

## 碳酸二羟基·四氨合铂(IV)二水合物的合成、表征及性质

余娟, 刘俊, 巨少英, 张阳阳, 李艳琼, 陈勇, 陈力\*  
(昆明贵金属研究所 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

**摘要:** 合成了一种用作前驱体的, 具有八面体结构新型水溶性的金属复合离子型化合物碳酸二羟基·四氨合铂(IV)二水合物( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 用元素分析和 X 射线单晶衍射仪(XRD)对其结构进行了表征, 用热重-差热(TG-TDA)测试其热分解特性, 并对比评价制备 DOC 催化剂的性能。结果表明, 化合物为单斜晶系、 $P2_1/c$  空间群, 晶胞参数为:  $a=0.88191(14)$  nm,  $b=1.17817(18)$  nm,  $c=1.01533(16)$  nm,  $V=0.9978(3)$  nm<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $R_1=0.0403$ ,  $wR_2=0.1235$ ,  $R_1=0.0466$ ,  $wR_2=0.1353$ 。其晶体结构为以 Pt(IV)为中心与 4 个 NH<sub>3</sub> 和 2 个羟基配位形成八面体的二价阳离子; TG-DTA 测试显示化合物分解峰出现在 223.8℃; 制备得到的 DOC 催化剂催化活性和起燃温度优于传统前驱体化合物。  
**关键词:** 结构化学; 铂(IV)化合物; 前驱体; 晶体结构; 热重-差热; 催化  
**中图分类号:** O614.82<sup>+</sup>6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2019)04-0001-06

### Synthesis, Characterization and Property of $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

YU Juan, LIU Jun, JU Shaoying, ZHANG Yangyang, LI Yanqiong, CHEN Yong, CHEN Li\*  
(State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals,  
Kunming Institute of Precious Metals, Kunming 650106, China)

**Abstract:** A new water-soluble, ion-type platinum(IV) complex,  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , was synthesized and characterized by the element analysis and single crystal X-ray diffraction. Its thermal decomposition characteristics were characterized by TG-TDA. Its crystal belongs to monoclinic space group  $P2_1/c$ , and its unit cell parameters are:  $a=0.88191(14)$  nm,  $b=1.17817(18)$  nm,  $c=1.01533(16)$  nm and  $V=0.9978(3)$  nm<sup>3</sup>;  $Z=4$ ,  $R_1=0.0403$ ,  $wR_2=0.1235$ ,  $R_1=0.0466$ ,  $wR_2=0.1353$ . The crystal data shows that Pt(IV) acted as the center ion coordinates with four NH<sub>3</sub> in a square planar and two hydroxyl groups in opposite axial position, forming a octahedral bivalent cation. TG-TDA results showed that the peak decomposition temperature was 223.8℃. The prepared diesel oxidation catalysts using the compound have better catalytic activity and light-off temperature than conventional precursors.

**Key words:** structural chemistry; platinum compound; crystal structure; TG-DTA; catalytic

铂族金属具有独特的外层 d 电子结构和高的热稳定性, 显示出卓越催化活性, 是最重要的化学反应催化剂之一, 有“催化剂之王”的美誉, 广泛应用于环境化工、煤和石油化工、精细和医药化工、新能源等行业, 是现代工业不可或缺的重要和关键材料<sup>[1-5]</sup>。

铂族金属催化前驱体产品随着对催化剂性能要求的提升和化学合成技术的发展, 大致经历了 4 个阶段(如图 1 所示)<sup>[6-9]</sup>。

1980 年代以前, 主要使用铂族金属的基础化合物即氯化物为主, 使用中发现应用氯化物作前驱体, 制备的催化剂氯的残留量较高。因此, 简单的硝酸

收稿日期: 2019-06-12

基金项目: 云南省院所技术开发专项(2018DC005)

第一作者: 余娟, 女, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 贵金属化学。E-mail: juanyu1210@126.com

