

На правах рукописи



Белоусов Олег Владиславович

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ АВТОКЛАВНЫХ
ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ С УЧАСТИЕМ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ
МЕТАЛЛОВ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ

02.00.04 – физическая химия

05.17.01 – технология неорганических веществ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Красноярск – 2020

Работа выполнена в Институте химии и химической технологии Сибирского отделения Российской академии наук – обособленном подразделении Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук»

Официальные оппоненты: Набойченко Станислав Степанович, доктор технических наук, профессор, чл.-корр. РАН, ФГАОУ ВО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», профессор кафедры металлургии цветных металлов

Коренев Сергей Васильевич, доктор химических наук, профессор, ФГБУН Институт неорганической химии имени А.Н. Николаева СО РАН, заместитель директора по научной работе, заведующий лабораторией химии редких платиновых металлов

Колпакова Нина Александровна, доктор химических наук, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», профессор кафедры физической и аналитической химии

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА - Российский технологический университет»

Защита состоится 19 января 2021 г. в 10:00 на заседании диссертационного совета Д 003.075.05, созданного на базе Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Федеральный исследовательский центр «Красноярский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук» по адресу: 660036, г. Красноярск, Академгородок, 50, стр. 24, конференц-зал ИХХТ СО РАН (e-mail: dissovet@icct.ru)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии и химической технологии СО РАН, <http://www.icct.ru>

Автореферат диссертации разослан «20» октября 2020 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета, д.х.н.



Бурмакина Галина Вениаминовна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Благородные металлы (БМ) в значительной степени определяют экономическое положение страны. Кроме золотовалютных резервов они нашли большое практическое применение в самых разных областях. Одной из характерных особенностей химии платиновых металлов (ПМ) является легкость, с которой металлы получают в высокодисперсном (нанокристаллическом) состоянии. В современных реалиях чрезвычайно активно развиваемыми направлениями в области науки и техники являются физика, химия и технология нанодисперсных материалов. Связано это, прежде всего, с тем, что переход от микро- к нано- частицам сопровождается качественными изменениями целого ряда физико-химических свойств веществ, важных с точки зрения их практического применения. БМ в нанодисперсном состоянии, обладая уникальным набором термодинамических, магнитных, механических и других характеристик, занимают особое место среди них, прежде всего, в силу своей химической устойчивости.

В свою очередь, би- и полиметаллические композиционные материалы на основе БМ в ряде случаев более эффективны по сравнению с их монометаллическими аналогами. Области их возможного применения чрезвычайно многообразны и включают, в частности, гетерогенный катализ, водородную энергетику, электронику, медицину и т.д. В связи с этим разрабатываются новые методы производства дисперсных БМ, к числу которых можно отнести получение порошков путем восстановления комплексных соединений из растворов. В этих методиках часто используют стабилизирующие добавки, однако в ряде случаев органические покрытия являются нежелательными.

С развитием технологий наблюдается ужесточение требований к структурным характеристикам высокодисперсных объектов, поэтому актуальным является исследование процессов, определяющих структурную химическую и фазовую устойчивость нанообъектов, целенаправленное варьирование дисперсности, химического состава и морфологии частиц.

Количественные зависимости термодинамических характеристик гетерогенных процессов от размеров указанных объектов важны для разработки методов синтеза функциональных материалов. При этом влияние дисперсности на физико-химические свойства может быть существенным и является одной из серьёзных причин несогласованности ряда данных, относящихся к процессам с участием малых частиц БМ.

Продолжаются исследования влияния различных факторов на характеристики ультрадисперсных материалов, в том числе и на устойчивость коллоидных дисперсий. Среди имеющегося многообразия способов физического воздействия можно выделить следующие: ультразвук, лазерное излучение, температуру, микроволновое излучение и т.д.

Воздействие температуры является одним из основных внешних факторов интенсификации химических процессов. Для водных растворов можно выделить гидротермальные системы двух типов: открытые и закрытые (автоклавные). Наименее изученными являются процессы, протекающие в

закрытых системах, при том, что эти исследования крайне важны по многим соображениям. Прежде всего, автоклавные условия являются высокоэффективным средством интенсификации кинетически заторможенных реакций. Кроме того, применение автоклавных технологий при получении и исследовании свойств соединений БМ весьма привлекательно в плане рационального использования реагентов, экологической безопасности процессов, относительной простоты стандартизации условий эксперимента. Несмотря на их очевидные преимущества, процессы автоклавного синтеза высокодисперсных частиц, поведение соединений благородных металлов в этих условиях еще мало изучены.

Для нагрева водных растворов в последнее время используется не только традиционный, но и микроволновой тип нагрева. Применение СВЧ-излучения особенно хорошо зарекомендовало при растворении трудновскрываемых проб с целью количественного определения их состава. Эффекты, вызванные СВЧ-воздействием, как правило, связывают с быстрым и объемным нагревом, а в последнее время для объяснения полученных результатов привлекаются особенности взаимодействия микроволнового излучения с исследуемой системой.

Цель работы – установление физико-химических закономерностей гетерогенных реакций с участием высокодисперсных металлов платиновой группы в автоклавных условиях.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить ряд задач:

- провести синтез высокодисперсных Pt, Pd, Ir и Rh в автоклавных условиях;
- изучить поведение высокодисперсных ПМ в солянокислых растворах в автоклавных условиях;
- показать роль хемосорбированного кислорода в процессах растворения высокодисперсных Rh, Pd и Pt в растворах HCl;
- исследовать влияние дисперсности Pt(0) и Pd(0) на термодинамические характеристики гетерогенных реакций с их участием;
- изучить реакции контактного восстановления (цементации) хлорокомплексов Au(III), Pt(II, IV), Pd(II) более электроотрицательными высокодисперсными МПГ;
- установить влияние структуры металла-цементатора на строение биметаллических продуктов реакции контактного восстановления;
- изучить процессы обогащения концентратов и промпродуктов, содержащих БМ, в автоклавных условиях.

Работа выполнена в соответствии с планами фундаментальных исследований ИХХТ СО РАН, при частичной поддержке Красноярского краевого фонда науки 2F0067, Российского фонда фундаментальных исследований 07-03-96805-а, 16-08-00789-а, в рамках программ партнерских фундаментальных исследований СО РАН.

Методы исследований.

Эксперименты в гидротермальных условиях проводили в лабораторных кварцевых, фторопластовых и стальных автоклавах, при обычном и СВЧ-

способах нагрева. Измерения квазиравновесных потенциалов проводили в разработанной нами электрохимической ячейке при 298 – 358 К.

Для определения состава и контроля форм комплексных соединений использованы следующие физико-химические методы анализа: УФ- и видимая спектроскопия; атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; атомно-абсорбционная спектроскопия; масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС); кулонометрия. Состав и строение твердой фазы изучали с помощью газовой адсорбции (измерение поверхности); просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии; дифракции электронов; рентгенофазового анализа; рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; химического анализа (состав твердой фазы); дифференциально-сканирующей калориметрии.

Достоверность полученных результатов обеспечивается комплексом независимых современных физико-химических методов исследований, использованием взаимодополняющих методов контроля и статистической обработки полученных результатов, сопоставлением экспериментальных данных с расчетно-теоретическими оценками.

Научная новизна

1. Установлены зависимости, позволяющие плавно изменять структуру высокодисперсных Pt, Pd и Rh в автоклавных условиях, предложен электрохимический механизм, адекватно описывающий процессы, происходящие с высокодисперсными (чернями) МПГ, находящихся в контакте с растворами их хлорокомплексов при температурах выше 373 К.
2. Обнаружено влияние хемосорбированного кислорода на процессы растворения черней Pt, Pd и Rh в солянокислых растворах.
3. Впервые экспериментально доказано влияние дисперсности:
 - 3.1. Pt(0) на константу равновесия диспропорционирования хлорокомплексов платины(II) по степеням окисления;
 - 3.2. Pd(0) на квазиравновесный потенциал пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$.
4. Впервые в автоклавных условиях комплексно исследованы процессы контактного восстановления хлорокомплексов:
 - 4.1. золота(III) платиновой и палладиевой чернями;
 - 4.2. платины(II), (IV) и палладия(II) высокодисперсным Rh(0);
5. Показано, что Rh и Pd черни восстанавливают хлорокомплексы платины(IV) до Pt(0) через образование Pt(II).
6. Разработана методология целенаправленного варьирования структурных характеристик, химического и фазового состава биметаллических частиц «ядро-оболочка».
7. Предложен механизм формирования твердых (Au,Pd), (Pt,Pd), (Ir,Pd) и (Pd,Rh) растворов замещения, образующихся при восстановлении комплексных соединений Au(III), Pt(II), (IV) и Ir(III) палладием(0), а также палладия(II) родием(0).

Практическая значимость работы.

В результате проведенных исследований установлены термодинамические характеристики укрупнения Pd черни до компактного

состояния. Полученные результаты электрохимических исследований могут быть полезны для разработки методик экспресс-оценки структурных характеристик (например, дисперсности, площади поверхности, химического состава) порошкообразных материалов на основе палладия. Данные об изменении термодинамических характеристик гетерогенных процессов при переходе от компактных материалов к нанобъектам могут быть применены для расширения и уточнения справочных данных.

На основании предложенного механизма контактного восстановления благородных металлов из растворов комплексных соединений (Au(III), Pt(II), (IV), Ir(III)) высокодисперсными более электроотрицательными (Pd и Rh) элементами можно предсказывать строение образующейся твердой биметаллической фазы. Полученные результаты могут быть использованы при разработке методов синтеза новых функциональных материалов на основе БМ.

Установлена взаимосвязь степени растворения платины, входящей в состав катализаторов риформинга, с ее дисперсностью, предложена методика экспресс-оценки изменения состояния платины в катализаторах в процессе эксплуатации.

Установлены параметры извлечения ценных элементов из отработанных дезактивированных алюмо–платино–родиевых катализаторов серии КР щелочными растворами в автоклавных условиях.

Разработаны новые эффективные подходы к обогащению платино-палладиевых концентратов за счет селективного выщелачивания примесных цветных элементов, показана возможность предотвращения потерь драгоценных металлов в процессе получения более богатых селективных концентратов.

Установленные закономерности поведения в автоклавных условиях богатых концентратов, продуктов вторичной переработки, содержащих БМ, могут быть использованы для разработки новых и совершенствования действующих процессов аффинажного производства.

На защиту выносятся:

- Установленные закономерности, показывающие
- – изменения размеров кристаллитов высокодисперсных палладия, платины и родия, происходящие при их контакте с солянокислыми растворами их комплексных соединений в автоклавных условиях,
- – влияние дисперсности металлического палладия на квазиравновесный потенциал $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$,
- – влияние размеров частиц нанокристаллической платины на константу равновесия диспропорционирования платины(II) по степеням окисления,
- Результаты оценки термодинамических величин (ΔH , ΔS , ΔG) процесса укрупнения палладиевой черни до компактного состояния.
- Новые экспериментальные данные, полученные при исследовании реакций контактного восстановления комплексных соединений золота(III), платины(II), (IV), палладием, а также палладия(II) родием.

Апробация работы. Основные результаты работы доложены и обсуждены на XV, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI Черняевских совещаниях по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва 1993, Москва 2001, Москва 2006, Новосибирск 2010, Красноярск 2013, Екатеринбург 2016); Международной конференции “БРМ-94” (Донецк 1994); Семинаре СО РАН-УрО РАН Термодинамика и неорганические материалы (Новосибирск 2001); XXI международной Чугаевской конференции по координационной химии (Киев 2003); Международной конференции “Физико-химические процессы в неорганических материалах (ФХП-9)” (Кемерово 2004); Международной конференции “Золото России” (Улан-Удэ 2004); II Всероссийской конференции по наноматериалам Нано 2007 (Новосибирск 2007); 2nd International conference on surface, coatings and nanostructured materials (Alvor, Algarve, Portugal 2007); 2nd International meeting on developments in materials, processes & applications of nanotechnology, (Cambridge UK 2008); 3rd International Conference on Surfaces, Coatings and Nanostructured Materials “NanoSMat” (Barcelona, Spain 2008); 7-й Международной научно-технической конференции “Современные технологии освоения минеральных ресурсов” (Красноярск 2009); Научно-технические конференции “Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применения: V, VI, VII Ставеровские чтения” (Красноярск 2009, Бийск 2012, Красноярск 2015); Международной научно-технической конференции “Современные металлические материалы и технологии” (Санкт-Петербург 2011); III, IV, V международных конгрессах “Цветные металлы” (Красноярск 2011, 2012, 2013), VI, VII, VIII, IX, X, XI международных конгрессах “Цветные металлы и минералы” (Красноярск 2014, 2015, 2016, 2017, 2018, 2019), международной научно-практической конференции «XXI век: Инновационные технологии в металлургии. Проблемы. Перспективы».- Усть-Каменогорск, 2012, IX научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Красноярск 2012, IX Всероссийской конференции Керамика и композиционные материалы (Коми научный центр УрО РАН), Сыктывкар 2016.

Публикация результатов работы. По материалам диссертационной работы опубликовано 77 печатных работ, в том числе 27 статей в журналах, рекомендованных в перечне ВАК, и патент РФ.

Личный вклад автора. Постановка целей и задач исследования. Разработка экспериментальных методик, непосредственное проведение экспериментов. Обработка анализ и обобщение полученных результатов. Представленные в диссертации результаты исследований получены лично автором или под его непосредственным руководством. Личная интерпретация результатов исследования поведения нанокристаллических металлов платиновой группы в гидротермальных, автоклавных условиях.

Структура и объём работы.

