

5. Hagemuller P., van Gool W. // Solid electrolytes: Academic Press. New York — London — San Francisco, 1978. P. 431.
6. Takahashi T., Iwahara H. // Energie Convers. 1971. V. 11. P. 105.
7. Libby W. F. // Science. 1971. V. 171. N 3970. P. 499.
8. Voorhoeve R. J. H., Johnson D. W., Remeika J. P., Gallagher P. K. // Science. 1977. V. 195. N. 4281. P. 827.
9. Baukal W., Kuhn W., Kleinschmager H., Rohr F.-J. // J. Power Sources. 1976/77. B. 1. N. 1. S. 203.
10. Shuk P., Jakobs S., Moebius H.-H. // Z. Phys. Chem. (DDR). 1982. B. 236. N. 5. S. 915.
11. Nakamura T., Petzow G., Gauckler L. // Mat. Res. Bull. 1979. V. 14. N 5. P. 649.
12. Meadowcroft D. B. // Proc. Int. Conf. Sr Containing Compounds. Halifax. Nova Section. 1973. P. 119.
13. Sozanski A. // Szklo i ceram. 1974. R. 25. N 10. S. 303.
14. Швайко-Швайковский В. Е., Попов В. П., Гордон В. Г. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1979. Т. 15. № 8. С. 1441.
15. Harrak O., Daodi A. // C. R. Acad. Sc. Paris. 1981. T. 293. S. 2, 555.
16. Carter R. E., Roth W. L. // General Electric Rep. 63-RL-3479M (Nov.) 1963. P. 1.
17. Karin D. P., Aldred A. T. // Phys. Rev. 1979. V. 20. N. 6. P. 2255.

УДК 541.128

В. И. ЕРМОЛЕНКО, С. Н. МАЛЬЧЕНКО,
Г. А. БРАНИЦКИЙ, Т. Ю. ПОЛЯГОШКО

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ ПЛАТИНЫ В ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУРАХ Al_2O_3 — Pt и TiO_2 — Pt

Пленочные структуры оксид — мелкие частицы металла, сформированные путем пиролиза осажденных на носители солей труднокристаллизующихся органических кислот, например, резинатов, с добавками соединений благородных металлов, могут служить катализаторами различных реакций [1]. Подобные катализаторы окисления углеводородов отличаются стабильностью эксплуатационных характеристик в течение длительного времени при значительных температурных нагрузках [2]. Аналогичные структуры, сформированные на плоских подложках, служат удобными моделями для изучения поведения этих систем под влиянием различных условий с помощью разнообразных методик (электронная микроскопия, электронография, РФЭС, электрохимия и др.).

Частицы благородных металлов в пленках такого типа обладают способностью катализировать реакции химического осаждения серебра, никеля, меди из водных растворов их солей [3—5]. Осаждение металла на поверхности пленки, содержащей каталитически активные центры, приводит к увеличению оптической плотности первоначально прозрачных образцов. Кинетика этого процесса даже на глубоких стадиях образования металлического покрытия определяется в значительной мере свойствами исходных каталитических центров и может быть поэтому использована для получения информации об их свойствах [6]. В тех случаях, когда малые размеры активных частиц не позволяют наблюдать их в электронный микроскоп непосредственно, осаждение серебра и других металлов дает сведения об их поверхностной концентрации и местах предпочтительного расположения. В данной работе метод химического осаждения использован для изучения характера распределения каталитически активных центров в пленках платина — оксид металла (Al_2O_3 , TiO_2), сформированных при пиролизе органических соединений этих металлов (резината алюминия, полибутоксититана) с добавками H_2PtCl_6 .

