

иной системе  $\text{SnSe}_2\text{—Ti}_2\text{SnSe}_3\text{—TiBiSe}_2$ . Построена соответствующая пространственная диаграмма состояния. Показано, что система характеризуется сложным физико-химическим взаимодействием. Установлены границы растворимости исходных соединений и координаты невариантных процессов.

SUMMARY. The phase equilibria of the  $\text{SnSe}_2\text{—Ti}_2\text{SnSe}_3\text{—TiBiSe}_2$  system were studied by differential thermal (DTA), X-ray powder diffraction (XRD) analysis and computer mathematic modulation. The space diagram of the quasiternary system was plotted. The ternary system is characterized by the complex physico-chemical interaction. The limited solid solutions are formed on base of binary and ternary compounds. The coordinates of nonvariant eutectic and peritectic interaction were established.

1. Шевельков А.В. // Успехи химии. -2008. -77, № 1. -С. 3—21.
2. Козьма А.А., Переш Е.Ю., Барчий І.Є., Цигика В.В. // Укр. хім. журн. -2010. -76, № 4. -С. 80—84.
3. Hoepfner P., Eholie R. // C. R. Acad. Sc. Paris. -1976. -C283, № 16. -P. 731—733.

4. Али Аларик Готук, Бабанлы М.Б., Кулиев А.А. // Азерб. хім. журн. -1977. -№ 6. -С. 128—130.
5. Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Староста В.И., Мудрый В.В. // Журн. неорган. химии. -1985. -30, № 6. -С. 1502—1506.
6. Збигли К.Р., Раевский С.Д. // Неорган. материалы. -1984. -20, №2. -С. 211—214.
7. Барчий І.Є., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б. и др. // Там же. -1988. -24, №11. -С. 1791—1795.
8. Бабанлы М.Б., Замани И.С., Азизулла Ахмадьяр, Кулиев А.А. // Журн. неорган. химии. -1990. -35, № 5. -С. 1285—1289.
9. Бабанлы М.Б., Поповкин Б.А., Замани И.С., Гусейнова Р.Р. // Там же. -2003. -48, № 12. -С. 2091—2096.
10. Гицу Д.В., Канцер В.Г., Попович Н.С. Тройные узкозонные полупроводники  $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{V}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  и их твердые растворы. -Кишинев: "Штиинца", 1986. -С. 308.
11. Козьма А.А., Переш Е.Ю., Барчий І.Є. та ін. // Вісн. УжНУ. Сер. хім. -2008. -Вип. 19—20. -С. 89—92.
12. Козьма А.А., Барчий І.Є., Переш Е.Ю., Цигика В.В. // Там же. -2009. -Вип. 21. -С. 6—12.
13. Барчий І.Є. // Укр. хім. журн. -2001. -67, № 11. -С. 18—23.

Ужгородський національний університет

Надійшла 04.06.2010

УДК 541.183.12+546.273+546.831.4-36

**Ю.М. Вольфович, Ю.С. Дзязько, В.Е. Сосенкин, Н.Ф. Никольская**

### **МЕТОД ЭТАЛОННОЙ КОНТАКТНОЙ ПОРОМЕТРИИ ДЛЯ ДИАГНОСТИКИ КЕРАМИЧЕСКИХ МЕМБРАН, МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ НЕОРГАНИЧЕСКОГО ИОНИТА**

Для исследования структуры неорганических композиционных мембран, модифицированных наночастицами неорганического ионита гидратированного диоксида циркония, использован метод эталонной контактной порометрии. Порограммы разложены на лоренцовы составляющие, отнесение которых к структурным элементам матрицы и ионита рассчитано по гомогенной и гетерогенной глобулярным моделям. Справедливость такого подхода подтверждена данными сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Показано, что зарядовая селективность мембран обусловлена закупоркой матрицы агрегатами наночастиц ионита; размер пор, определяющих это свойство, оценен как 14 нм.