\*通讯作者: 陈力, 男, 博士, 正高级工程师, 研究方向: 金属材料的制备开发。E-mail: chenli@ipm.com.cn

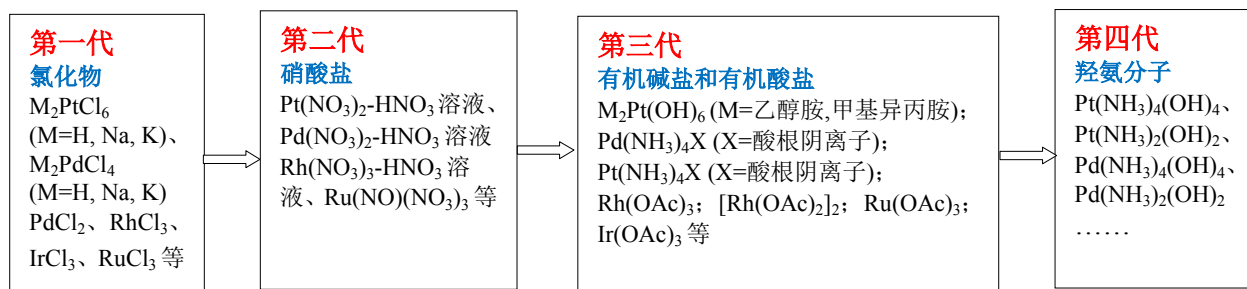


图 1 铂族金属催化前驱体的发展历程

Fig.1 The progress of the precious metals chemical compounds

盐替代氯化物成为铂族金属的第二代催化前驱体，但在催化剂制备中硝酸盐作前驱体存在如下缺点和不足：在水中的溶解度很低，需要采用硝酸溶解，所得到的浸渍液有较强的酸性，对载体材料表面产生溶解作用，破坏原有的表面结构，降低活性成分在载体表面的分散度和附着力，影响催化性能；在催化剂的生产过程中产生氮氧化合物，不利于清洁生产；残留在催化剂上的微量硝酸根，会与水汽反应，生成硝酸，腐蚀载体，影响净化器的使用寿命。

国际上根据催化性能的要求，提出了第三代铂族金属催化前驱体的特性要求：不含硫、氯、磷、硝酸根等元素；不含钾、钠、钙等金属元素；溶于水且比较稳定。为提高水相浸渍效率，浸渍液中活性成分的浓度要高<sup>[9-10]</sup>。基于以上性质要求，国际大公司研发的第三代铂族金属催化前驱体在工业应用中成功，正逐步取代第一代氯化物和第二代硝酸盐类化合物，成为重要的铂族金属催化前驱体产品。

随着制备技术提高和环保要求日益严苛，第三代前驱体虽然能够弥补前两代前驱体的不足之处，但制备的催化剂有积碳以及催化剂工作过程中贵金属粒子的团聚现象等。为攻克此类难题，我们研发了一种第四代新型四价铂中间体，并测得它们的结构和化学性质，样品在化学镀、载体催化剂的制备、铂电极生产等工业应用中取得了突破性的进展。本文以 30%双氧水为溶剂，将 Pt(II)配合物  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和碳酸钠按 1:2 的物质的量等比反应，得到一种水溶离子型四价铂配合物：碳酸二羟基·四氨合铂(IV)二水合物( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )，测定其晶体结构和热化学性能，并初步评价其作为催化前驱体的特性。

## 1 实验

### 1.1 实验材料及仪器

海绵铂(纯度  $\geq 99.6\%$ ，贵研铂业股份有限公

司)，其余试剂均为分析纯。

元素分析仪(Vario EL III, 德国 Elementar 公司)，X 射线单晶衍射仪(APEX DUO 双光源微焦斑单晶衍射仪，德国 Bruker AXS 公司)，热重-差热分析仪(STA 409 PG/PC，德国 Netzsch 公司)。

### 1.2 合成步骤

1) 制备  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 将 100 g 海绵铂加王水溶解，经过赶硝赶酸、定量还原制备  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$ ；向  $\text{H}_2\text{PtCl}_4$  溶液中加入大量氨水，煮沸至产生的沉淀完全溶解，冷却至室温，向混合物溶液通入  $\text{CO}_2$  直到过量，形成  $\text{CO}_2$  饱和溶液，随着  $\text{CO}_2$  的通入有大量沉淀生成，沉淀过滤，水洗滤饼 4 次。滤饼放于烧杯调成浆状，向悬浊液加入 42 g  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ，50℃ 搅拌反应 2 h，稀硫酸检测至无  $\text{Ba}^{2+}$  即可。过滤，洗涤滤饼 3~4 次，合并滤液，减压蒸馏滤液得到白色晶体状粉末 150 g，产率为：87.83%。