Пленки платина — оксид формировались на плоских стеклянных подложках, на которые поливом наносилась смесь расчетного количества растворов H_2PtCl_6 и резината алюминия (растворитель — третбутанол) либо полибутоксититана (растворитель — изопропанол). Образцы высушивались и подвергались прогреву на воздухе (450 °С, время прогрева 1 ч). Количество оксидов на подложке варьировалось в интервале $3 \cdot 10^{-7}$ — 10^{-5} г/см² (толщина пленок 0,03—1,0 мкм), содержание плати-

ны — 10^{-8} — $5 \cdot 10^{-6}$ г/см². Осаждение серебра проводилось из водного раствора [3], который готовился непосредственно перед опытом сливанием двух растворов: *A* — AgNO₃ (48 г/л); *B* — метол (5 г/л), лимонная кислота (20 г/л) в соотношении *A:B* = 1:5. Температура, при которой осуществлялось осаждение, составляла $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Приготовление и обработка пленок TiO₂ — Pt велись в отсутствие актиничного освещения. Мерой каталитической активности образцов служила оптическая плотность (*D*) слоя серебра, осажденного за определенное время, например, за 2 мин. Величина оптической плотности измерялась на просвет с помощью денситометра СР-25 М1. Отклонение значений *D* от среднего в параллельных опытах составляло $\pm 15\%$.

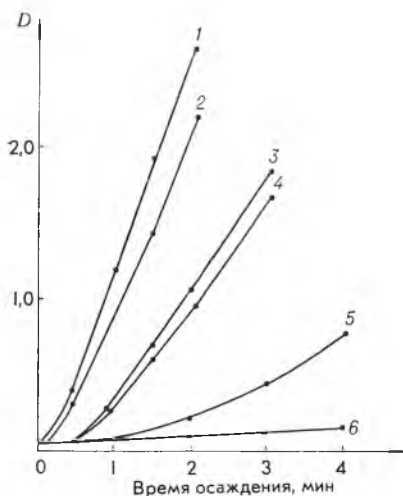


Рис. 1. Кинетические кривые осаждения серебра на пленках Al₂O₃ — Pt различного состава:

1—Al₂O₃— 10^{-6} г/см²; Pt— 10^{-6} ; 2—Al₂O₃— $3 \cdot 10^{-6}$, Pt— 10^{-6} ; 3—Al₂O₃— 10^{-6} , Pt— 10^{-7} ; 4—Al₂O₃— 10^{-5} , Pt— 10^{-6} ; 5—Al₂O₃— 10^{-6} , Pt— 10^{-8} ; 6—Al₂O₃— 10^{-5} (без платины) г/см²

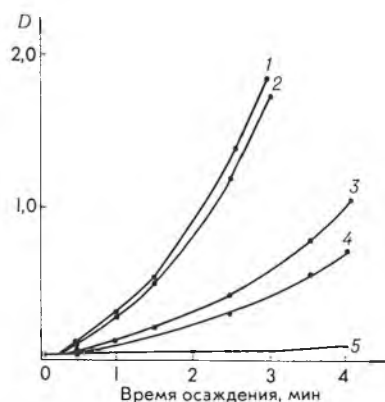


Рис. 2. Кинетические кривые осаждения серебра на пленках TiO₂ — Pt различного состава:

1—TiO₂— $5 \cdot 10^{-6}$ г/см²; Pt— $5 \cdot 10^{-6}$; 2—TiO₂— 10^{-6} , Pt— 10^{-6} ; 3—TiO₂— 5×10^{-6} ; Pt— 10^{-6} ; 4—TiO₂— 10^{-5} , Pt— 10^{-6} ; 5—TiO₂— $5 \cdot 10^{-6}$ (без платины) г/см²

Кинетические кривые роста оптической плотности пленок Al₂O₃ — Pt в зависимости от времени обработки в растворе осаждения показаны на рис. 1. Осаждением серебра на пленке Al₂O₃, не содержащей платины (кривая 6), а также изменением оптической плотности образцов в результате самопроизвольного разложения раствора осаждения можно пренебречь. Заметное осаждение серебра имеет место лишь при концентрации платины в пленке, превышающей 10^{-9} г/см². Нарастание *D* в процессе обработки раствором осаждения происходит тем быстрее, чем выше содержание Pt в образце (кривые, 1, 3, 5).

Электронно-микроскопическое исследование, о котором сообщалось в [5], показало, что платина в таких пленках находится в виде мелкодисперсных частиц, причем концентрация последних превосходит концентрацию зародышевых частиц серебра на ранних стадиях осаждения. Поэтому можно предположить, что роль центров осаждения серебра в пленках такого типа выполняют не все платиновые частицы. Скорость осаждения серебра из раствора, таким образом, может служить мерой сравнительной оценки количества и активности платиновых центров.

