

УДК 542.973:544.653.1:621.793

## Перспективы применения в автомобилях оксидных пленочных катализаторов, сформированных плазменно-электролитическим оксидированием

Н. Б. КОНДРИКОВ<sup>1</sup>, В. С. РУДНЕВ<sup>2</sup>, М. С. ВАСИЛЬЕВА<sup>1</sup>, Л. М. ТЫРИНА<sup>2</sup>, Т. П. ЯРОВАЯ<sup>2</sup>, А. В. РОЖКОВ<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Дальневосточный государственный университет,  
ул. Октябрьская, 27, Владивосток 690090 (Россия)

E-mail: kondr@chem.dvgu.ru

<sup>2</sup>Институт химии Дальневосточного отделения РАН,  
проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022 (Россия)

E-mail: rudnews@ich.dvo.ru

### Аннотация

Для решения проблем сгорания топлив в двигателях внутреннего сгорания и очистки выхлопных газов могут применяться каталитические покрытия, нанесенные как на цилиндры и поршни, так и на поверхности блочных носителей в системах каталитического дожигания выхлопных газов. Обе задачи в перспективе могут быть решены применением технологического метода нанесения покрытий с каталитическими свойствами – плазменно-электролитического оксидирования.

Экологические проблемы, возникающие при эксплуатации двигателей внутреннего сгорания (ДВС) в автомобилях связаны, во-первых, с неполным сгоранием топлив в цилиндрах [1], что приводит к образованию токсичных компонентов (CO, NO<sub>x</sub>, углеводородов, альдегидов, сажи, SO<sub>2</sub> и др.), а во-вторых, с невозможностью полной очистки выхлопных газов известными каталитическими нейтрализаторами. Наиболее эффективные из последних, как правило, включают в себя металлы платиновой группы. Кроме того, технологии изготовления носителей катализаторов γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и его модификаций, а также активных слоев достаточно трудоемкие и многостадийные [2].

Плазменно-электролитическое осаждение (ПЭО) слоев на поверхности вентильных металлов (Ti, Al, Nb, Ta, Zr, Mg и др.) обычно применяется для формирования защитных, износостойких и термостабильных покрытий [3]. Метод ПЭО успешно применен при изготовлении блочных катализаторов на алюминиевой основе, например, формирование слоев оксида алюминия в качестве но-

сителя каталитически активных композиций на поверхности алюминиевых лент [4]. Однако возможности регулирования процесса и внедрения компонентов электролита в оксидные слои металлов подложек представляют определенный интерес для формирования не только носителей, но и каталитически активных слоев, поскольку при этом формируются оксидные системы – простые и смешанные оксиды, шпинели, фосфаты, бораты двух-, трех- и поливалентных металлов и др. К достоинствам метода относятся: возможность формирования в одну стадию носителя и каталитически активного слоя; сравнительная простота технологии; управление фазовым и химическим составом поверхностных слоев за счет режимов ПЭО и составов электролитов; нанесение покрытий на изделия сложной формы и достаточно простая регенерация поверхностных оксидных слоев [3, 5]. К недостаткам метода относятся ограничения по набору подложек (пока в качестве последних используются только вентильные металлы). Следует отметить, что именно оксиды алюминия, титана и циркония наиболее распространены

ТАБЛИЦА 1

Фазовый (ФС) и элементный состав (ЭС) ряда оксидных слоев, сформированных на сплавах титана и алюминия методом ПЭО, массовая доля, %

Сплав	ЭС	ФС	Тип системы
BT1-0	Ti 61.0	TiO <sub>2</sub> (р.)	Носитель
АМг-5	Al 38.0	γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	«
АМг-5	Ni 22.3, P 19.7, Al 2.83, Mg 0.37	NiAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> AlPO <sub>4</sub>	Каталитически активное покрытие + носитель
АМцМ	Al 69.9, Y 1.3	Al(OH) <sub>3</sub>	То же
BT1-0	Ti 46.1, Y 6.8	TiO <sub>2</sub> (р.) TiO <sub>2</sub> (ам.)	«
АМцМ	Al 47.0, Ni 1.7, Mn 0.9	Al(OH) <sub>3</sub>	«
BT1-0	Ti 36.7, Ni 19.6, Mn 13.1	NiO CuO	«
	Ni 44.0, Ti 10.0	TiO <sub>2</sub> (р.) NiO, Ni	«
	Mn 49.8, Ti 2.3	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	«

как носители в катализе, хотя не исключено нанесение оксидных структур и на другие проводящие электрический ток материалы.

В результате совместных работ Института химии ДВО РАН и Дальневосточного государственного университета сформированы оксидные структуры с потенциальными каталитическими свойствами на подложках из алюминия, титана и их сплавов (табл. 1). Таким образом, методом ПЭО могут быть изготовлены как носители (оксиды алюминия и титана), так и разнообразные по составу и структуре оксидные композиции за счет включения компонентов электролитов. В настоящее время сформированы покрытия, содержащие индивидуальные и смешанные оксиды, в том числе соединения никеля, марганца, редкоземельных элементов, включающие в состав металлы платиновой группы. Показана высокая каталитическая активность в реакции конверсии CO → CO<sub>2</sub> для покрытий из Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на оксиде титана. Изучаются каталитические свойства других оксидов и их композиций, сформированных методом ПЭО [6–8].

