На правах рукописи

Большаков Андрей Михайлович

БИНАРНЫЕ Pt-Ni и Pd-Co КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ КОНВЕРСИИ NOx, CO и УГЛЕВОДОРОДОВ

02.00.01. неорганическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва 2003

Работа выполнена в Институте общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова Российской Академии Наук

Официальные оппоненты: чл.-корр. РАН, доктор химических наук
Гехман Александр Ефимович
ИОНХ им. Н.С.Курнакова РАН

доктор химических наук, профессор
Цодиков Марк Вениаминович
ИНХС им. А.В.Топчиева РАН

доктор химических наук, профессор
Дробот Дмитрий Васильевич
МИТХТ им. М.В.Ломоносова

Ведущая организация: Московский Государственный Университет им. М.В.Ломоносова

Защита состоится 3 декабря 2003 г. в 11 часов на заседании Диссертационного совета Д 002. 021. 01 при Институте общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН по адресу: 119991, Москва, ГСП-1, Ленинский проспект, д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института общей и неорганической химии им.Н.С.Курнакова РАН

Автореферат разослан «31» октября 2003 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета,
кандидат химических наук Н.Б.Генералова

2003-А
18446

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ ПРОБЛЕМЫ. Для нейтрализации продуктов сгорания топлива используются трехфункциональные (three way catalysts или TWC) Pt/Rh катализаторы, обеспечивающие одновременную конверсию монооксида углерода, углеводородов и оксидов азота. Постоянное снижение уровня допустимой концентрации токсичных компонентов в отработанном газе вынуждает искать новые композиции катализаторов, т.е. заниматься их химическим конструированием. Несмотря на интенсивные работы в области поиска альтернативных источников энергии, масштаб сжигания углеводородного топлива (т.е. объем выброса в атмосферу токсичных продуктов сгорания) в ближайшем будущем существенно не сократится. Наиболее оптимальным решением этой экологической проблемы является каталитическая конверсия отработанных газов. Поэтому в последнее время идет поиск новых высокоэффективных TWC катализаторов, а также расширение областей их применения.

Современные конверторы состоят из инертного монолитного (сотового) кордиеритового ($2MgO\ 2Al_2O_3\ 5SiO_2$), реже – металлического (фехралевого), блока с покрытием внутренних стенок каналов стабилизированным γ-Al_2O_3 (для увеличения удельной поверхности) и импрегнированным смесью платины и родия (~5:2). Количество платиновых металлов в конверторе, в зависимости от объема катализатора, составляет 1÷2 г. Кордиеритовые сотовые блоки имеют небольшую удельную поверхность (меньше 0,1 $м^2/г$), поэтому для ее увеличения на стенки каналов блоков наносят слой (20÷60 мкн) γ-Al_2O_3. Оптимальным для протекания реакции в диффузионной области (~200°÷350°C) является размер пор **10÷100Å**. В области ~1150°C

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
ОЭ 100 Зак. 138

γ-Al_2O_3 переходит в α-Al_2O_3 с уменьшением удельной поверхности до 1÷5 $м^2/г$. Для подавления этого процесса в пульпу при нанесении вторичного носителя добавляют стабилизаторы - La_2O_3, ZrO_2 и др.

В последнее время проводятся работы по созданию TWC катализатора на основе **Pt+Pd** или только **Pd**-содержащих композиций, что вызвано ограниченными ресурсами родия. Однако для практического использования этих катализаторов необходимо уменьшить пассивацию активных центров кислородом, образующимся при нейтрализации NO_x, снизить температуру реакции, подавить термическую деградацию материалов, обеспечить возможность «химической чистки» катализатора, не усложнять процесс регенерации платиновых металлов в отслуживших срок конверторах и др.

Важной и уникальной особенностью TWC катализаторов является то, что они должны обладать высокой селективностью и стимулировать одновременно более десяти различных реакций. В сложной многоступенчатой реакции $NO+CO \rightarrow ½ N_2 + CO_2$ очень важна стадия диссоциации NO на активном центре платинового металла. Легче всего это происходит на родии, хуже – на Pt и Pd. Добавление Pt и Pd улучшает окислительную активность катализатора, но приводит к образованию аммиака в случае сгорания богатой (т.е. обогащенной углеводородами по сравнению со стехиометрическим составом) смеси. Ниже приведены основные реакции, которые могут протекать при каталитической нейтрализации отработанных газов двигателей внутреннего сгорания (см. табл.1).

