

УДК 544.653.1:621.793

А. В. Зорин<sup>1</sup>, И. В. Лукьянчук<sup>2</sup>,  
В. В. Пермяков<sup>3</sup>, В. С. Руднев<sup>4</sup>, Л. М. Тырина<sup>5</sup>

## СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ ПЛАЗМЕННО- ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ\*

---

---

*Получены и изучены состав, строение, каталитическая активность в модельной реакции окисления СО исходных и модифицированных никель-, медьсодержащих оксидных слоев на титановой основе.*

*Авторы выражают благодарность сотрудникам Института химии ДВО РАН Недозорову П.М. и Кайдаловой Т.А. за помощь в проведении элементного и фазового анализов.*

**Ключевые слова:** *никельсодержащие слои, медь, титановая подложка, каталитические нейтрализаторы, функциональные оксидные материалы, активные в окислении системы, плазменно-электролитическое осаждение, двигатель внутреннего сгорания, отработавшие газы, системы нейтрализации отработавших газов.*

Экологические требования к автомобилю и его двигателю являются в настоящее время приоритетными. Экологическая чистота выхлопа закладывается в конструкцию двигателя и автомобиля в целом еще на стадии проектирования. Далее в эксплуатации характеристики токсичности должны оставаться стабильными. Регулировка токсичности у двигателей современных автомобилей в большинстве случаев или не требуется, или сильно ограничена. В то же время у двигателей автомобилей прошлых лет выпуска, особенно с карбюраторами, токсичность выхлопа напрямую связана с техническим состоянием системы питания и зажигания и их регулировкой. Поэтому в настоящее время ремонт двигателя, какой бы сложности он ни был, не может считаться квалифицированным и качественным.

---

<sup>1</sup> © Андрей Владимирович Зорин, аспирант кафедры сервиса и технической эксплуатации автомобилей Владивостокского государственного университета экономики и сервиса, ул. Гоголя, 41, г. Владивосток, Приморский край, 690014, Россия, E-mail: LSY487@mail.ru

\* Работа выполнена при частичной поддержке грантами Президиума ДВО РАН.

венным, если токсичность выхлопа двигателя после ремонта превышает установленные допустимые пределы.

Из общего количества вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу крупных городов, большая часть приходится на автомобильный транспорт – 60%. Промышленные предприятия выбрасывают 18%, электростанции – 13%, системы городского отопления – 6% и другие источники – 3%.

Следует отметить, что вредные вещества, выбрасываемые производственными предприятиями, концентрируются по огромному радиусу в определенной зоне, а отработавшие газы автомобилей распространяются по всей территории населенного пункта. При этом автомобили загрязняют атмосферу углеводородами и оксидами азота на 30%, а оксидами углерода – на 90%. При неблагоприятных условиях в приземных слоях атмосферы образуются ядовитые туманы, так называемые смоги, содержащие токсичные составляющие отработавших газов – углеводороды и оксиды азота. В отработавших газах автомобильных двигателей насчитывается свыше 100 различных компонентов, большинство из которых токсичны. Содержащийся в выхлопных газах автомобиля оксид углерода вызывает парниковый эффект, оксиды серы – кислотные дожди, оксиды азота, сажа, канцерогены, соединения свинца и углеводородов способствуют появлению различных заболеваний человека (эмфизема легких, ангина, фарингит, пневмония, бронхит, туберкулез и др.).

В 2008 – 2010 годах на кафедре СТЭА (кафедра сервиса и технической эксплуатации автомобилей) были проверены более 200 автомобилей на качество отработавших газов. Почти 50% из них по качеству выхлопа не удовлетворяют ГОСТ Р 52033 – 2003 для автомобилей, находящихся в эксплуатации, поэтому мы предприняли разработку новых, более дешевых каталитических нейтрализаторов выхлопных газов для новых и подержанных автомобилей.

