

нием материала, содержащего 20 вес. % BaTiO_3 . Электрическая характеристика образцов при этом заметно изменяется. От комнатной температуры до 520 К сопротивление образцов с повышением температуры незначительно увеличивается, сохраняя металлический характер, а при дальнейшем повышении температуры оно резко падает, изменяя характер проводимости с металлического на полупроводниковый (см. рис. 1, кривая 5). При дальнейшем увеличении содержания BaTiO_3 до 80 вес. % сопротивление образцов становилось выше 10^4 Ом·м.

Таким образом, все указанные композиционные материалы на основе метапльомбата и титаната бария могут быть использованы для изготовления объемных резисторов на широкий диапазон температур, поскольку их ТКС на участке 290—670 К является положительным и не превышает 0,04—0,08 %/град, а удельное сопротивление находится в пределах 10^{-5} — 10^1 Ом·м.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nitta T., Nagase K., Hayakawa S. A., Iida Y.—J. Amer. Ceram. Soc., 1965, v. 48, N 12, p. 642.
2. Ikushima H. A., Hayakawa S.—Solid-State Electron., 1966, v. 9, N 10, p. 921.
3. Shannon R. D., Biersted P. E.—J. Amer. Ceram. Soc., 1970, v. 53, N 11, p. 635.
4. Цунэдзи Нитта. Способ изготовления электропроводящей керамики с положительной характеристикой сопротивление—температура. Пат. Японии, 1976, № 51-38915.
5. Лимарь Т. Ф., Барабанщикова Р. М. А. с. 590299. (СССР) Способ получения мелкодисперсных порошков.—БИ, 1978, № 4.

УДК 541.128

Г. А. БРАНИЦКИЙ, С. Н. МАЛЬЧЕНКО, Д. И. МЫЧКО

ЭЛЕКТРОННО-МИКРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СИСТЕМ TiO_2 —Pd И ZnO —Pd, МОДЕЛИРУЮЩИХ ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ КАТАЛИЗАТОРА

В наших предыдущих работах [1—5] указывалось, что труднокристаллизующиеся соли органических кислот (резинаты, абиеваты, стеараты, лактаты, глицинаты и др.), а также некоторые алкоксиды являются перспективными исходными веществами для получения на поверхности твердых тел, выполняющих функцию носителей катализаторов, островковых или сплошных пленок (до ~ 1000 — 2000 Å) металлов, сплавов и оксидов различного состава.

При введении в указанные вещества небольших количеств соединений благородных металлов возможно получение оксидных пленок с распределенными в них мелкодисперсными частицами серебра, палладия, платины и других металлов. Подобные пленки являются удобными моделями катализаторов на носителях. Изучение их поведения при прогреве может пролить дополнительный свет на характер взаимодействия малых частиц металла с поверхностью катализатора, на закономерности в изменении размеров и распределения частиц металла при протекании химической реакции, на факторы, определяющие термическую стабильность катализаторов и др. Кроме того, они могут представлять собой не только модельные, но и реальные катализаторы «корочкового» типа, характеризующиеся термической стабильностью. Это установлено при изучении реакций окисления углеводородсодержащих газов, изомеризации и гидрирования [1].

Все это предопределило предпринятое нами исследование, ставящее своей целью изучение процессов, протекающих при формировании и при последующем прогреве в воздухе и в атмосфере водорода пленок TiO_2 —Pd и ZnO —Pd.

Тонкопленочные структуры Pd — полупроводниковый оксид получались на гладкой поверхности стекла или кварца различными методами: окислительным пиролизом предварительно осажденных из растворов на подложки резинатов титана (RTi) или цинка (RZn) с добавкой заданного количества PdCl₂; напылением Pd в вакууме на пленки оксидов, приготовленные из резинатов; восстановлением в водороде ионов Pd²⁺, адсорбированных на пленки TiO₂ из раствора PdCl₂ в третичном бутиловом спирте.

Методические приемы, использовавшиеся при получении пленок, описаны в [2].

Изменение при прогреве пленок поверхностной концентрации (ПК) и размеров частиц Pd изучалось с помощью электронно-микроскопической (ЭМ) методики. Во всех случаях с образцов снимались углеродные реплики с извлеченными частицами металла. Отделение реплик от подложек достигалось применением 18 %-ной HF. Каждый опыт повторялся не менее трех раз.