Таблица 1

Возможные реакции	Наиболее эффективные катализаторы
$CO + ½ O_2 \rightarrow CO_2$	Ir
Углеводороды + $O_2 \rightarrow H_2O + CO_2$	Pd,Pt (+CeO_2)
$H_2 + 1/2 O_2 \rightarrow H_2O$	Pt,Pd,Rh
$NO + CO \rightarrow 1/2 N_2 + CO_2$	Ir,Rh+Pt
$5 CO + 2 NO + 3 H_2O \rightarrow 2 NH_3 + 5 CO_2$	Pd
$NO + H_2 \rightarrow 1/2 N_2 + H_2O$	Rh ≅Pd, Ir
Углеводороды + $NO \rightarrow N_2 + H_2O + CO_2$	Pt+BaO
$NO + 5/2 H_2 \rightarrow NH_3 + H_2O$	Pd
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	Pd (+CeO_2)
Углеводороды + $H_2O \rightarrow CO + CO_2 + H_2$	Pd, Pt
$3 NO + 2 NH_3 \rightarrow 5/2 N_2 + 3 H_2O$	Pt
$2 NO + H_2 \rightarrow N_2O + H_2O$	Rh, Ir
$2 N_2O \rightarrow 2 N_2 + O_2$	Rh
$2 NH_3 \rightarrow N_2 + 3 H_2$	Pt

Для одновременного протекания этих реакций могут быть эффективны многофазные катализаторы с различными функциональными зонами. На активность смешанных контактов в значительной степени влияют методы их получения.

В связи с этим представляет значительный интерес получение и исследование таких модельных многофазных катализаторов, на которых возможно оценить поведение каждого из компонентов. Этот подход можно рассматривать как химическое конструирование материала с заранее заданными свойствами. До сих пор поиск таких материалов, например, TWC катализаторов, обеспечивающих заданное состояние различных компонентов на поверхности, осуществлялся чаще всего эмпирически.

Цель работы – химическое конструирование новых многофункциональных бинарных Pt-Ni и Pd-Co катализаторов, обеспечивающих одновременную конверсию монооксида углерода, углеводородов и оксидов азота, основанное на корпоративном эффекте в системе: реакционная среда-катализатор-подложка Эту цель мы достигали, решая следующие **основные задачи:**

Поиск многофазных систем, устойчивых к термической деградации и проявляющих неаддитивное увеличение каталитической активности в процессе разложения смеси NO+CO.

Подбор компонентов, стимулирующих кислородную депассивацию активных центров платиновых металлов.

Выбор модельных бинарных систем для изучения причин возникновения эффекта синергизма при конверсии NO+CO.

Разработка химических методов для послойного нанесения активных компонентов на подложку.

Модификация керамической подложки на основе γ-Al_2O_3 для повышения эффективности каталитической системы.

Определение оптимального состава, параметров процесса получения и причин деградации новых TWC катализаторов.

Реализация предложенных подходов химического конструирования в виде опытных образцов с последующим испытанием в условиях конверсии модельного газа, а также – для нейтрализации отработанного газа автомобильного двигателя.

Выбор **объектов исследования** был направлен на получение модельных каталитических объектов, обладающих реверсивными разнофункциональными зонами, пригодных для одновременного протекания нескольких реакций. Были исследованы многокомпонентные системы, содержащие смеси оксидов алюминия, титана, церия, бария, кобальта, никеля, марганца, железа с платиной и палладием. В частности, значительный интерес представляли впервые полученные нами

биядерные комплексы состава: $[Co(NH_3)_5Cl][MCl_4]$, (M= Pt и Pd); а также $[M_1(NH_3)_x][MCl_y]$ (M_1= Cu,Ni). Помимо этого была исследована возможность каталитического восстановления аммиачно-гидразиновых комплексов никеля и кобальта с целью низкотемпературной металлизации керамической подложки. Таким образом, в работе сочетается разработка методов получения многокомпонентных материалов с изучением их каталитической активности по отношению к модельной смеси NO+CO. Кроме того, было проведено испытание опытных образцов катализаторов для нейтрализации отработанного газа бензиновых двигателей с впрыском топлива.

Научная новизна работы определяется следующими результатами исследований, которые выносятся на защиту:

1. Установлена возможность химической активации бинарных Pt-Ni и Pd-Co катализаторов по сравнению с Pt и Pd аналогами. На основании исследований взаимного влияния между реакционной средой (NO+CO), катализатором и модифицированной подложкой на основе γ-Al_2O_3 определена возможность создания направленного эффекта синергизма (неаддитивного увеличения) каталитической активности.
2. Обнаружена новая реакция восстановления до металла ионов Co(II) и Ni(II) тиомочевиной в аммиачно-гидразиновом растворе.
3. Впервые получены бинарные катализаторы с равномерным распределением активных компонентов.
4. Разработаны способы низкотемпературной металлизации γ-Al_2O_3.
5. Предложен новый состав керамической подложки для TWC катализатора, на которой возможно аккумулировать

кислород, препятствовать сульфатизации и агломерации платиновых металлов.

6. Разработаны оригинальные композиции Pt-Ni и Pd-Co катализаторов конверсии смеси NO и CO, способные стимулировать высокоэффективную конверсию этих газов.

Практическая ценность работы заключается в разработке новых композиций TWC катализаторов, высокоэффективно нейтрализующих отработанный газ автомобильных двигателей. Полученные результаты позволяют изготовить коммерческие образцы и содержат соответствующие эксплуатационные рекомендации.

Предложены новые методы химического никелирования и кобальтирования, позволяющие не только металлизировать различные виды подложек, но представляющие самостоятельный интерес для получения антикоррозионных и иных видов покрытий.

Полученные результаты имеют практическое значение для технологии получения нанесенных и массивных металлических катализаторов.

Разработанный научный подход при исследовании причины синергизма свойств в бинарных композициях может быть эффективным при получении новых материалов с заранее заданными свойствами.