---

<sup>2</sup> © Ирина Викторовна Лукиянчук, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории плазменно-электролитических процессов, Института химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия, E-mail: lukiyanchuk@ich.dvo.ru

<sup>3</sup> © Владимир Васильевич Пермяков, канд. техн. наук, профессор кафедры сервиса и технической эксплуатации автомобилей Владивостокского государственного университета экономики и сервиса, ул. Гоголя, 41, г. Владивосток, Приморский край, 690014, Россия, E-mail: vladimir.permyakov1@vvsu.ru.

<sup>4</sup> © Владимир Сергеевич Руднев, д-р хим. наук, профессор, заведующий лабораторией плазменно-электролитических процессов, Института химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия, E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru.

<sup>5</sup> © Лариса Михайловна Тырина, канд. хим. наук, старший научный сотрудник лаборатории плазменно-электролитических процессов, Института химии Дальневосточного отделения РАН, пр. 100-летия Владивостока, 159, г. Владивосток, 690022, Россия, E-mail: tyrinalm@ich.dvo.ru.

## II. ВОПРОСЫ ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ

---

Одна из возможных конструкций катализаторов для дожига отработанных газов двигателей основана на нанесении каталитически активных соединений на предварительно оксидированный металл [1, 2]. Среди достоинств подобных каталитических систем назовем относительную простоту получения, высокую электропроводность и теплопроводность основы. Последнее важно, например, при необходимости быстро поднять температуру катализатора. Традиционная технология изготовления подобных катализаторов на алюминиевой или титановой основах обычно включает две главные операции. Это доискровое электрохимическое оксидирование металлов в растворах кислот или щелочей для получения слоев  $Al_2O_3$  или  $TiO_2$  на поверхности и далее нанесение каталитически активных веществ путем, например, пропитки сформированных оксидов в соответствующих растворах с последующим отжигом.

Сравнительно недавно было показано, что для формирования оксидных слоев в таких системах может быть использован более экологически приемлемый метод формирования оксидных слоев при напряжениях искровых и дуговых электрических разрядов в водных растворах неорганических солей [3]. В литературе метод также называют микроплазменным, микродуговым или плазменно-электролитическим оксидированием-осаждением (далее – ПЭО). К настоящему моменту установлено, что метод позволяет формировать сложные по составу слои, например с включением благородных металлов, соединений переходных металлов, которые не только могут быть использованы в качестве функциональных оксидных носителей, но и сами проявлять каталитические свойства в ряде реакций и процессов [4 – 8]. Отметим, что метод ПЭО применяют для нанесения термостойких, износостойких оксидных слоев на алюминиевые поршни и стенки цилиндров поршневой группы двигателей с целью повышения срока их эксплуатации [9, 10]. Можно предположить нанесение на эти конструкции методом ПЭО оксидных структур, одновременно обладающих термо-, износостойкостью и каталитическими свойствами. Реализация данных подходов требует всестороннего изучения как процессов формирования, состава, строения, физико-химических свойств оксидных структур, так и особенностей их применения в отдельных системах двигателей.

Недавно нами была показана активность никель-, медьсодержащих оксидных слоев на алюминии, полученных методом ПЭО, в окислении CO в  $CO_2$  [6, 8]. Активность подобных структур на титане заметно возрастает после их дополнительной пропитки в водных растворах с соединениями никеля и меди с последующим отжигом [11, 12].

Цель данной работы, учитывая вышеизложенное, состояла в получении методом ПЭО на титановой основе и исследовании оксидных никельмедных катализаторов, в том числе на двигателе-стенде.

### Экспериментальная часть

Для формирования ПЭО-слоев использовали образцы титана ВТ1-00 ( $Ti > 99,6\%$ ), двух типов: плоские образцы листового титана размерами  $20 \times 20 \times 1$  мм<sup>3</sup>, которые в дальнейшем использовали для определения элементного и фазового состава поверхности и измерения толщины покрытий, и образцы из проволоки того же сплава ( $\varnothing 1,2$  мм) с рабочей поверхностью  $20$  см<sup>2</sup> – для определения удельной поверхности и проведения каталитических испытаний.