Диссертация изложена на 261 стр., состоит из введения, обзора литературы (гл. 1), экспериментальной части, результатов и их обсуждений (гл. 2-7), выводов и списка цитируемой литературы (344 наименования), включает 86 рисунков, 24 таблиц и 3 приложений.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении кратко обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи работы, показана научная новизна и практическая значимость результатов работы, отражены основные этапы исследований.

В первой главе проведен обзор отечественной и зарубежной литературы по теме диссертации, который включает в себя семь разделов. В первом разделе представлены основные подходы к синтезу высокодисперсных моно- и биметаллических порошков на основе БМ. Подробно рассмотрены реакции контактного обмена (цементации). Показано, что в результате их протекания возможно образование твердых растворов замещения при температурах, существенно ниже температур плавления металла-восстановителя и восстанавливаемого металла. Представлены имеющиеся в литературе модели, объясняющие возможность образования сплавов при цементации. В разделе 1.3 рассмотрены процессы укрупнения высокодисперсных порошков МПГ в атмосфере различных газов и в водных растворах электролитов. Описаны механизмы, позволяющие объяснить увеличение размеров частиц высокодисперсных порошков платиновых металлов (ПМ) в исследуемых условиях. В разделе 1.4 проанализированы литературные сведения по равновесию реакции диспропорционирования Pt(II). В следующей части проведен анализ имеющихся данных по red/ox потенциалам системы $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ в водных растворах и высказано предположение, что одной из важнейших причин невоспроизводимости литературных значений термодинамических характеристик гетерогенных процессов является состояние (дисперсность) твердой фазы. Далее представлены количественные сведения о влиянии размеров частиц на физико-химические характеристики гетерогенных процессов. В заключительной части первой главы показана роль автоклавных технологий в современной гидрометаллургии. Представлены возможности использования автоклавов для пробоподготовки с применением как резистивного, так и микроволнового способов нагрева.

Глава заканчивается формулировкой цели и постановкой задач исследования.

Во второй главе подробно описаны конструкции используемых установок и методик проведения исследований. Детально изложены применяемые в работе методики количественного определения состава растворов и твердой фазы.

Строение твердой фазы изучали методами рентгенографии, просвечивающей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Рентгеновские дифракционные данные получены на порошковом дифрактометре PANalytical X'Pert PRO MPD в $\text{CuK}_{\alpha 1}$ -излучении с графитовым монохроматором, в диапазоне брегговских углов 2θ 35-95°. Исследования методом просвечивающей электронной микроскопии проведены с помощью JEOL JEM-2100 (LaB_6), укомплектованного энергодисперсионным спектрометром Oxford Instruments Inca TEM 250. Сканирующая электронная микроскопия осуществлялась на приборе Hitachi S5500, укомплектованном Thermo Scientific Noran Spectral System EDS. Микронзондовые исследования катализаторов проводили на сканирующем электронном микроскопе Hitachi

TM-3000, укомплектованном приставкой для энергодисперсионного микроанализа SwiftED-TM EDX. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) получены с помощью фотоэлектронного спектрометра SPECS, оснащенного энергоанализатором PHOIBOS 150 MCD-9 с энергией пропускания 20 эВ (обзорные сканы) и 8 эВ (узкие сканы). Измерения площади поверхности исследуемых материалов проводили методами газовой адсорбции с помощью анализатора Micromeritics ASAP-2420 (США) при 77К. Расчет удельной поверхности образцов проводился с использованием модели BET. Прямые измерения тепловых эффектов проводили на приборе синхронного термического анализа NETZSCH STA 449 C/4/G Jupiter в потоке аргона (30мл/мин) со скоростью нагрева 10°/мин в платиновых тиглях.

В Главе 3 приведены результаты синтеза высокодисперсных МПГ в автоклавных условиях и исследования их поведения в солянокислых растворах при повышенных температурах. Размеры кристаллитов (D) и микронапряжений ($\Delta d/d$) рассчитывали по уширению пар линий 111 – 222 и 200 – 400. Для синтезированного по классической схеме металлического палладия расчет показал, что уширения рентгеновских линий обусловлены только размерами кристаллитов. В зависимости от способа восстановления размеры варьируются в диапазоне 20 – 40 нм.

При восстановлении муравьиной кислотой размеры кристаллитов в зависимости от рентгенографического направления лежат в интервале от 23 до 28 нм. Примерно 85 % частиц попадают в интервал размеров 15 – 45 нм. Частицы Pd имеют средний размер ~ 28 нм, что практически совпадает с данными РФА. Удельная поверхность этой черни ~ 19 м²/г. Полученные результаты хорошо согласуются между собой и свидетельствуют о том, что частицы палладия состоят в основном из одного кристаллита. Согласно микроскопическим исследованиям, частицы Pd черни имеет форму, близкую к сферической, и агрегированы между собой в достаточно длинные цепочки. Установлено, что в растворах HCl с концентрацией от 0,1 до 5,5 М в присутствии H₂PdCl₄ наблюдается рост размеров кристаллитов.

Скорость укрупнения довольно сильно зависит от температуры. Так, при 453 К через час ширина дифракционных линий становится близкой к интегральной ширине стандарта. По данным РФА, от концентрации Pd(II) ($1 \cdot 10^{-3}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ М) скорость укрупнения кристаллитов не зависит. Микроскопические данные показывают, что уже через час контакта высокодисперсного палладия с солянокислым раствором Pd(II) при 453 К значение среднего размера составляет ~ 200 нм, частицы менее 70 нм не обнаружены, происходит укорачивание цепей. Таким образом, данные электронной микроскопии и РФА показывают, что в результате контакта палладиевой черни с одноименными ионами происходит рост кристаллитов и частиц палладия, уменьшается длина цепей, и возрастает полидисперсность. Увеличение продолжительности опыта до 6 ч приводит к дальнейшему росту частиц и их размер достигает 750 нм. При 403 К укрупнение протекает довольно медленно, через час контакта палладиевой черни с солянокислым раствором хлорида палладия(II) длина цепей становится короче, а размер

увеличивается до 65 нм. Размер ~ 90 % частиц лежит в диапазоне 45-90 нм. Согласно данным РФА, размер блоков ~ 60 нм. Нагрев в воде Pd-черни в течение 8 ч (453 К) не приводит ни к каким изменениям.

Восстановление родия из растворов его соединений протекает с серьезными затруднениями. Дифракционные линии Rh-черни, полученной по классическим методикам, сильно уширены. Чернь состоит из двух фаз:

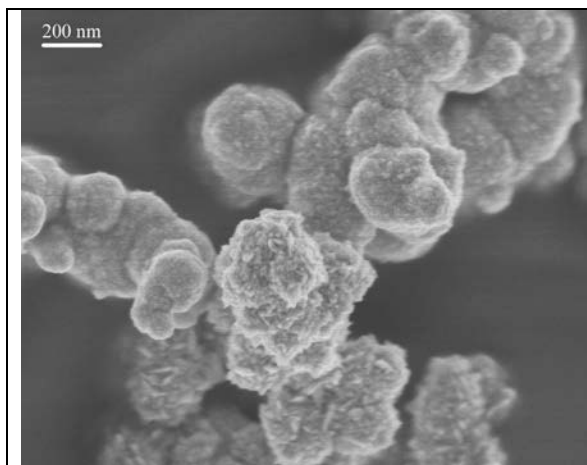


Рис. 1. Синтезированная по классической методике исходная Rh-чернь

кристаллической, имеющей блоки размером 5 – 7 нм, и аморфной с размером ~1 нм. Изображение частиц исходной Rh-черни показывает наличие достаточно крупных глобул, размеры которых превышают 200 нм, и, следовательно, они

состоят из большого числа кристаллитов (рис. 1). Это дает основание сделать вывод о полиблочной структуре Rh-черни. В пользу этого свидетельствуют данные измерения удельной поверхности (2,3 м²/г) образца. При контакте Rh-черни с солянокислым раствором хлорида родия (453 К) исчезает аморфная фаза, и существенно искажаются

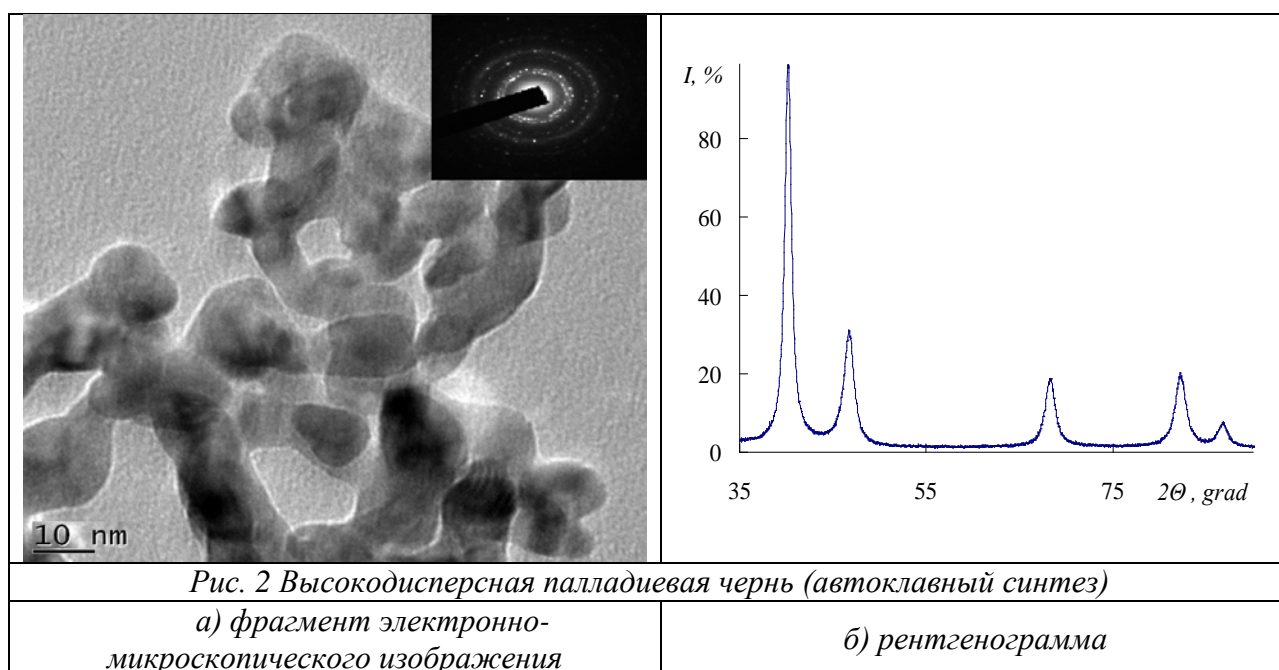
профили дифракционных линий. Суммарный профиль рентгенограммы хорошо описывается, если каждую линию Rh-черни, получившейся при контакте с раствором хлорида родия (III), разложить на две. То есть полученную твердую фазу можно рассматривать как смесь двух Rh-черней, имеющих разные размеры. Размер блоков одной из фаз ~ в 1,5 раза превышает размер кристаллитов исходной черни, размеры другой меняются мало. Вероятно, в укрупнении принимают участие поверхностные кристаллиты. При 453 К так же, как и в случае с Pd, после предварительной обработки в растворе HCl без одноименного иона в растворе, Rh-чернь не претерпевает структурных изменений даже после длительного контакта с соляной кислотой.

Платина гораздо легче восстанавливается до металла из водных растворов, чем родий. Дифракционные линии синтезированной по классической схеме платины сильно уширены, но, в отличие от предыдущих случаев (Pd и Rh), уширение обусловлено как малостью кристаллитов, так и наличием микродеформаций кристаллической решетки. Значения размеров блоков и микронапряжений, вычисленные по уширению пар дифракционных максимумов платины 111 – 222 равны, соответственно, 200 нм и $6,5 \cdot 10^{-3}$. Величина площади поверхности составляет около 1,1 м²/г, что дает неплохую сходимость с дисперсностью, определенной рентгенографически.

Ввиду кинетических затруднений при восстановлении Ir(III) из растворов требуются очень жесткие условия синтеза. В литературе отмечается, что даже длительное кипячение кислых растворов иридия(III) с цинком не приводит к количественному восстановлению. Применение других сильных восстановителей также не дает положительных результатов. Введение в раствор

хлорокомплексов Ir(III) боргидрида натрия в открытой системе не приводит к появлению даже следовых количеств Ir(0). Имеются указания на возможность количественного восстановления иридия при воздействии водорода под давлением и высокой температуре. Реализация такого режима восстановления возможна в закрытой системе – автоклаве.

Для отработки универсальной методики синтеза платиновых металлов из солянокислых растворов соответствующих комплексных соединений в закрытых системах в качестве восстановителя использовали боргидрид натрия. При использовании NaBH_4 на количественное восстановление палладия в открытой системе потребовалось порядка тридцати минут. Для восстановления из раствора родия требовалось существенное увеличение времени процесса с периодическим добавлением восстановителя и необходимостью проводить разогрев реакционной смеси. В случае иридия появление следов черни было зарегистрировано через два часа нагрева на водяной бане. Однако количественного восстановления достичь не удалось даже при значительном избытке восстановителя и увеличении продолжительности эксперимента. В закрытой системе процесс восстановления хлорокомплексов Pt и Pd до металла заканчивался в течение 5 минут при комнатной температуре. По результатам ИСП-МС, платина и палладий в растворах не обнаруживаются, что



свидетельствует о количественном восстановлении этих соединений.