2) 制备  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 3.33 g (0.01 mol)  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  和 2.12 g (0.02 mol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  加入 50 mL 单口瓶中，再加入 20 mL 30% 双氧水。电磁搅拌，室温反应 24 h，得到无色透明的溶液，冷冻干燥得到白色晶体状粉末 3.90 g，产率 99.49%。

3) 单晶培养：将白色晶体状粉末溶于少量去离子水，采用扩散法培养单晶。1 个月后得到无色透明的针状晶体。

### 1.3 元素分析

采用高锰酸钾电流滴定法<sup>[10-11]</sup>测定化合物中的铂含量。采用硫氰酸汞光度法测定化合物中氯杂质的含量<sup>[10]</sup>。化合物中氢、氧、氮的含量用元素分析仪测定。

### 1.4 热重-差热(TG-DTA)分析

测定  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  在模拟空气中的热分解行为，模拟空气(体积比)：20%  $\text{O}_2$  + 80%  $\text{N}_2$ ，流速：40 mL/min，加热速度：10℃/min，范围：25~800℃，样品质量：10~13 mg。

### 1.5 晶体结构分析

选取大小为 0.930 mm×0.100 mm×0.070 mm 的配合物的无色针状晶体，在单晶衍射仪上，100(2)K 下采用经过石墨单色化的 Mo K $\alpha$  射线( $\lambda=0.071073$  nm)，衍射点( $\theta$ )收集范围：2.442°~31.133°。数据进行 Lp 和吸收校正。结构分析用 SHELXTL (Bruker 2000)完成。所有非氢原子坐标由直接法和差值 Fourier 合成求解得到，用最小二乘法对非氢原子坐标及各向异性温度因子进行修正；氢原子的位置由理论方法得到。

### 1.6 催化剂的制备和活性评价

评价采用的催化剂制备标准为：贵金属含量为 25 g/ft<sup>3</sup>，贵金属质量比为 Pt: Pd=2:1。称量一定量的 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O 及硝酸钯 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 配成

水溶液，滴加到氧化铝浆料中，让铂充分吸附到氧化铝材料上，将浆料涂覆到堇青石载体上，烘干，煅烧制备完成催化剂。用另外两种传统铂化合物前驱体：P 盐 (Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>) 和六羟基乙醇胺铂 ((HOC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub>)，以同样的方式制备 2 种催化剂供对比测试。

模拟轻型柴油车尾气，在整体式小样活性评价装置上进行模拟配气测试，获得催化特性曲线和关键参数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 合成方法

目标化合物的合成路线和条件如图 2 所示。

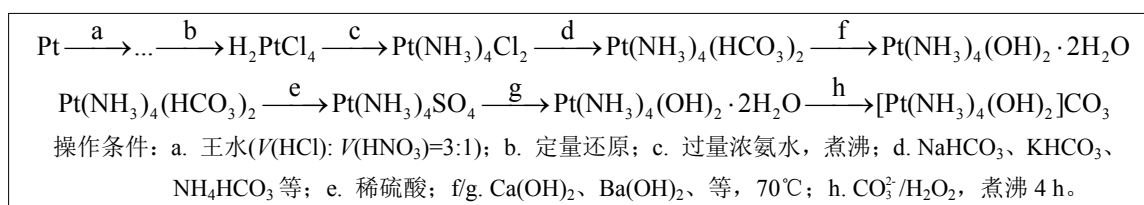


图 2 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O 的制备路线和条件

Fig.2 The Synthesis route and condition of [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O

金属铂在常温下对空气和氧气稳定，与常见的稀酸不反应，溶于王水。常见的氯铂酸，氯亚铂酸盐和氯化钯都是已经工业化生产的工业产品，工艺路线成熟。在合成步骤 c 中向氯亚铂酸溶液中加入大量氨水，煮沸至产生的沉淀完全溶解，冷却至室温，通入 CO<sub>2</sub> 直到过量，形成的 CO<sub>2</sub> 饱和溶液，随着 CO<sub>2</sub> 的通入有大量沉淀生成，析出白色沉淀，过滤，水洗滤饼 3~4 次，滤饼为白色固体，在该步合成中，采用的碳酸氢盐有碳酸氢钠、碳酸氢钾或通入过量的 CO<sub>2</sub> 等沉淀 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sup>2+</sup> 离子，发现通入过量的 CO<sub>2</sub> 的效果最佳。

