

Г. И. Павлов, А. Е. Калиновский, С. Ю. Гармонов,  
А. И. Ахметшина, А. А. Трифионов, Е. В. Нуждин

## НАНЕСЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НОСИТЕЛИ ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ВРЕДНЫХ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ДВИГАТЕЛЯ ВНУТРЕННЕГО СГОРАНИЯ АВТОМОБИЛЯ

*Ключевые слова: катализатор, нейтрализация выхлопных газов, ячеисто-каркасные металлические структуры, процесс химического травления.*

*Оптимизированы условия нанесения катализатора на основе палладия на металлические носители с целью дальнейшего использования для обезвреживания газовых выбросов двигателей внутреннего сгорания.*

*Keywords: catalyst, neutralization of exhaust gases, cellular-frame metal structure, the chemical etching process.*

*Optimized conditions for the application of a catalyst based on palladium on a metal carrier with the aim for higher use for neutralization of gas emissions of internal combustion engines*

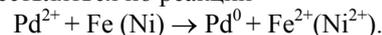
Загрязнение воздуха вредными выбросами автомобилей является одной из глобальных экологических проблем. Путь ее решения - автомобиль должен стать экологически чистым. Важное место здесь принадлежит системам нейтрализации, способным в несколько раз снизить токсичность выхлопных газов с помощью использования эффективных катализаторов. Известно, что активность многокомпонентных катализаторов является сложной функцией химического состава и параметров микро- и макроструктуры. Природа активных центров, дисперсность активных компонентов, морфология поверхности, наличие в структуре микронапряжений и дефектов, в свою очередь, определяются условиями синтеза и последующей термообработки образцов. Поэтому в последнее время проводится интенсивный поиск новых методов приготовления катализаторов нейтрализации выхлопных газов.

Одним из достоинств металлических носителей является простота обработки и формирования геометрических размеров каталитического блока [1]. В качестве носителей для катализаторов используют различные материалы:  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $CeO_2$ ,  $Y_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $TiO_2$  и др. [2, 3, 4] ячеисто-каркасные металлические структуры. Носители такого типа представляют собой структуру, образованную дискретными проволочными элементами в виде спиралевидных многовитковых тел вращения, многократное соединение которых в контактных зонах приводит к получению материала с плотностью от 0,4 до 1,5 г/см<sup>3</sup> и с полностью доступной внутренней поверхностью, геометрическая площадь которой может изменяться от 10 до 200 см<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>. Контур витка проволочного элемента может иметь любой вид (круга, эллипса, спирали и т.д.). Диаметр дискретного проволочного элемента может в 10-100 раз превышать диаметр проволоки. Шаг спирали может изменяться от 1,5 до 10 диаметров проволоки, а количество витков – от 2-3 до 20. Однако, используемые для изготовления элементарных звеньев, проволочные элементы имеют неразвитую поверхность.

Для развития поверхности металлических носителей целесообразно использовать глубокое химическое травление. Если в качестве материалов

спиралевидных проволочных элементов использовать сталь типа X17H10T (или нихром), то для химического травления возможно использование раствора на основе  $HNO_3$  с добавками NaF или NaCl [5]. Предлагается травящий раствор [6], который состоит из  $HNO_3$  (74% масс.), KCl и  $H_2O$ . Их соотношение в растворе необходимо варьировать, изменяя мольное соотношение  $n_{HNO_3}/n_{KCl}$  и молярную долю воды. В результате травления поверхность элементов приобретет четко выраженный рельеф, состоящий из пор различного диаметра и глубины. Возможно образование отдельных кратеров, обусловленных наличием макродефектов в сплаве.

Для контактного нанесения палладия на спиралевидную поверхность элементов использовался раствор  $Pd(NO_3)_2$  с концентрацией 0,02 г/мл. Предполагается, что химическое осаждение палладия будет осуществляться по реакции



Эксперименты проводились в следующем порядке: спиралевидные элементы погружались в раствор нитрата палладия и нагревались до температуры 80°C. После этого в раствор добавлялась концентрированная соляная кислота, количество которой определяло характеристики осажденного слоя палладия. Для установления оптимального мольного соотношения Pd/HCl проводилась серия опытов, в которых изменялось соотношение Pd/HCl в исходных растворах нитрата.