В тех случаях, когда размеры частиц палладия оказывались за пределами разрешения электронного микроскопа УЭМВ-100 ЛМ, их «визуализировали» дополнительным осаждением небольшого количества серебра из водного раствора, содержащего нитрат серебра, лимонную кислоту и восстановитель (метол) [2]. Подобные растворы принято называть физическими проявителями (ФП) в связи с их применением в фотографии.

Тонкопленочные структуры TiO₂-Pd. Изучавшиеся пленки диоксида титана, прочно сцепленные с поверхностью стекла или кварца, были прозрачными и однородными по толщине (400—500 Å). Их получение при пиролизе RTi на воздухе осуществлялось при температурах, превышающих 300 °С.

В исследованном диапазоне концентраций палладия (от 10⁻¹⁰ до 10⁻⁵ г/см⁻²) в пленках TiO₂ частицы этого металла оставались неразличимыми в электронном микроскопе. При прогреве в 450—500 °С около 1 ч на зеркально гладкой поверхности пленок наблюдалось образование поверхностных дефектов — отдельных углублений и выступов. «Визуализация» серебром первоначально невидимых в микроскоп частиц палладия позволила установить следующее.

Количество формирующихся на Pd-центрах частиц серебра зависит от содержания палладия в пленках, температуры и времени прогрева пленок, а также от времени их контакта с раствором ФП. Так, изменение концентрации палладия от 10⁻⁹ до 10⁻⁶ г/см² (при одинаковом времени контакта с ФП) приводит к увеличению общего количества осажденных на нем частиц серебра от 1,9·10⁹ до 2,1·10¹⁰ см⁻². При изменении температуры прогрева пленок, содержащих 10⁻⁶ г/см² палладия, от 350 до 400 °С (время прогрева 30 мин), количество осажденных частиц серебра сокращается от 8,1·10⁹ до 2,9·10⁹ см⁻² (время контакта с ФП — 1,5 мин).

Изменение времени прогрева в пределах 5—10 мин в температурном интервале 350—500 °С вызывает небольшое увеличение концентрации Pd-центров. При дальнейшем увеличении времени прогрева концентрация центров уменьшается.

Во всех случаях частицы серебра равномерно распределяются по поверхности пленок, что свидетельствует о равномерности распределения в них Pd-центров. С увеличением времени контакта пленок с раствором ФП наблюдается увеличение как размеров серебряных зародышей, так и их поверхностной концентрации до некоторого предела, а далее концентрация частиц уменьшается вследствие их слияния и образования агрегатов из частиц, не имеющих какой-либо определенной огранки. Результаты этих опытов дают основание считать, что Pd-центры в пленках TiO₂ характеризуются определенным распределением по способности выполнять функцию катализатора реакции осаждения на них серебра из раствора. Различие в активности таких центров может быть след-

ствием нескольких причин: тем, что они имеют неодинаковые размеры или неодинаковую степень окисления, или участием в реакции сначала поверхностных частиц Pd, а затем частиц, расположенных в объеме пленки, где осаждение Ag в начале реакции оказывается кинетически заторможенным.

Одной из возможных причин уменьшения ПК «визуализируемых» серебром Pd-центров при изменении условий прогрева пленок (времени, температуры) на воздухе является их окисление. Это подтверждается опытами, в которых пленки после прогрева обрабатывались в растворе сильного восстановителя — борогидрида натрия. Такая обработка, также как обработка в ФП, приводила к «визуализации» частиц палладия. ПК осажденных на пленках частиц серебра, как оказывалось, изменяется незначительно при изменении режимов прогрева. Например, для пленок, содержащих 10^{-6} г/см² Pd, при изменении времени прогрева при 450 °С от 10 до 30 мин она составляла $2,1 \cdot 10^{10}$ и $1,9 \cdot 10^{10}$ см⁻² соответственно.

Уменьшение ПК частиц Pd при прогреве на воздухе наблюдалось также в том случае, когда такие частицы получались напылением палладия на пленки TiO₂ в вакууме. В случае непрогревавшихся пленок, содержащих 10^{-6} г/см² Pd, ПК частиц составляла $3 \cdot 10^{12}$ см⁻². При контакте прогревавшихся пленок с ФП количество осажденных на них частиц серебра оказывалось примерно таким же, как в случае пленок, полученных с использованием RTi (прогрев в идентичных условиях). Однако размеры осажденных в сопоставимых условиях частиц серебра в данном случае оказывались меньшими, что может быть обусловлено более эффективным окислением при прогреве напыленного палладия.