加入碱土金属的氢氧化物为 Ca(OH)<sub>2</sub>、Sr(OH)<sub>2</sub> 和 Ba(OH)<sub>2</sub> 等，从成本和产品的纯度控制方面考虑，使用 Ca(OH)<sub>2</sub> 和 Ba(OH)<sub>2</sub> 更符合生产需要；同时，该步骤也可先加入一定量的稀硫酸，以 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 取代 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 可得到 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>，再加入碱土金属的氢氧化物，沉淀 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>，但该方法会引入杂质 S 元素。

向 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub> 样品加入一定量的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 和 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>，煮沸，直到有颗粒状晶体析出，冷却到室温，过滤，冰水洗涤滤饼 2~3 次，滤饼自然晾干，得到白色颗粒状目标化合物 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O。

实验结果表明，合成方法操作简单、反应产率

高(>98.0%)、产品纯度高(>99.0%)等优点，适合于批量和工业生产。该化合物具有水溶性，可用作催化剂制备的前驱体，其结构如图 3 所示。其中的碳酸根可以被常见的酸根取代，得到该类化合物的衍生物。可根据使用的需要制备不同前驱体化合物。

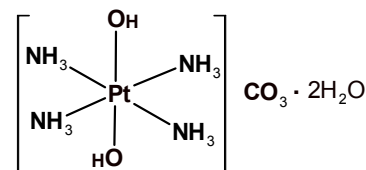


图 3 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O 的化学结构

Fig.3 Chemical structure formula of

[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O

### 2.2 元素分析

测定得到产品化合物的铂含量为 49.65%，与 [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O 中铂含量理论值(49.61%)基本一致。其它元素含量的测定值 H(4.58%)，N(14.25%)，O(28.50%) 与理论值 H(4.65%)，N(14.35%)，O(28.58%)，基本一致。

本文制备所得化合物中氯离子的含量小于

$100 \times 10^{-6}$ ,  $\text{pH} \approx 8$ , 为弱碱性前驱体化合物, 负载时, 溶液对载体的腐蚀非常小。

### 2.3 晶体结构

衍射范围共收集 10940 个衍射, 其中独立衍射 2979 个 ( $R_{\text{int}}=0.0359$ )。经分析和计算得到: 配合物晶体属单斜晶系,  $P2_1c$  空间群, 晶胞参数  $a=0.88191$

(14) nm、 $b=1.17817(18)$  nm、 $c=1.01533(16)$  nm、 $V=0.9978(3)$  nm<sup>3</sup>、 $Z=4$ 、 $R_1=0.0403$ 、 $wR_2=0.1235$ 、 $R_1=0.0466$ 、 $wR_2=0.1353$ 。对 X 射线单晶衍射所得数据解析, 得到的晶体的结构堆积如图 4 所示, 主要衍射数据列于表 1, 主要键长和键角列于表 2, 主要非氢原子坐标和等效温度因子列于表 3。

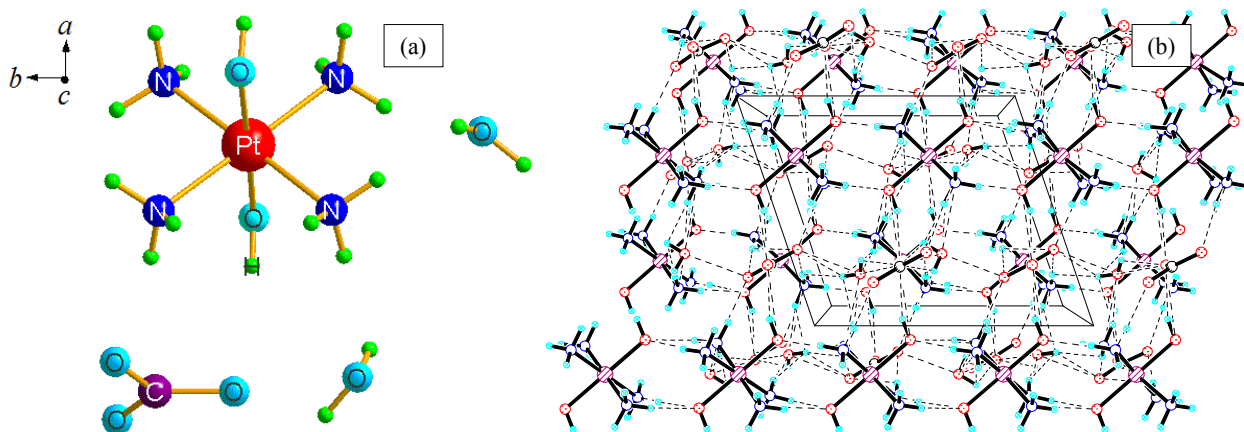


图 4  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的结构(a)和晶体结构堆积图(b)