Эксперименты проводились с целью поиска оптимальных условий осаждения катализаторов на основе палладия на спиралевидных металлических носителях. Материалом для металлического носителя являлась проволока ДКРХМ НЖМ ГОСТ 1791-67. Поверхность материала травилась азотной кислотой с добавкой хлористого калия. В последующем на металлическом носителе осаждался палладий из раствора  $Pd(NO_3)_2$  с концентрацией 0,02 г/мл в присутствии соляной кислоты.

Проверка качества нанесения катализатора на металлическое основание осуществлялась путем обследования толщины слоя катализатора на поверхности пружинки, а также прочности его сцепления. Анализ покрытия был проведен на сканирующую

щем электронном микроскопе. Режимы настройки микроскопа были следующими: ускоряющее напряжение 15 кВ (для получения изображения с наилучшей морфологией); 20 кВ (оптимальное напряжение для микрозондового анализа количественного и качественного состава). Режим SE (вторичных электронов), режим BSD (обратно-рассеянные электроны). Микроскоп оснащен спектрометром энергетической дисперсии INCA X-MAX (Oxford Instruments) с разрешением 127 эВ, позволяющим проводить микрозондовый рентгеноспектральный количественный и качественный анализ.

Результаты исследований приведены на фотографиях. Для каждого образца представлено изображение поверхности в масштабе при разных коэффициентах увеличения.

На рис. 1 приведено изображение поверхности проволоки до травления (эталонный образец). Спектральный состав приведен на рис. 2, а содержания элементов представлено в табл. 2.

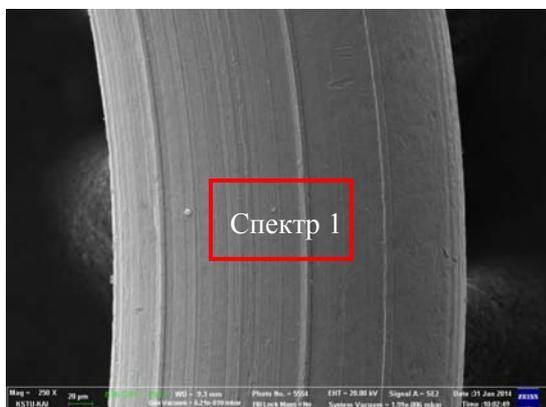


Рис. 1 - Изображение поверхности проволоки до травления на эталонном образце

Таблица 1 - Содержание основных элементов в эталонном образце

Элемент	Весовые %	Атомные %
C K	5.12	20.80
O K	0.93	2.85
Cr K	0.37	0.34
Mn K	2.04	1.81

Таблица 2 - Содержание элементов на поверхности проволоки после протравливания

Спектр	В стат.	C	N	O	Al	Si	Cl	K
Спектр 1	Да	10.18		5.44	0.11	0.15	0.09	
Спектр 2	Да	12.90		7.39			0.29	
Спектр 3	Да	8.66	1.84	7.96			0.32	
Спектр 4	Да	13.18		4.63	0.30	0.09	0.48	0.15
Макс.		13.18	1.84	7.96	0.30	0.15	0.48	0.15
Мин.		8.66	1.84	4.63	0.11	0.09	0.09	0.15

Спектр	В стат.	Ca	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Итого
Спектр 1	Да		0.31	1.96	2.01	51.08	28.67	100.00
Спектр 2	Да		0.25	1.79	1.83	47.29	28.26	100.00
Спектр 3	Да		0.33	1.77	1.76	48.53	28.84	100.00
Спектр 4	Да	0.11	0.34	1.62	1.59	46.67	30.86	100.00
Макс.		0.11	0.34	1.96	2.01	51.08	30.86	
Мин.		0.11	0.25	1.62	1.59	46.67	28.26	