ПЭО-слои с соединениями никеля и меди формировали гальваностатически ( $0,2 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$ ) в течение 10 минут в водных электролитах, содержащих (моль·л<sup>-1</sup>):  $0,066 \text{ Na}_3\text{PO}_4$ ,  $0,034 \text{ Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ,  $0,006 \text{ Na}_2\text{WO}_4$ ,  $0,1 \text{ Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ,  $0,025 \text{ Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  (далее по тексту электролит А) [6 – 8] и в  $0,05 \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $2 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \text{ NaOH}$  (далее по тексту электролит В). Использованный источник тока, электрохимическая ячейка, временные и электрические условия формирования оксидных слоев, методы определения толщины элементного и фазового составов подробно описаны в литературе [6, 7, 11, 12].

Модифицирование состава полученных композиций проводили путем их погружения в водный раствор, содержащий  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Cu}(\text{NO}_3)_2$  и  $1 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2$ , выдерживая в этом растворе в течение 1 часа, подсушивая над электроплитой на воздухе с отжигом в печи при  $500$  °С в течение 2-4 часов [11, 12].

Удельную поверхность образцов измеряли на анализаторе «Сорбтометр М», внешний вид которого представлен на рис. 1. Лабораторные каталитические испытания проводили на универсальной установке проточного типа VI-CATflow4.2(A) (ИК СО РАН), внешний вид которой отражен на рис. 2. В активную зону трубчатого кварцевого реактора (диаметром  $0,9$  см и высотой  $3$  см) помещали мелко нарезанные образцы, длиной около  $0,5$  см, из проволоки с ПЭО-покрытием (общая геометрическая площадь поверхности исследуемых образцов –  $20$  см<sup>2</sup>). Исходная реакционная смесь содержала  $5\%$  СО и воздух. Скорость потока газа –  $50$  мл/мин. Концентрацию СО и СО<sub>2</sub> на выходе определяли при помощи ИК-газоанализатора «ПЭМ-2».



Рис. 1. Внешний вид анализатора «Сорбтометр М»

## II. ВОПРОСЫ ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ

---

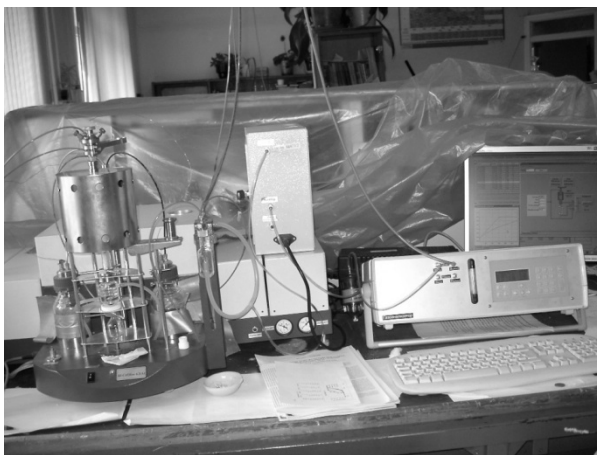


Рис. 2. Внешний вид установки VI-CATflow4-2(A)

Активность образцов в конверсии CO в CO<sub>2</sub> была оценена на стенде, состоящем из бензинового одноцилиндрового двигателя воздушного охлаждения (рис. 3) мощностью 4,8 кВт (6,5 л.с.) при 3600 об/мин и рабочем объеме – 196 см<sup>3</sup>. Образцы, представляющие собой титановую проволоку с нанесенным покрытием (рис. 4), помещали в специальный металлический контейнер, выполненный в виде цилиндра и размещенный на выходе двигателя. Геометрическая площадь поверхности образцов, подвергнутых испытаниям, сформированных в электролитах А и В, составляла 140 см<sup>2</sup> и 700 см<sup>2</sup> соответственно. Изменение концентрации CO, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> фиксировали на двух газоанализаторах «АВГ-4».