Увеличение толщины пленки оксида алюминия при неизменном содержании в них платины приводит к снижению скорости осаждения серебра: величина *D*, достигаемая за выбранный промежуток времени, для более толстых пленок ниже. Такое падение каталитической активности

пленок можно объяснить уменьшением числа активных центров, доступных для реагентов раствора осаждения. Действительно, в [5] показано, что при снижении количества платины в пленке Al_2O_3 — Pt число видимых в электронный микроскоп зародышевых частиц серебра сокращается. Следовательно, активные центры осаждения формируются не из всех частиц платины, а лишь из тех, которые располагаются в поверхностном слое вблизи контакта раствор — пленка. С ростом толщины оксидной пленки количество частиц в ее поверхностном слое, естественно, уменьшается.

Если варьировать состав пленок Al_2O_3 — Pt таким образом, чтобы количественное соотношение Pt: Al_2O_3 сохранялось постоянным (см. таблицу), скорость осаждения серебра в широком интервале толщины этих пленок также остается практически постоянной. Таким образом, можно предположить, что частицы платины распределяются пропорционально между поверхностным слоем пленок и их объемом:

Оптическая плотность (D) слоя осажденного серебра * на пленках Al_2O_3 — Pt различного состава

Pt, г/см ²	Al_2O_3 , г/см ²	Pt: Al_2O_3	D
10^{-6}	10^{-6}	1:1	2,6
10^{-7}	$3 \cdot 10^{-7}$	1:3	2,0
$3 \cdot 10^{-7}$	10^{-6}	1:3	2,1
10^{-6}	$3 \cdot 10^{-6}$	1:3	2,2
$3 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}	1:3	1,9
10^{-6}	10^{-5}	1:10	0,98

* Время осаждения 2 мин.

при приготовлении образцов частицы не локализируются преимущественно только на поверхности или только в объеме оксидной структуры.

Аналогичная закономерность наблюдалась нами и в эксперименте с пленками TiO_2 — Pt (рис. 2). При одинаковом количественном соотношении Pt : TiO_2 каталитическая активность пленок одинакова, а с увеличением их толщины (разбавлением системы) скорость осаждения падает.

Распределение частиц благородных металлов не только по поверхности, но и по объему подобным образом сформированных пленок металл — оксид отмечалось ранее при электронно-микроскопическом исследовании системы TiO_2 — Pd [7]. Вывод о достаточно равномерном распределении частиц по всему объему пленок имеет большое значение при оценке целесообразности использования данного метода для приготовления катализаторов и каталитических покрытий.

Список литературы

1. Браницкий Г. А. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр. 1982. № 3. С. 20.
2. Мальченко С. Н., Баран С. В., Браницкий Г. А. и др. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр. 1986. № 1. С. 3.
3. Браницкий Г. А., Мальченко С. Н., Мычко Д. И., Рахманов С. К. Каталитические свойства частиц палладия, распределенных в пленках диоксида титана, в реакциях химического осаждения металлов из растворов / Редкол. ж. «Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.». Минск, 1983. 27 с. Деп. в ВИНТИ 27.01.83. № 502-83.
4. Браницкий Г. А., Мальченко С. Н., Воробьева Т. Н. и др. Каталитические свойства частиц серебра, распределенных в пленках диоксида титана, в реакциях химического осаждения серебра из водного раствора / Редкол. ж. «Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр.». Минск, 1983. 26 с. Деп. в БелНИИТИ 05.08.83. № 762, Бе-Д-83.
5. Ермоленко В. И., Мальченко С. Н., Браницкий Г. А. // МОС для получения неорганических покрытий и материалов: IV Всесоюз. совещ. Горький, 1983. М., 1983. С. 107.
6. Ерошкин В. И., Мальченко С. Н., Болдырев В. В. и др. // Ж. науч. и прикл. фотогр. и кинематогр. 1974. Т. 19. С. 258.
7. Браницкий Г. А., Мальченко С. Н., Мычко Д. И. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр. 1985. № 1. С. 13.