**ВВЕДЕНИЕ.** В отличие от полимерных неорганические мембраны характеризуются высокой химической и термической стабильностью, а также значительной механической прочностью и устойчивостью к загрязнению органическими веществами [1]. Благодаря этим уникальным качествам неорганические материалы широко применяются в баромембранных процессах разделения [1, 2]. Периодически рассматривается возможность

использования неорганических материалов и для электрохимически стимулированного разделения [3, 4], тем не менее отсутствие зарядовой селективности обуславливает низкую производительность и высокую энергоёмкость таких процессов. Отсутствие избирательности мембран по отношению к ионам того или иного знака заряда определяется тем, что известные способы синтеза неорганических мембран, в частности, нанесение акти-

© Ю.М. Вольфович, Ю.С. Дзязько, В.Е. Сосенкин, Н.Ф. Никольская, 2010

вного слоя, предполагают термообработку при высоких температурах [5], в результате чего ионообменная функция мембран сводится к минимуму. Тем не менее модифицирование неорганической матрицы наночастицами неорганического ионита гидратированного диоксида циркония (ГДЦ), проявляющего, в зависимости от кислотности среды, как катионо-, так и анионообменные свойства, приводит к появлению у мембран зарядселективных свойств в достаточно высококонцентрированных растворах [4, 6]. Предполагается, что формирование таких свойств обусловлено образованием наноразмерных пор в макропорах матрицы [7, 8], радиус которых был оценен на основании потенциометрических измерений [8]. Для выяснения генезиса зарядовой селективности у композиционных неорганических мембран целесообразно использование метода эталонной контактной порометрии (ЭКП), заключающегося в измерении равновесного относительно влагосодержания исследуемого образца от влагосодержания эталонного образца [9]. Метод позволяет диагностировать поры в широком диапазоне ( $3 \cdot 10^{-10}$ — $3 \cdot 10^{-3}$  м) и, в отличие от ртутной порометрии, не предполагает разрушение мезопористой структуры, что неизбежно при высоких давлениях. ЭКП применяется для исследования углеродных материалов [10], в том числе нанотрубок [11], металлокерамики [12], полимерных [13] и многих других объектов. Цель данной работы состоит в выяснении механизма формирования зарядселективных свойств композиционных неорганических мембран с использованием данных ЭКП. Для верификации применяемых в работе подходов применяли также методы электронной микроскопии.

*ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.* Объектом исследования являлась некоммерческая титаноксидная мембрана (ТАМІ GBMH) однородной структуры (не содержащая активный слой), полученная прессованием порошка  $TiO_2$  с последующей высокотемпературной термообработкой.

Метод модифицирования заключался в двукратном введении ГДЦ в матрицу и предполагал трансформацию золь→гидрогель→ксерогель непосредственно в ее порах [4, 6—8]. Условия термообработки полученной мембраны (423 К) обеспечивали сохранение ионообменной способности ГДЦ.

Порометрические измерения проводили при помощи установки производства Института физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрум-

кина РАН. В качестве рабочей жидкости использовали октан, предварительно мембраны термообрабатывали при 423 К. Разложение порограмм на лоренцовы составляющие осуществляли при помощи программы PeakFit v. 4.12. Математическая обработка порограмм включала разложение в интервалах радиуса ( $r$ ) пор  $1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-7}$  и  $1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-4}$  м и сопоставление данных для пиков, соответствующих  $1 \cdot 10^{-7}$  м. Критерием достоверности являлось совпадение этих максимумов в двух диапазонах, а также высокий коэффициент корреляции (0.99). Необходимость такой процедуры была обусловлена тем, что в области  $1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-7}$  м величины производной объема пор ( $V$ ) по радиусу крайне низки по сравнению с таковыми в диапазоне  $1 \cdot 10^{-7}$ — $1 \cdot 10^{-4}$  м.

Для исследования дисперсного ионита ГДЦ, синтезированного способом, аналогичным приведенному выше, а также керамики, полученной при измельчении немодифицированной мембраны, использовали трансмиссионный электронный микроскоп Leo 912 in-column CRYO EFTEM. СЭМ-изображения поперечного сечения мембран были получены при помощи сканирующего электронного микроскопа ZEISS EVO 50XVP. Предварительно поперечный срез шлифовали, подвергали ультразвуковой обработке в деионизированной воде, высушивали при 373 К и затем наносили тонкую пленку золота с помощью устройства SPI Module<sup>TM</sup> Sputter 12151-AX при давлении 100 Па.

*РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.* На рис. 1, а приведено ТЭМ-изображение ионообменной составляющей. Видно, что ГДЦ представляет собой глобулярные агрегаты (20—50 нм) более мелких наночастиц. На СЭМ-микрофотографии представлен поперечный разрез немодифицированной мембраны, на котором просматриваются частицы микронного размера, сферическая форма которых несколько искажена вследствие воздействия высокого давления (рис. 1, б). Кроме того, при спекании частицы образуют агрегаты неправильной формы. ТЭМ-изображение порошка керамики демонстрирует компактные частицы, на периферии которых располагаются агрегаты более мелких, размер которых составляет порядка 100 нм (рис. 1, в).

Форма и размер частиц ионита и матрицы, несомненно, определяют особенности пористой структуры композиционных мембран. На рис. 2 приведены порограммы — дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для мат-

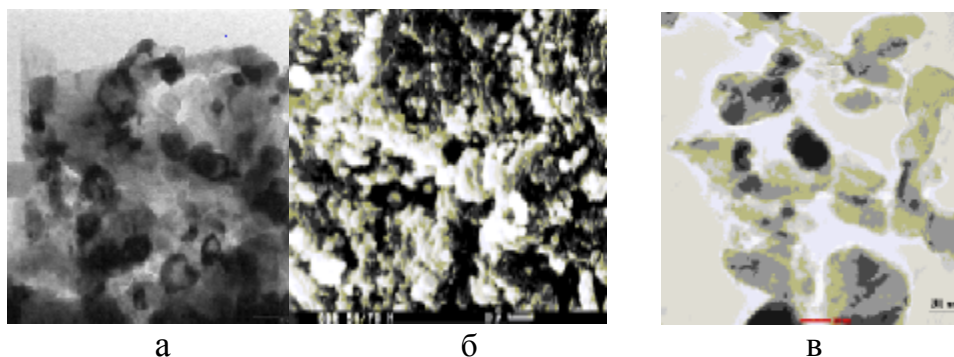


Рис. 1. Микрофотографии дисперсного ГДЦ (а), поперечного среза немодифицированной матрицы (б) и порошка керамики, полученного механической обработкой матрицы (в). Изображения: ТЭМ (а, в) и СЭМ (б).