Перед прогревом пленок TiO₂-Pd в водороде они приводились к «стандартному» состоянию путем прогрева на воздухе при 450 °С в течение 10 мин.

Прогрев в водороде так же, как обработка в растворе NaBH₄, приводит к «визуализации» частиц палладия. Последние имеют округлую форму и идентифицируются электронографически.

Из анализа ЭМ-снимков пленок, полученных с использованием RTi (содержание Pd 10^{-6} г/см²), следует (табл. 1), что при изменении температуры их прогрева в водороде от 100 до 500 °С происходит незначительное изменение средних размеров частиц палладия (40—45 Å). При этом общая концентрация частиц увеличивается примерно вдвое и приближается к ПК частиц, «визуализируемых» борогидридом в пленках, которые прогревались разное время при 450 °С на воздухе ($1,1 \cdot 10^{11}$ и $7 \cdot 10^{10}$ см⁻²).

Дальнейшее повышение температуры прогрева пленок в водороде до 800 °С приводило к увеличению размеров частиц до 80 Å. Однако их

Таблица 1

Изменение ПК (N) и средних размеров (d_{cp}) частиц Pd в пленках TiO₂-Pd при прогреве в водороде

Способ получения пленки TiO ₂ -Pd t°, С. 1 ч	Совместный пиролиз RTi и Pd Cl ₂		Адсорбция Pd Cl ₂ на TiO ₂		Напыление Pd на пленку TiO ₂	
	$d_{cp}, \text{Å}$	N, см ⁻²	$d_{cp}, \text{Å}$	N, см ⁻²	$d_{cp}, \text{Å}$	N, см ⁻²
Без прогрева	—	—	—	—	20	$3 \cdot 10^{12}$
100	40	$3,7 \cdot 10^{10}$	60	$1,4 \cdot 10^{11}$	70	$4,6 \cdot 10^{11}$
300	45	$7,8 \cdot 10^{10}$	180	$5,9 \cdot 10^{10}$	—	—
500	45	$8,6 \cdot 10^{10}$	170	$4,4 \cdot 10^{10}$	90	$3,3 \cdot 10^{11}$
800	80	$1,2 \cdot 10^{11}$	360	$2 \cdot 10^{10}$	140	$1 \cdot 10^{11}$

ПК не только не уменьшается, но даже немного увеличивается (табл. 1).

В случае напыленного на пленки TiO_2 палладия заметное изменение в сторону увеличения средних размеров частиц начинается при значительно более низких температурах (табл. 1): с 20 (для исходных образцов) до 90—140 Å в интервале температур 500—800 °С. Увеличение размеров частиц сопровождается непрерывным уменьшением их ПК.

Сходные с рассмотренным случаем закономерности наблюдаются при прогреве в водороде тонкопленочной системы TiO_2 — адсорбированный хлорид палладия (см. табл. 1). В данном случае восстановление ионов палладия, приводящее к образованию на поверхности пленок частиц этого металла со средними размерами 60 Å, начинается при 100 °С. Их ПК составляет $1,4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Прогрев при более высоких температурах (от 300 до 800 °С) приводит к увеличению средних размеров до 360 Å и уменьшению ПК до $2,0 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$.

Тонкопленочные структуры ZnO—Pd . В отличие от пленок $\text{TiO}_2\text{—Pd}$ частицы Pd в пленках ZnO, сформированных в сходных условиях при окислительном пиролизе RZn с хлоридом палладия, оказались различными в электронном микроскопе. В пленках, содержащих 10^{-6} г/см^2 палладия, прогревавшихся на воздухе при 450 °С в течение 1 ч, ПК частиц составляла $3,7 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$. Частицы имеют близкую к круглой форму со средними размерами около 40 Å. Они равномерно распределены по всей поверхности пленки. С увеличением времени прогрева до 3 и далее до 6 ч ПК частиц уменьшается незначительно: до $3,4 \cdot 10^{11}$ и $3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-2}$ соответственно. При этом средние размеры частиц практически не изменяются. Качественно сходные незначительные изменения наблюдаются при увеличении температуры прогрева пленок (1 ч) от 450 до 800 °С: ПК частиц уменьшается от $3,7 \cdot 10^{11}$ до $9 \cdot 10^{10}$, при этом средние размеры увеличиваются до 80 Å при сохранении высокой равномерности в их распределении на всех участках пленки ZnO.

