

УДК 548.736:546.92:546.719:543.226:539.26

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОДУКТОВ ТЕРМОЛИЗА
(NH₄)₂[OsCl₆]_x[PtCl₆]_{1-x}**© 2009 С.А. Громилов^{1,2*}, Ю.В. Шубин¹, А.И. Губанов^{1,2}, Е.А. Максимовский¹,
С.В. Корнев^{1,2}¹Учреждение Российской академии наук Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
Новосибирск²Новосибирский государственный университет

Статья поступила 30 сентября 2008 г.

Показано, что при термолитзе комплексных солей (NH₄)₂[OsCl₆]_x[PtCl₆]_{1-x} (где $x = 0,25 \div 0,9$) образуются нанокристаллические фазы Os_xPt_{1-x}. Обнаружен псевдоморфизм — габитус монокристаллов исходных солей при термолитзе сохраняется, металлические частицы размером около 10—20 нм агломерированы в октаэдрические образования размером 5—10 мкм.

Ключевые слова: платина, осмий, комплексная соль, твердый раствор, поликристалл, рентгенографическое исследование, псевдоморфизм.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее [1, 2] был описан ряд металлических фаз Os_xPt_{1-x}, полученных при термолитзе твердых растворов комплексных солей с общей формулой (NH₄)₂[OsCl₆]_x[PtCl₆]_{1-x} в атмосфере водорода. Синтез таких соединений базируется на изоструктурности (NH₄)₂[OsCl₆] и (NH₄)₂[PtCl₆] — обе фазы относятся к структурному типу K₂PtCl₆ и имеют кубические ячейки с близкими значениями параметра a — 9,881 и 9,858 Å [3] соответственно. При термолитзе комплексов с $x = 0,3$ и 0,25 образовались однофазные металлические порошки, содержащие фазу твердого раствора на основе гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки Pt, а при термолитзе солей с $x = 0,75, 0,8$ и 0,9 — однофазные порошки твердого раствора на основе гексагональной плотноупакованной (ГПУ) решетки Os. Эти результаты расходятся с фазовой диаграммой Os—Pt [4] — максимальная растворимость Os в Pt при 1000 °С составляет лишь 20 % (ат.), а растворимость Pt в Os всего 3 % (ат.). При повышении температуры до 1955 °С растворимость повышается до ~25 и 10 % соответственно.

Кроме того, метастабильные твердые растворы Os_xPt_{1-x} на основе Pt были получены в [1, 2] при термолитзе двойных комплексных солей [Pt(NH₃)₄][OsCl₆] и [Pt(NH₃)₄][OsBr₆]. В первом случае на промежуточных стадиях термолитза фиксировали образование смеси ультрадисперсных частиц Pt и комплекса (NH₄)₂[OsCl₆]. Конечные продукты в обоих случаях представляли собой ультрадисперсные металлические порошки с размером областей когерентного рассеяния (ОКР) 5—20 нм, они проявляли пирофорные свойства и имели характерный запах тетраоксида осмия (OsO₄). Можно предположить, что полученные в конечном итоге металлические фазы имели заниженное содержание по осмию относительно исходной стехиометрии 1:1.

Ряд других метастабильных твердых растворов был получен путем термолитза двойных комплексных солей в системах Ir—Re, Rh—Re, Pt—Re, Ir—Os [5—8], у которых фазовые диаграммы, как и в случае системы Os—Pt, относятся к перитектическому типу. В некоторых слу-

