

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 микрои 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/см³ и с полностью доступной внутренней поверхностью, геометрическая площадь которой может изменяться от 10 до 200 см²/см³. 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 $n\text{HNO}_3/n\text{KCl}$ 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 $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ с концентрацией 0,02 г/мл. Предполагается, что химическое осаждение палладия будет осуществляться по реакции $\text{Pd}^{2+} + \text{Fe}(\text{Ni}) \rightarrow \text{Pd}_0 + \text{Fe}^{2+}(\text{Ni}^{2+})$. 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(NO₃)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 пружинок, а также прочности его сцепления. Анализ покрытия был проведен на сканирующем 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 содержание элементов представлено в табл. 2. Спектр 1

Рис. 1 - Изображение поверхности проволоки до травления на эталонном образце
Таблица 1 - Содержание основных элементов в эталонном образце

Элемент	Весовые %	Атомные %
C	5.12	20.80
O	0.93	2.85
Cr	0.37	0.34
Mn	2.04	1.81
Fe	2.17	1.90
Ni	57.55	47.85
Cu	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 HNO₃ (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

Таблица 2 - Содержание элементов на

поверхности проволоки после протравливания Спектр В стат. С 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 Итог 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 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 Pd(NO₃)₂ с концентрацией 0,02 г/мл в присутствии
соляной кислоты при температуре 800 С. Время нанесения палладия на
каталитическое основание соответствовало 50 мин. В процессе нанесения
палладия подбирали оптимальные условия по температуре и времени обработки
проволоки раствором Pd(NO₃)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 пружинков 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. С 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 Pd(NO₃)₂ и в
использовании проволоки другого состава с минимальным содержанием меди и
никеля.