таких как гетерогенный катализ, водородная энергетика, электроника, электротехника, фармацевтика, медицина и биология. В ряде случаев, например в катализе, биметаллические наночастицы более эффективны по сравнению с их монометаллическими аналогами. Более высокая эффективность катализаторов на основе биметаллических наночастиц проявляется в более высокой степени селективности и синергетичном поведении компонентов таких систем.

Биметаллические наночастицы на основе родия и палладия находят свое применение в качестве компонентов автомобильных катализаторов для нейтрализации выхлопных газов. Rh-Pd биметаллические катализаторы более активны в реакциях окисления CO по сравнению с аналогичными монометаллическими катализаторами в идентичных реакционных условиях благодаря повышенной способности родия расщеплять O<sub>2</sub> и тенденции палладия избирательно связывать CO [1].

Кроме того, катализаторы на основе родия часто используют в реакциях гидрирования аренов [2]. В частности, родий-палладиевые катализаторы показали себя весьма эффективно в реакции гидрирования бензола при комнатных температурах по сравнению с различными монометаллическими катализаторами на основе благородных металлов [3]. Это лишь некоторые примеры применения биметаллических наночастиц Rh-Pd.

Структура Rh-Pd наночастиц зависит главным образом от метода их получения. Согласно диаграмме состояния в системе родий-палладий возможно образование ряда твердых растворов [4]. В работе [5] предложен интересный подход к получению твердых родий-палладиевых растворов замещения при помощи восстановительного термолиза. При восстановлении из растворов некоторые авторы получали механическую смесь индивидуальных компонентов [6, 7]. В частности, в работе [6] биметаллические наночастицы Rh-Pd синтезированы методом одновременного восстановления двух прекурсоров в среде аргона при использовании поли(винилпирролидона) в качестве ПАВ. Полученные частицы, размер которых составлял около 15 нм, представляли собой частицы со структурой «ядро-оболочка»: ядро палладия, окруженное родиевой оболочкой.

При этом необходимо отметить, что получение наноматериалов на основе родия сопряжено с определенными трудностями, связанными с кинетической инертностью солей родия. В работе [7] интенсифицировали процесс получения наночастиц Rh-Pd путем применения автоклавных технологий, обладающих в отличие от открытых систем рядом преимуществ: высокой скоростью и глубиной протекания процессов, отсутствием потерь летучих компонентов реакционной смеси, относительной простотой стандартизации условий эксперимента. Установлено, что при контакте высокодисперсного родия с солянокислым раствором хлорида палладия при температуре 180 °C происходит образование механической смеси индивидуальных компонентов.

Биметаллические системы разнообразны по составу и структуре, что открывает широкие возможности для получения материалов на их основе с улучшенной функциональностью [8]. Такое разнообразие задает огромный горизонт поисковых работ для оптимизации этих систем.

- 508 -

Однако окончательного ответа на вопрос о влиянии различных факторов на структуру полученных материалов не найдено до сих пор.

Основные подходы к методам химического синтеза таких материалов сводятся к последовательному либо одновременному восстановлению из растворов их комплексных соединений и были нами подробно описаны ранее [9–11].

#### Экспериментальная часть

Исходный родий был синтезирован согласно стандартной методике [12]. В работе использовали PdCl<sub>2</sub> (х.ч.). Растворы готовили на 1M HCl, очищенной изотермической перегонкой. Все реакции проводили в среде аргона.

Эксперименты выполнены в разработанных нами кварцевых автоклавах по методике, описанной в [10]. Преимуществами данной конструкции автоклава являются: возможность визуального наблюдения за процессом, разделение компонентов смеси до начала процесса, а также вращение автоклава в вертикальной плоскости, что позволяет осуществить максимальный контакт фаз, что крайне важно при изучении гетерогенных процессов.

Рентгеновские дифракционные данные получены на порошковом дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MPD. Микроструктурные характеристики материалов определяли с помощью полнопрофильного анализа рентгенограмм по методу Ритвельда [13].