* E-mail: grom@che.nsk.su

чаях была выявлена большая взаимная растворимость компонентов, чем это определено соответствующими фазовыми диаграммами. Так, прямым доказательством более широких границ твердофазной растворимости в системе Rh—Re можно считать данные работ [9, 10]. В них путем отжига смесей нанокристаллических порошков родия и рения (1100 °С, 400 ч) получена серия однофазных твердых растворов ($\text{Re}_{0,67}\text{Rh}_{0,33}$, $\text{Re}_{0,50}\text{Rh}_{0,50}$, $\text{Re}_{0,30}\text{Rh}_{0,70}$) на основе ГПУ решетки рения и $\text{Re}_{0,10}\text{Rh}_{0,90}$ на основе ГЦК решетки родия. В работе [11] термолиз солей $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}][\text{IrCl}_6]$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]_2[\text{IrCl}_6]\text{Cl}_2$ привел к образованию смеси ГЦК и ГПУ фаз, имеющих составы, соответствующие границам области распада фазовой диаграммы системы Ru—Ir. Таким образом, термолиз координационных соединений, содержащих несколько различных металлов, может быть использован как для получения метастабильных фаз, так и для уточнения границ фазовых диаграмм. Особенно это важно в случае тугоплавких металлов, обладающих крайне низкой диффузионной активностью при температурах ниже 1000 °С.

Возвращаясь к системе Os—Pt, следует подчеркнуть, что температура плавления осмия составляет 3033 °С. Весьма ограниченное количество экспериментальных работ, направленных на изучение границ твердофазной растворимости в этой системе, выполнено с применением слитков, полученных сплавлением в электродуговой вакуумной печи [12—14]. Образцы отжидали в вакууме при 1500 [12], 1700 [13] и 1200 °С [14]. Ниже 1200 °С изучения растворимости компонентов в данной системе не проводили, поскольку состояние равновесия в массивном образце недостижимо за разумное время. В связи с этим представляется важным получение информации о взаимной растворимости осмия и платины при более низких температурах. Как показывают предшествующие исследования [15], атомы металлов в нанокристаллических частицах сплавов имеют высокую диффузионную активность. Это свойство наночастиц позволяет во многих случаях достичь равновесного состояния при температурах много ниже температуры Таммана ($T_{\text{Тамм}} = 0,7T_{\text{пл}}$).

Целью данного исследования является сопоставление фазового и элементного состава биметаллических продуктов восстановления твердых растворов комплексных солей $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_x[\text{PtCl}_6]_{1-x}$ с аналогичными данными для сплавов, известных в литературе. Это позволит оценить границы растворимости осмия и платины при температурах ~400 °С. Именно при таких температурах формируются биметаллические частицы из указанных соединений-предшественников в атмосфере водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Способ синтеза солей $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_x[\text{PtCl}_6]_{1-x}$ подробно описан в [1]. В настоящей работе были использованы соли с $x = 0,4, 0,5$ и $0,6$. Их термолиз проводили в атмосфере водорода (скорость нагрева 10 град./мин, выдерживание при 400 °С в течение 15 мин). Свежеприготовленные образцы проявляли пирофорные свойства и имели характерный запах OsO_4 . Для предотвращения окисления осмия кварцевую лодочку с образцом сразу же после извлечения из реактора заливали водой.

Рентгенографическое исследование солей-предшественников и продуктов их восстановления проводили на дифрактометре ДРОН-УМ1 (CuK_α -излучение, Ni-фильтр) при комнатной температуре. Так как параметры элементарных ячеек $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]$ близки, профили дифракционных пиков специально анализировали. Для этого проводили дополнительные съемки одиночного отражения (8 4 0) с большим временем накопления импульсов. В результате во всех случаях фиксировали только расщепление дублета $K_{\alpha_{1,2}}$, что подтверждает однофазность синтезированных твердых растворов комплексных солей.

Соотношение металлов в продуктах термолиза определяли методом энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) на электронном микроскопе JEOL JSM-6700F, оснащенный приставкой EX-23000BU. Средние атомные соотношения Pt/Os для трех измерений в разных областях образца даны в таблице.