Апробация работы.

Основные результаты работы докладывались на XVIII Чугаевском совещании по химии координационных соединений. (г.Москва.1996), Международной конференции "Катализ на пороге XXI века" (г.Новосибирск. 1996), XVI Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (г. Санкт-Петербург, 1998), XII Международной конференции «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов» (г.Санкт-Петербург. 1998), Московской региональной конференции "Инженерная экология" (г. Москва, 1998), 2 Международной конференции «Решение экологических

проблем в автотранспортном комплексе» (г.Москва. 1998), Всероссийской конференции "Химический анализ веществ и материалов" (г. Москва, 2000), научных конференциях ИОНХ РАН (1995, 1997, 1998, 2002 г.), XVII Международном Черняевском совещании по химии, анализу и технологии платиновых металлов (г. Москва, 2001), XX Международной Чугаевской конференции по координационной химии (г. Ростов-на-Дону, 2001), Международном симпозиуме «Автомобильные катализаторы: проблемы законодательства, производства и применения».(г. Москва,2002) и XXI Международной Чугаевской конференции по координационной химии. (г.Киев, 2003).

Работа выполнена при финансовой поддержке:
РФФИ: гранты
«Ионное стимулирование конверсии NO и CO", № 96-03-32403.
«Роль спилловера кислорода при конверсии монооксида азота», № 99-03-32181;
Правительства Москвы: гранты № 1.1.185 и 1.1.208;
Президиума РАН: программа фундаментальных исследований «Направленный синтез веществ с заданными свойствами и создание функциональных материалов на их основе», ЦБ 2.9.

Личный вклад автора заключается в выборе направлений работы, постановке конкретных задач и новых экспериментальных методик, а также - формулировке основных гипотез исследования. Автор принимал непосредственное участие в экспериментах, обработке хроматографических, спектральных, кинетических, химических и др. данных, обобщении полученных результатов и написании всех научных публикаций.

Публикации. Результаты исследования представлены в 52 публикациях в отечественных и зарубежных журналах, патентах и сборниках научных конференций.

Структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, 7 глав, выводов и списка цитированной литературы. Диссертация изложена на 262 страницах машинописного текста, содержит 11 таблиц и 43 рисунков. Список цитированной литературы состоит из 381 ссылок.

Содержание работы

1. Введение

Показана актуальность проблемы в целом, химические подходы для ее решения. Приведены некоторые особенности химического конструирования катализаторов конверсии продуктов сгорания топлива.

Сформулированы цели и задачи исследования.

2. Обзор литературы.

В первом разделе приведены данные о роли платиновых металлов в каталитическом разложении смеси оксидов азота, CO и углеводородов.

Во втором разделе рассмотрены некоторые аспекты взаимодействия NO с оксидами d-элементов.

В третьем разделе обсуждаются данные о каталитическом окислении CO монооксидом азота на неплатиновых катализаторах.

В четвертом разделе рассмотрено образование, обнаружение и роль в каталитической конверсии смеси NO и CO адсорбированных ион-радикалов кислорода O^- и O_2^-.

В пятом разделе собраны данные об особенностях смешанных катализаторах на основе платиновых металлов и оксидов переходных элементов.

Основные результаты и их обсуждение

3. Химическое конструирование бинарных Pt-Ni и Pd-Co катализаторов.

3.1. Металлизация керамической подложки.

Полученные результаты показали, что путем модификации керамической подложки можно в значительной степени изменить каталитические свойства получаемых материалов. На примере Pt-Ni/γ-Al_2O_3 и Pd-Co/γ-Al_2O_3 систем было установлено, что подложка вовлекается в процесс реакции при появлении сильного электронного взаимодействия с платиновым металлом. В связи с этим были разработаны способы металлизизации керамической подложки. Наиболее перспективным для практического применения оказалось кобальтирование и никелирование.

Обычно для химической металлизации в качестве восстановителя используют гипофосфит натрия. Однако этот процесс протекает с заметной скоростью только при повышенной температуре (90÷95^{0}C). Использование борсодержащих восстановителей позволяет снизить температуру процесса до 18÷30 ^{0}C, но при этом скорость металлизации также снижается. Кроме того, общим недостатком названных восстановителей является образование в металлическом покрытии примесей фосфора (например, 3-10 % в виде CoP, Co_2P, Co_3P) или бора (до 5 % в виде борида кобальта). Для получения металлических покрытий, не содержащих указанных примесей, представлялось перспективным использование в качестве восстановителя гидразина.

1. Кобальтирование

С целью изучения возможности химического кобальтирования нами были изучены системы $Co-NH_3-H_2O$, $Co-N_2H_4-NH_3-H_2O$, $Co-(NH_2)_2CS-NH_3-H_2O$, $Co-N_2H_4-(NH_2)_2CS-NH_3-H_2O$.

Исследование системы $Co-N_2H_4-NH_3-H_2O$ показало, что при pH<11 основной формой является $Co(OH)_2$. Повышение pH приводит, судя по данным электронной спектроскопии и ЯМР ^{59}Co, к образованию растворимых комплексов кобальта $[Co(NH_3)_5OH]^+$, $[Co(N_2H_4)_2(NH_3)_4]^{2+}$, и небольшого количества (~2%) $[Co(NH_3)_5OH]^{2+}$. Методом циклической вольтамперометрии* было обнаружено, что координация гидразина к Co(II) повышает способность ионов кобальта к восстановлению.

