

**Синтез нанокристаллической платины в ходе окисления Mn(II)-Mn(III) при 200-300°C и P = 1 кбар**

Л. П. Плюснина, Г. Г. Лихойдов  
Дальневосточный геологический институт ДВО РАН, Владивосток

[makarovo38@mail.ru](mailto:makarovo38@mail.ru)

Описан синтез кристаллов металлической платины из водных растворов. Процесс связан с особенностями растворения Pt на фоне спонтанной эволюции присутствующих оксидов марганца и носит синергетический характер.

*Ключевые слова:* эксперимент, синтез, платина, оксиды марганца

**Ссылка:** Плюснина, Л. П., Г. Г. Лихойдов (2012), Синтез нанокристаллической платины в ходе окисления Mn(II)-Mn(III) при 200-300°C и P = 1 кбар, *Вестник ОНЗ РАН*, 4, NZ9001, doi:10.2205/2012NZ\_ASEMPG.

При изучении процессов растворения металлической Pt в воднохлоридной среде установлено осаждение микрокристаллов металлической платины на оксиды марганца [Плуснина, 2002]. Настоящая работа описывает кинетику окисления Mn(II) → Mn(III), кристаллизацию нанодисперсной платины на гранях кристаллов гаусманита (Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), сопровождаемых образованием промежуточных метастабильных гидроксидов Mn.

При повышенных PT-параметрах растворимость Pt существенно зависит от окислительно-восстановительных условий среды [Gammons, 1995]. В нашем случае для получения корректных результатов редокс-потенциал контролировался твердофазовыми буферными ассоциациями. Использовались оксиды разновалентных форм Mn, комбинация которых обеспечивала в опытах наиболее широкий диапазон изменения редокс-потенциала. При 200–500°C применяли смеси: MnO–Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MnO<sub>2</sub> [Плуснина и др., 2011]. Следует заметить, что металлическая Pt кристаллизовалась в продуктах этих опытов лишь при 200–300°C и с исходной буферной смесью, включающей MnO, который ниже 400°C метастабилен [Hem, Lind, 1983].

Работа выполнена ампульным методом в автоклавах из Ni–Ti сплавов. Источником Pt при растворении служила внутренняя поверхность герметизированных ампул (9×80×0.2 мм). Бидистиллированная вода, растворы 1m NaCl и 0.1m HCl вводились в ампулы с учетом P-V-T соотношений для воды при 1 кбар. В опытах при 200 и 300°C f<sub>O<sub>2</sub></sub> определялась смесью MnO–Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (200 мг).

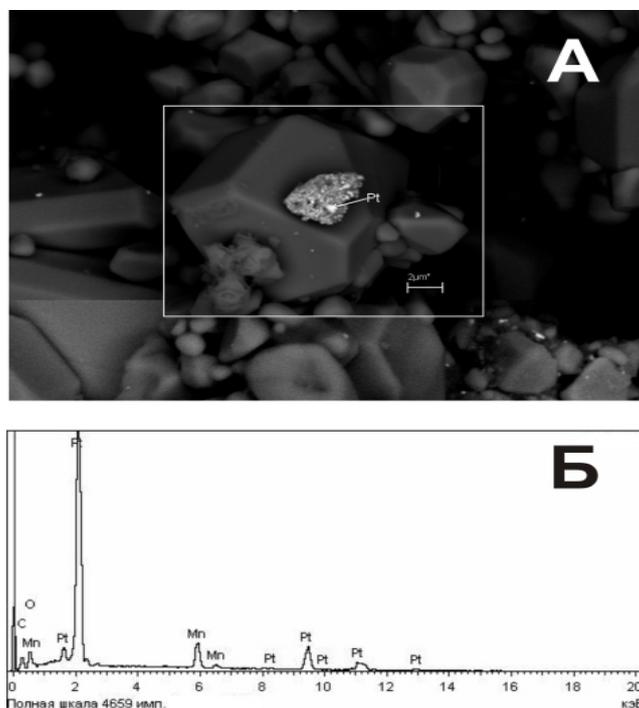
Твердые продукты контролировали рентгеном, химический их состав определялся на сканирующем электронном микроскопе EVO-50 XVP с системой INCA-350 и энергодисперсионным спектрометром рентгеновского излучения. Концентрацию платины в закаленных растворах измеряли на атомном абсорбере Shimadzu AA-6800 (чувствительность 0.002 г/т).