Удельная площадь полученной в закрытой системе Pt составляет $10 \text{ м}^2/\text{г}$. По результатам РФА, размер блоков у этого образца платины равен 30 нм, что согласуется со значением удельной поверхности и подтверждается микроскопическими данными.

Как было отмечено выше, сложность восстановления из растворов до металлического состояния родия и иридия обусловлена кинетическими затруднениями. В автоклавных условиях (393 К) после приведения в контакт солянокислого раствора Ir(III) и NaBH_4 наблюдалось бурное выделение газа, однако никаких визуальных изменений не происходило в течение 1,5 ч. По

истечении этого времени плавно изменялся цвет раствора. Через два часа обнаружено появление частиц черни, однако процесс протекал очень медленно. Постепенно количество черни заметно растет, раствор становится бесцветным. При указанной температуре иридий количественно восстанавливается в течение трех часов. Согласно микроскопическим исследованиям, частицы синтезированной черни агрегированы в достаточно длинные цепочки со средним размером частиц ~ 100 нм. Размеры кристаллитов Ir(0), по данным РФА, составляют 9,4 нм. Таким образом, частицы состоят из большого числа кристаллитов, т.е. имеют полиблочную структуру. Это утверждение подтверждают адсорбционные исследования: площадь поверхности синтезированного иридия равна $1,6 \text{ м}^2/\text{г}$.

Количественное восстановление Rh(III) до металла в закрытых системах при температуре 333 К завершается в течение 30 минут. Согласно данным РФА, размеры кристаллитов родия составляют 6,2 нм. Это значение практически совпадает с размерами блоков родия, полученного в открытых системах с использованием различных типов восстановителей. Однако размеры частиц Rh(0), сформировавшихся в автоклаве, гораздо меньше (рис. 3) и близки к размерам кристаллитов. На основании полученных результатов можно допустить, что данная чернь имеет моноблочную структуру. Вывод о структуре исследуемого родия подтверждает значение высокой удельной поверхности – $60 \text{ м}^2/\text{г}$.

При контакте полученной моноблочной Rh черни с солянокислыми растворами хлорокомплексов Rh(III) (403 К) произошло увеличение размеров кристаллитов. Подъем температуры до 453 К приводит к заметному росту скорости укрупнения. Варьирование в заданных условиях концентрации HCl от 0,1 до 6 М и Rh(III) в диапазоне от $5 \cdot 10^{-4}$ до $5 \cdot 10^{-2}$ М не приводит к заметным изменениям скорости роста кристаллитов родия. Однако при отсутствии в растворе ионов родия структурные изменения не регистрируются даже при 453 К. Схожая ситуация наблюдается и в случае с Pd чернью. Поэтому наблюдаемое укрупнение блоков нельзя объяснить диффузией атомов в фазе металла – как Rh, так и Pd.

Равновесный потенциал металлической частицы, находящейся в растворе ионов этого металла, согласно уравнению Томсона, зависит от ее радиуса.

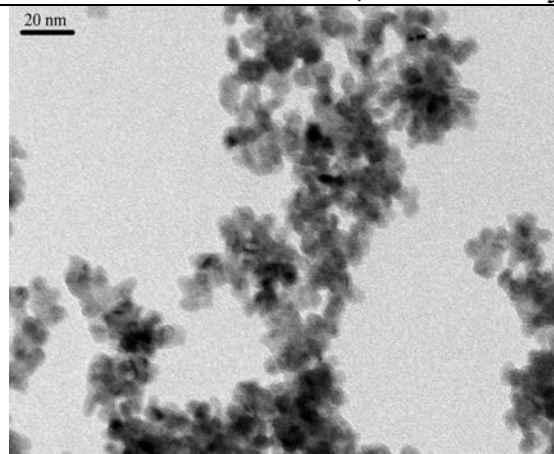


Рис. 3 Фрагмент родиевой черни
(автоклавный синтез)

Порошки МПГ, используемые в настоящей работе, агрегированы в достаточно длинные цепи. При контакте двух и более частиц металла с разными размерами, погруженных в раствор электролита, содержащий ионы этого металла, создается цепь из последовательно соединенных короткозамкнутых элементов. В результате меньшие блоки растворяются, а большие растут. Таким образом, укрупнение Pd и Rh, находящихся в контакте с растворами одноименных ионов, имеет электрохимический характер. Скорость укрупнения

зависит от природы металла и температуры.

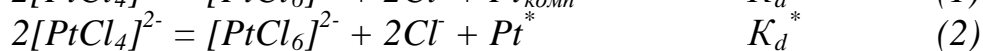
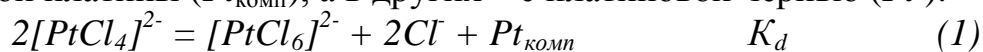
На первом этапе этих исследований было установлено, что при контакте черни с кислотами, в частности, с соляной, происходит частичное растворение МПГ. Оно может быть объяснено наличием окислителей, растворенных в кислоте, кислорода, хемосорбированного на поверхности металла, и кислорода газовой фазы. Установлено, что количество растворенного Pd или Rh не зависит от объема газовой фазы и концентрации HCl. Следовательно, кислород практически полностью удален из объема газовой фазы, и в растворах соляной кислоты отсутствуют примеси, способные окислять Rh или Pd. Количество растворенного металла (Rh или Pd) коррелирует с её площадью. Наиболее вероятным объяснением этого факта является наличие хемосорбированного кислорода на поверхности соответствующего металла.

Особое внимание в работе уделено влиянию малоизученного способа интенсификации процессов с участием МПГ – микроволновому (МВ) воздействию. При сравнении восстановления Ir и Rh под действием СВЧ-излучения и резистивного нагрева установлено, что визуальные эффекты схожи, но продолжительность протекания реакций заметно уменьшается. В случае родия, при использовании МВ-поля общая продолжительность процесса сокращается ~ в 1,5 раза по сравнению с обычным нагревом (333 К). Более значимые различия наблюдаются при восстановлении иридия (393 К): реакция завершается в течение часа, появление частиц регистрируется в реакторе через ¼ ч, продолжительность процесса уменьшается ~ в 3 раза.

Несмотря на серьезное ускорение процесса, имеются сложности с использованием СВЧ-полей: малый объем реактора и, как следствие, небольшие количества восстанавливаемого металла; при увеличении доли металлической фазы могут возникнуть плохо контролируемые условия подплавления образующегося металла. Как правило, влияние МВ-поля рассматривается в плане интенсификации процессов, но нельзя исключать и специфическое влияние СВЧ-излучения на направление реакции. Нами обнаружено, что результат разложения $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ в щелочных растворах при 443 К, при резистивном нагреве, зависит от материала стенок автоклава: во фторопластовых автоклавах образуется нерастворимое полимерное соединение $\text{Rh}(\text{OH})_3 \cdot x\text{NH}_3 \cdot y\text{H}_2\text{O}$. В кварцевых автоклавах, в зависимости от состояния поверхности, образуется Rh(0), это же соединение или их смесь. Восстановление идет с участием моноядерных аминокомплексов Rh(III), содержащих во внутренней сфере более одной гидроксогруппы. Сорбция гидроксоаминокомплексов Rh(III) на поверхности кварца за счет силанольных групп препятствует полимеризации, и от количества этих групп зависит направление процесса разложения $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. При нагревании в МВ-печи, независимо от материала стенок автоклава, образуется Rh(0). При взаимодействии СВЧ-излучения с водными растворами, кроме объемного нагревания раствора происходит нарушение структуры раствора и разрушение гидратных оболочек из-за переориентации молекул воды. Переориентация сложных молекул растворенного вещества может осуществляться не только за счет молекулярного вращения, но и за счет "химических" механизмов

молекулярной переориентации, т.е. внутри- и межмолекулярных переходов, сопровождающихся изменениями величины и направления дипольного момента. В растворах электролитов реализуется дополнительный механизм ориентационного распределения диполей – лимитируемая диффузией ионная ассоциация-диссоциация. По-видимому, эти процессы препятствуют полимеризации образующихся аминогидрохсокомплексов родия(III) и ускоряют восстановление моноядерных комплексов.

В первом разделе 4 главы обсуждаются результаты исследования влияния дисперсности Pt(0) на равновесие диспропорционирования Pt(II) по степеням окисления в 1M HCl. Имеющиеся сведения о константах равновесия (K_d) этой реакции очень противоречивы, что, по нашему мнению, связано с дисперсностью Pt(0). В одних случаях равновесие изучали с участием компактной платины ($Pt_{\text{комп}}$), а в других – с платиновой чернью (Pt^*):



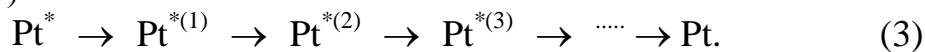
Полученное значение K_d реакции(1) составляет $20,0 \pm 0,8$ (403 K). Равновесие устанавливается достаточно долго – более 60 ч, поэтому дальнейшее исследования диспропорционирования платины(II) проводили при 453 K. Влияние дисперсности Pt(0) на равновесие реакции диспропорционирования

удобно изучать, анализируя кинетические кривые: $Q = \frac{C_{Pt(IV)} \cdot C_{Cl^-}^2}{C_{Pt(II)}^2} \cdot \beta = f(t)$,

где $C_{Pt(II)}$, $C_{Pt(IV)}$, C_{Cl^-} – текущие концентрации; β – коэффициент температурного расширения раствора. В состоянии равновесия $Q = K_d$.

При исследовании реакции (1) подход к состоянию равновесия реализовывали со стороны платины(IV). Неизменность Q в течение длительного времени (рис.4, кривая 2) служила критерием достижения равновесия. Найденная величина константы – $12,2 \pm 0,6$ (T= 453 K).

При диспропорционировании с участием высокодисперсной платины вид кривых $Q = f(t)$ зависит от соотношения скоростей реакции (2) и процесса укрупнения (3)



В случае, когда скорость реакции (2) больше скорости укрупнения, кинетическая зависимость должна принимать вид, отображаемый кривой 3. Каждому из состояний Pt(0) (ур. (3)) соответствует свое равновесие со своей K_d (восходящая ветвь).

При обратном соотношении скоростей $Q = f(t)$ имеет классический вид (кривая 1). Исходная в данной серии экспериментов Pt(0) имеет размеры кристаллитов ~ 100 нм, и достаточно большое значение величины микродеформации $\sim 6,5 \cdot 10^{-3}$. После 30 часов контакта Pt- черни с раствором H_2PtCl_6 $\Delta d/d = 0$, и размер блоков уменьшается до 29-33 нм в зависимости от кристаллографического направления.

Значение K_d^* равно 5. Используя уравнение Томсона

$$\ln \frac{K_d}{K_d^*} = \frac{4V\sigma}{RT} \cdot \frac{1}{D}, \quad (4)$$

получим размер частиц, равный 28 нм, который практически совпадает со значением, найденным рентгенографически. Здесь σ – поверхностное натяжение платины, равное 2500 мН/м, D – средний размер кристаллитов, V – мольный объем.

Следует отметить, что при увеличении продолжительности эксперимента до 70 часов укрупнение платины не наблюдается. Поэтому на кривой 5 отсутствует восходящая ветвь. Вероятно, получают частицы с узким распределением по размерам, и устанавливается метастабильное состояние. Если это состояние нарушить путем добавления к содержимому автоклава компактной платины, то укрупнение завершается за несколько часов, и

$Q = K_d = 12,0$ т.е. устанавливается равновесие реакции (1).

Приведенные на рисунке 5 данные относятся к растворимости платиновой черни в солянокислом растворе H_2PtCl_6 . Участок I хорошо описывается уравнением (5)

$$m = \rho \alpha N D^3 \quad (5)$$

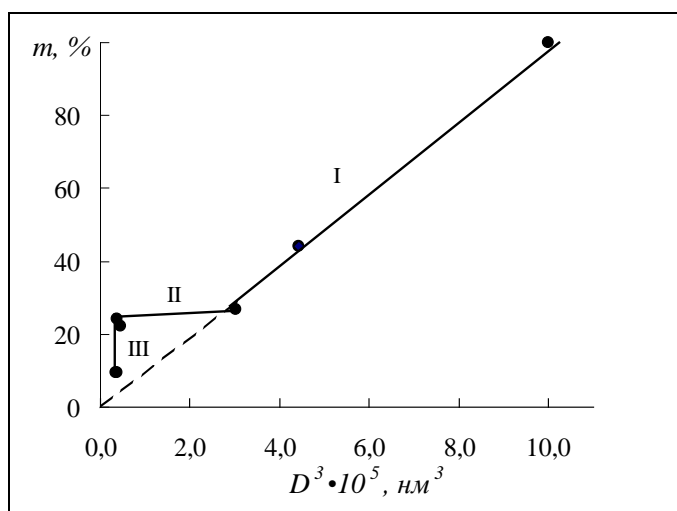


Рис. 5. Связь между массой нерастворившейся Pt черни и размером кристаллитов

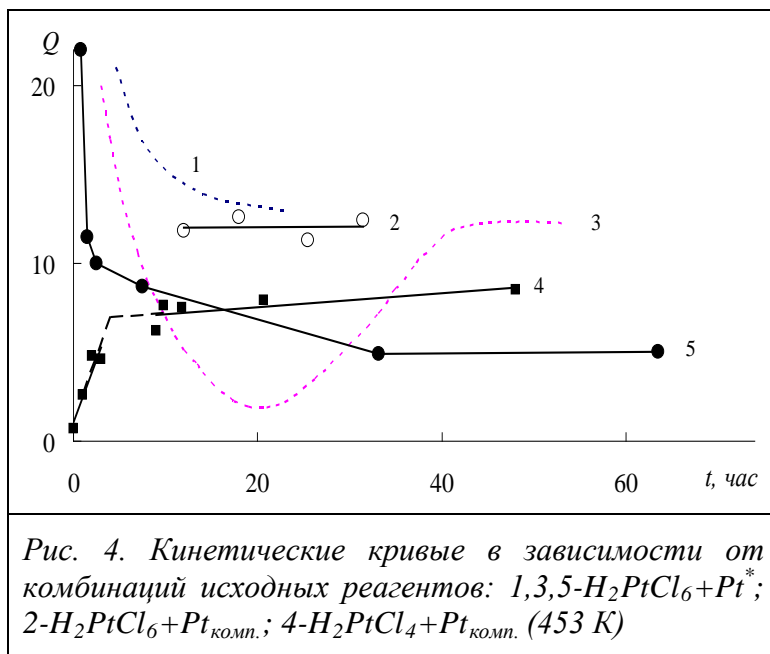


Рис. 4. Кинетические кривые в зависимости от комбинаций исходных реагентов: 1,3,5- $H_2PtCl_6 + Pt^*$; 2- $H_2PtCl_6 + Pt_{ком.}$; 4- $H_2PtCl_4 + Pt_{ком.}$ (453 K)

где m – масса платиновой черни, ρ – плотность, α – коэффициент, зависящий от геометрической формы блока, N – число блоков.