Было установлено, что этот процесс протекает при нагревании гидразин-аммиачных растворов до 80^{0}C (pH >12) и сопровождается восстановлением Co(II) до металла.

Для этой реакции характерно увеличение (рис.1) скорости реакции в течение первых двух часов, что указывает на автокаталитический характер процесса (т.е. металлический кобальт катализирует реакцию).

Добавление к аммиачно-гидразиновому раствору тиомочевины приводит к восстановлению кобальта при комнатной температуре (15÷25 ^{0}C), что позволяет получать кобальтовые покрытия (рис. 1) без дополнительной активации.

Как известно, тиомочевина не может быть восстановителем. В этом качестве выступают кислородсодержащие продукты ее окисления: анионы SO_2^{2-}, $S_2O_4^{2-}$ и ион-радикалы $\dot{S}O_2^-$. В гидразиновых растворах этот процесс возможен, благодаря пероксиду водорода, образующемуся в результате самоокисления гидразина по реакции:

$$N_2H_4 + 2\,O_2 \rightarrow 2\,H_2O_2 + N_2.$$

---

* Вольтамперометрические исследования выполнены д.х.н. Шпигун Л.К. ИОНХ РАН

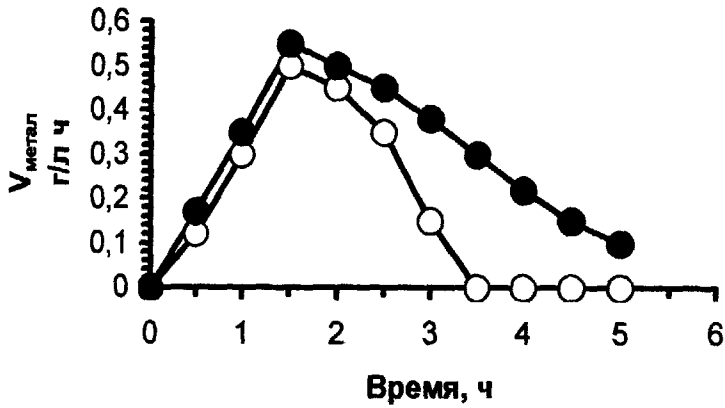


Рис. 1. **Зависимость скорости осаждения металлического кобальта от времени.**
Состав раствора и температура: 25% NH_4OH;
а) C_{Co}=0,07 моль/л, C_{N2H4}=0,70 моль/л.T=80°C (–O–)
б) C_{Co}=0,07 моль/л, C_{N2H4}=0,70 моль/л.$C_{(NH2)2CS}$=0,01 моль/л; T=20°C (–●–)

В свою очередь, в водных растворах тиомочевина легко окисляется пероксидом водорода по реакции Барнета:

$$(NH_2)_2CS + 2\,H_2O_2 \rightarrow (NH_2)_2CSO_2 + 2\,H_2O.$$

Продуктом окисления тиомочевины является диоксид тиомочевины (ДОТМ) $(NH_2)_2CSO_2$. В щелочных растворах диоксид тиомочевины, как индивидуальное вещество, не является сильным восстановителем, поскольку $E^0_{ДОТМ}$ равен +0.06В. Способность диоксида тиомочевины восстанавливать до металла ионы кобальта (E^0 = -0.426 В), появляется при образовании продуктов распада ДОТМ. В аммиачных растворах распад ДОТМ:

$$(NH_2)_2CSO_2 \rightarrow (NH_2)_2C^+ + \dot{S}O_2^-$$

сопровождается образованием парамагнитных ион-радикалов $\dot{S}O_2^-$ (g=2,006), которые были идентифицированы методом ЭПР*. Согласно данным ЦВА исследований, при добавлении тиомочевины к системе Co-NH_3-H_2O на катоде протекает процесс восстановления ион-радикала:

$$\dot{S}O_2^- + e \rightarrow SO_2^{2-}.$$

---

* Спектры ЭПР получены д.х.н. Мининым В.В.. ИОНХ РАН

Был изучен характер влияния концентрации кобальта и тиомочевины в объеме раствора на величину тока соответствующего пика ($i_{2пк}$). Установлено, что величина $i_{2пк}$ прямо пропорциональна концентрации тиомочевины в изученном диапазоне концентраций (рис. 2а).