При 200 и 300°C продукты, включающие до 5% Pt<sub>мет</sub>, были изучены на электронном микроскопе. Микрофотографии дисперсной Pt говорят о ее кристаллизации в виде агрегатов сложных геометрических форм (сечением 3÷5 мкм). Фиксируются они обычно на гранях кристаллов гаусманита в виде отдельных изометричных зерен (60÷500 нм) со сложной «бородавчатой» поверхностью (рис. 1, А). Энергодисперсионный спектр микроагрегатов Pt включает пики С, О, Pt и Mn (рис. 1, Б).

Вследствие неустойчивости Mn<sup>2+</sup> при 200 и 300°C, исходный MnO окислялся в Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> путем кристаллизации, в соответствии с правилом ступеней Оствальда, промежуточных метастабильных интермедиатов (гидроксидов Mn). Промежуточной фазой в опытах с водой служил фейткнехтит (β-MnOOH), образующийся по реакции: 2Mn<sup>2+</sup> + 0.5O<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>O = 2MnOOH + 4H<sup>+</sup> [Murray et al., 1995]; диагностирован по отражениям d/n: 4.63, 2.66, 2.37, 1.99 Å (ASTM 18-804). В растворах 1m NaCl и 0,1m HCl, наряду с MnOOH, промежуточными были кемпит – Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl и пирохроит – Mn(OH)<sub>2</sub>, d/n: 5.75, 5.40, 4.31, 2.98, 2.91, 2.83, 2.39, 2.33, 2.17, 1.92, 1.78 Å (ASTM 25-1158) и 4.61, 2.48, 2.39, 1.82 Å (ASTM 18-787), соответственно. Образование их в хлоридной среде описывает реакция: 3MnOOH + 0.5H<sub>2</sub>O + HCl = Mn(OH)<sub>2</sub> + Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl +

## ПЛУСНИНА И ДР.: СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ

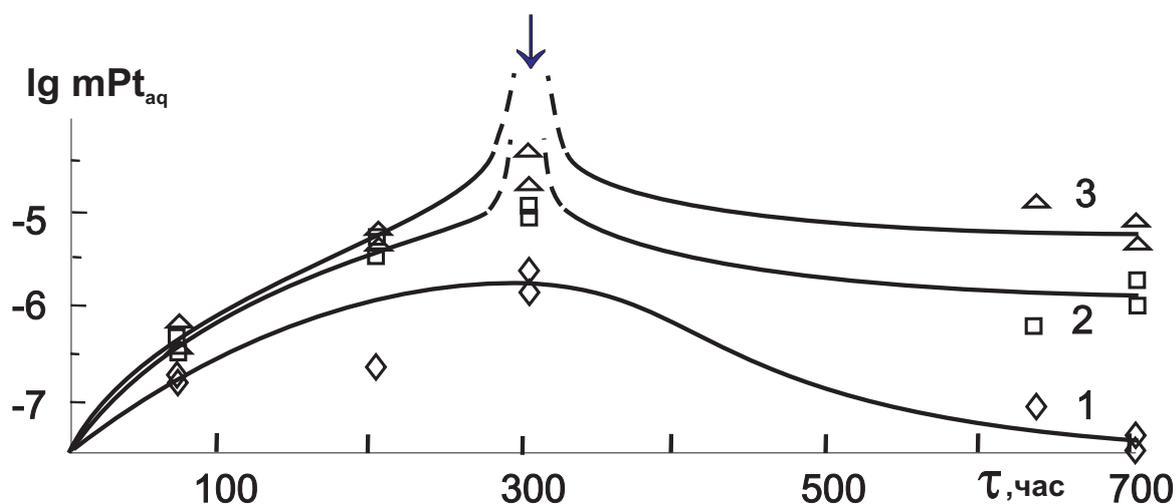
$0.75\text{O}_2$ . Эту реакцию сопровождает выделение  $\text{O}_2$ , который окисляет  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  до  $\text{MnOOH}$  по схеме:  $\text{Mn}(\text{OH})_2 + 0.25\text{O}_2 = \text{MnOOH} + 0.5\text{H}_2\text{O}$ . В зависимости от длительности опытов  $\beta$ - $\text{MnOOH}$  наряду с  $\text{Mn}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$  и  $\text{Mn}(\text{OH})_2$  появляются в продуктах опытов периодически. Периодичность появления метастабильных фаз синхронизирована с колебаниями редокс-потенциала, активности воды, pH и связана с увеличением растворимости Pt. В результате из растворов осаждаются кристаллы  $\text{Pt}_{\text{мет}}$  ( $d/n - 2.265, 1.96, 1.387, 1.183, 1.133 \text{ \AA}$ ).