На пленках ZnO—Pd , прогревавшихся 1 ч при 300 и 500 °С в водороде (ему предшествовал прогрев на воздухе при 450 °С 1 ч), ПК частиц палладия оказалась большей (табл. 2), чем на пленках, прогревавшихся в примерно таких же условиях на воздухе. Средние размеры частиц в обоих случаях были одинаковыми (40 Å). При повышении температуры до 800 °С ПК частиц немного уменьшилась, а средние размеры увеличились вдвое. Таким образом, изменение в достаточно широких пределах температуры прогрева на воздухе и в водороде пленок ZnO—Pd , как и пленок $\text{TiO}_2\text{—Pd}$, получаемых с использованием резинатов, приводит к незначительному изменению ПК и средних размеров частиц палладия.

ЭМ-исследование поведения частиц Pd, полученных напылением

Таблица 2

Изменение ПК (N) и средних размеров ($d_{\text{ср}}$) частиц палладия в пленках ZnO—Pd , полученных пиролизом RZn в присутствии PdCl_2 (1—3) и напылением Pd на пленку ZnO (4—6), при прогреве на воздухе и в водороде

Номер п. п.	Прогрев на воздухе, 1 ч			Прогрев в водороде, 1 ч		
	$t, ^\circ\text{C}$	$d_{\text{ср}}, \text{Å}$	$N, \text{см}^{-2}$	$t, ^\circ\text{C}$	$d_{\text{ср}}, \text{Å}$	$N, \text{см}^{-2}$
1	450	40	$3,7 \cdot 10^{11}$	300	40	$5 \cdot 10^{11}$
2	800	80	$9 \cdot 10^{10}$	500	40	$4 \cdot 10^{11}$
3	—	—	—	800	80	$2 \cdot 10^{11}$
4	450	40	$6 \cdot 10^{11}$	300	70	$1,6 \cdot 10^{11}$
5	800	160	$2 \cdot 10^{10}$	500	150	$8 \cdot 10^{10}$
6	—	—	—	800	300	$7 \cdot 10^9$

этого металла (10^{-6} г/см²) на пленки ZnO в вакууме, позволило установить следующее.

На непрогретых пленках в ЭМ отчетливо видны равномерно распределенные по поверхности частицы палладия со средними размерами около 20 Å. Их ПК составляет $3 \cdot 10^{12}$ см⁻². Прогрев на воздухе при 450—500 и далее при 800 °С (1 ч) приводит к увеличению средних размеров частиц до 40 и 160 Å и уменьшению их общего количества более чем на два порядка (см. табл. 2).

Как и в ранее рассматривавшихся случаях, прогреву пленок ZnO с напыленными частицами палладия в водороде предшествовал прогрев на воздухе (450 °С, 1 ч). ПК частиц после прогрева в H₂ при 300 и 500 °С (1 ч) составила, соответственно, $1,6 \cdot 10^{11}$ и $8 \cdot 10^{10}$ см⁻², а средние размеры — 70 и 150 Å. Дальнейшее повышение температуры до 800 °С привело к уменьшению ПК частиц более чем на порядок. При этом средние размеры частиц составили 300 Å (см. табл. 2). Таким образом, прогрев в H₂ по сравнению с прогревом на воздухе приводит к более значительным изменениям (как в количественном, так и в качественном плане) в поведении напыленного на ZnO палладия.

Рассмотренные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что наиболее благоприятные условия для формирования на поверхности пленок TiO₂ и ZnO мелкодисперсных частиц Pd с самой высокой ПК ($3 \cdot 10^{12}$ см⁻²) обеспечиваются при вакуумном испарении этого металла. При прогреве на воздухе протекают процессы окисления частиц Pd, наиболее четко выраженные в случае пленок TiO₂—Pd. Окисленные частицы, по-видимому, имеют очень малые размеры и растворяются в растворе HF на стадии препарирования, что делает их неразличимыми в электронном микроскопе.

Прогрев пленок с напыленным палладием приводит к уменьшению ПК частиц этого металла с повышением температуры и вызывает существенные изменения в сторону увеличения их средних размеров. Возможной причиной изменения размеров частиц является их поверхностное ползание, приводящее к коалесценции. Оно зависит от природы оксида и наиболее заметно выражено в случае пленок ZnO—Pd, прогретых в водороде.