Растворение сопровождается уменьшением размера блоков с сохранением их формы и количества. Далее при постоянной массе размер блоков уменьшается скачкообразно, одновременно резко уменьшаются микродеформации. По-видимому, происходит разрушение блоков по дислокациям, приводящее к резкому уменьшению

размеров блоков и увеличению их числа. Затем размер кристаллитов остается постоянным, при этом масса платины уменьшается, $\Delta d/d$ становится равным 0, то есть происходит избирательное растворение блоков, и остаются частицы с размерами порядка 30 нм, свободные от микродеформаций. Вид кривой $Q = f(t)$ при подходе к равновесию со стороны Pt(II) (рис. 4, кривая 4) показывает, что реакция (2) и укрупнение (3) кинетически разделены.

Приведенные в главе 4 результаты свидетельствуют о том, что константа реакции диспропорционирования зависит от состояния металлической платины.

Во второй части четвертой главы приведены результаты исследований red/ox потенциала электрода первого рода $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$.

В первом подразделе представлены экспериментальные данные о влиянии дисперсности на red/ox потенциал пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$.

Известно, что при нормальных условиях равновесное значение потенциала пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ с участием палладиевой пластинки достигается крайне медленно, и воспроизводимость значений гораздо хуже, чем при более высоких температурах. Кроме того, одной из важнейших причин имеющейся неопределенности значений red/ox потенциала для системы $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ может быть различная дисперсность Pd(0).

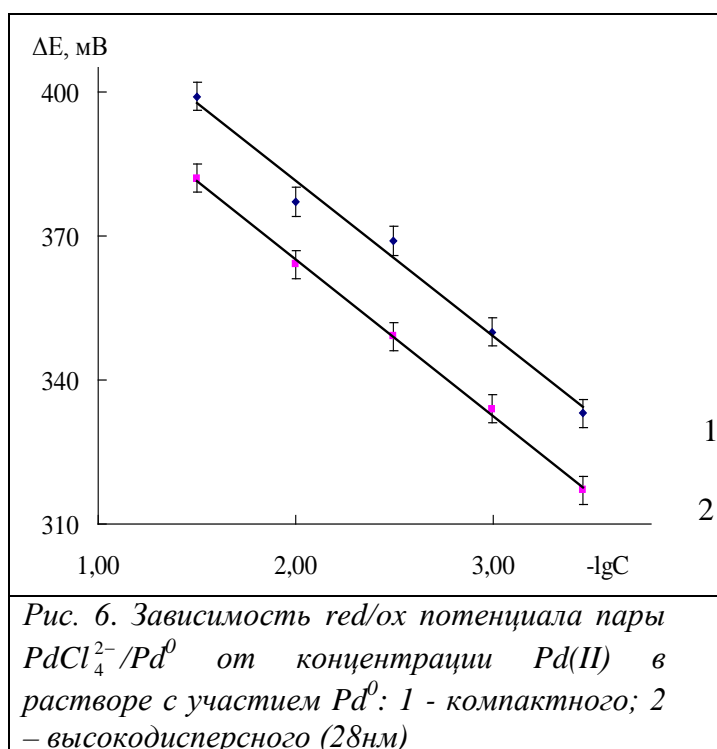
Согласно полученным в работе данным, порошки МПГ с размерами частиц от 10 нм при умеренных температурах (до 353 К) не укрупняются в солянокислых растворах, т.е. они устойчивы, но это состояние не является стандартным, поэтому в данном случае имеет смысл говорить о метастабильном равновесии. С целью обеспечения достаточно высоких скоростей установления равновесия, нижнюю температурную границу ограничили значением 313 К.

Верхний температурный предел (343 К) обусловлен устойчивостью структурных характеристик палладиевых порошков.

Критерием надежности полученных данных служило подчинение уравнению Нернста, которое для относительно низких значений концентраций имеет следующий вид:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C_{\text{PdCl}_4^{2-}} \quad (6)$$

На рис. 6 приведены значения измеренных red/ox потенциалов пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ в диапазоне концентраций Pd(II) $3,50 \cdot 10^{-4}$ – $3,16 \cdot 10^{-2}$ М при 333 К. Ход зависимостей потенциала от концентрации Pd(II) в растворе показывает, что



зависимостей потенциала от концентрации Pd(II) в растворе показывает, что

прямые для компактного (1) и высокодисперсного ($d \sim 28$ нм) (2) палладия хорошо описываются ур. (6). Значения, полученные относительно хлорсеребряного электрода сравнения E° , приводили к стандартному водородному потенциалу по формуле:

$$E_{\text{измер}} = E^\circ_{\text{Pd,PdCl}_4^{2-}} - E_{\text{Ag,AgCl}} + \Phi_{\text{терм}}, \quad (7)$$

где $\Phi_{\text{терм}}$ – термодиффузионный потенциал, который необходимо учитывать в измерениях, проводящихся при повышенных температурах с использованием выносного электрода сравнения.

Экспериментальные значения равновесного потенциала с участием компактного палладия



описываются уравнением

$$E_{\text{измер}} = 0,609 + 0,033 \cdot \lg C_{\text{PdCl}_4^{2-}} \quad (9)$$

Значение ред/ок потенциала пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ при 333 К равно 0,609 В, что хорошо согласуется с данными Николаевой Н.М. и Тагирова Б.Р.

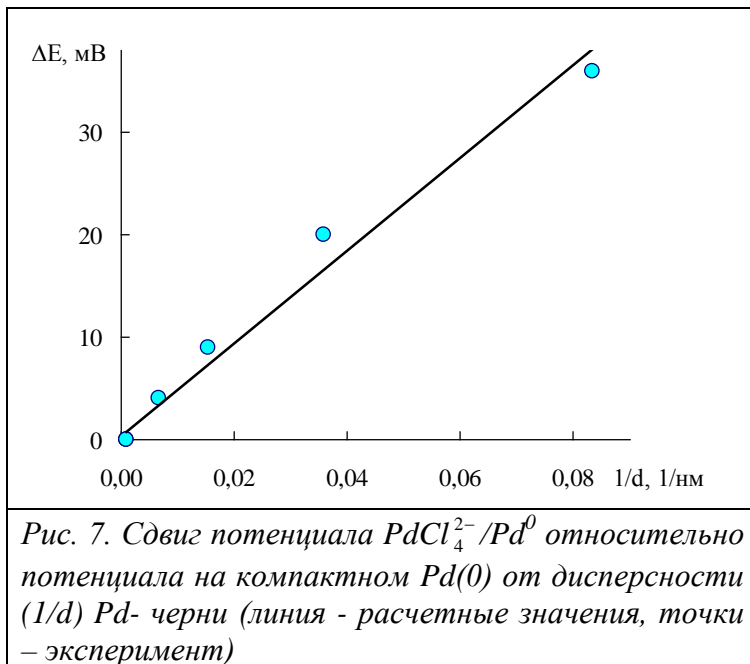
Для палладиевой черни можно записать уравнение по аналогии:



где Pd^* – палладий(0), имеющий различную дисперсность.

Сдвиг потенциала для дисперсного палладия относительно компактного неплохо аппроксимируется (рис. 7) уравнением

$$\Delta E = E_\infty - E = 4V\sigma/(nFd) \quad (11)$$



где E_∞ – равновесный потенциал металла, имеющего плоскую поверхность раздела, мВ; σ – поверхностное натяжение палладия на плоской границе раздела металл-вакуум, равное 2200 мН/м; V – мольный объем палладия, n – число электронов, F – число Фарадея, d – диаметр частиц,

Таким образом, результаты измерения потенциалов пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ подтвердили предположение о том, что одной из причин несогласованности данных

разных исследователей о величине потенциала является различие структурных характеристик палладия(0).

В следующем подразделе (4.2.2) представлены результаты изучения зависимости потенциала пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ от температуры и проведена оценка термодинамических характеристик процесса укрупнения палладиевой черни.

Исходная палладиевая чернь имела моноблочную структуру с размерами частиц ~ 10-12 нм. Полученные температурные зависимости (313-343К) red/ox потенциалов пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ для реакций (8) и (10) с участием компактного и высокодисперсного палладия, соответственно, хорошо аппроксимируются следующими уравнениями:

$$E^0 = 640 - 0,89 \cdot (T - 298), \text{ мВ}; \quad (12)$$

$$E^{0*} = 610 - 0,58 \cdot (T - 298), \text{ мВ}. \quad (13)$$

На основании этих данных были рассчитаны термодинамические функции для соответствующих электродных реакций (8), (10). В табл. 1 представлены значения изменения энтальпии (ΔH°), энтропии (ΔS°) и энергии Гиббса (ΔG°) процессов (8), (10) и укрупнения палладия



при 298 К (данные для этой температуры получены экстраполяцией).

Термодинамические характеристики (14) рассчитаны по закону Гесса.

Таблица 1.

Термодинамические характеристики исследуемых процессов

Уравнение	ΔH° , кДж/моль	ΔS° , Дж/(моль·К)	$\Delta G^\circ_{298 \text{ К}}$, кДж/моль	$\Delta G^\circ_{343 \text{ К}}$, кДж/моль
(8)	-175,8	-171,8	-123,6	-115,9
(10)	-151,1	-111,9	-117,8	-112,7
(14)	-23,7	-59,8	-5,8	-3,2

Кроме этих исследований были проведены непосредственные определения тепловых эффектов процессов укрупнения палладиевой черни методом дифференциальной сканирующей калориметрии в интервале температур 273 – 973 К. На кривых ДСК высокодисперсных порошков Pd (0) регистрируются два пика – экзотермический пик с максимумом 555 К и эндотермический пик с максимумом при 938 К. Экзотермический пик, лежащий в интервале 473 – 623 К, отвечает укрупнению палладиевой черни. По полученным данным были рассчитаны тепловые эффекты процесса укрупнения палладия, которые составили -9 и -3,4 кДж/моль для Pd черни со средними размерами частиц 10 и 30 нм, соответственно.

Наблюдаемый эндотермический эффект в интервале температур 858 – 958 К, вероятно, связан с диссоциацией поверхностного оксида палладия



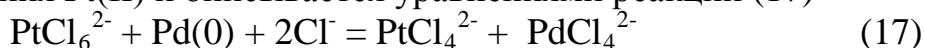
Рассчитанная из изотермы Вант-Гоффа температура диссоциации (875 К) оксида палладия с учетом остаточного содержания кислорода в аргоне соответствует полученным экспериментальным значениям.

В первом разделе пятой главы представлены результаты исследований восстановления хлорокомплексов платины и золота высокодисперсным палладием при повышенных температурах.

При 403 К взаимодействие Pd черни с солянокислым раствором K_2PtCl_4 начинается почти сразу после приведения их в контакт. Через 45 минут растворение Pd(0) прекращается, хотя его остается ~ 50 ат.%. По данным РФА, твердая фаза представляет собой твердый раствор (Pt,Pd). Наблюдаемые изменения описываются уравнениями реакций (2) и (16):

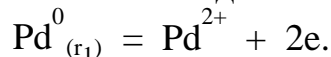


Эти реакции кинетически разделены. Сначала протекает процесс восстановления Pt(IV), размер блоков твердого (Pt,Pd) раствора увеличивается. Реакция (16) завершается, и начинает идти диспропорционирование (2), при этом размер блоков продолжает расти. Атомы платины, образующиеся в результате реакции (2), осаждаются на поверхности блоков твердого раствора, достраивая их, и не участвуют в формировании новых зародышей. В результате Pd изолируется от раствора, и реакция (16) прекращается. Платина(0) начинает катализировать реакцию (2) при ее содержании в твердом растворе не менее 50 ат. %. Восстановление Pt(IV) палладиевой чернью протекает ступенчато через стадию образования Pt(II) и описывается уравнениями реакций (17)

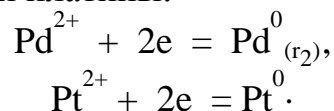


и (16). Реакция (17) протекает быстрее, чем (16). Однако кинетически они не разделены. При этом образуется твердый (Pt,Pd) раствор, состав которого изменяется в соответствии с глубиной протекания реакции (16). Через час восстановление прекращается, хотя в твердой фазе содержится ~ 50 ат.% палладия. Методом РФЭС установлено, что концентрация Pt(0) в поверхностном слое этого раствора составляет 90 ат.%. Дальнейшие изменения концентраций обусловлены протеканием реакции (2) и прекращаются при достижении ее равновесия. Таким образом, на основании полученных результатов можно предположить следующий механизм образования твердого раствора, получающегося при взаимодействии Pd-черни с хлорокомплексами платины.