В литературе рассматриваются вопросы нанесения каталитически активных слоев на поверхности цилиндров и поршней ДВС, например, методом ионной имплантации [9]. Предлагаются подходы к использованию метода плазменно-электролитического оксиди-

рования для нанесения термостойких и износостойких слоев на цилиндры и поршни ДВС, т. е. на изделия из алюминия и его сплавов [10]. Вместе с тем, как показано выше, метод ПЭО позволяет наносить на поршни и цилиндры не только защитные, но и каталитически активные слои. Ввиду низкой температуры плавления металла-носителя алюминия носители на основе композиции титан – оксид титана более перспективны для каталитического дожигания выхлопных газов ДВС. Однако такие каталитические системы исследованы недостаточно.

На некоторых композициях, например Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/соединения никеля и меди, Ti/TiO<sub>2</sub>/Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, в том числе модифицированных серебром, достигнута достаточно высокая каталитическая активность в реакции конверсии CO → CO<sub>2</sub>. Каталитическая активность исследована как в реакторах стационарного (по изменению общего давления в системе [7]), так и проточного типа Bi-Cat-mr (производства Института катализа СО РАН) с хроматографическим контролем концентрации газов [8]. Многократное циклирование в интервале температур 20–400 °С не влияло на фазовый и элементный составы марганецсодержащих каталитически активных покрытий. Каталитическая активность таких структур зависит от ко-

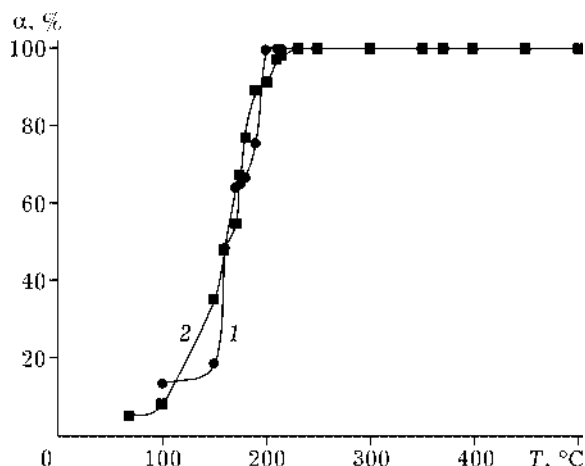


Рис. 1. Степень конверсии ( $\alpha$ ) CO как функция температуры реакции для плазменно-электролитических марганецсодержащих слоев на титане, модифицированных соединениями серебра. Атомная доля Ag, %: 71 (1) и 4.6 (2); условия эксперимента: проточная установка Vi-Cat-mr, Ar : O<sub>2</sub> : CO = 75 : 20 : 5, скорость протока 50 мл/мин, геометрическая площадь образцов 40 см<sup>2</sup>.

личества марганца в покрытии, морфологии поверхности пленки и т. д.

Таким образом, исследовано два типа каталитических систем. Первый тип – это высокотемпературные системы, предназначенные для обеспечения более полного сгорания топлив и снижения нагара, действующие аналогично присадкам к топливу. К ним относятся покрытия, содержащие смешанные композиции соединений никеля и меди на подложках Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al. Температуры 50 %-й конверсии CO → CO<sub>2</sub> для них составляют 400–450 °C.

Второй тип – низкотемпературные системы, предназначенные для очистки выхлопных газов ДВС, на основе оксидов марганца

и модифицированных композиций, например содержащих серебро. Температуры 50 %-й конверсии для таких систем составляют от 160 до 240 °C (рис. 1).

Учитывая, что для каталитических нейтрализаторов очистки выхлопных газов ДВС и каталитических конверторов для гибридных автомобилей на топливных элементах наибольший интерес представляют блочные катализаторы на металлических носителях, обеспечивающих высокую теплопроводность, разработка каталитических систем на основе технологии плазменно-электролитического оксидирования представляется перспективной для автомобильной промышленности.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 W. S. Blazowski, D. E. Walsh, *Combustion Sci. Technol.*, 10 (1975) 233.
- 2 Н. М. Попова, С. В. Бурместров, Применение катализаторов на металлических носителях в катализе. Каталитическое гидрирование и окисление, Наука, Алма-Ата, 1975.
- 3 П. С. Гордиенко, В. С. Руднев, Электрохимическое формирование покрытий на алюминии и его сплавах при потенциалах искрения и пробоя, Дальнаука, Владивосток, 1999.
- 4 S. F. Tikhov, G. V. Chernykh, V. A. Sadykov *et al.*, *Catal. Today*, 53 (1999) 639.
- 5 A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland *et al.*, *Surf. Coating Technol.*, 122 (1999)73.
- 6 Пат. 2241541 РФ, 2003.
- 7 М. С. Васильева, В. С. Руднев, Н. Б. Кондриков и др., *Журн. прикл. химии*, 77 (2004) 222.
- 8 V. S. Rudnev, M. S. Vasilyeva, N. B. Kondrikov, L. M. Tyrina, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, in press.
- 9 О. В. Клюс, *Проблемы прикл. механики*, 17 (2004) 42.
- 10 Ю. Н. Тюрин, М. Л. Жаркевич, С. И. Головенко и др., *Автоматическая сварка*, 2 (2002) 44.