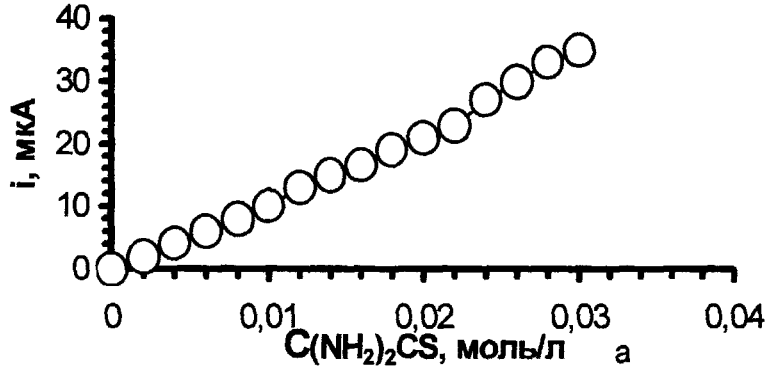
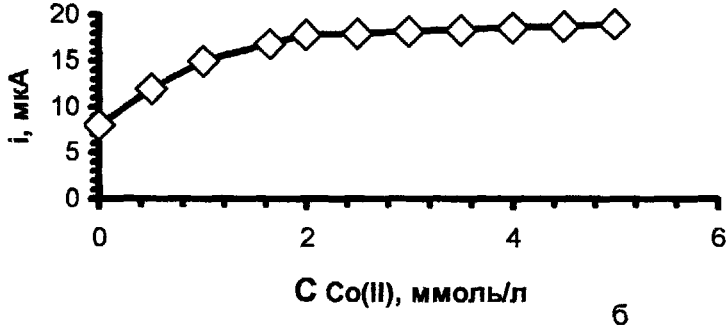


Рис. 2. Зависимость величины тока $i_{2пк}$ катодного сигнала $E^2_{пк}$ = - 0,55 В на циклической вольтамперограмме системы Co-N_2H_4-$(NH_2)_2CS$-NH_3-H_2O от концентрации тиомочевины (а) и кобальта (б)



Зависимость $i_{2пк}$ от концентрации кобальта выражена слабее и имеет вид кривой с насыщением (рис. 2б). Эффект влияния концентрации кобальта в растворе на концентрацию ион-радикалов

$\dot{S}O_2^-$ хорошо согласуется с известными данными о каталитическом воздействии ионов кобальта на процесс окисления гидразина, и, следовательно, на увеличение концентрации перекиси.

Полученные данные дают основание полагать, что восстановление ионов кобальта в аммиачно-гидразиновых растворах при добавлении тиомочевины происходит под действием анион-радикалов

$\dot{S}O_2^-$: $2\,\dot{S}O_2^- + Co^{2+} \rightarrow Co^0 + 2\,SO_2$ и

SO_2^{2-}: $SO_2^{2-} + Co^{2+} \rightarrow Co^0 + SO_2$.

Таким образом, в аммиачно-гидразиновых растворах солей кобальта происходит окисление тиомочевины пероксидом водорода, образующимся при самоокислении гидразина. Пероксид водорода может быть лишь инициатором реакции окисления тиомочевины, поскольку взаимодействие аниона сульфоксиловой кислоты с кислородом воздуха приводит к образованию H_2O_2 по реакции:

$$2\,HSO_2^- + O_2 \rightarrow H_2O_2 + 2\,SO_3^{2-}.$$

Разработанный способ кобальтирования позволяет осуществлять кобальтирование пористой керамики при комнатной температуре.

2. Никелирование

В работе исследовано химическое осаждение никеля из растворов гидразинникель(II) хлорида. Установлено, что в водном растворе аммиака образуются комплексы состава $Ni(N_2H_4)_m(NH_3)_nCl_2$. Эти растворы устойчивы на свету при комнатной температуре; восстановление никеля(II) не наблюдалось в течение длительного периода. Однако нагревание раствора приводит к восстановлению никеля (см. рис.3). При температурах выше 70°С преобладает внутрисферное восстановление никеля гидразином с разложением аммиачно-гидразинового комплекса никеля в растворе, сопровождающееся осаждением металла. Дальнейшее увеличение

температуры лишь ускоряет процесс восстановления никеля гидразином в объеме раствора с образованием на поверхности никелевой черни.

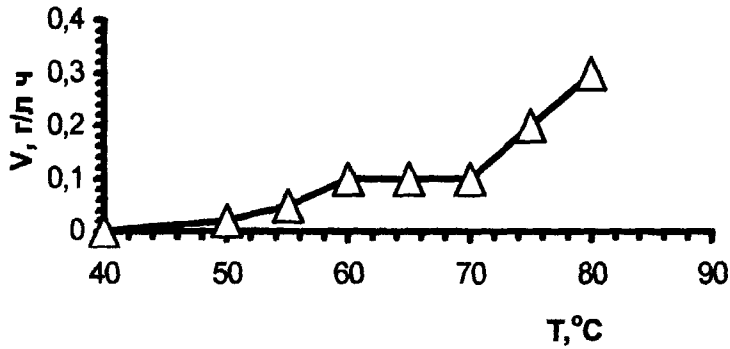


Рис. 3. Зависимость скорости осаждения никеля от температуры. С $Ni(N_2H_4)_3Cl_2$ = 0,084 моль/л. NH_3:Ni^{2+} = 40: 1

При концентрации никеля менее 0.6 мас.% и отношениях ммиак:никель <15 гидразиновые комплексы Ni(II) в растворе подвергаются гидролизу с образованием нерастворимого гидроксида. Гидролиз удается подавить увеличением соотношения NH_4OH:Ni^{2+}, а также при использовании более концентрированных растворов. В то же время необходимо отметить, что увеличение концентрации Ni^{2+} может приводить к неконтролируемому течению реакции. Исключить побочные процессы (гидролиз, самопроизвольное разложение соединения) и получить наибольшую скорость осаждения удается в ограниченном диапазоне отношений NH_4OH:Ni^{2+}. С возрастанием концентрации никеля этот диапазон сужается и смещается к меньшим значениям: от 18-27 для концентраций –0,6 мас.% до 15-18 для 1,2 мас.% никеля.