Для простоты можно ограничиться рассмотрением 2 блоков, имеющих разные размеры. Меньший блок является анодом и будет растворяться:



Большой блок выступает в роли катода. На его поверхности одновременно осаждаются атомы палладия и платины:



Образуется частица, имеющая слоистое строение: ядро, состоящее из атомов палладия, окруженное слоем твердого (Pd,Pt) раствора (рис. 8).

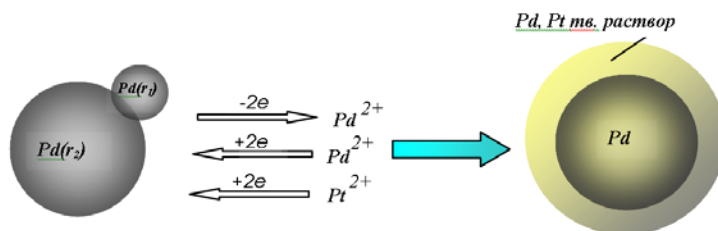


Рис. 8. Механизм образования твердых (Pt, Pd) растворов замещения.

Исследование процесса восстановления Au(III) палладиевой чернью проводили при обычном и СВЧ- способах нагрева (383 и 403 К). Реакция идет в соответствии с уравнением (18):



В рассматриваемом диапазоне температур взаимодействие Pd черни с солянокислыми растворами Au(III) начинается почти сразу после приведения их в контакт. Примерно через минуту начинается изменение окраски раствора. Кинетические кривые изменения составов растворов представлены на рисунке 9. Как следует из представленных на рисунке зависимостей, во всех экспериментах при 383 К золото полностью восстанавливается из раствора.

Согласно микроскопическим исследованиям, в случае резистивного нагрева уже через час реакции восстановления произошло укрупнение частиц. РФА образцов твердой фазы во всех случаях показал наличие в составе полученного порошка двух фаз: палладия и твердого (Au, Pd) раствора, образование которого можно объяснить совместным осаждением палладия вследствие процесса электрохимической перекристаллизации и золота в результате его химического восстановления.

При увеличении температуры до 403 К золото количественно не восстанавливается из раствора, несмотря на избыток палладия в твердой фазе.

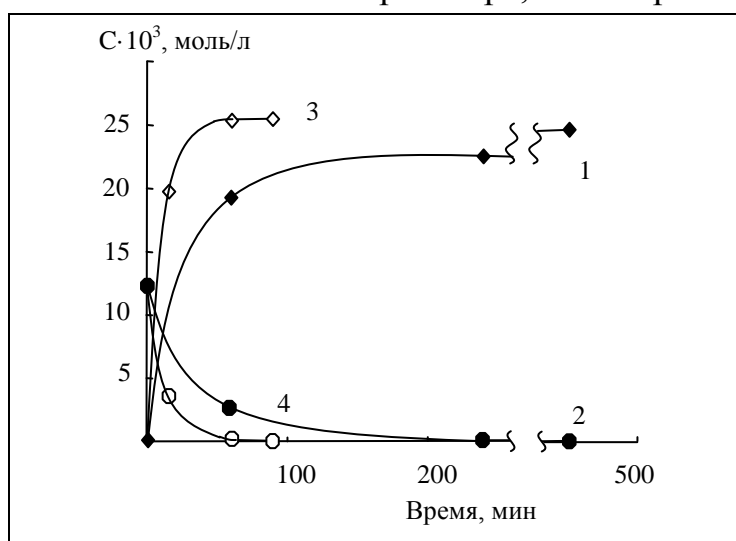


Рис. 9. Изменение концентраций Pd(II) (1, 3) и Au(III) (2, 4) от времени контакта Pd-черни с растворами H_3AuCl_4 . Светлые маркеры - СВЧ нагрев, зачерненные маркеры - резистивный. 383 К

Это связано, предположительно, с тем, что со временем атомы палладия изолируются от раствора, и протекание реакции (18) становится невозможным.

Известно, что металлический палладий, в отличие от золота, в растворах азотной кислоты переходит в водорастворимую форму (Pd^{2+}). В подтверждение гипотезы об изоляции палладия полученные объекты подвергали длительной обработке горячим раствором азотной кислоты. При этом растворения палладия зафиксировано не было.

Объясняется это, по всей вероятности, тем фактом, что температура плавления, в частности, золота, может существенно понижаться с уменьшением размеров частиц. Причем при переходе от объемного к высокодисперсному состоянию понижение температуры приобретает экспоненциальный характер. В результате этого, с одной стороны, происходит диффузия атомов золота по межзеренным границам частиц палладия, что является одной из причин образования твердого золото-палладиевого раствора замещения, а с другой стороны, наблюдается эффект “подплавления” золота, что приводит к

образованию оболочки Au(0) на поверхности частиц твердой фазы и изоляции их от раствора.

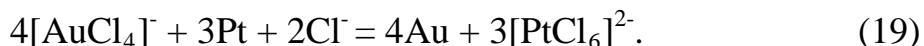
При восстановлении Au(III) палладием с размерами кристаллитов ~40 нм средний размер полученных биметаллических частиц через 4 часа составляет ~100 нм. По данным РФЭС, атомное соотношение Au/Pd на поверхности полученных биметаллических золото палладиевых частиц равно 18:1, что соответствует составу 95 ат.% золота. Это значение отражает состав нескольких поверхностных атомных слоев. Слой же, непосредственно соприкасающийся с раствором, должен быть еще более обогащен золотом. Содержание палладия увеличивается от поверхности частицы к ее центру. Дальнейшее травление приводит к все более нарастающему содержанию палладия. Данный факт свидетельствует о том, что золото образует оболочку на поверхности частиц.

Полученные золото-палладиевые частицы имеют структуру «оболочка – ядро» с ядром палладия, окруженным твердым (Au,Pd) раствором замещения, что подтверждается данными РФА. Образование биметаллических (Au,Pd) частиц можно объяснить аналогично представленной на рис. 8 схеме синтеза (Pt,Pd) твердого раствора.

Рентгенограммы твердой фазы, образовавшейся при обычном способе нагрева, отличаются от таковых при использовании СВЧ-поля. У материала, полученного при обычном нагреве, пики асимметричные, сильно уширены. По нашему мнению, это связано с неоднородностью химического состава твердого раствора. Содержание в нем золота увеличивается от центра частицы к ее периферии. В случае СВЧ нагрева пики более симметричные, уширены в меньшей степени, что свидетельствует о большей химической однородности твердого раствора. Это можно объяснить проявлением скин-эффекта, возникшего под воздействием МВИ, вследствие чего происходит локальный перегрев твердой фазы и увеличение скорости диффузии атомов по межзеренным границам.

Во втором разделе пятой главы изложены результаты исследований восстановления Au(III) платиновой чернью. Pt при 403 К укрупняется незначительно. Термодинамические расчеты показали, что золото(III) можно восстановить как Pt(0), так и Pt(II). Установлено, что при 403 К Pt(II) количественно восстанавливает Au(III) из раствора, и реакция заканчивается достаточно быстро, за 10-15 мин.

Восстановление Au(III) платиновой чернью идет в соответствии с уравнением:



Pt(0) брали в избытке, мольное соотношение $n_{\text{Pt}}/n_{\text{Au}}$ равно двум. Равновесие реакции практически полностью смещено в сторону продуктов ($K = 1,1 \cdot 10^{66}$). Нагрев осуществляли как при помощи резистивного способа, так и СВЧ.

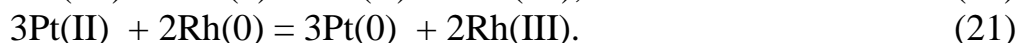
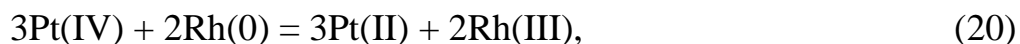
При использовании исходной платины с поверхностью $10 \text{ м}^2/\text{г}$ (403 К) процесс цементации начинается быстро. В случае обычного нагрева спустя 30 минут от начала эксперимента восстанавливается около 40% золота, а через час степень его восстановления достигает 50%. Исследование полученной твердой фазы методом РФЭС показало наличие вблизи поверхности атомов Au и Pt,

содержание которых составляет 39 и 61 ат.%, соответственно. В результате травления Ag^+ интенсивность линии золота (83,8 эВ) снижается, а платины (71,1 эВ) растет, т.е. соотношение Pt/Au возрастает от 2,2 до 10, что свидетельствует о том, что содержание золота максимально на поверхности и резко уменьшается от периферии к центру. Увеличение времени эксперимента не приводит к повышению глубины протекания процесса, Au(III) полностью из раствора не восстанавливается, несмотря на избыток платины. Возможным объяснением может быть образование оболочки золота на поверхности частиц Pt(0). Использование исходной черни порошка платины с меньшей площадью поверхности ($1,1 \text{ м}^2/\text{г}$) приводит к значительному увеличению времени восстановления. Несмотря на то, что процесс термодинамически разрешен, при 363 К в случае обычного способа нагрева он настолько кинетически заторможен, что в течение 4 ч от начала эксперимента образец платины площадью $1,1 \text{ м}^2/\text{г}$ практически не восстановил Au(III) из раствора. Химический анализ полученных порошков показал отсутствие Au(0) в твердой фазе. Использование СВЧ излучения позволило снять кинетические ограничения при данной температуре: по данным атомно-абсорбционного анализа, за 90 мин около 20% золота восстанавливается из раствора. По данным РФА, во всех осадках присутствуют две фазы, а именно платина и золото; фаза твердого раствора замещения не регистрируется, в отличие от случая восстановления золота (III) палладиевой чернью.

Анализ реакций цементации одних БМ другими в автоклавных условиях показывает, что строение формирующейся твердой фазы определяется соотношениями скоростей реакции цементации и процессов укрупнения восстанавливаемого металла и металла-восстановителя. При использовании в качестве восстановителя высокодисперсного палладия, скорость укрупнения которого достаточно велика в рассматриваемых условиях, образуются структуры типа «ядро-оболочка» с палладиевым ядром, при этом в оболочке формируются (Pt,Pd), (Ir,Pd) и (Au,Pd) твердые растворы замещения. В случае системы Au(III) – Pt(0), когда скорость укрупнения металла-восстановителя невелика по сравнению со скоростью реакции цементации, твердый раствор замещения не образуется. В качестве доказательства предложенной модели необходимо было рассмотреть другие металлы-цементаторы.

Третий раздел пятой главы посвящен исследованию взаимодействия хлорокомплексов платины и палладия с высокодисперсным родием. Платину(IV) восстанавливали при 453 К Rh чернью, имеющей полиблочную структуру (рис. 2). Взаимодействие начинается практически сразу после приведения реагентов в контакт, о чём свидетельствует изменение окраски раствора. Через 5 минут 36% платины(IV) восстанавливается до Pt(II) и 4% до металла.

По данным РФА, твердые фазы, получившиеся через 15 и 30 минут, представляют собой двухфазные смеси (Pt и Rh). При меньшем и большем временах реакции, из-за малого содержания, соответственно, Pt и Rh, осадки по данным РФА идентифицируются как однофазные. Восстановление Pt(IV) родиевой чернью протекает через стадию образования платины(II):



При мольном отношении родия к платине свыше стехиометрического (4:3) платина полностью восстанавливается до металлического состояния. Таким образом, образующаяся Pt(0) не блокирует поверхность Rh черни от раствора. Можно было бы предположить, что Pt(0) образуется по реакции диспропорционирования, а не по реакции (21). Однако в начале взаимодействия концентрация Pt(II) значительно меньше значений, отвечающих равновесию (2). Поэтому Pt(0) не может образовываться по реакции диспропорционирования, хотя вероятность такая не исключена после того, как восстановится практически вся четырехвалентная платина.

В рассматриваемой серии опытов эта ситуация реализуется через 30 минут, тем не менее реакция (2) практически не проявляется, так как скорость ее протекания невелика.

Размер кристаллитов образующейся платины монотонно увеличивается по мере протекания реакции (21). В начале реакции выполняется отношение $D_{111}:D_{220}:D_{200} \approx 1,6:1,2:1$ (рис. 10), где D_{hkl} - размер блоков вдоль направления, перпендикулярного плоскости hkl . Для куба отношение равно 1,7:1,4:1. Рассмотрим осаждение Pt (0), с момента, когда число блоков практически не

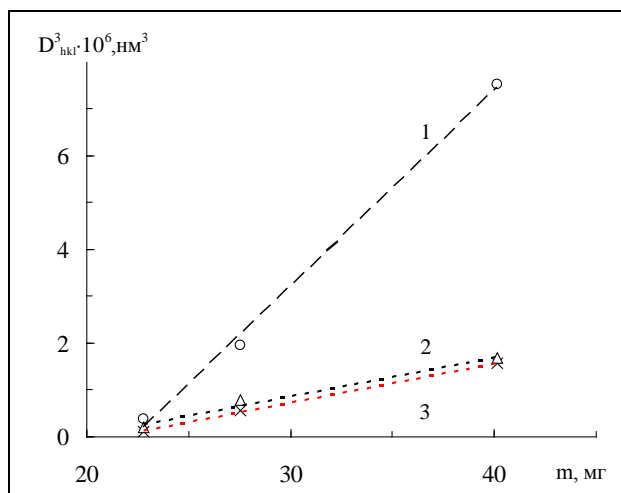


Рис. 10 Зависимость размеров блоков образующейся платины от ее массы. Значения hkl : 1 - (111); 2 - (220); 3 - (200)

изменяется, т.е. после окончания стадии зародышеобразования. Атомы платины осаждаются на поверхности соприкасающихся с раствором внешних блоков двумя способами (рис. 11). В первом случае достраивается решетка зародышей, во втором происходит образование новых блоков на поверхности зародышей. Если реализуется первый вариант, то зависимость между общей массой и размером блоков должна описываться уравнением

$$m = m_{\text{вн.бл}} + b_{hkl} \cdot D_{hkl}^3$$

где $m_{\text{вн.бл}}$ - масса внутренних блоков, = $\rho N_{\text{вн}} D_{\text{вн.hkl}}^3$. Здесь ρ - плотность, $N_{\text{вн}}$ и $D_{\text{вн.hkl}}$ - число и размер внутренних блоков, соответственно.