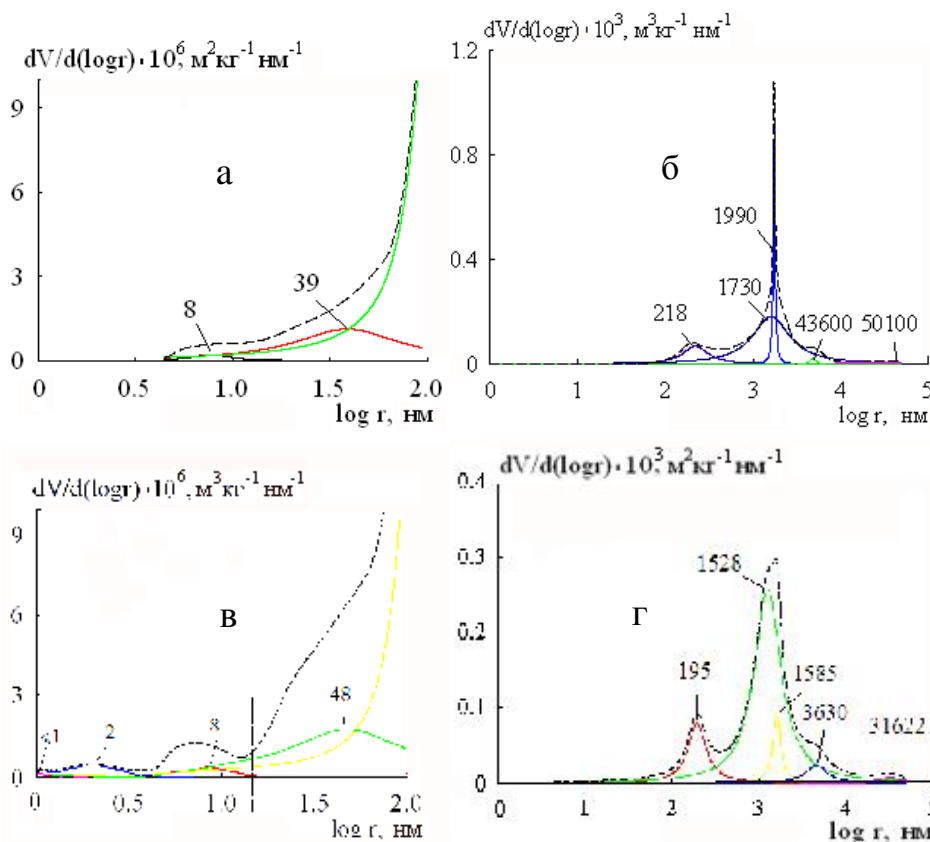


Рис. 2. Дифференциальные кривые распределения объема пор по радиусам для немодифицированной (а, б) и модифицированной (в, г) мембран в диапазоне  $1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-7}$  м (а, в) и  $1 \cdot 10^{-9}$ — $1 \cdot 10^{-4}$  м (б, г). Штриховые линии соответствуют экспериментальным значениям, сплошные — рассчитанным. Вертикальная линия (в) указывает на поры, определяющие зарядовую селективность.

рицы и модифицированной мембраны. На кривых  $dV/d(\log r)$ — $\log r$  заметны несколько максимумов. Введение ионита в матрицу приводит к появлению дополнительных пиков в нанометровом диапазоне.

верхности, иными словами, учитывается вклад всех типов пор. При этом пористость может быть оценена как из порометрических данных, так и из величин кажущейся и истинной плотности, опре-

Для отнесения максимумов к тем или иным элементам структуры использовали гомогенную и гетерогенную глобулярные модели, разработанные для моно- и полидисперсных материалов соответственно [14, 15]. Согласно гомогенной глобулярной модели, твердая фаза представляет собой совокупность одинаковых контактирующих сферических частиц. Промежутки между частицами образуют извилистую систему пор с чередующимися расширениями и сужениями. В каждое расширение (полость поры) ведут несколько проходов (горл пор) из соседних расширений. Параметрами глобулярной модели выбраны радиус глобул ( $r_g = 3/\rho S_0$ , где  $\rho$  — истинная плотность;  $S_0$  — удельная поверхность, соответствующая общей поверхности всех типов пор); число касаний глобул с соседями, зависящее от упаковки глобул, которая может быть идентифицирована по пористости ( $\epsilon_0$ ); радиусы горл ( $r_g$ ) и полостей ( $r_p$ ) пор, рассчитываемые из радиуса частиц при помощи специальных множителей для каждого типа упаковки [15]. При расчетах по гомогенной модели используются величины общих пористости и по-

Параметры глобулярных моделей для немодифицированной мембраны и слоя ионита

Параметр	Гомогенная модель		Гетерогенная модель		
	Матрица	Ионит	Глобулы	Матрица	Ионит
$\epsilon_0$	0.23	0.29		—	
$\epsilon$	—	—	I	0.21	0.26
Упаковка глобул	Кубическая грани- центрированная	Кубическая объем- ноцентрированная	II	0.02	0.03
Число касаний глобул с соседними	12	8	I	Кубическая грани- центрированная	Кубическая объем- ноцентрированная
$S_0, \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	820	$1.05 \cdot 10^5$	II	Кубическая грани- центрированная	Кубическая объем- ноцентрированная
$S_0 \frac{\epsilon_0}{\epsilon}, \text{ м}^2 \cdot \text{кг}^{-1}$	—	—	I	2	8
$r_{\text{ч}} \cdot 10^9, \text{ м}$	859	7	II	12	8
$*r_{\text{Г}} \cdot 10^9, \text{ м}$	133 (204)	1 ( $\leq 1$ )	—	—	—
$**r_{\text{П}} \cdot 10^9, \text{ м}$	355 (1730)	2 (2)	I	201	$3.06 \cdot 10^4$
			II	8176	$7.77 \cdot 10^5$
			I	3500	23
			II	86	5
			I	542 (204)	5 (8)
			II	13 (8)	1 ( $\leq 1$ )
			I	1449 (1730)	9 (8)
			II	36 (39)	2 (2)

\* I — глобулы большего размера, II — меньшего; \*\* в скобках приведены экспериментальные значения, идентифицируемые по порогаммам.

деленных независимым путем. Найденные параметры представлены в таблице.