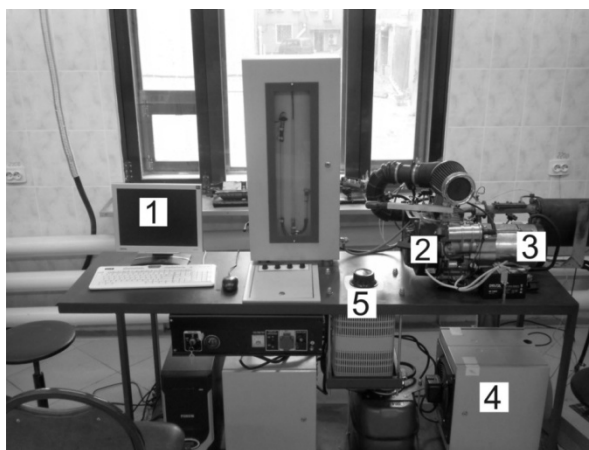


Рис. 3. Внешний вид стенда для измерения активности образцов в конверсии CO в CO<sub>2</sub>:

*Примечание: 1 – Персональный компьютер; 2 – бензиновый двигатель; 3 – генератор; 4 – блок нагрузки; 5 – регулятор управления нагрузкой.*

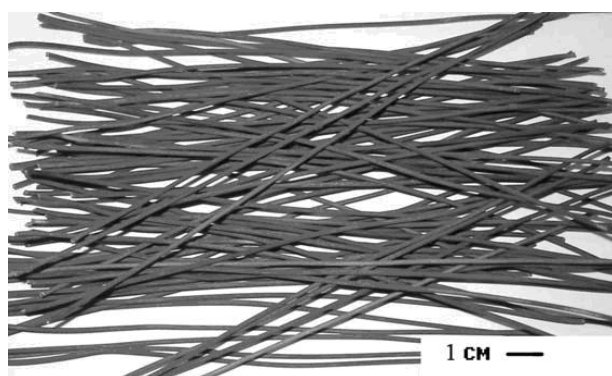


Рис. 4. Общий вид образцов из титановой проволоки с нанесенным покрытием

Элементный и фазовый составы сформированных покрытий, согласно данным рентгенофазового и рентгеноспектрального анализов, представлены в табл. 1. Полученные ПЭО-слои, кроме металла основы – титана и кислорода, содержат элементы из электролита. В случае электролита А – это Ni, Cu, P, W, для электролита В – Ni, Si. После пропитки в растворах нитратов никеля и меди и отжига при 500°C в состав входит дополнительное количество никеля и меди.

Таблица 1

**Элементный, фазовый составы и толщина покрытий**

Образец	Электролит	h, мкм	Фазовый состав	Элементный состав, ат. %						
				O	Ti	Ni	Cu	P	W	Si
1	A	13,3±0,2	TiO <sub>2</sub> (p,a)	65.1	9.5	11.9	4.2	8.3	1.0	-
1'	A	-	TiO <sub>2</sub> (p,a) NiO, CuO	55.6	6.2	20.8	12.4	4.5	0.5	-
2	B	11,3±0,1	TiO <sub>2</sub> (p,a)	71.8	9.7	0.2	-	-	-	18.3
2'	B	-	TiO <sub>2</sub> (p,a) NiO, CuO	62.8	10.8	9.8	5.2	-	-	11.4

Примечание: 1, 2 – ПЭО покрытие, 1', 2' – модифицированное ПЭО покрытие, p – рутил, a – анатаз.

Исходные ПЭО-покрытия содержат кристаллические фазы TiO<sub>2</sub> в модификациях рутил и анатаз. Кроме этих фаз в состав модифицированных слоев входят кристаллические фазы NiO и CuO, образующиеся в результате термического разложения соответствующих нитратов при отжиге.