Содержание комплексных соединений металлов в растворе устанавливали атомноабсорбционным и спектрофотометрическим методами, количество твердой фазы – весовым анализом. Химический состав твердой фазы находили путем растворения навески порошка с последующим анализом на соответствующие элементы на атомно-абсорбционном спектрофотометре марки A Analyst-400 (Perkin Elmer) с электротермическим атомизатором.

Адсорбционные измерения проводили на приборе ASAP 2420 фирмы Micromeritics Instrument Corporation (США) методом низкотемпературной адсорбции азота при 77 К. До начала измерений образцы нагревали до 70 °C и проводили дегазацию при 1,2 Па. Удельную площадь поверхности рассчитывали по изотермам адсорбции по методу БЭТ.

Микроструктура (размеры и морфология частиц) образцов исследована с помощью просвечивающего электронного микроскопа ПРЭМ200 (при ускоряющем напряжении 100 кВ). Образцы родиевой черни препарировали для электронно-микроскопических исследований путем диспергирования порошка в дистиллированной воде с помощью ультразвукового диспергатора (УЗДНА) в течение 5 мин. После этого полученную взвесь порошка в воде распыляли с помощью ультразвукового диспергатора на коллодиевую пленкуподложку (толщиной ~ 10 нм), высаженную на медную электронно-микроскопическую просмотровую сеточку.

#### Обсуждение результатов

По рентгенографическим данным (рис. 1) исходная Rh-чернь состоит из одной кристаллической фазы, имеющей блоки когерентного рассеяния размером 6,2 нм. По данным электронной микроскопии изображение исходного порошка родия свидетельствует о том, что частицы имеют форму, близкую к сферической, и агрегированы между собой в достаточно длинные цепочки, частицы кристаллической фазы имеют размеры около 15 нм (рис. 1). Это позволяет прийти к заключению, что структура исходной родиевой черни близка к моноблочной.



Рис. 1. Исходная родиевая чернь: рентгенограмма и изображение частиц, полученное с помощью электронной микроскопии

Ранее [7] было установлено, что родиевая чернь укрупняется в одноименных растворах соляной кислоты, однако по сравнению с палладием скорость укрупнения родия очень мала [14]. При использовании родия с полиблочной структурой, размеры частиц которого по рентгенографическим данным составляли 60Å, а по данным электронной микроскопии – более 300Å, процессы его укрупнения в солянокислых растворах протекали крайне медленно. После укрупнения при 180 °C в течение 6 ч размер поверхностных блоков более чем в 1,5 раза превышал размер блоков исходной черни. Значения параметров кристаллической решетки внутренних блоков были близки к значениям этих параметров для исходной черни (размеры внутренних блоков меняются незначительно). Авторы работы [7] объясняют это тем, что если справедлив электрохимический механизм перекристаллизации, подробно описанный в работах [7, 14], то укрупняться должны только соприкасающиеся с раствором поверхностные блоки.

В подтверждение этой гипотезы в настоящей работе исследовали процессы укрупнения родия, имеющего моноблочную структуру. Результаты исследования показали значительное увеличение скорости укрупнения родия: при контакте родиевой черни с раствором RhCl<sub>3</sub> в 1 M соляной кислоте при 180 °C укрупнение происходит до 11,6 нм, а при 130 °C – до 8 нм.

В ходе данной работы было установлено, что при температуре 130 °С одновременно с укрупнением наблюдается растворение родия. Окислительным агентом в рассматриваемом случае может быть кислород, содержащийся в газовой фазе, растворенный в объеме раствора и (или) адсорбированный на поверхности родия. При этом, вне зависимости от источника кислорода, процесс растворения описывается следующим уравнением реакции:

$$4Rh + 3O_2 + 24HCl = 4H_3RhCl_6 + 6H_2O.$$
 (1)

Растворение заканчивается в течение 15 мин после приведения черни в контакт с соляной кислотой.