Полученные данные неплохо описываются этим уравнением (рис. 10), следовательно, справедливо предположение о достраивании решетки зародышей. В пределах 5% значения $m_{\text{вн.бл}}$ для всех трех серий совпадают.

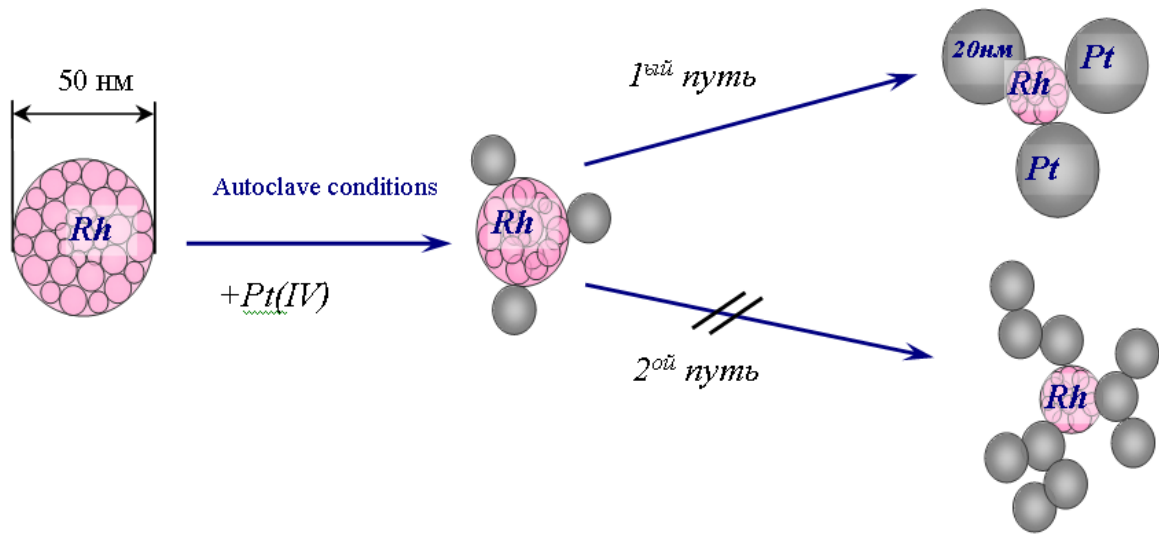
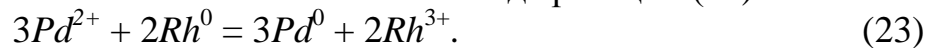


Рис. 11. Процессы, происходящие в твердой фазе при взаимодействии Rh черни с Pt(IV).

Таким образом, в начале процесса осаждения Pt формируются частицы, состоящие из большого числа кристаллитов кубической формы. Затем рост числа кристаллитов прекращается, атомы Pt осаждаются на поверхностях блоков, их размер растет. При растворении Rh черни размер ее блоков остается практически постоянным. Скорость процесса укрупнения кристаллитов Rh-черни, обладающей полиблочной структурой, меньше, чем скорость восстановления Pt(IV) до Pt(0). В этом случае должна получиться двухфазная смесь Pt и Rh, а не их твердый раствор, что и наблюдалось.

Взаимодействие высокодисперсного родия с солянокислым раствором хлорида палладия(II) схематично можно записать в виде реакции (23):



По термодинамическим расчетам, равновесие реакции практически полностью смещено в сторону продуктов реакции. При избытке родия Pd(II) должен полностью восстановиться из раствора. Однако при использовании полиблочной родиевой черни ($S_{\text{пов}} = 2,3 \text{ м}^2/\text{г}$) глубина восстановления из раствора Pd(II) даже при температуре 453 К не превышает 10 %. Изменение концентрации Rh(III) соответствует протеканию реакции (23). По данным РФА, в осадке идентифицировано 2 фазы: следовые количества Pd(0) на фоне преобладающего высокодисперсного родия. Увеличение времени взаимодействия до 8 ч не приводит к повышению глубины восстановления и заметному изменению профиля рентгенограммы, отвечающей родиевой черни, однако становятся более четко выражены рефлекс Pd(0), обусловленные процессами его укрупнения. Согласно электронно-микроскопическим исследованиям, существенных изменений морфологии и дисперсности частиц зафиксировано не было. Суммируя полученные результаты, можно предположить, что прекращение реакции (23) происходит вследствие изоляции родия от раствора палладием. Анализ концентраций Rh(III) и Pd(II) в растворе, а также состав твердой фазы показывают, что уже через 60 минут заметных изменений в системе нет.

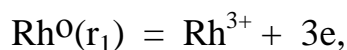
Съемка рентгеновских фотоэлектронных спектров позволила определить значения атомных соотношений Pd/Rh в поверхностном слое полученного образца (после 60 минут контакта при 453 К). Установлено, что до ионного травления атомное соотношение палладия к родию равно 0,81, что существенно превышает его суммарное содержание (4 ат.%) в образце. После травления Ag^+ (5 кВ, 15 мкА) в течение 2 мин наблюдается симбатное изменение концентраций родия (рост до 63 ат.%) и палладия (уменьшение до 37 ат.%), т.е. содержание родия почти в два раза превышает содержание палладия. Анализ рентгеновских фотоэлектронных линий родия и палладия показал, что энергии связи Rh $3d_{5/2}$ (307,2 эВ) и Pd $3d_{5/2}$ (335,1 эВ) соответствуют элементарным металлам. Образующийся в результате восстановления Pd(0) концентрируется преимущественно в поверхностном слое биметаллических Rh/Pd порошков. Значения содержания металлов до ионного травления отражают усредненный состав нескольких поверхностных атомных слоев. Слой же, непосредственно соприкасающийся с раствором, должен быть еще более обогащен палладием. Полученные данные хорошо объясняют низкую глубину протекания реакции (23) при использовании в качестве металла-восстановителя родиевой черни, имеющей полиблочную структуру. Содержание родия увеличивается от поверхности частицы к ее центру. Данные факты свидетельствуют о том, что палладий образует оболочку на поверхности ядра родия.

Удельная площадь поверхности монокристаллической родиевой черни существенно выше (~ в 25 раз), чем у полиблочной, поэтому её использование закономерно приводит к существенному увеличению скорости и глубины протекания реакции. Установлено, что при мольном соотношении Rh/Pd, равном 2, и температуре 403 К процесс восстановления Pd(II) родием, имеющим монокристаллическую структуру, заканчивается в течение 90 минут, дальнейшее увеличение времени эксперимента не приводит к заметному изменению концентраций родия и палладия в растворе. Через 30 минут от начала эксперимента из раствора восстанавливается более 25% палладия, а к концу процесса взаимодействия степень его восстановления превышает 60%. Химический состав осадка, определенный полным растворением, содержит порядка 65 и 35 ат. % родия и палладия, соответственно.

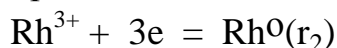
Согласно рентгенографическим данным, в результате протекания реакции (23) зафиксировано образование твердого (Rh,Pd) раствора замещения. Параметр кристаллической решетки твердого раствора соответствует составу $\text{Rh}_{0.7}\text{Pd}_{0.3}$. При этом следует отметить, что дифрактограммы характеризуются значительным уширением профиля рентгеновских линий, по-видимому, обусловленным неоднородностью химического состава.

Объяснить образование твердого палладий-родиевого раствора замещения не составляет труда с использованием описанного выше механизма формирования твердых растворов замещения.

В этом случае в гальваническом элементе маленькая частица родия является анодом и растворяется:



а большие частицы выступают в качестве катода, на поверхности которого одновременно осаждаются атомы родия и палладия:



Процесс образования твердого палладий - родиевого раствора можно представить в виде схемы, показанной на рис. 12.

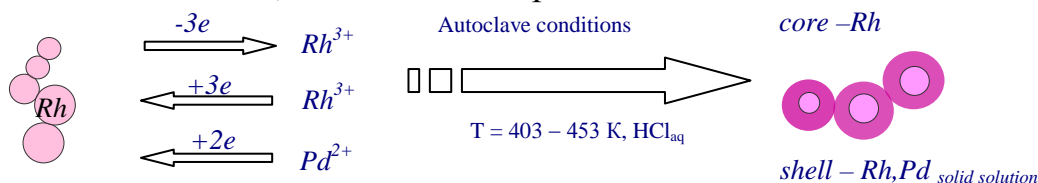


Рис. 12. Схема образования твердого родий-палладиевого раствора.

В соответствии с предложенной моделью можно объяснить формирование различных типов структур, а именно, или механических смесей металла-цементатора и восстанавливаемого металла, или их твердого раствора замещения.

Таким образом, в зависимости от строения металла-восстановителя, скоростей укрупнения (перекристаллизации) обоих металлов, участвующих в реакции контактного обмена (цементации), и процесса восстановления можно получать различные биметаллические структуры высокодисперсных порошков на основе БМ, а именно, твердые растворы замещения, механические смеси, структуры типа “ядро - оболочка”.

В первой части шестой главы показана возможность оценки площади поверхности металлического палладия методом циклической вольтамперометрии.

Экспериментальные результаты электрохимических исследований сравнивали с данными прямых адсорбционных измерений поверхностей различных порошков палладиевой черни. Результаты исследований наглядно показывают, что площадь катодного пика хорошо коррелирует с массой исследуемых порошков палладия (0) и их удельной площадью поверхности.

Таблица 2

Сравнение удельной площади поверхности Pd методами ЦВА и газовой адсорбции

Метод	№ образца				
	1	2	3	4	5
Удельная поверхность, м ² /г					
ГА	12,5	3,6	1,6	0,6	-
ЦВА	11,4	3,5	1,8	0,9	0,2

Во второй части Главы 6 приведены результаты исследований окислительно-восстановительного потенциала мелко- и крупнодисперсных биметаллических порошков системы палладий-золото в солянокислых растворах H_2PdCl_4 ($T = 333 \text{ K}$). Экспериментально показано, что электрохимический потенциал металлического золота в солянокислых растворах H_2PdCl_4 в процессе измерений меняется в широком диапазоне и

крайне неустойчив. Данный факт говорит об отсутствии в этом случае потенциалопределяющей пары. Ситуация изменяется, если добавить к золоту порошок палладия. В этом случае воспроизводимые значения потенциала устанавливаются в течение часа и отвечают паре $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$, причем в соответствии с его дисперсностью. Основным критерием надежности полученных результатов служило подчинение уравнению Нернста.

Система золото-палладий характеризуется образованием непрерывного ряда твердых растворов. Высокотемпературным отжигом смеси золота и палладия были получены образцы с мольной долей палладия 0,2, 0,5 и 0,8. По данным РФА, в каждом случае регистрируется одна фаза твердого раствора с параметрами решетки 4,0406 Å, 3,9835 Å и 3,9269 Å, соответственно. Уширение линий было связано только с инструментальной составляющей. Установлено, что окислительно-восстановительный потенциал увеличивается по мере обогащения твердого раствора золотом в соответствии с уравнением Нернста. Значения ред/ок потенциала пары $\text{PdCl}_4^{2-}/(\text{Pd,Au})$ с участием отожженных (крупнодисперсных) порошков твердых (Pd,Au) растворов подчиняются уравнению Нернста (24) при варьировании концентрации H_2PdCl_4 в диапазоне от $1 \cdot 10^{-2}$ до $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л (рис. 13).

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{PdCl}_4^{2-}} - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Pd}} \quad (24)$$

где a_{Pd} – мольная доля палладия в твердом растворе.

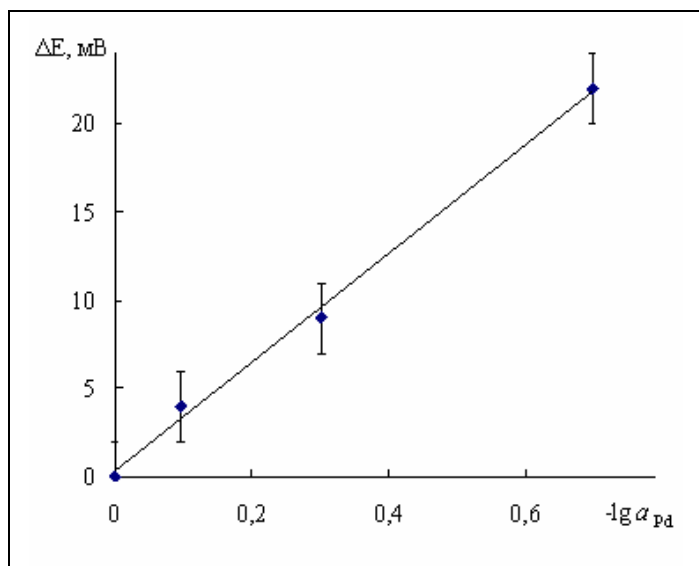


Рис. 13. Сдвиг редокс потенциала компактных твердых растворов Pd-Au относительно компактного палладия

Далее были исследованы электрохимические потенциалы в солянокислых средах H_2PdCl_4 с участием синтезированных и охарактеризованных в настоящей работе высокодисперсных биметаллических (Au,Pd) порошков типа «ядро-оболочка».