Увеличение отношения $NH_4OH:Ni^{2+}$ выше оптимального приводит к уменьшению скорости.

Разложение комплексов в растворе происходит по следующей схеме:

$$Ni(NH_2NH_2)_2(NH_3)_2Cl_2 \rightarrow Ni + N_2 + 2NH_4Cl + 2\,NH_3$$

Увеличение скорости осаждения никеля с течением времени свидетельствует об отсутствии отравляющего влияния хлористого аммония, накапливаемого в результате разложения комплекса за период ~10 ч (см. рис.4). Скорость никелирования в растворе $Ni(N_2H_4)_3Cl_2$ в NH_4OH увеличивается в течение первых трех часов, что характерно для автокаталитической реакции (т.е. $Ni_{мет}$ катализирует этот процесс).

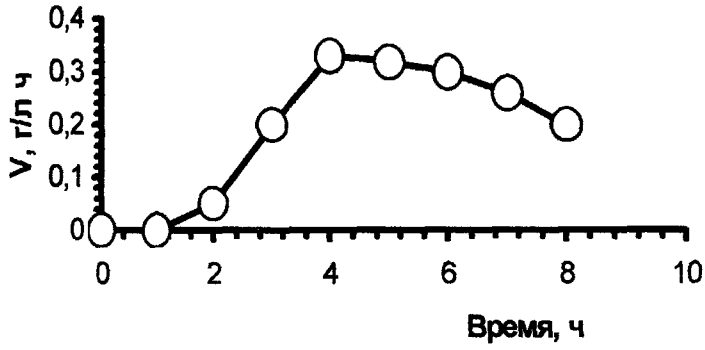


Рис. 4. Зависимость скорости осаждения металлического никеля от времени. С $Ni(N_2H_4)_3Cl_2$ = 0,084 моль/л. NH_3 : Ni^{2+} = 40:1

Исследование влияния концентрации гидразина на процесс химического осаждения никеля (рис.5) показало, что при увеличении отношения $N_2H_4:Ni^{2+}$ от 2:1 до 3:1 скорость металлизации

увеличивается в 2.5 раза. Это связано с образованием менее стабильных комплексов никеля, содержащих большее число молекул гидразина в координационной сфере. В частности, был идентифицирован хлорид три-(гидразин)никеля(II).

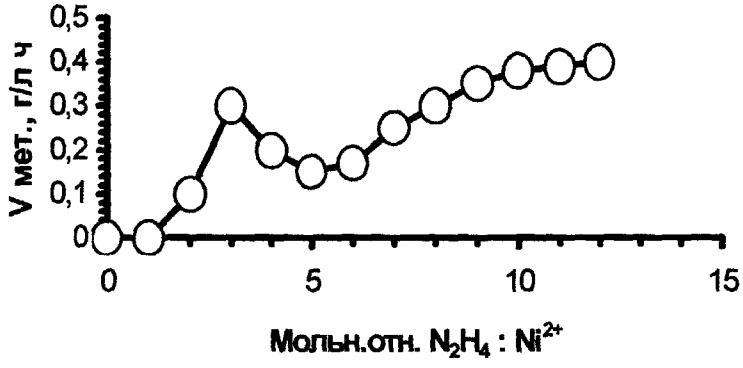


Рис. 5. Зависимость скорости осаждения никеля от мольного отношения N_2H_4 : Ni^{2+}. T=78 °C. NH_3 : Ni^{2+} = 40 : 1

Дальнейшее увеличение мольного отношения N_2H_4:Ni^{2+} приводит к уменьшению скорости реакции. Комплексы типа $Ni(N_2H_4)_4Cl_2$ неустойчивы и при хранении разлагаются с отщеплением молекул гидразина и образованием хлоридов *би-* и *три-*(гидразин)никеля(II). Значительный избыток гидразина в растворе увеличивает скорость химического никелирования. В этом случае восстановление никеля происходит непосредственно на поверхности металлической подложки

Было установлено, что максимальная скорость реакции (рис.6) достигается при концентрации соли никеля 0.084 моль/л, т.е. при мольном отношении NH_3 : N_2H_4 : Ni^{2+} = 40 : 3 : 1. Повышение скорости реакции при этих условиях связано, с образованием аммиачно-

гидразинового комплекса никеля(II). При дальнейшем повышении концентрации Ni^{2+} скорость осаждения никеля уменьшается, что объясняется увеличением доли комплекса $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, не способного разлагаться с образованием металлического никеля. Разложение раствора при $c_{Ni2+} \geq 0.168$ моль/л (40 г/л) объясняется недостаточным количеством аммиака (мольное отношение $NH_3 : Ni^{2+} < 20 : 1$), а это, как было показано, является одной из основных причин нестабильности растворов. Добавление тиомочевины в водно-аммиачные растворы гидразиновых комплексов никеля(II) в 10 раз ускоряет процесс образования никелевого покрытия.