Как следует из данных табл. 1, состав и рельеф поверхности слоев зависят от формирующего электролита и последующей модификации. Фрагменты поверхности для ПЭО-покрытий, сформированных в электролите А более крупные, чем для пленок, полученных в электролите В. Больше размеры крупных пор (следов каналов электрических пробоев), как бы опла-

## II. ВОПРОСЫ ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ

ленных образований вокруг пор, впадин. После операций дополнительной пропитки в растворе с нитратами никеля и меди с последующим отжигом на поверхности образуется слой («корка»), нивелирующий рельеф исходного покрытия активного компонента. Покрытия, полученные в электролите В, более плотные, мелкопористые, с достаточно равномерно распределенными фрагментами. После модифицирования поверхность становится более шероховатой, увеличивается высота поднятий.

На рисунке 5 представлены данные лабораторных измерений каталитической активности образцов в реакции окисления СО в СО<sub>2</sub>. Из достигнутых результатов следует, что исходные образцы, полученные в обоих электролитах, активны при температурах выше 300 – 400°С. После модифицирования, согласно с данным из [11, 12], активность заметно возрастает и составляет в условиях эксперимента 100% при 250°С для образцов типа В, а у образцов типа А – 99,6% при температуре 350°С. Эти результаты наглядно демонстрируют значимость дополнительного модифицирования образцов и более высокую конверсию СО в СО<sub>2</sub> образцов при использовании электролита В (на основе силиката натрия) в лабораторных условиях.

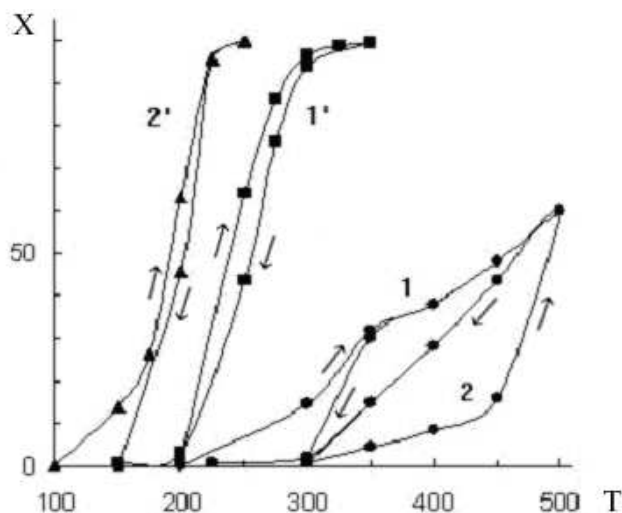


Рис. 5. Температурные (Т, °С) зависимости конверсии (X, %) СО для образцов, полученных в электролитах А (1, 1') и В (2, 2')

Предварительно выполненные на двигателе-стенде испытания показали, что и в условиях реального двигателя (совместно с СО в отработанных газах содержатся СО<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, СН<sub>x</sub>, сажа и другие компоненты, а также заметно более высокая по отношению к лабораторным условиям скорость движения газов) исследуемые катализаторы проявляют определенную активность в окислении СО в СО<sub>2</sub> (табл. 2). Относительно низкие показатели активности (7 – 11%) по отношению к СО связаны с незначительной площадью испытываемых катализаторов и их простым оксидным соста-

вом. Применяемые для этих целей катализаторы обычно имеют на порядки более значительные размеры активной поверхности, содержат кроме оксидов  $Al_2O_3$  и  $TiO_2$  в определенных полиморфных модификациях оксиды циркония, церия, редкоземельных элементов, благородные металлы и другие соединения. Тем не менее, полученные первые данные подтверждают правомерность данного подхода как основы для разработки каталитических систем для применения в транспортных системах, используя метод плазменно-электролитического оксидирования.