Fig.4 Molecular structure (a) and packing (b) of the complex in the unit cell

表 1  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的主要晶体衍射数据

Tab.1 Crystal data and structure refinement for

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	
项目	数据
分子式	$(\text{NH}_3)_4\text{Pt}(\text{OH})_2(\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
分子量	393.28
$D_{\text{calc}}$	2.618 g/cm <sup>3</sup>
吸收系数	14.083 mm <sup>-1</sup>
$F(000)$	744
$\theta$ 范围	2.442° ~ 31.133°
$(hkl)$ 范围	$-12 \leq h \leq 12$ ; $-17 \leq k \leq 16$ ; $-14 \leq l \leq 14$
GOF on $F^2$	1.058

表 2  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的主要键长和键角

Tab.2 Selected bond distances and angles of

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			
键名	键长/nm	键名	键角/(°)
Pt(1)-O(1)	0.2003(6)	O(1)-Pt(1)-O(2)	178.68(12)
Pt(1)-O(2)	0.2008(6)	O(1)-Pt(1)-N(2)	93.1(2)
Pt(1)-N(4)	0.2033(5)	O(1)-Pt(1)-N(4)	86.3(2)
Pt(1)-N(2)	0.2035(5)	O(2)-Pt(1)-N(4)	92.7(2)
Pt(1)-N(3)	0.2040(6)	O(2)-Pt(1)-N(2)	86.1(2)
Pt(1)-N(1)	0.2042(5)	O(2)-Pt(1)-N(4)	92.7(2)

表 3  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  主要非氢原子坐标和等效温度因子

Tab.3 Atomic coordinates and their thermal parameters of

$[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$				
原子	$x$	$y$	$z$	$U(\text{eq})$
Pt(1)	2485(1)	2547(1)	3764(1)	11(1)
O(1)	4054(8)	2605(3)	5698(6)	14(1)
O(2)	908(8)	2451(3)	1828(7)	24(1)
C(1)	7496(4)	1252(4)	6251(3)	18(1)
N(1)	1211(7)	3767(5)	4378(6)	16(1)
N(2)	3734(7)	1318(5)	3152(5)	16(1)
N(3)	3661(7)	3752(5)	3024(6)	18(1)
N(4)	1329(7)	1330(5)	4492(5)	14(1)

Pt(IV)的最外层电子构型为  $4f^{14}5d^96s^1$ , 发生  $d^2sp^3$  杂化, 形成八面体结构的四价铂化合物, Pt(IV) 与 4 个  $\text{NH}_3$  的 N 键合, 在垂直于该平面的上下纵轴上 Pt(IV)分别与 2 个 OH 键合, 形成八面体结构的阳离子  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]^{2+}$ , 化合物分子中含有 2 个结晶水, 分子中的  $\text{NH}_3$  的 N 和 H 分别与  $\text{H}_2\text{O}$  的 H 和 O 形成氢键。水分子通过氢键作用堆积在分子层间, 产生图 4 所示的层状堆积图结构。



## 2.4 热重-差热分析

采用热重-差热分析法(TG-DTA)测定合成化合物在模拟空气中的热分解行为,结果如图5所示。

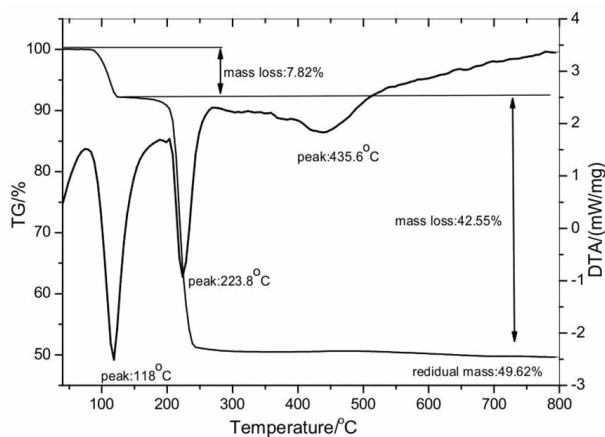


图5  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  在模拟空气中的 TG-DTA  
Fig.5 TG-DTA curves of  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
in atmosphere