Видно, что в случае незаполненной матрицы расчет по гомогенной модели дает величины  $r$ , порядок которых соответствует максимумам  $2.04 \cdot 10^{-7}$  и  $1.73 \cdot 10^{-6}$  м. Таким образом, основными структурообразующими элементами матрицы являются сферы микронного размера, что согласуется с данными СЭМ-микроскопии. Анализ положения, ширины и интенсивности пиков позволяет заключить, что максимум при  $2.04 \cdot 10^{-7}$  м отвечает горлам пор, а при  $1.73 \cdot 10^{-6}$  м — полостям. Тем не менее следует отметить, что рассчитанные данные несколько ниже экспериментальных, особенно для полостей пор. Это позволяет предположить, что структурообразующими элементами матрицы являются глобулы не только микронного, но и меньшего размера. Наличие двух максимумов в нанометровом диапазоне указывает на справедливость такого подхода.

Для идентификации указанных пиков использовали гетерогенную глобулярную модель, пред-

полагающую выделение на дифференциальных кривых распределения областей, отвечающих частицам того или иного размера, и затем нахождение объема и поверхности соответствующих пор по интегральным кривым [13]. На наш взгляд, для точной оценки размера частиц целесообразен пересчет поверхности, формируемой глобулами определенного диаметра, на общую пористость. Иными словами, поверхность, обусловленная частицами одного размера, определяется как  $S_0 \cdot \epsilon_0 / \epsilon$ , где  $\epsilon$  — пористость за счет этих частиц, которая может быть определена только по порогаммам. Данное соотношение отвечает поверхности вещества, состоящего из сфер одинакового размера, пористость которого составляет  $\epsilon_0$ . Предполагается также, что плотность упаковки частиц разного размера одинакова и определяется значением общей пористости.

Анализ порогаммы для исходной матрицы позволил выделить 2 вида частиц: с большим ( $3.5 \cdot 10^{-6}$  м) и меньшим ( $8.6 \cdot 10^{-8}$  м) радиусами, в таблице эти частицы обозначены как I и II соответственно. Большие частицы формируют поры, ко-

торым соответствуют максимумы при  $1.73 \cdot 10^{-6}$  (полости) и  $2.18 \cdot 10^{-7}$  (горла) м, а меньшие — поры с радиусами  $3.9 \cdot 10^{-8}$  и  $8.0 \cdot 10^{-9}$  м. Три максимума —  $1.99 \cdot 10^{-6}$ ,  $4.36 \cdot 10^{-6}$  и  $5.01 \cdot 10^{-5}$  м не укладываются в рамки глобулярной модели, о чем свидетельствует снижение их интенсивности с увеличением значения  $r$ . Эти поры формируются, вероятно, за счет агрегатов неправильной формы, образующихся при спекании (рис. 1, б). Следует также отметить, что соотношение между радиусами горл и полостей пор для частиц I значительно больше рассчитанных. Это можно объяснить, с одной стороны, перекрытием пика, отвечающего полости пор, с максимумом при  $4.36 \cdot 10^{-6}$  м и, особенно, с интенсивным пиком при  $1.99 \cdot 10^{-6}$  м. С другой стороны, деформация частиц и их максимальное уплотнение при высоком давлении могут приводить к отклонениям от значений параметров глобулярной модели. Подтверждением этому предположению служат литературные данные [15] (рис. 3) — при увеличении плотности упаковки глобул уменьшается соотношение  $r_r/r_q$ , в то время как при переходе от кубической объемноцентрированной упаковки к кубической гранецентрированной происходит увеличение  $r_{II}/r_q$ . Очевидно, для прессованных материалов разность между этими соотношениями еще более возрастает. Об этом свидетельствует завышенная по сравнению с экспериментальной величина радиуса горл пор и заниженная — полостей. Между тем рассчитанные значения  $r_r$  и  $r_q$  для меньших частиц находятся в хорошем соответствии с экспериментальными. Таким образом,

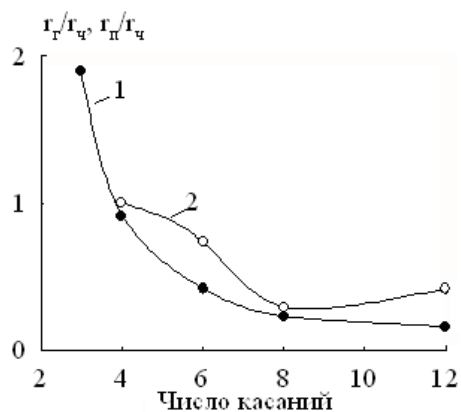


Рис. 3. Соотношения радиусов горл пор и частиц (1), полостей пор и частиц (2) по данным [15]. Число касаний 3 отвечает рыхлой упаковке сфер, 4 — тетраэдрической, 6 — простой кубической, 8 — кубической объемноцентрированной, 12 — кубической гранецентрированной.