Если периферия частиц этих порошков – (Au,Pd) твердый раствор замещения, то потенциал с их участием стабилен и устанавливается достаточно быстро. С увеличением времени взаимодействия Au(III) с Pd-чернью (растет доля Au в твердом растворе), сдвиг потенциала в положительную область увеличивается, что может

быть связано как с укрупнением порошков, так и с обогащением поверхностного слоя золотом. Комплексом методов было установлено, что значительного укрупнения частиц, полученных при 383 К, не наблюдается.

Таким образом, увеличение значений потенциала связано с изменением поверхностного состава. Для образцов, в которых Pd изолирован слоем золота, измеряемый потенциал крайне неустойчив и варьируется в широких пределах, т.е. исследуемые объекты ведут себя подобно чистому золоту.

Из вышесказанного следует, что исследование равновесных потенциалов электродов первого рода с участием металлических порошков, в том числе высокодисперсных, может позволить проводить качественную оценку состава (Pd, Au) частиц.

В первой части 7 главы представлены результаты обогащения концентратов БМ в гидротермальных условиях.

Примесные элементы (ПЭ) существенно усложняют аффинаж БМ, поэтому одной из насущных задач является совершенствование технологий, направленных на получение более богатых селективных концентратов ПМ.

Объектами исследования были концентраты КП-1, КП-2, КПП, характеризующиеся содержанием БМ порядка 80, 68 и 30 масс.%, соответственно. Вывод неблагородных элементов осуществляли в сернокислых (H_2SO_4) и щелочных (NaOH) растворах при соотношении $m : жс = 1 : 4$. Показано, что при кислотном выщелачивании в раствор переходят преимущественно Cu, Ni и Fe, а при щелочном – As, Se, Sn и Te. В результате последовательного кислотного и щелочного автоклавного (453 К) обогащения в восстановительных условиях для концентратов КП-1 и КП-2 достигнуты содержания БМ до 90 и 80 масс.%, соответственно.

При обогащении КПП столкнулись с двумя проблемами: 1) большое содержание SiO_2 , 2) присутствие до 50% палладия в форме PdO, устойчивой к воздействию кислот и плохо растворимой даже в царской водке. Гидрометаллургическое решение этих проблем в автоклавных условиях достигнуто за счет растворения кремнезема 20%-м раствором NaOH и восстановления PdO формиатом натрия. При этом показатели растворения достигли 40%, и существенно улучшились показатели последующего гидрохлорирования. Установлено, что при 453 К устойчивая модификация PdO восстанавливается формиатом натрия в щелочных растворах в течение 30 - 60 мин.

Во второй части седьмой главы рассматриваются вопросы переработки бедных промпродуктов аффинажа в автоклавных условиях. Образующиеся в результате переработки концентратов МПГ гидроксидные осадки содержат незначительные, но все же заметные количества БМ. Их основа – это весьма сложные по составу, плохо окристаллизованные оксиды и гидроксиды Te, Pb, Sn, Se, As и Sb. Сложная ситуация с этими объектами обусловлена, прежде всего, высоким содержанием свинца. Содержание МПГ находится в диапазоне 0,01 – 0,1%, при этом они могут находиться как в нерастворимом состоянии, так и в виде неотмытых растворимых комплексов, что может являться одной из важнейших причин «размазывания» БМ по технологической цепочке.

В качестве объекта исследований использовали материал с содержанием основных компонентов, представленным в таблице 3.

Таблица 3.

Содержание основных элементов в исследуемых материалах, масс. %

Неблагородные элементы							
Te	Pb	Sn	Se	As	Fe	Sb	Cu
48,7	20,7	5,7	3,2	2,93	0,73	0,44	0,39
Благородные металлы							
Ag		Pd		Pt		Ru	
0,34		0,063		0,043		0,041	

Показано, что при щелочной обработке в автоклавных условиях наблюдается глубокое разложение исследуемого материала, достигающее 94 - 96%. Полученные значения достигаются, главным образом, за счет растворения 99,5% теллура, более 95% селена и не менее 90% свинца. Из других НЭ менее эффективно в этих условиях извлекается в растворимую форму сурьма, от 50 до 75 % от исходного количества. Установлено, что при температуре 403 К и выше, после щелочной обработки материала с добавкой формиата натрия серебро и палладий количественно концентрируются в твердой фазе. Иная ситуация наблюдается в случае Pt и Ru: степень восстановления для соединений этих металлов за 90 минут не превышает 20 %. По-видимому, скорость реакций восстановления этих металлов при указанной температуре невелика. После щелочной обработки материала при температурах > 453 К (с добавкой формиата натрия) благородные металлы не регистрируются в маточном растворе методом ИСП-МС. В таблице 4 представлены результаты анализа БМ в твердой фазе после щелочной обработки при 453 К.

Таблица 4.

Содержание БМ в твердой фазе после выщелачивания (453 К)

Благородные металлы, масс. %					
Ag	Pd	Pt	Ru	Rh	Au
8,8	1,9	0,61	0,40	0,20	0,04

В полученном образце надежно идентифицируются нерегистрируемые до выщелачивания рутений и золото. С увеличением температуры, при контакте исследуемых материалов с растворами гидроксида натрия увеличивается степень растворения свинца (с 90% до 94% при 403 и 453 К, соответственно). Несмотря на это, в конечном продукте его содержание варьируется, в зависимости от условий обработки, от 40 до 50 масс.%. В связи с этим апробирована возможность доизвлечения свинца уксусной кислотой. При этом в системе создавали восстановительные условия для предотвращения растворения драгоценных металлов. При воздействии уксусной кислоты на материалы, полученные при обработке бедных промпродуктов аффинажного производства щелочными растворами, глубина разложения составляла 30 – 40 %, преимущественно за счет растворения свинца. Согласно данным ИСП-МС, в растворах уксуснокислого выщелачивания МПГ не обнаружены.

Содержание основных компонентов осадков, представленных в таблице 5, после последовательного щелочного и уксуснокислого выщелачивания в автоклавных условиях свидетельствует об эффективности предложенного

способа. Кроме того, отмечено, что с увеличением температуры улучшаются условия разделения твердой и жидкой фаз.

Таблица 5.

Содержание основных элементов в исследуемых материалах

Неблагородные элементы, масс. %							
Te	Pb	Sn	Se	As	Fe	Sb	Cu
6,0-8,0	22-28	2,0-3,0	2,5-3,2	~0,03	1,5 – 5,0	4,0-5,0	1,0-3,0
Благородные металлы, масс. %							
Ag	Pd	Pt	Ru	Rh	Au		
10-12	2,0-3,0	0,9 – 1,2	0,6 – 0,9	0,27 – 0,33	0,07-0,08		

В третьем подразделе Главы 7 показана возможность автоклавной переработки отработанных алюмоплатинорениевых катализаторов серии КР щелочными растворами в гидротермальных условиях в диапазоне 393–453 К.

По данным РФА, основная фаза дезактивированного катализатора представлена $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, дифракционные линии сильно уширены. Содержание Pt составляет $0,33 \pm 0,02$, а Re $0,18 \pm 0,01$. Для растворения катализаторов применяли водные растворы гидроксида натрия с концентрациями 30, 40 и 50 масс.%. Согласно уравнению материального баланса, количество NaOH, необходимое для растворения Al_2O_3 , при указанных концентрациях щелочи недостаточно, если соотношение фаз “твердое : жидкое” (т:ж) равно 1:2. В связи с этим для переработки катализаторов использовали соотношения т:ж, равные 1:3, 1:4, 1:5.

Предварительно было установлено, что значительная часть платины (до 70%) растворяется в щелочи. Это может быть вызвано двумя причинами: 1) в газовой фазе автоклава присутствует кислород воздуха, который может окислять Pt(0); 2) платина на отработанном катализаторе частично находится в окисленном состоянии. Независимо от температуры, доля платины в осадке, оставшемся после обработки катализатора щелочью, уменьшается с ростом степени вскрытия, достигая 25 – 30% при практически полном вскрытии катализатора (98%). Такой вид зависимости свидетельствует в пользу второй причины. Количество кислорода воздуха в газовой фазе автоклава достаточно для полного окисления платины. Поэтому, если бы Pt(0) окислялась кислородом воздуха, то на кривой отсутствовало бы плато, и доля платины в нерастворившемся осадке должна была бы упасть до нуля при 98%-ной степени вскрытия. Для предотвращения растворения Pt(0), в реактор совместно с катализатором загружали солянокислый гидразин в количестве 0,3 – 0,4 % от массы катализатора. В этом случае, вся Pt остается в нерастворившемся в щелочи осадке.

При 453 К и концентрации щелочи 50 масс.%, независимо от соотношения т/ж, уже через час степень вскрытия катализатора достигает 98%. По данным РФА, твердая фаза состоит из $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и Pt(0). Полученный осадок легко отделяется от раствора декантацией. Платина(0) получается в виде очень крупных частиц серого цвета.

Похожие результаты получаются при использовании 40% раствора щелочи. Уменьшение концентрации гидроксида натрия до 30% приводит, в

свою очередь, к уменьшению степени вскрытия до 95% и ухудшаются показатели разделения фаз. Максимальная степень вскрытия катализатора (~98%) при 433 К и концентрации NaOH 50% достигается через два часа при соотношении т:ж = 1:5. Осадок состоит из двух фаз – корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и Pt(0). Показано, что содержание рения в твердой фазе можно варьировать, изменяя количество восстановителя.

В 4 подразделе 7 главы описаны возможности использования автоклавных технологий для вскрытия упорного природного и техногенного сырья для аналитических задач.

Объектами исследования природного сырья являлись пробы окисленных золотосодержащих руд Боголюбовского месторождения и продукты их флотационной обработки. Методом РФА установлено, что основными компонентами руд являются кремнезём, гётит и мусковит. Установлено, что гётит быстро растворяется, уже при 403 К через час фаза FeO(OH) не регистрируется. Полное растворение мусковита достигается при 423 К и времени нагревания не менее 2 ч. Через 2 ч, по данным РФА, осадок представляет собой SiO₂. Показано, что продукты неполного растворения образцов руд не сорбируют золото из раствора. В связи с этим продолжительность анализа сократили, исключив операцию фильтрования содержимого автоклава и проводя экстракцию золота изоамиловым спиртом непосредственно в автоклаве после его охлаждения. Оптимальные условия вскрытия руд следующие: C_{HCl} = 6 М, T = 423 К, t = 2 ч, т:ж = 1:5, окислитель – MnO₂. Увеличение температуры до 473 К не привело ни к увеличению степени вскрытия, ни к увеличению степени извлечения золота из фазы кварца. Глубина вскрытия образцов определяется количеством кварца SiO₂ в пробе. Анализ нерастворимой части руды показал, что золота в ней ~0,3-0,5 г/т. Следовательно, более 95% золота находится в гётите и мусковите. Общее содержание золота в руде составляет 6-8 г/т. Таким образом, если определять золото только в растворимой части руды, то ошибка будет составлять 2-5%, и ее величина не превысит ошибки атомно-абсорбционного анализа.

В разделе 7.4.1. показаны особенности и возможности автоклавных технологий растворения катализаторов нефтепереработки. Установлено, что в автоклавных условиях для катализаторов гидроочистки время полного растворения оксидных фаз в соляной кислоте уменьшается с 2 ч до 5–10 мин, для катализаторов риформинга время полного вскрытия платины в автоклавных условиях также не превышает 10 мин.

Показана возможность растворения отдельных компонентов с целью выделения и концентрирования исследуемых фаз. Так, после автоклавного растворения алюминийсодержащей фазы отработанного катализатора риформинга методом РФА надежно установлено наличие фазы корунда (1,5 %), указывающей на эксплуатацию катализатора при слишком высоких температурах. Предложен способ оценки размеров частиц платины в катализаторах по количеству металла, растворившегося под действием хемосорбированного кислорода в автоклавных условиях в неокисляющих

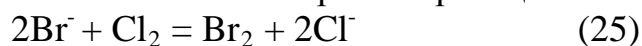
кислых средах. Показано, что для образцов катализатора риформинга в процессе эксплуатации размер частиц платины изменяется с 4 до 25 нм.

В следующем подразделе проиллюстрирована возможность одностадийного растворения Rh(0). В обычных условиях родий чрезвычайно устойчив к воздействию различных реагентов. Подбор условий для количественного растворения родия в автоклавных условиях является перспективной задачей, решение которой актуально как для разработки аналитических методов его определения, так и для совершенствования процессов его выщелачивания из промпродуктов аффинажного производства, для получения растворов-прекурсоров родия.

Для исследования процессов растворения использовали Rh пластинку и порошок родия 2 типов: отожженного и аффинированного, с усредненным размером частиц 1 и 100 мкм, соответственно. В качестве окисляющей среды применяли смесь диоксида марганца с соляной кислотой, взаимодействие которых приводит к образованию хлора. В солянокислых растворах процесс окисления Rh(0) хлором термодинамически разрешен, однако вследствие кинетических затруднений в области умеренных температур он практически не идет даже в случае родиевой черни. При 453 К растворение отожженного родия в системах, содержащих соляную кислоту и диоксид марганца, не наблюдалось. Повышение температуры до 463 К приводит к заметному вскрытию (80 – 85 % в течение 5 ч) отожженного порошка родия. Увеличение температуры до 473 К превышает достигнутые показатели вскрытия уже через 2 ч, а близкие к количественному растворению результаты получены через 4 ч.