从图5可知,化合物在75°C时开始吸热失重,逐渐脱离2个结晶水,质量损失7.82%;134°C开始剧烈吸热失重,吸热峰出现在223.8°C,质量变化约为40%,相当于失去了4个氨和4个羟基;剩余的固态产物为金属铂和附于表面的少量 $\text{PtO}_2$ 薄膜,随着温度进一步上升, $\text{PtO}_2$ 在435.6°C时完全失重分解成金属铂;700°C后,残留物质量变化趋于平坦,质量变化为42.55%,残余质量49.62%(与化合物的理论铂含量一致)。

TG-DTA测试结果表明,化合物在224°C左右即可分解为金属铂,分解产生的 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CO}_2$ 挥发不残留, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2](\text{CO}_3) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 具有作为催化前驱体的理想热化学特性<sup>[12-14]</sup>。

## 2.5 催化活性测试

将合成的 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 作为前驱体(编号Pt1)制备DOC催化剂,与P盐(编号Pt2)和六羟基乙醇胺铂(编号Pt3)2种前驱体制备的DOC催化剂性能进行对比,结果如图6和表4所示。

结果表明,Pt1催化剂对CO、 $\text{C}_3\text{H}_6$ 的催化效果和氧化 $\text{NO}_x$ 到 $\text{NO}_2$ 的能力均优于通过其他2种铂的前驱体制备的DOC催化剂,且起燃温度优于对比传统铂化合物。说明在同等负载工艺条件下,其负载后与钯的协同作用明显,其活性中心分散情况、分散度、均匀性等可能优于对比样,在催化剂制备领域具有很好的应用前景。

表4 催化评价结果

Fig.4 Catalytic evaluation results

编号	起燃温度( $T_{50}$ )/°C		$\text{NO}_2$ 占比(最高占比对应的温度)
	CO	$\text{C}_3\text{H}_6$	
Pt1	172	192	51.0% (317°C)
Pt2	212	219	37.4% (314°C)
Pt3	208	219	49.1% (290°C)

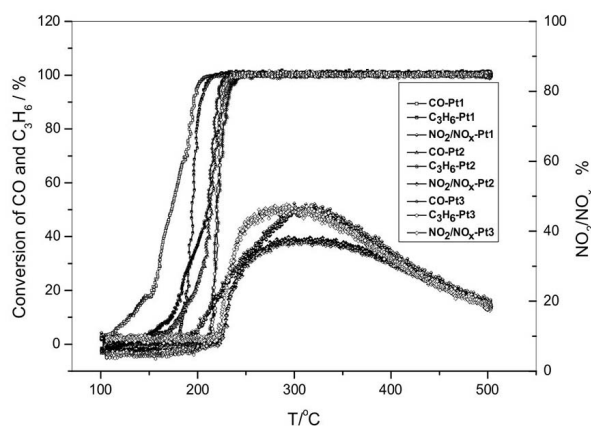


图6 催化评价曲线

Fig.6 Catalytic evaluation curve

## 3 结论

1) 合成了一种具有八面体结构新型水溶性的金属复合离子型化合物:碳酸二羟基·四氨合铂(IV)二水合物( $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2]\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),元素分析结果证明其成分与目标化合物一致,合成综合产率为87.39%。

2) X射线单晶衍射仪确证了配合物的结构。配合物晶体属单斜晶系 $P2_1c$ 空间群,晶胞参数 $a=0.88191(14)$  nm、 $b=1.17817(18)$  nm、 $c=1.01533(16)$  nm、 $V=0.9978(3)$  nm<sup>3</sup>、 $Z=4$ 、 $R_1=0.0403$ 、 $wR_2=0.1235$ 、 $R_1=0.0466$ 、 $wR_2=0.1353$ 。其化学结构以Pt(IV)为中心,与4个 $\text{NH}_3$ 和2个羟基配位形成八面体的二价阳离子。