**Рис. 1.** Агрегаты зерен  $\text{Pt}_{\text{мет}}$  на кристаллах гаусманита (А) и энергодисперсионный спектр одного из этих зерен (Б)

Пик углерода обусловлен проводящей углеродной пленкой, пики O и Mn – излучением матричного кристалла оксида Mn.

Установлена прямая связь между растворимостью Pt, кристаллизацией интермедиатов и  $\text{Pt}_{\text{мет}}$ . При этом концентрация  $\text{Pt}_{\text{aq}}$  в водных растворах меняется в пределах  $-5.72 < \lg m\text{Pt} < -4.03$ , в зависимости от длительности опытов (рис. 2, 3).



**Рис. 2.** Кинетические кривые растворения Pt ( $200^\circ\text{C}$ ,  $\text{MnO}-\text{Mn}_3\text{O}_4$ )  
1 – вода, 2 –  $1\text{mNaCl}$ , 3 –  $1\text{mHCl}$

При максимальном содержании  $\text{Pt}_{\text{мет}}$  в твердых продуктах фиксируется максимальное же количество  $\text{MnOOH}$  (до 10%). В растворе  $0.1\text{m HCl}$  величина  $\text{Pt}_{\text{aq}}$  варьирует:  $-5.54 < \lg m\text{Pt} < -$

## ПЛЮСНИНА И ДР.: СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ

3.81, в твердых продуктах преобладает  $Mn_2(OH)_3Cl$ , а количество  $MnOON$  не превышает 5%. Наибольший выход  $Pt_{мет}$  наблюдался в хлоридной среде ( $lg mPt_{aq} = -3.81$ ) при повышенном содержании кемпита в продуктах опытов.

Для окислительно-восстановительных систем вдали от химического равновесия типичны волновые автоколебания с периодическим осаждением продуктов реакции [Быстрой, Пивоваров, 1989]. Отсутствие в продуктах длительных опытов гидроксида Mn подтверждает его промежуточный характер и неравновесные условия формирования. В изученной системе существует, таким образом, связь между концентрацией  $Pt_{aq}$  в растворах и эволюцией интермедиатов Mn (рис. 2, 3). Сравнение кинетических кривых растворения Pt обнаруживает, что максимумы концентрации  $Pt_{aq}$  формируются в период кристаллизации промежуточных фаз.