Fe K	2.17	1.90
Ni K	57.55	47.85
Cu K	31.82	24.45
Итого	100.00	100.00

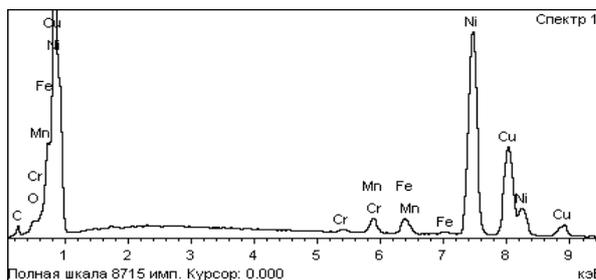


Рис. 2 - Спектральный состав эталонного образца

Для развития поверхности металлических носителей проводилось глубокое химическое травление раствором из HNO<sub>3</sub> (74% масс.) в течение 25 минут. В результате травления структура проволоки была сильно изменена. Изображение поверхности протравленной проволоки приведено на рис. 3. Из рисунка 3 видно, что поверхность проволоки по сравнению с поверхностью непротравленной проволоки имеет существенные отличия: зоны с неглубокими впадинами – спектры 1,2; зоны с определенной шероховатостью – спектр 4; зоны глубокого протравливания – спектр 3.

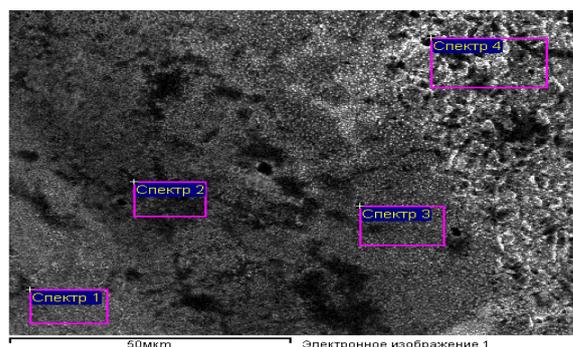
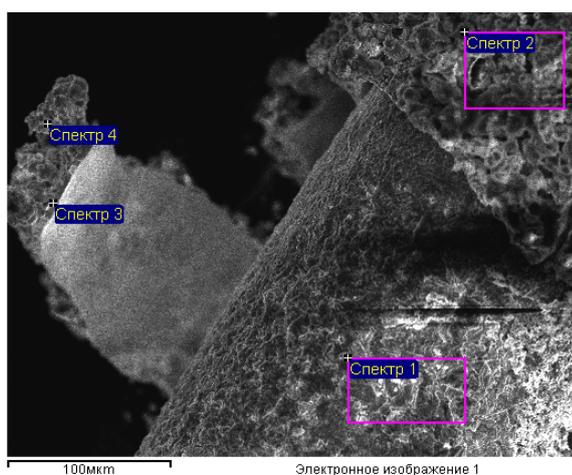


Рис. 3 - Изображение поверхности протравленной проволоки

Из таблицы 2 видно, что содержание основных элементов (меди и никеля) уменьшается на всех участках поверхности проволоки. Это свидетельствует о том, что предложенный метод травления является эффективным.

Следующий этап работы - нанесение палладия на протравленную поверхность проволоки. Нанесение палладия на проволоку проводилось в среде раствора  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  с концентрацией 0,02 г/мл в присутствии соляной кислоты при температуре 80° С. Время нанесения палладия на каталитическое основание соответствовало 50 мин. В процессе нанесения палладия подбирали оптимальные условия по температуре и времени обработки проволоки раствором  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ .



**Рис. 4 - Изображение поверхности проволоки после нанесения палладия**

На поверхности проволоки можно заметить аморфный осадок палладия с медью (рис. 4). Осаждение палладия из раствора нитрата палладия происходит неравномерно, т.к. при палладировании в реакции участвуют другие элементы, входящие в состав проволоки. В основном - это медь и никель. Из таблицы 3 видно, что соотношение палладия и меди на поверхности пружинок разное - спектр 1 и спектр 4. При этом содержание меди и никеля

уменьшается, а содержание палладия увеличивается. Исследования по проверке надежности сцепления палладия и меди на поверхности проволоки свидетельствуют о том, что режим осаждения подобран неоптимальный. Наносимые вещества легко осыпаются от поверхности проволоки.