Таблица 2

**Измерения конверсии СО в  $CO_2$  на двигателе-стенде**

Электролит	$\lambda$	Нагрузка, Вт	Обороты, об/мин	Температура, °С	$O_2$ , %	$CO$ , %	Конверсия $CO$ в $CO_2$ , %
А	1,02	705	2250	381	1,03	0,91	7,8
	1,02	705	2250	382	1,01	0,82	
В	0,99	720	2350	457	0,85	1,96	11,7
	0,99	720	2350	457	0,82	1,73	

*Примечание: в числителе – измеряемые величины до насадки с катализатором, в знаменателе – после.*

Недавно нами выявлено, что метод ПЭО позволяет на титане и алюминии получать оксидные структуры с включениями благородных металлов и всех выше указанных оксидов [13, 14]. Эти данные вселяют в ученых определенный оптимизм в возможности применения описанного подхода к получению более активных каталитических композиций, которые могут быть применены в транспортных системах для комплексной нейтрализации отработанных газов двигателей.

**Выводы**

1. Сформированные плазменно-электролитическим методом на титане в электролитах на основе систем  $Na_3PO_4 + Na_2B_4O_7 + Na_2WO_4$  и  $Na_2SiO_3 + NaOH$  никель- и медьсодержащие оксидные покрытия катализируют реакцию окисления  $CO$  в  $CO_2$  при температурах выше 300-400 °С.

2. Дополнительное модифицирование полученных слоев путем пропитки в никель- и медьсодержащих растворах с последующим отжигом позволяет повысить в них в несколько раз содержание никеля и меди, заметно увеличить удельную поверхность слоев и снизить температуру конверсии  $CO$ . С точки зрения каталитической активности модифицированных композиций применение для формирования исходных слоев электролита  $Na_2SiO_3 + NaOH$  предпочтительнее.

3. Предварительные испытания катализаторов в виде нанесенных на титановую проволоку никель-, медьсодержащих покрытий показали их определенную активность при испытаниях на двигателе-стенде.



## II. ВОПРОСЫ ТЕХНИКИ И ТЕХНОЛОГИИ

---

4. Полученные результаты подтверждают, что плазменно-электролитический метод получения композиций оксидный слой/металл может быть применен для формирования как оксидных носителей, так и каталитически активных систем.

---

1. Meille V. // *Applied Catalysis A: General*, 2006. V. 315. P. 1-17.
2. Ganley J.C., Riechmann K.L., Seebauer E.G., Masel R.I. // *Journal of Catalysis*, 2004. V. 227. № 1. P. 26-32.
3. Tikhov S.F., Chernykh G.V., Sadykov V.A. et al. // *Catalysis Today*, 1999. V. 53. № 4. P. 639-646.
4. Patcas F., Krysmann W. // *Applied Catalysis A: General*, 2007. V. 316. P. 240-249.
5. Ведь М.В., Сахненко Н.Д. // *Коррозия: материалы, защита*. 2007. № 10. С. 36-41.
6. Rudnev V.S., Vasilyeva M.S., Kondrikov N.B., Tyrina L.M. // *Applied Surface Science*, 2005. V. 25. № 5. P. 1211-1220.
7. Лукиянчук И.В., Тырина Л.М., Руднев В.С. и др. // *Кинетика и катализ*, 2008. Т. 49. № 3. С. 461-467.
8. Патент №2342999 РФ, МПК 7 В 01 J 37/34. Способ получения никель-медного оксидного катализатора.
9. Chigrinova N.M., Kuznechik O.O., Chigrinov V.E. et al. // *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 2005. V. 44. №5-6. P. 304-307.
10. Тюрин Ю.Н., Жадкевич М.Л. Головенко С.И., Чигринова Н.М. // *Автоматическая сварка* 2002. №2. С. 44-48.
11. Васильева М.С., Руднев В.С., Устинов А.Ю. и др. // *Неорганическая химия*. 2009. Т.54. №.11. С.1787 – 1791.
12. Васильева М.С., Руднев В.С., Скляренко О.В. и др. // *Общая химия* (в печати).
13. Патент №2367519 РФ. МПК В01J 21/06. Способ получения смешанных оксидов церия и циркония.
14. Тырина Л.М., Руднев В.С., Устинов А.Ю. и др. // *Неорганические материалы*. 2009. Т. 45. №4. С. 464-467.