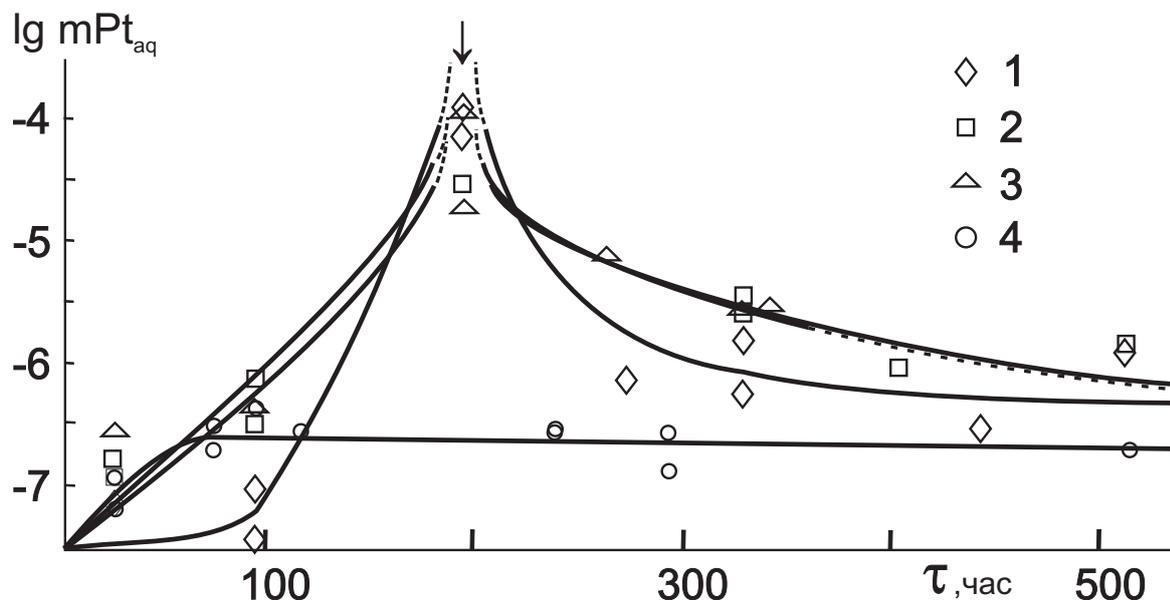


Рис. 3. Кинетические кривые растворения Pt (300°C, MnO–Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>), вода (1), 1m NaCl (2), 1m HCl (3), вода – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (4)

С переходом последних в устойчивый гаусманит концентрация  $Pt_{aq}$  падает. При 400°C MnO стабилизируется, смесь MnO–Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> уже не меняет состава в ходе опытов, экстремумы кинетической кривой растворения Pt отсутствуют, и равновесное содержание  $Pt_{aq}$  достигается уже в течение первых четырех суток (рис. 4).

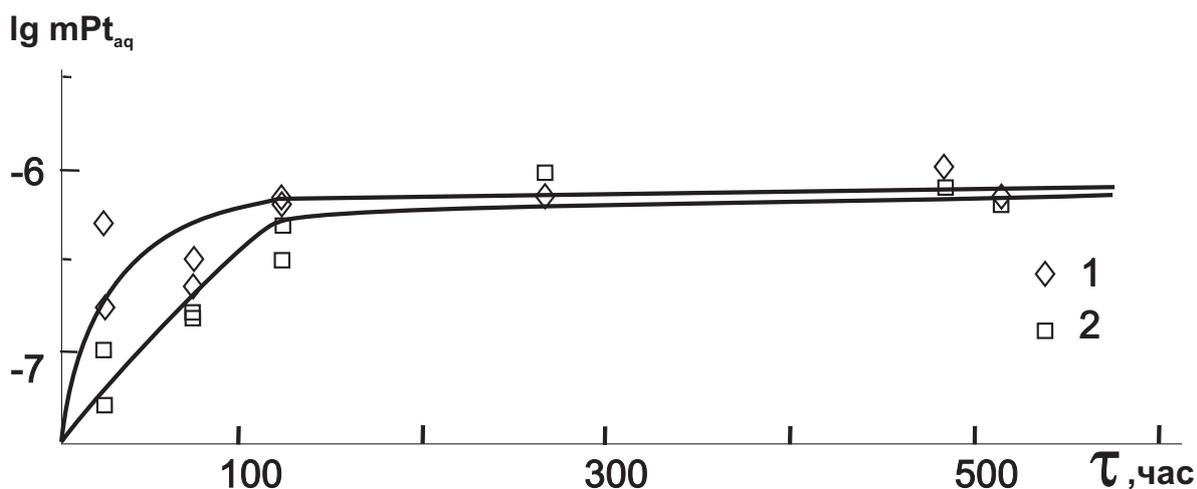


Рис. 4. Кинетические кривые растворения Pt в воде (400°C)  
1 – MnO–Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> и 2 – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>