Количество растворившегося металла определяли по убыли массы, атомно-адсорбционным и спектрофотометрическим анализами. Отсутствие потерь мелкодисперсного металла при отделении осадка от раствора подтверждалось сходимостью определения количества металла независимыми методами в пределах 2 %. Максимальное количество моль кислорода, находящегося в газовой и жидкой фазах, равно 2,74·10<sup>-4</sup> моль; причем количество кислорода в газовой фазе примерно в шесть (5,7) раз больше, чем в растворе при стандартной степени заполнения автоклава. Для исключения из рассмотрения растворения родия кислородом газовой фазы или растворенным в растворе осуществляли его тщательное удаление барботированием аргона через систему. Изменения объема газовой фазы и объема раствора не приводили к изменению процента растворимости при той же температуре, что указывает на то, что используемая в настоящей работе методика удаления кислорода воздуха вполне приемлема, и в соляной кислоте отсутствовали примеси, способные окислять металл. Таким образом, основной причиной растворения родиевой черни является наличие на ее поверхности кислорода. В таблице представлены результаты исследований растворения высокодисперсных порошков Rh в 1M соляной кислоте при температурах 130 и 180 °C.

При данных температурах исследования шли в кварцевых автоклавах, из газовой и жидкой фаз которых предварительно удаляли кислород путем барботирования аргоном, тем самым добиваясь исключения реакции (1). Таким образом, растворение металла проходило без доступа воздуха. Процессы частичного растворения мелкодисперсного родия протекают с достаточно большой скоростью и заканчиваются за 15 мин. При увеличении времени обработки до 1 ч доля растворенного металла практически не изменяется.

Растворение родия происходит за счет хемсорбированного кислорода на поверхности металла. Зависимость концентрации родия в растворе ( $C_{Rb(III)}$ ) от количества кислорода ( $\alpha$ ), адсорбированного на единице площади, описывается формулой

$$4/3C_{\rm Rh(III)}V = 6\alpha m_0/d\rho, \tag{2}$$

где р – плотность металлического родия.

На рис. 2 представлена зависимость числа молей n трехвалентного родия в растворе (растворившегося) от отношения навески к диаметру частиц m<sub>o</sub>/d. Данная зависимость подчиняется линейному уравнению (2).

На основании формулы (2) и данных, представленных на рис. 2, было рассчитано количество кислорода, адсорбированного на единице площади палладия  $\alpha = 1,55 \cdot 10^{-5}$  моль/м<sup>2</sup>, которое удовлетворительно согласуется с данными работы [15]  $\alpha = 9,5 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>.

Исходя из значений, приведенных на рис. 2, было рассчитано число молекул кислорода  $n_{O2} = 9 \cdot 10^{19}$  на 1 м<sup>2</sup> поверхности, а также площадь, занимаемая молекулой кислорода  $S_{O2} = 5 \cdot 10^{-20}$  м<sup>2</sup>.

Масса родия	Объем раствора	Размер частиц	Температура	Степень растворения
<i>m</i> <sub>0</sub> , мг	<i>V</i> , мл	<i>d</i> , Å	t, °C	β, %
186,30	20	62	130	8,2
96,60	29	62	180	11,5
99,50	29	62	130	11,3
490,10	29	62	130	9,2
93,35	29	80	130	4,7
74,20	29	112	130	3,1

Таблица.	Растворение	высокодисперсных	порошков	родия	в 1	M co	оляной	кислоте	при	температур	ax
130 и 180	°С в течение	1 ч									



Рис. 2. Зависимость числа молей n трехвалентного родия в растворе от отношения навески к диаметру частиц  $m_0/d$ 

Последнее значение неплохо согласуется с данными работы [16], где приведена площадь одного центра адсорбции кислорода  $\sigma^0 = 10^{-19}$  м<sup>2</sup> для никеля.