Количественный РФА и уточнение параметров элементарных ячеек (ПЭЯ) продуктов термолиза проводили с использованием программы полнопрофильного уточнения PowderCell-2.4

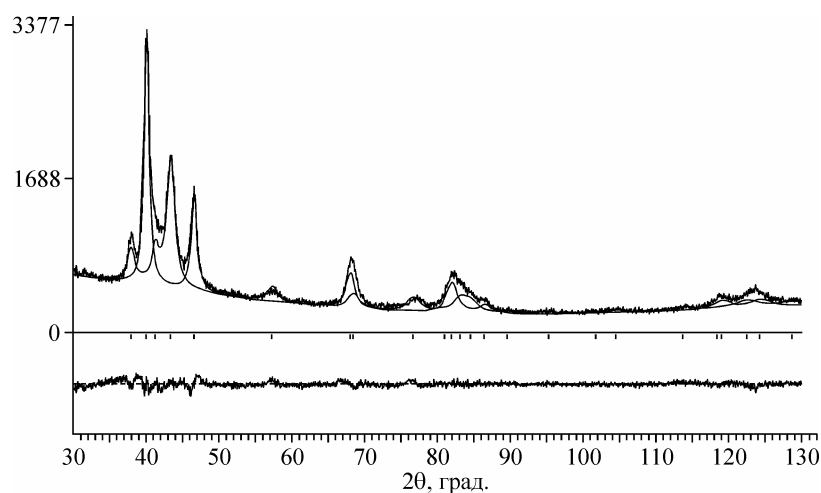


Рис. 1. Дифрактограмма продукта термоллиза $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0,6}[\text{PtCl}_6]_{0,4}$. Штрихи — положения линий ГПУ и ГЦК фаз. Внизу — разница экспериментальной и теоретической дифрактограммы

[15]. Для аппроксимации пиков использовали функцию Лоренца. Результат обработки дифрактограммы продукта термоллиза соли $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0,6}[\text{PtCl}_6]_{0,4}$ представлен на рис. 1. ПЭЯ и характеристики проведенных уточнений даны в таблице.

На рис. 2 показан снимок продукта термоллиза $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0,6}[\text{PtCl}_6]_{0,4}$, полученный на электронном микроскопе JEOL JSM-6700F. Хорошо видно, что после проведения термоллиза октаэдрическая форма исходных монокристаллов сохраняется. На гранях некоторых октаэдров видны углубления. Дополнительное исследование исходных кристаллов соли показало, что на них имеются такие же углубления, т.е. этот эффект связан с дефектами роста монокристаллов. Кроме этого установлено, что размеры и форма исходных кристаллов и пористых агломератов продуктов термоллиза практически совпадают. В литературе такой эффект хорошо известен и называется "псевдоморфизм" — сохранение формы кристалла или другого объекта при изменении состава. Это свойство может быть использовано при дизайне 3D-наноструктур.

Результаты полнопрофильного уточнения дифрактограмм продуктов термоллиза $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_x[\text{PtCl}_6]_{1-x}$

Параметр		x		
		0,4	0,5	0,6
		Os/Pt (ЭДС), %		
		30/70	40/60	55/45
ГПУ	a, c, Å	2,737(2), 4,370(4)	2,739(2), 4,372(4)	2,741(2), 4,374(4)
	a/c	0,626	0,626	0,627
	V/Z, Å ³	14,18(4)	14,20(4)	14,23(4)
	Оцененный состав*	Os _{0,83} Pt _{0,17}	Os _{0,80} Pt _{0,20}	Os _{0,78} Pt _{0,22}
	ОКР, нм	6	8	11
ГЦК	a, Å	3,898(2)	3,895(2)	3,897(2)
	V/Z, Å ³	14,82(5)	14,77(5)	14,80(5)
	Оцененный состав	Os _{0,23} Pt _{0,77}	Os _{0,29} Pt _{0,71}	Os _{0,26} Pt _{0,74}
	ОКР, нм	21	49	41
	R _p , %	6,07	5,57	4,36
	R _{wp} , %	8,77	7,33	5,64
	R _{экср} , %	3,98	5,54	4,34

* Состав оценен согласно правилу Ретгерса (см. рис. 3).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ И ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате электронно-микроскопического исследования продуктов термолиты солей $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_x[\text{PtCl}_6]_{1-x}$ ($x = 0,4, 0,5$ и $0,6$) установлено наличие псевдоморфизма. Из данных рентгенографического исследования следует, что металлические продукты термолиты представляют собой смеси ГЦК и ГПУ фаз в разных количественных соотношениях. Фазы являются нанокристаллическими — размеры ОКР лежат в интервале от 8 до 48 нм. В частности, представленные на рис. 2 октаэдры построены из двух типов кристаллитов со средними размерами 6 нм (ГПУ фаза) и 21 нм (ГЦК фаза). Дополнительно можно указать на очень малую плотность полученных агломератов $\sim 1,33 \text{ г/см}^3$.