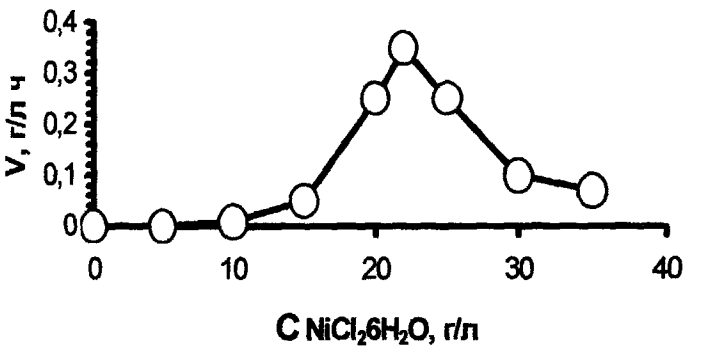


Рис. 6. Зависимость скорости осаждения металлического никеля от концентрации $NiCl_2$ $6H_2O$. T= 78°C

В этом случае восстановление ионов Ni(II) протекает с заметной скоростью уже при комнатной температуре. Судя по данным ЭПР, энергодисперсного рентгеновского микроанализа твердой фазы и анализа газовой фазы, этот процесс протекает аналогично описанному выше применительно к системе Co-N_2H_4-$(NH_2)_2CS$-NH_3-H_2O. На рис.7.показана никелированная керамическая подложка.

Отметим, что металлизация позволяет увеличить на ~ 30% удельную поверхность подложки.

Рис.7. Микрофотография никелированной подложки из γ-Al_2O_3. Иглы-это металлический никель.

Проведенное исследование показало возможность использования (гидразин)никель(II) хлоридных комплексов для получения никелевых покрытий как на металлической подложке, так и на керамике.

3.2. Двойные Pt(Pd) содержащие комплексы - предшественники бинарных катализаторов

Исследование каталитической активности Pt и Pd, нанесенных на металлизированную никелем или кобальтом подложку из γ-Al_2O_3 позволило обнаружить эффект синергизма, заключающийся в сверхаддитивном увеличении активности катализатора. Интерпретация этих результатов была проведена с использованием бинарных катализаторов, которые получаются при термическом разложении биядерных комплексов составов: $[Co(NH_3)_5Cl][MCl_4]$, где M= Pt и Pd; а также $[M_1(NH_3)_x][M_2Cl_y]$ (где M_1=

Cu,Ni; x = 4 для Cu(II) и x = 6 для Ni (II); M_2= Pt,Pd; y = 4 в комплексе Pt(II), Pd(II) и y = 6 в комплексе Pt(IV). Термолиз двойных комплексов позволяет получить, в зависимости от среды, высокодисперсные твердые растворы или многофазные композиции. Возможность синтеза малорастворимых двойных комплексов в порах подложки с последующим термическим разложением позволяет использовать их в качестве промежуточных соединений для получения новых катализаторов.

Комплекс $[Co(NH_3)_5Cl][PdCl_4]$ был синтезирован в соответствии с реакцией:

$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + K_2[PdCl_4] \rightarrow [Co(NH_3)_5Cl][PdCl_4] + 2\ KCl$.

Выход - 55%. Соединение кристаллизуется в ромбической сингонии, пространственная группа $Pna2_1$, с параметрами решетки: a = 16,344 Å, b = 9,424 Å, c = 7,968 Å, V = 1227,2 $Å^3$, n = 4.

Анион $[PdCl_4]^{2-}$ имеет плоское строение с небольшим тетраэдрическим искажением (атомы хлора отклоняются от средней плоскости на ±0,015 Å). Катион $[Co(NH_3)_5Cl]^{2+}$ имеет слегка искаженное октаэдрическое строение, атом кобальта смещен на 0,014 Å из плоскости атомов азота от атома Cl в сторону атома азота. Геометрия комплекса позволяет синтезировать это соединение в порах оксидной подложки. Исследование термического разложения комплекса $[Co(NH_3)_5Cl][PdCl_4]$ и продуктов его распада показало, что он устойчив до температуры 180°C. При дальнейшем нагревании (до 650°C) на воздухе соединение разлагается в несколько стадий до металлического палладия со следами оксида палладия и Co_3O_4.

Синтез $[Ni(NH_3)_6][PtCl_6]0,5H_2O$ проводили путем взаимодействия растворов гексаамминникеля (II) хлорида и гексахлороплатината (IV) натрия, взятых в эквимолярных количествах. Выход – 85%. Гидратный состав уточняли в ходе термографического исследования. Соединение, судя по данным РФА, кристаллизуется

в кубической сингонии (пр.гр. Pa3, Z=4, a=11,623(5) Å). Атомы никеля и платины в комплексе имеют октаэдрическую координацию. Термолиз комплекса приводит при 150°С к удалению гидратной воды, а при повышении температуры, минуя стадии термоизомеризации с лигандным обменом между анионом и катионом, образуется твердый раствор Pt-Ni (в инертной атмосфере) или Pt-NiO (на воздухе).