отклонение от глобулярной модели демонстрируют частицы I, в большей степени подвергающиеся воздействию высокого давления.

Из величин поверхности, обеспечиваемой глобулами того или иного размера, и поверхности единичной сферы рассчитано количество глобул на единицу массы, которое составляет  $1.21 \cdot 10^{14}$  (частицы I) и  $5.40 \cdot 10^{16}$  (частицы II)  $\text{кг}^{-1}$ , таким образом, количество меньших частиц превышает количество больших приблизительно в 450 раз. В то же время поверхность сферы I больше поверхности сферы II приблизительно в 1650 раз. Следовательно, основными структурообразующими элементами матрицы являются частицы I, на поверхности которых эпизодически локализованы единичные агрегаты частиц II. Подтверждением этому служат расчеты по гомогенной модели: диаметр частиц, полученный таким образом, и диаметр частиц I являются величинами одного порядка.

На порограммах для модифицированной мембраны (см. рис. 2, в,г) заметны два дополнительных пика в интервале  $1 \cdot 10^{-9}$ — $3 \cdot 10^{-9}$  м, менее интенсивный из которых отвечает горлам пор, а более интенсивный — полостям. Появление дополнительных максимумов, безусловно, связано с наличием слоя ионита в порах матрицы. Общие пористость и поверхность слоя (см. таблицу) были определены по порометрическим данным и по привесу мембраны, как изложено в [8]. Расчеты по гомогенной и гетерогенной моделям дают весьма близкие радиусы частиц  $7.0 \cdot 10^{-9}$  и  $4.5 \cdot 10^{-9}$  м соответственно. Таким образом, основными структурообразующими элементами ГДЦ являются наноразмерные частицы.

Следует также отметить, что в случае заполненной мембраны интенсивности пиков, относящихся к матрице (в диапазоне  $4.0 \cdot 10^{-9}$ — $1.0 \cdot 10^{-7}$  м), возрастают, тем не менее прослеживается тенденция к сдвигу максимумов в сторону больших значений  $r$ , хотя вполне логично было бы ожидать их смещение в противоположном направлении. Данный факт, вероятно, обусловлен образованием агрегатов наночастиц ГДЦ. Расчеты по гетерогенной модели дают весьма близкие величины радиусов горл и полостей пор, которые, в свою очередь, близки к значению  $r_r$  для частиц II матрицы. Очевидно, три этих пика весьма близки также по ширине и интенсивности, что делает невозможным их разделение, особенно учитывая их невысокий вклад в общую пористость.

Смещение пика с максимумом  $3.9 \cdot 10^{-8}$  м в сторону больших значений  $r$ , а также возрастание его интенсивности и уширение свидетельствует о формировании еще более сложной структурной единицы ГДЦ (частицы III), расчет которой затруднен вследствие перекрывания указанного пика с максимумом, который относится к полостям пор, образуемым частицами II матрицы.

Принимая во внимание объем единичной сферы и общей пористости ГДЦ, количество мельчайших частиц в агрегате было оценено как 12. С учетом поверхности, приходящейся на частицы I и II, а также на единичные сферы, это количество составляет  $1.63 \cdot 10^5$ . Следовательно, большая часть глобул II не агрегирована, они, по-видимому, осаждаются на стенках наиболее узких пор матрицы.

Для модифицированной мембраны максимумы, отвечающие  $r > 1 \cdot 10^{-7}$  м, смещены в сторону более низких значений  $r$ , кроме того, их интенсивность снижается, что, очевидно, является результатом гофрировки стенок пор мембраны.