Для определения составов твердых растворов $\text{Os}_x\text{Pt}_{1-x}$ использовали зависимость Ретгерса, т.е. линейную зависимость объема, приходящегося на один атом (V/Z) от x (рис. 3). Эта зависимость построена по данным [3, 13]. Если нанести значения V/Z полученных в данной работе фаз на прямую, соединяющую Pt и Os, то можно провести оценку составов (см. таблицу). Во всех образцах ПЭЯ ГПУ фаз в пределах погрешности измерений совпадают. Указанные значения близки к ПЭЯ фазы $\text{Os}_{0,80}\text{Pt}_{0,20}$ ($a = 2,735(2)$, $c = 4,375(3) \text{ \AA}$, $V/Z = 14,17 \text{ \AA}^3$), полученной в [1] при термолиты $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0,80}[\text{PtCl}_6]_{0,20}$.

ПЭЯ образовавшихся ГЦК фаз лежат в узком интервале $3,895\text{—}3,899 \text{ \AA}$. Согласно значениям V/Z , указанные фазы должны попадать на границу области твердых растворов на основе платины. Наблюдаемые значения ПЭЯ близки к таковым значениям фаз $\text{Os}_{0,25}\text{Pt}_{0,75}$ ($a = 3,902(2) \text{ \AA}$, $V/Z = 14,85 \text{ \AA}^3$) и $\text{Os}_{0,30}\text{Pt}_{0,70}$ ($a = 3,898(2) \text{ \AA}$, $V/Z = 14,81 \text{ \AA}^3$), полученных в [1] при термолиты $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0,25}[\text{PtCl}_6]_{0,75}$ и $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0,30}[\text{PtCl}_6]_{0,70}$ соответственно.

Окончательное полнопрофильное уточнение и количественный РФА были выполнены с учетом оцененных соотношений металлов в ГПУ и ГЦК фазах. Оценка соотношений Os/Pt в образцах (см. таблицу), выполненная на основе количественных соотношений этих фаз, указывает на дефицит осмия. Очевидно, это связано с улетучиванием образующегося OsO_4 . Этот результат коррелирует с данными ЭДС.

Полученные в настоящей работе результаты позволяют предположить, что фазовая диаграмма системы Os—Pt [4] имеет более широкую (до 20 ат.% Pt) область существования твердых растворов на основе осмия.

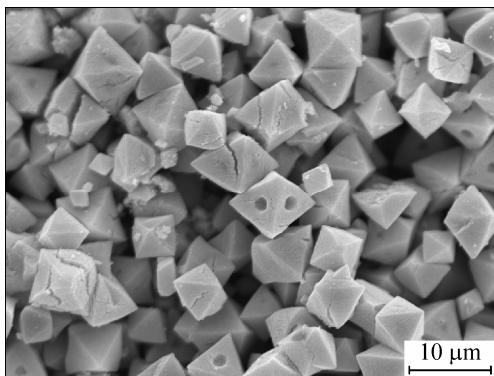


Рис. 2. Продукт термолиты $(\text{NH}_4)_2[\text{OsCl}_6]_{0,6}[\text{PtCl}_6]_{0,4}$.