Самые неблагоприятные условия для получения и равномерного распределения по поверхности оксида мелкодисперсных частиц Pd, как это следует из рассмотренного материала, создаются при прогреве в водороде пленок TiO₂, содержащих адсорбированные из раствора ионы палладия. Средние размеры частиц Pd в этом случае оказываются самыми большими (достигают 360 Å). С одной стороны, это может быть обусловлено неравномерным распределением хлорида палладия по поверхности микропористой пленки TiO₂ при его адсорбции из раствора и протеканием реакции восстановления ионов Pd²⁺ как на участках контакта этого вещества с пленкой TiO₂, так и на других, не связанных с пленкой оксида участках кристаллов соли палладия; с другой стороны — высокой скоростью поверхностного ползания частиц Pd. В рамках выполненного исследования степень влияния этих факторов не установлена.

Для частиц Pd, получаемых окислительным пиролизом на поверхности подложек резинатов Ti и Zn, содержащих примесь PdCl₂, в изученном интервале температур обработки в кислороде и в водороде достигается высокая дисперсность, мало изменяющаяся от условий прогрева. Прогрев на воздухе вызывает более глубокие изменения в пленках TiO₂—Pd, по сравнению с пленками ZnO—Pd, что согласуется с известными данными о существенном влиянии природы подложки на процессы поверхностного ползания частиц благородных металлов [6]. Тот факт, что с увеличением температуры ПК наблюдаемых в электронном микроскопе частиц Pd при прогреве пленок в водороде не уменьшается, как в ранее рассмотренных случаях, а в случае TiO₂—Pd даже немного увеличивается, свидетельствует о том, что определенное количество палладия находится не только на поверхности, но и в объеме пленок TiO₂ и ZnO.

Причиной более медленного протекания при изменении температуры процессов поверхностной миграции образующихся при восстановлении частиц Pd в данном случае, по-видимому, является то, что они располагаются не только на гладких участках поверхности, но и также в углублениях и трещинах в изучавшихся микропористых пленках оксидов.

Полученные в настоящей работе данные являются убедительным аргументом в пользу справедливости ранее сделанного предположения о большой перспективности использования труднокристаллизующихся солей органических кислот в сочетании с солями благородных металлов в качестве исходных веществ для получения термически стабильных катализаторов на носителях.

Авторы весьма признательны члену-корреспонденту АН БССР В. В. Свиридову за постоянное внимание к работе и активное обсуждение полученных результатов. Авторы благодарны также старшему инженеру В. И. Григоренко за большую помощь при просмотре образцов в электронном микроскопе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Браницкий Г. А.—Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2, хим., биол., геогр., 1982, № 3, с. 20.
2. 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.—Рукопись деп. в ВИНТИ. № 502-83. Деп. от 27.01.83.
3. Браницкий Г. А., Мальченко С. Н., Воробьева Т. Н., Борисова Н. М., Мычко Д. И. Каталитические свойства частиц серебра, распределенных в пленках диоксида титана в реакциях химического осаждения серебра из водного раствора.—Рукопись деп. в БелНИИНТИ. № 762, Бс-Д-83-26с. Деп. от 05.08.83.
4. Мычко Д. И., Мальченко С. Н., Браницкий Г. А.—Тез. докл. IV Всесоюз. совещ. по применению МОС для получения неорганических покрытий и материалов. Горький, 1983, с. 107.
5. Браницкий Г. А.—Там же, с. 105.
6. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов.—М., 1978.

УДК 628.387.2 : 676

Е. П. ПЕТРЯЕВ, О. А. ГЕРАСИМОВИЧ, В. Г. ШЛЫК

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ВЫПАРНЫХ ЦЕХОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Предприятия целлюлозно-бумажной промышленности являются одним из наиболее крупных потребителей воды, удельный расход которой при производстве различных видов продукции составляет 1200—4800 м³/т, что приводит к образованию больших объемов сточных вод [1]. Стоки целлюлозно-бумажной промышленности (ЦБП) характеризуются высоким содержанием взвешенных и растворенных неорганических и органических веществ, резким запахом и темной окраской, высокими показателями химического и биологического потребления кислорода. Особенно токсичными являются такие вещества, как серосодержащие соединения (сероводород, меркаптаны, органические сульфиды), фенолы и др. Большой объем стоков ЦБП, а также сложность химического состава затрудняет очистку сточных вод этих предприятий. Одним из путей решения данного вопроса является создание замкнутых циклов водопользования. Однако отсутствие достаточно эффективных и экономически оправданных способов очистки таких сточных вод является серьезным препятствием к созданию полностью замкнутых бессточных систем. Внедренные в настоящее время на предприятиях ЦБП химические методы очистки недостаточно эффективны и ведут к повышению минерализации воды. Биологическая очистка требует громоздких очистных сооружений,