Связь между кристаллизацией метастабильных гидроксилов Mn и концентрацией  $Pt_{aq}$  в сосуществующих растворах подтверждают результаты параллельных опытов, выполненных при 300°C с буфером Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Оба оксида устойчивы в этих условиях, новообразованных

## ПЛЮСНИНА И ДР.: СИНТЕЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ПЛАТИНЫ

фаз в твердых продуктах опытов не обнаруживается, и экстремум на кинетической кривой растворения Pt отсутствует (рис. 3).

На изотерме 200°C в присутствии MnO–Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> рентген фиксирует следующий порядок смены ассоциаций во времени (сут.): MnO + Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (исх.) → MnOOH + Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Pt (9) → Mn(OH)<sub>2</sub> + Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Pt (15) → Mn<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>Cl + MnOOH + Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Pt (30) → Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (60). При 300°C имеет место аналогичная смена фаз с той лишь разницей, что переход интермедиатов в стабильный гаусманит занимает всего 15 суток.

Каталитическое влияние платины на окисление Mn представляют в нашем случае реакции с участием Pt(OH)<sub>2</sub> и выделением кислорода, ускоряющего окисление Mn<sup>2+</sup>: MnO + Pt(OH)<sub>2</sub> = MnOOH + Pt<sub>мет</sub> + 0.5H<sub>2</sub>O + 0.25O<sub>2</sub>; 3MnOOH + Pt(OH)<sub>2</sub> = Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> + Pt + 1.75O<sub>2</sub> + 2.5H<sub>2</sub>O, что и ведет к аномалиям в кинетике растворения платины.

Полученные результаты позволяют заключить, что осаждение Pt<sub>мет</sub> на грани кристаллов Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> происходит по достижению концентрации насыщения Pt<sub>ақ</sub> и сопровождается кристаллизацией метастабильных гидрооксидов. Снижение температуры процесса заметно увеличивает период существования интермедиатов. При 25°C цикл окисления MnO составляет 17 мес. [Hem, Lind, 1983], при 200°C сокращается до двух мес., а при 300°C завершается за 15 сут. Длительность опытов с максимумом кристаллизации нанодисперсной платины, составляет 300 и 135 час. при 200 и 300°C, соответственно.

Аналогичные процессы адсорбции платины оксидами марганца осуществляются и в природных условиях. Так, например, в осадках субстрата Тихого океана известны железомарганцевые конкреции и корки с повышенным содержанием Pt. Связь эволюции составов твердых фаз в системе Mn–H<sub>2</sub>O–Cl и особенностей растворения Pt находит свое выражение в повышенном отношении Pt/Mn в морской воде, более чем в 300 раз превосходящем эту величину в океанической коре [Jacinto, Berg, 1989].

*Работа выполнена при финансовой поддержке проектов Президиума ДВО РАН 09-3-А-08-415, 12-3-А-08-154 и 12-2-СУ-08-11.*

### Литература

Быстрой, Г. П. и др. (1989). *Неравновесные системы*. Свердловск, изд-во Ур. ун-та, с. 186.

Плюснина, Л. П. (2002). Влияние фазовых переходов в системе Mn–O<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>O на растворимость платины и золота при 200–400°C и 1 кбар, *Геохимия*, №1, сс.80–86.

Плюснина, Л. П. и др. (2011). Кинетика окисления Mn(II)-Mn(III) и ее влияние на кристаллизацию нанодисперсной платины при 200–300°C и давлении 1 кбар, *Журнал неорганической химии*, т. 56, № 9, с. 1430–1434.

Gammons, C. H. (1995). Experimental investigation of the hydrothermal geochemistry of platinum and palladium, *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.59, p.1655–1668.

Hem J.D. et al. (1983) Nonequilibrium models for predicting forms of precipitated manganese oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta*, v.47, pp. 2037–2046.

Jacinto C.S. et al. (1989). Different behavior of platinum in the Indian and Pacific oceans, *Nature*, v. 338, pp.332–334.