Снимок, получен на электронном микроскопе JEOL JSM-6700F. Псевдооктаэдрические частицы построены из смеси нанокристаллических порошков — ГЦК фазы $\text{Os}_{0,78}\text{Pt}_{0,22}$ с ОКР 12 нм и ГПУ фазы $\text{Os}_{0,26}\text{Pt}_{0,74}$ с ОКР 41 нм

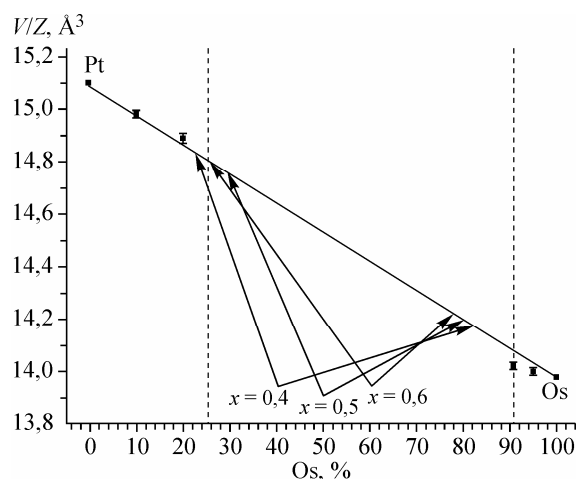


Рис. 3. Правило Ретгерса — линейная зависимость объема, приходящегося на один атом (V/Z), от состава твердых растворов $\text{Os}_x\text{Pt}_{1-x}$. Точки — значения для сплавов, изученных в [13], штриховые линии — границы областей фазовой диаграммы

Авторы выражают благодарность к.х.н. В.А. Емельянову и ст. лаборанту-исследователю Д.П. Ушковой за помощь при получении исходных солей, а также к.х.н. В.С. Даниловичу за проведение исследований на электронном микроскопе JEOL JSM-6700F.

Работа выполнена при поддержке программы Президиума РАН "Разработка методов получения новых химических веществ и создание новых материалов" и грантов Российского фонда фундаментальных исследований 07-03-01038 и 08-03-00603.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Корольков И.В., Губанов А.И., Юсенко К.В. и др.* // Журн. структур. химии. – 2007. – **48**, № 3. – С. 530 – 536.
2. *Громилов С.А., Дьячкова Т.В., Тютюник А.П. и др.* // Там же. – 2008. – **49**, № 2. – С. 394 – 397.
3. *Powder Diffraction File. Alphabetical Index. Inorganic Phases, JCPDS, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania. – USA. – 1983.*
4. *Диаграммы состояния двойных металлических систем. Т. 3. Книга 1. / Под ред. Н.П. Лякишева – М.: Машиностроение, 2001.*
5. *Громилов С.А., Корнев С.В., Байдина И.А. и др.* // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 3. – С. 527 – 533.
6. *Громилов С.А., Корнев С.В., Корольков И.В. и др.* // Там же. – 2004. – **45**, № 3. – С. 508 – 515.
7. *Юсенко К.В., Громилов С.А., Корольков И.В. и др.* // Журн. неорган. химии. – 2004. – **49**, № 4. – С. 568 – 573.
8. *Корольков И.В., Губанов А.И., Громилов С.А.* // Журн. структур. химии. – 2005. – **46**, № 3. – С. 492 – 500.
9. *Шубин Ю.В., Филатов Е.Ю., Корнев С.В.* // Труды 9-го Междунар. симп. "Упорядочения в металлах и сплавах". Ч. 2. – Ростов н/Д: Изд-во РГПУ, 2006. – С. 237 – 240.
10. *Filatov E. Yu., Shubin Yu. V., Korenev S. V.* // *Z. Kristallogr. Suppl.* – 2007. – **26**. – P. 283 – 288.
11. *Мартынова С.А., Юсенко К.В., Корольков И.В. и др.* // Журн. неорган. химии. – 2007. – **52**, № 11. – С. 1843 – 1848.
12. *Воронова Л.И., Полякова В.П., Савицкий Е.М.* // Изв. АН. Металлы. – 1984. – **5**. – С. 191 – 193.
13. *Rudman P.S.* // *J. Less-Common Metals.* – 1967. – **12**. – P. 79 – 81.
14. *Wilde G.* // *Surf. Interface Anal.* – 2006. – **38**. – P. 1047 – 1062.
15. *Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П. и др.* Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. – Харьков: ХНУ им. В.Н. Каразина, 2004. – С. 276.
16. *Kraus W., Nolze G.* // *J. Appl. Crystallogr.* – 1996. – **9**. – P. 301 – 303.