Ранее [8] из потенциометрических измерений нами было найдено, что радиус пор модифицированной мембраны, обуславливающих ее зарядовую селективность, составляет  $1.3 \cdot 10^{-8}$  м. Это весьма близко к наибольшей величине, соответствующей пику с максимумом  $8.0 \cdot 10^{-9}$  м, то есть  $1.4 \cdot 10^{-8}$  м. Данное соотношение вполне логично, поскольку зарядовая селективность мембран определяется порами наибольшего размера. Наиболее крупные частицы III ионита, по-видимому, локализованы на стенках пор матрицы, с другой стороны, поры, образуемые этими частицами, закупорены, в свою очередь, агрегатами ГДЦ. Для упрощения частицы III на рисунке не показаны.

На основании полученных результатов можно сделать вывод, что избирательность композиционных мембран по отношению к ионам того или иного заряда обусловлена закупоркой пор матрицы, образуемых крупными частицами I (рис. 4). Иными словами, поры, формирующие зарядовую селективность, представляют собой горла пор, образуемые агрегатами наночастиц ГДЦ.

Таким образом, метод контактной эталонной порометрии, данные которого позволяют осуществлять расчеты по гомогенной и гетерогенной моделям, может быть использован для диагностики весьма сложной структуры неорганических композиционных мембран, модифицированных наночастицами ионита. Это, несомненно, подтверждает

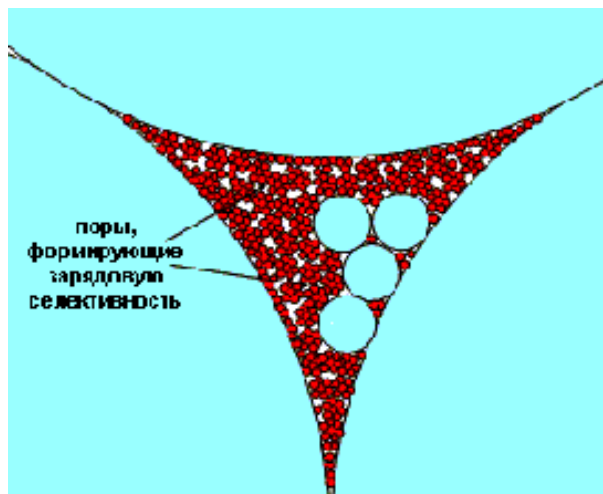


Рис. 4. Закупорка пор матрицы (O) агрегатами наночастиц ГДЦ (●).

ет практическую ценность метода, коммерциализация которого началась с 2003—2004 годов.

**РЕЗЮМЕ.** Для дослідження структури неорганічних композиційних мембран, модифікованих наночастинами неорганічного йоніту — гідратованого діоксиду цирконію, використано метод еталонної контактної порометрії. Порограми розкладено на лоренцові складові, віднесення яких до структурних елементів матриці та йоніту розраховано за гомогенною та гетерогенною глобулярними моделями. Справедливість такого підходу підтверджено даними скануючої та трансмісійної електронної спектроскопії. Показано, що зарядова селективність мембран обумовлена закупоркуванням матриці агрегатами наночастинок йоніту: розмір пор, які визначають цю властивість, оцінено як 14 нм.

**SUMMARY.** The method of standard contact porometry was applied for diagnostics of inorganic composite membranes modified with nanoparticles of inorganic ion-exchanger like hydrated zirconium dioxide. Lorentz functions were used to factorize the porogrammes, the maxima of which have been related to structure elements of matrix and ion-exchanger by means of calculation according to both homogeneous and heterogeneous globular models. Validity of this approach has been confirmed by scanning and transmission electron microscopy. Charge selectivity of the membranes was shown to be due to corking of matrix pores with ion-exchanger nanoparticle aggregates. A size of the pores, which determine this property, has been estimated as 14 nm.