Взаимодействие высокодисперсного родия с раствором хлорида палладия протекает по уравнению реакции (3)

$$3Pd^{2+} + 2Rh^0 = 3Pd^0 + 2Rh^{3+}, \quad \Delta G = -147 \text{ KJm}.$$
 (3)

Диаграмма состояния Rh-Pd представляет собой неограниченный ряд твердых растворов, однако ранее [7] было установлено, что при использовании родия с полиблочной структурой процесс контактного восстановления палладия при температуре 180 °C заканчивается в течение нескольких часов и вызавает образование механической смеси двух металлов.

Нами установлено, что при мольном соотношении Rh/Pd, равном 2, и температуре 130 °C процесс контактного восстановления палладия родием, имеющим моноблочную структуру, заканчивается в течение 90 мин, дальнейшее увеличение времени эксперимента не изменяет концентраций родия и палладия в растворе. Уже спустя 30 минут от начала эксперимента по данным масс-спектрометрического анализа из раствора восстанавливается около 45 % палладия, а к концу процесса степень его восстановления достигает 70 %.

Согласно данным газовой адсорбции в результате реакции происходит уменьшение площади поверхности полученных порошков. Так, спустя 30, 90 и 120 мин удельная площадь равна 57,1, 44,15 и 29,4 м<sup>2</sup>/г соответственно. Изменение удельной поверхности частиц после окончания контактного восстановления можно объяснить процессами электрохимической перекристаллизации палладия, которые приводят к значительному укрупнению частиц.

По данным РФА в результате протекания реакции (3) зафиксировано образование твердого (Rh, Pd) раствора замещения.

#### Выводы

1. Установлена значительная роль хемисорбированного кислорода в процессах растворения нанодисперсного родия в растворах соляной кислоты при повышенных температурах.

- 512 -

2. Впервые было обнаружено образование твердого раствора замещения при цементации палладия родием, имеющим моноблочную структуру.

3. Установлено, что при взаимодействии высокодисперсного порошка родия с солянокислым раствором хлорида палладия (II) решающую роль в образовании твердого раствора или механической смеси играет структура металла-восстановителя.

### Авторы благодарят С.М. Жаркова за проведение электронно-микроскопических исследований и В.А. Парфенова за измерения удельных поверхностей.

### Список литературы

[1] Araya, P., Diaz A.V. // Faraday Trans. 1997. № 93. P. 38-87.

[2] Dehm N. A., Zhang X., Buriak J. M. // Inorg. Chem. 2010. № 49. P. 27-06.

[3] Yoon B., Pan H-B., Wai Ch. M. // J. Phys. Chem. 2009. № 113. P. 15-20.

[4] Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P. R. and L. Kacprzak (ed.) // Binary Alloy Phase

Diagrams 2-nd ed., ASM International, Materials Park, Ohio. 1990. P. 17-51.

[5] Коренев С.В., Шубин Ю.В., Беляев А.В. // ЖНХ. 2001. № 1. С. 70.

[6] Tao F., Grass M.E., Zhang Y. et al // J. Am. Chem. Soc. 2010, № 132, P. 86–97.

[7] Коваленко Н.Л., Белоусов О.В., Дорохова Л.И. и др. // ЖНХ. 1995. № 4. С. 678.

[8] Grass M. E., Park M., Aksoy F. et al // Langmuir. 2010. № 21. P. 16362.

[9] Belousov O., Belousova N., Burlo A. // Smart Nanocomposites. 2010.1. № 1. P. 91.

[10] Belousov O., Belousova N., Sirotina A. et al // Langmuir. 2011. 18. P. 11697.

[11] Белоусова Н.В., Сиротина А.В., Белоусов О.В. и др. // ЖНХ. 2012. № 1. С. 18.

[12] Коваленко Н.Л., Дорохова Л.И. // ЖНХ 1991. № 10. С. 25–71.

[13] Rietveld H.M. // J. Appl. Cryst. 1969. 2. P. 65.

[14] Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Соловьев Л.А. и др. // ЖФХ. 2007. № 8. С. 14-79.

[15] Буянова Н.Е. Определение поверхности и дисперсности нанесенных металлов восьмой группы хемосорбционными методами. М.: Наука, 1976. 137 с.

[16] Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М: Мир, 1979. 586 с.