**Таблица 3 - Содержание основных элементов на поверхности проволоки после нанесения палладия**

Спектр	В стат.	C	O	Mg	Al	Cl	Cr
Спектр 1	Да	7.27	3.28		0.11	3.37	0.23
Спектр 2	Да	8.93	19.15		0.24	12.98	
Спектр 3	Да	6.07	3.49		0.13	1.92	
Спектр 4	Да	6.22	2.12	0.24	0.22	3.25	
Макс.		8.93	19.15	0.24	0.24	12.98	0.23
Мин.		6.07	2.12	0.24	0.11	1.92	0.23

Спектр	В стат.	Mn	Fe	Ni	Cu	Pd	Итог
Спектр 1	Да	1.91	1.88	51.54	28.69	1.71	100.00
Спектр 2	Да	0.35		12.31	16.14	29.91	100.00
Спектр 3	Да			1.32	18.69	68.38	100.00
Спектр 4	Да			1.53	19.75	66.68	100.00
Макс.		1.91	1.88	51.54	28.69	68.38	
Мин.		0.35	1.88	1.32	16.14	1.71	

Дальнейшие исследования видятся в подборе оптимальных условий выделения палладия из раствора  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  и в использовании проволоки другого состава с минимальным содержанием меди и никеля.

*Работа выполнена в рамках договора с Минобрнауки РФ от 12.02.2013 № 02.G25.31.0004.*

### Литература

- [1] Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Катализаторы и процессы каталитического горения // Химическая промышленность. – 1996. – № 3. – С.197-203
- [2] Gelin P., Primet M. / Applied Catalysis B: Environmental. – 2002. – V.39. – P.1.
- [3] Burch R., Loader P.K. / Applied Catalysis B: Environmental. – 1994. – V.5. – P.149.
- [4] Hicks R.F. et al. / Journal of Catalysis. – 1990. – V.122. – P.280.
- [5] Эспе В. / Технология электровакуумных материалов. Том 1. – М. – Л.: Госэнергоиздат, 1962. – 584с.
- [6] Химическое осаждение металлов из водных растворов. Минск. – Изд-во «Университетское». – 1987.

© **Г. И. Павлов** – д-р техн. наук, проф., зав. кафедрой специальных технологий в образовании КНИТУ-КАИ, pavlov16@mail.ru; **А. Е. Калиновский** – канд. пед. наук, доцент, проф. каф. специальных технологий в образовании КНИТУ-КАИ; **С. Ю. Гармонов** – д-р хим. наук, проф. каф. инженерной экологии КНИТУ, serggar@mail.ru; **А. И. Ахметшина** – асп. каф. специальных технологий в образовании КНИТУ-КАИ; **А. А. Трифонов** – асс. каф. нанотехнологий в электронике КНИТУ-КАИ, blast\_88@mail.ru; **Е. В. Нуждин** – зав. лаб. НИИ НТМ КНИТУ-КАИ.

© **G. I. Pavlov** - doctor of technical Sciences, Professor, head the Department of special technologies in education KNRTU-KAI, pavlov16@mail.ru; **A. E. Kalinowski** - candidate of pedagogical Sciences, associate Professor of special technologies in education KNRTU-KAI; **S. Yu. Garmonov** - doctor of chemical Sciences, Professor of the Department of environmental engineering to KNRTU, serggar@mail.ru; **A. I. Akhmetshina** - postgraduate student of the Department of special technologies in education of KNRTU-KAI, galimova.alfiya@mail.ru; **A. A. Trifonov** - assistant Professor of nanotechnology in electronics KNRTU-KAI, blast\_88@mail.ru; **E. V. Nuzhdin** - head of laboratory KNRTU-KAI.