В случае с родиевой пластинкой при температуре 473 К через 8 часов в раствор перешло всего лишь 4% родия. Использование альтернативных окислителей не привело к успеху. В частности, применение перекиси водорода и хлората натрия не привело к существенному улучшению показателей вскрытия родиевой пластинки. Кардинальным образом ситуация меняется при использовании в качестве реакционной среды смеси 6М HCl + 6М HBr в соотношении 9:1, с добавлением MnO₂ в 1,5 избытке от стехиометрии. При 473 К уже через час растворяется 60% Rh пластинки. При этом значение red/ox потенциала после опытов относительно хлорсеребряного электрода составляет 750 мВ. Через 2 ч растворяется около 90 % пластинки.

По сравнению с хлором, элементарный бром имеет более высокую растворимость в соляной кислоте и, как следствие, реализуется возможность создания более высокой концентрации галогенов в реакционной среде. Бромид-ион взаимодействует с элементарным хлором по реакции:



Летучесть брома существенно ниже летучести хлора, что, в свою очередь, приводит к меньшему давлению насыщенных паров в автоклаве.

Количественное растворение родия (0) достигается в смеси хлороводородной и бромоводородной кислот в присутствии диоксида марганца при 200°C в автоклавах. Полученные результаты могут быть использованы как для аналитического определения родия, так и в технологии переработки родийсодержащего сырья и синтезе соединений родия.

ВЫВОДЫ

1. Впервые проведены систематические исследования гетерогенных окислительно-восстановительных процессов с участием высокодисперсных металлов платиновой группы (цементации, диспропорционирования, растворения, осаждения) в гидротермальных автоклавных условиях. Установлено влияние размерного фактора на физико-химические характеристики гетерогенных реакций.

2. Разработана унифицированная методика гидротермального синтеза нанокристаллических порошков платины, палладия, иридия и родия в автоклавных условиях с применением обычного и СВЧ способов нагрева. Установлено, что для Ir и Rh время восстановления при использовании СВЧ нагрева снижается в несколько раз, вследствие более быстрого, объемного разогрева реакционной смеси и наличия локальных перегревов системы.

3. Изучено поведение высокодисперсных порошков платины, палладия и родия в растворах соляной кислоты в гидротермальных условиях, доказано частичное растворение этих металлов за счет хемосорбированного кислорода. Исследованы особенности поведения нанокристаллических родия и палладия в солянокислых растворах одноименных комплексных соединений при повышенных температурах. Комплексом физико-химических методов (рентгенографических, электронно-микроскопических, адсорбционных) доказано, что при повышенных температурах размеры кристаллитов палладиевой и родиевой черни увеличиваются при их контакте с растворами одноименных ионов. Доказано, что механизм укрупнения имеет электрохимический характер.

4. Установлены закономерности процессов контактного восстановления (цементации) благородных металлов, позволяющие целенаправленно варьировать структурные характеристики, химический и фазовый состав биметаллических частиц «ядро-оболочка». Доказано, что основным фактором, определяющим строение твердой фазы в реакциях цементации, является соотношение между скоростью реакции контактного восстановления и скоростями укрупнения частиц обоих металлов.

5. Показано, что цементацию благородных металлов более электроотрицательными высокодисперсными металлами платиновой группы можно интенсифицировать использованием СВЧ-нагрева и получать более однородные по химическому составу материалы по сравнению с аналогичными, полученными при обычном нагреве. Более того, СВЧ-нагрев может влиять на направление протекания процессов.

6. Экспериментально доказано, что константа равновесия диспропорционирования Pt(II) зависит от дисперсности Pt(0) и подчиняется уравнению Гиббса-Томсона. Показано, что сначала устанавливается равновесие с участием мелкодисперсной платины, затем происходит укрупнение кристаллитов Pt(0); стадии кинетически разделены.

7. Доказано, что квазиравновесный потенциал пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ зависит от дисперсности металлического палладия и подчиняется уравнению Гиббса-Томсона, связывающего химический потенциал вещества с кривизной

поверхности. Установлено, что одной из причин противоречивости различных литературных данных относительно величины потенциала является различие структурных характеристик металлического палладия. На основании температурной зависимости окислительно-восстановительного потенциала пары $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ определены термодинамические параметры процесса укрупнения $\text{Pd}^*(28 \text{ нм}) \rightarrow \text{Pd}(\text{комп})$ в солянокислых растворах H_2PdCl_4 . Полученные результаты удовлетворительно согласуются с данными прямых измерений методом ДСК.

8. Предложен способ одностадийного, экологически безопасного количественного растворения металлического родия в смеси галогеноводородных кислот в присутствии окислителей в автоклавных условиях.

9. Разработаны подходы к обогащению сырья, содержащего металлы платиновой группы (отработанных катализаторов, типовых концентратов платиновых металлов и бедных промпродуктов аффинажного производства), основанные на использовании автоклавных технологий. Установлены параметры извлечения примесных элементов с предотвращением перехода благородных металлов в раствор.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1. Коваленко Н.Л., Шеина И.В., Белоусов О.В. Гидролиз и редокспревращения $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ в щелочных растворах при повышенной температуре и под действием микроволнового излучения // Ж. прикл. химии.- 1995.- Т.68.- №3.- С.377-380
2. Коваленко Н.Л., Белоусов О.В., Дорохова Л.И., Жарков С.М. Исследование укрупнения Pd- и Rh- черней и механизма образования твердых растворов в реакциях цементации // Ж. неорг. химии.- 1995.- Т.40.- № 4.- С. 678-682.
3. Коваленко Н.Л., Белоусов О.В., Гризан В.Б. Восстановление хлороплатиноводородной кислоты родиевой чернью при 180°C // Ж. неорг. химии.- 1997.- Т.42.- № 7.- С. 1134-1136.
4. Белоусов О.В., Коваленко Н.Л., Дорохова Л.И., Чумаков В.Г. Влияние состояния металлической платины на равновесие диспропорционирования PtCl_4^{2-} // Ж. неорг. химии.- 2001.- Т.46.- № 4.- С. 684-688.
5. Коваленко Н.Л., Белоусов О.В., Дорохова Л.И. Восстановление палладиевой чернью хлорокомплексов платины при температуре 130°C // Ж. неорг. химии.- 2002.- Т47.- №7.- С.1074-1077.
6. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Белоусов О.В., Трофимчук А.К. Определение платины и родия в катализаторах на основе оксида алюминия с использованием кремнезема, химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинной // Зав. Лаб. диаг. мат.- 2005.- №2.- т.71.- С. 16-18.
7. Solovyov, L. A., Belousov O. V., Dinnebier R. E., Shmakov A. N., Kirik S. D. X-ray diffraction structure analysis of MCM-48 mesoporous silica // J of Phys. Chem. B.- 2005.- V. 109.- N 8.- P. 3233.

8. **Белоусов О.В.**, Дорохова Л.И., Салтыков Ю.В. Окислительно-восстановительный потенциал системы $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ в зависимости от дисперсности металлического палладия // Вестн. Крас.ГУ.- 2005.- №2.- С. 18-21.
9. **Белоусов О. В.**, Дорохова Л.И., Чмышкова Т.И., Жижаев А.М. Автоклавное окислительное вскрытие геологических проб золотосодержащих руд // Цветные металлы.- 2005.- № 3.- С. 13-15.
10. **Белоусов О.В.**, Коваленко Н.Л., Дорохова Л.И., Соловьев Л.А., Жарков С.М. Поведение палладиевой черни в растворах одноименных хлорокомплексов при повышенных температурах // Вестн. Крас.ГУ.- 2006.- № 2.- С. 75-79.
11. **Белоусов О.В.**, Дорохова Л.И., Соловьев Л.А., Жарков С.М. Изменение размеров частиц высокодисперсной палладиевой черни в солянокислых растворах при повышенных температурах // Ж. физич. химии.- 2007.- № 8.- С. 1479-1482.
12. **Белоусов О.В.**, Салтыков Ю.В., Дорохова Л.И., Соловьев Л.А., Жарков С.М. Зависимость потенциала электрода $\text{PdCl}_4^{2-}/\text{Pd}^0$ от дисперсности металлического палладия // Ж. физич. химии.- 2008.- № 4.- С. 749-753
13. **Белоусов О.В.** Борисов Р. В., Парфёнов В.А., Салтыков Ю. В. Оценка удельной поверхности порошков палладия методом циклической вольтамперометрии // Ж. СФУ Серия «химия».- 2008.- № 2.- С. 206-211.
14. Сиротина А.В. Селина Е.А., **Белоусов О.В.**, Калякин С.Н., Дорохова Л.И. Применение низкотемпературных плазов и автоклавных процессов для разложения руд и концентратов благородных металлов // Химия в интересах устойчивого развития.- 2010.- № 3.- С. 389-393.
15. **Belousov O.V.**, Belousova N.V., Burlo A.V. Formation of Bimetal Powders on Reaction of Nanocrystal Palladium with Chlorocomplexes of Gold (III) in Hydrothermal Conditions // Smart Nanocomposites.- 2010.- V.1.- Issue 1.- P.91-97.
16. **Белоусов О.В.**, Дорохова Л.И., Мамонов С.Н. Автоклавная переработка алюмо–платино–рениевых катализаторов // Ж. прикл. химии.- 2010.- № 6.- С. 1032-1034.
17. **Белоусов О.В.**, Борисов Р.В., Жарков С.М., Самойло А.С. Термодинамические характеристики укрупнения высокодисперсного палладия // Ж. физич. химии.- 2011.- № 1.- С. 41-46.
18. **Belousov O.V.**, Belousova N.V., Sirotnina A.V., Solovyov L.A., Zhyzhaev A.M., Zharkov S. M., Mikhlin Y.L. Formation of Bimetallic Au–Pd and Au–Pt Nanoparticles under Hydrothermal Conditions and Microwave Irradiation // Langmuir.- 2011.- V. 27.- Issue 18.- P. 11697–11703.
19. Белоусова, Н.В. Сиротина А.В., **Белоусов О.В.**, Парфенов В.А. Взаимодействие высокодисперсных порошков палладия и платины с хлорокомплексами золота (III) в гидротермальных условиях // Ж. неорг. химии.- 2012.- Т.57, №.1.- С. 18-23.
20. **Белоусов О.В.**, Борисов Р.В., Жарков С.М., Парфенов В.А., Дорохова Л.И. Окислительно-восстановительные потенциалы золото-палладиевых порошков в водных растворах H_2PdCl_4 //Ж. физич. химии.- 2012.- №2.- С. 557-562.

21. **Belousov O.V.**, Sirotina A.V., Belousova N.V., Fesik E.V., Borisov R.V., Malchikov G.D. Formation of Nanomaterials Based on Non-Ferrous and Noble Metals in Autoclaves // J. SFU. Series: «Engineering and Technologies».- 2014.- №2.- P. 138-145.
22. Борисов Р.В., **Белоусов О.В.**, Иртюго Л.А. Термостимулированные превращения высокодисперсных порошков металлов платиновой группы в атмосфере аргона // Ж. физич. химии.- 2014.- № 10.- С. 1544-1550.
23. **Белоусов О.В.**, Белоусова Н.В., Рюмин А.И., Борисов Р. В. Поведение концентратов платиновых металлов в автоклавных условиях // Ж. прикл. химии.- 2015.- № 1.- С. 35-39.
24. **Белоусов О.В.** Белоусова Н.В., Рюмин А.И., Борисов Р. В. Обогащение платинопалладиевого концентрата в гидротермальных условиях // Ж. прикл. химии.- 2015, Т.88, № 6, С. 984-987.
25. **Белоусов О.В.**, Белоусова Н.В. Взаимодействие родия с хлорокомплексами палладия при повышенных температурах // Ж. СФУ. Серия: «техника и технологии».- 2015.- № 4.- С. 507-513.
26. **Белоусов О.В.**, Калякин С.Н., Твердохлебов В.П., Исакова В.Г., Гризан Н.В. Применение методов автоклавного растворения при исследовании катализаторов нефтепереработки // Катализ в промышленности.- 2017.- № 1 с. 46 – 50.
27. Лосев В.Н., Парфёнова В.В., Елсуфьев Е.В., Буйко О.В., Дидух С.Л., **Белоусов О.В.**, Максимов Н.Г. Применение силикагеля, химически модифицированного серосодержащими группами, для разделения и определения платины и рения в катализаторах на основе оксида алюминия // Ж. аналит. химии.- 2018.- Т. 73.- № 4.- С. 243-252.
28. **Белоусов О.В.**, Белоусова Н.В., Борисов Р.В., Гризан Н.В., Рюмин А.И. Автоклавная переработка концентратов, содержащих устойчивую форму оксида палладия // Ж. прикл. химии.- 2018. Т. 91. № 4. С.479-483.
29. Белоусова Н.В., **Белоусов О.В.**, Борисов Р.В., Гризан Н.В. Особенности растворения металлического родия в кислых окислительных средах в гидротермальных условиях // Ж. прикл. химии.- 2019. Т. 92. № 8. С.1010-1014.
30. Коваленко Н.Л., Долгих И.В., **Белоусов О.В.** “Способ восстановления платиновых металлов из щелочных растворов” Патент РФ № 1643624 РФ. 1993