3) 经热重-差热(TG-DTA)测试,化合物分解峰出现在224°C, $\text{CO}_2$ 和 $\text{H}_2\text{O}$ 挥发,金属铂析出。化合物具有较好的作为前驱体的热化学性能。

4) 以该化合物为前驱体制备DOC催化剂,在整体式小样活性对比评价测试,其催化效率、起燃温度优于传统铂化合物,具有良好的应用前景。

## 参考文献:

- [1] LEHNERT K, CLAUS P. Influence of Pt particle size and support type on the aqueous-phase reforming of glycerol [J]. *Catalysis communications*, 2008, 9(15): 2543-2546.
- [2] VAKROS J, BOURIKAS K, KORDULIS A C, et al. Influence of the impregnation pH on the surface characteristics and the catalytic activity of the Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts prepared by equilibrium deposition filtration(EDF)[J]. *The journal of physical chemistry B*, 2003, 107(8): 1804-1813.
- [3] JITIANU M, KLEISINGER R, LOPEZ M, et al. Preparation of carbon supported alloy Pt/Co nanoparticles for PEM fuel cells[J]. *Journal of new materials for electrochemical systems*, 2007, 10(2): 67-74.
- [4] YU J, LEI J, YAN CX, et al. Synthesis and thermochemical profile of [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OOCCH<sub>2</sub>COO) as new precursors for supported platinum catalysts[J]. *Asian journal of chemistry*, 2014, 15(26): 4755-4758.
- [5] Scott H G. The structure of platonic acid[J]. *Acta crystallographica section B: Structural crystallography and crystal chemistry*, 1979, 35(12): 3014-3015.
- [6] SHI Y, LIU S A, KERWOOD D J, et al. Pt(IV) complexes as prodrugs for cisplatin[J]. *Journal of inorganic biochemistry*, 2012, 107: 6-14.
- [7] LI B, XU Z, CHU W, et al. Ordered mesoporous Sn-SBA-15 as support for Pt catalyst with enhanced performance in propane dehydrogenation[J]. *Chinese journal of catalysis*, 2017, 38(4): 726-735.
- [8] YE Q, XIE M, LI X, et al. Synthesis and crystal structure of di- $\mu$ -amido-bis[diammineplatinum(II)] nitrate[J]. *Journal of structural chemistry*, 2016, 57(4): 845-848.
- [9] 刘强, 冯丰, 陈超, 等. 烷烃异构铂催化剂及其在燃油制取中的研究现状[J]. *贵金属*, 2018, 38(3): 72-80.
- LIU Q, FENG F, CHEN C, et al. The research status of Pt catalysts for hydrocarbon isomerization and its application in fuel production[J]. *Precious metals*, 2018, 38(3): 72-80.
- [10] 余娟, 夏文正, 左川, 等. 载铂催化前驱体 (MEA)<sub>2</sub>Pt(OH)<sub>6</sub> 的制备及其性能研究[J]. *云南大学学报(自然科学版)*, 2017, 39(2): 283-287.
- YU J, XIA W Z, ZUO C, et al. Synthesis and properties of bis(ethanolammonium)hexahydroxoplatinate(IV) as a new precursor for supported platinum catalysts[J]. *Journal of Yunnan University (Natural sciences edition)* 2017, 39(2): 283-287.
- [11] 全国有色金属标准化技术委员会. 铂化合物分析方法 铂量的测定 高锰酸钾电流滴定法: YST 646-2007[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007(SPC).
- SAC/TC 243. Method for chemical analysis of platinum compounds- Determination of platinum content- Electricity titration using potassium permanganate: YST 646-2007[S]. Beijing: Standard Press of China, 2007.
- [12] MITU M, RAZUS D, OANCEA D. Effect of CO<sub>2</sub> dilution on propane-air isothermal catalytic combustion on platinum[J]. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2018, 131(1): 175-181.
- [13] LIU G, ZENG L, ZHAO Z, et al. Platinum-modified ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for propane dehydrogenation: Minimized platinum usage and improved catalytic stability[J]. *ACS catalysis*, 2016, 6(4): 2158-2162.
- [14] JESPER J H, SATTler B, INES D, et al. Platinum-promoted Ga/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as highly active, selective, and stable catalyst for the dehydrogenation of propane[J]. *Angewandte chemie (international ed. in English)*, 2014, 35(53): 9251-9257.