1. Siskens C.A.M. // Membrane Science and Technology. Ser. 4: Fundamentals of Inorganic Membrane Science

- and Technology. -Amsterdam: Elsevier, 1996. -P. 619—639.
2. Kumar M.S., Roy S. // Separ. Sci. Technol. -2008. -**43**, № 5. -P. 1034—1064.
  3. Garcia-Gabaldon M., Perez-Herranz V., Sanchez E., Mestre S. // J. Membr. Sci. -2008. -**323**, № 1. -P. 213—220.
  4. Dzyazko Yu.S., Mahmoud A., Lapicque F., Belyakov V.N. // J. Appl. Electrochem. -2007. -**37**, № 2. -P. 209—217.
  5. Gestel T.V., Vandecasteele C., Buekenhoudt A. et al. // J. Membr. Sci. -2002. -**207**, № 1. -P. 73—89.
  6. Дзязько Ю.С., Беляков В.Н., Стефаняк Н.В., Василюк С.Л. // Журн. прикл. химии. -2006. -**79**, № 5. -С. 778—782.
  7. Дзязько Ю.С., Василюк С.Л. // Химия и технол. воды. -2009. -**31**, № 6. -С. 653—664.
  8. Беляков В.Н., Дзязько Ю.С., Вольфович Ю.М. и др. // Доп. НАН України. -2009. -№ 11. -P. 121—127.
  9. Volkovich Yu.M., Sakars A.V., Volinsky A.A. // Int. J. Nanotechnol. -2005. -**2**, № 3. -P. 292—302.
  10. Вольфович Ю.М., Сосенкин В.Е., Никольская Н.Ф., Кулова Т.Л. // Электрохимия. -2008. -**44**, № 3. -С. 300—308.
  11. Вольфович Ю.М., Рычагов А.Ю., Ефимов О.Н. и др. // Там же. -2002. -**38**, № 6. -С. 745—752.
  12. Divisek J., Volkovich Yu.M., Wilkenhoner R. // J. Appl. Electrochem. -1999. -**29**, № 2. -P. 153—163.
  13. Volkovich Yu.M., Sergeev A.G., Zolotova T.K. et al. // Electrochim. Acta. -1998. -**44**, № 10. -P. 1543—1558.
  14. Карнаухов А.П. // Сб. Моделирование пористых материалов. -Новосибирск: Институт катализа СО АН СССР, 1976. -С. 42—59.
  15. Карнаухов А.П. // Кинетика и катализ. -1971. -**12**, № 4. -С. 1025—1033.

Институт физической химии и электрохимии  
им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва  
Институт общей и неорганической химии  
им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 26.03.2010

УДК 544.478.1

**С.А. Соловьев, П.И. Кириенко, А.В. Щвец**

## **РОЛЬ Pd И ВТОРИЧНОГО НОСИТЕЛЯ (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) В СОСТАВЕ КАТАЛИЗАТОРА Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/КОРДИЕРИТ В КОНВЕРСИИ СО, NO И УГЛЕВОДОРОДОВ**

Показано, что введение Pd в состав катализатора Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/кордиерит приводит к повышению его активности в модельных реакциях трехкомпонентных превращений (CO/NO/C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>). Это обусловлено уменьшением прочности связи кислорода с катализатором и появлением низкотемпературной формы кислорода поверхности, которая отсутствует у оксиднокобальтового катализатора. Вторичный носитель не способствует увеличению активности каталитической композиции Pd-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в реакциях окисления СО и C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> кислородом вследствие проявления эффекта “сильного взаимодействия” активного компонента с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>.

**ВВЕДЕНИЕ.** Для очистки выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания (ДВС) используют структурированные катализаторы на основе платиновых металлов (Pt, Pd, Rh), нанесенных на керамические или металлические блоки [1]. Эти катализаторы эффективны в процессах одновременной нейтрализации СО, NO<sub>x</sub> и углеводородов (ТВС), однако являются достаточно дорогостоящими. На их изготовление расходуется значительная часть ежегодно добываемых платиновых металлов [2]. Поэтому минимизация содержания платиновых металлов в составе катализаторов трехкомпонентных превращений (CO/NO<sub>x</sub>/C<sub>n</sub>H<sub>m</sub>) яв-

ляется в настоящее время одной из важнейших задач научных исследований и практических разработок [3].

Альтернативой катализаторам на основе платиновых металлов могут быть комбинированные каталитические системы, в состав которых входят оксиды переходных металлов (индивидуально или в сочетании с оксидами редкоземельных элементов), промотированные добавками небольшого количества металлов платиновой группы [4, 5]. Значительный интерес в этом плане представляет композиция Pd-Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, поскольку при введении палладия в состав оксидных кобальтовых систем на-

© С.А. Соловьев, П.И. Кириенко, А.В. Щвец, 2010