Синтез $[Co(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$ осуществляли в соответствии с уравнением:

$$[Co(NH_3)_5Cl]Cl_2 + K_2[PtCl_4] \rightarrow [Co(NH_3)_5Cl][PtCl_4].$$

Выход – 65 %. Термически комплекс $[Co(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$ устойчив до температуры 160°С, а при нагревании до 650°С на воздухе разлагается в несколько стадий до металлической платины и Co_3O_4.

Аналогичный Ni-Pd комплекс получить путем взаимодействия $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ с K_2PdCl_4 не удалось. Образующееся соединение склонно к гидролизу, в результате которого образуются различные по составу аква- и гидроксоформы, одна из которых $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2][PdCl_2(OH)_2]$ была выделена. Добавление аммиака приводит к разложению комплекса с осаждением плохорастворимой соли Вокелена $[Pd(NH_3)_4][PdCl_4]$.

Для изучения платина-медных катализаторов использовали двойное комплексное соединение $[Cu(NH_3)_4][PtCl_6]$ $0,5H_2O$, которое получили при взаимодействии тетраамминмедь (II) хлорида с гексахлороплатинатом (IV) натрия.

Соединения составов $[Cu(NH_3)_4][PtCl_6]0,5H_2O$, $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2][PdCl_2(OH)_2]$, $[Co(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$ использовались только для получения образцов, исследованных методом РФЭС для установления отрицательного химсдвига (см. следующий раздел). Каталитические исследования с этими соединениями не проводились, т.к. не удавалось получить равномерного распределения компонентов в поверхностном слое подложки.

Однако в случае $[Ni(NH_3)_6][PtCl_6]$ $0,5H_2O$ и $[Co(NH_3)_5Cl][PdCl_4]$, это цель была достигнута.

3.3. Окисление CO монооксидом азота на бинарных Pt-Ni и Pd-Co катализаторах

Как известно, разложению монооксида азота на платиновых металлах предшествует диссоциативная адсорбция NO. Этот процесс включает следующие элементарные стадии:

$$NO + 2Z \leftrightarrow ZN + ZO \quad \text{и} \quad 2ZN \rightarrow 2Z + N_2,$$

где Z – адсорбционный центр.

Если рекомбинационная десорбция N_2 "мгновенна", то десорбция кислорода в отсутствии восстановителя заметна лишь при высоких (>500°C) температурах, т.е. происходит уменьшение доступной для NOx свободной поверхности катализатора. Адсорбированный кислород можно удалить с поверхности путем увеличения концентрации восстановителя, но в современных автомобилях соотношение воздух/топливо (λ) поддерживается постоянным. Другой путь кислородной депассивации - направленно сформировать текстуру поверхности так, чтобы была возможна миграция кислорода с активных центров, где происходит диссоциация NO, на другие активные центры, где будет происходить окисление CO и углеводородов. Такая бифункциональная система (атом платинового металла и другой центр с координированным активным кислородом) представляется перспективной при разработке новых, не содержащих родий, TWC катализаторов.

Бинарные катализаторы на γ-Al_2O_3 получали путем термического разложения соответствующих комплексов, синтезированных в порах γ-Al_2O_3. На рисунке 8 представлена микрофотографии $[Co(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$, синтезированного на поверхности подложки.

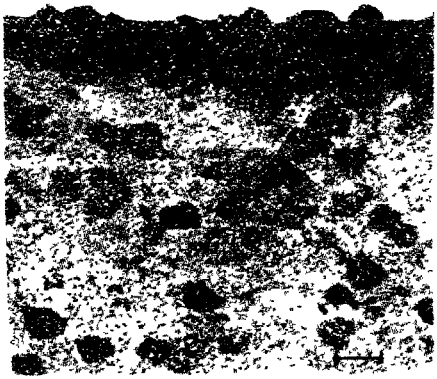


Рис. 8. Микрофотография $[Co(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$, синтезированного в поверхностном слое γ-Al_2O_3 (разрез по высоте слоя)

В таблице 2 показано соотношение компонентов, после синтеза $[Co(NH_3)_5Cl][PdCl_4]$ в поверхностном слое γ-Al_2O_3 с последующим термическим разложением на воздухе.

Таблица 2

Содержание Pd и Co в поверхностном слое γ-Al_2O_3 по данным ОЖЕ-спектроскопии

Зона анализа (относительно поверхности)	Атомная концентрация палладия (%)	Атомная концентрация кобальта (%)	Соотношение Pd: Co
0	1,32	1,25	1 : 0,947
200 Å	2,74	2,55	1:0,931
400 Å	2,75	2,66	1:0,967
600 Å	2,68	2,61	1:0,956

В таблице 3 показана морфология поверхности исследованных образцов катализаторов. Исследование каталитической активности было проведено на модельных бинарных катализаторах с воспроизводимым составом и морфологией.

* Результаты получены Козловым Р.И. в ИК РАН.

Таблица 3.

Характеристика носителя и катализаторов

Морфология	γ-Al_2O_3	Pd-Co/γ-Al_2O_3	Pt-Ni/γ-Al_2O_3
Удельная поверхность, $м^2/г$	91	78	80
Общий объем пор, $см^3/г$	0,54	0,41	0,43
Средний диаметр пор, нм	15	11	13
Фазовый состав (РФА)	γAl_2O_3(>90%),δ,θ	Pd,PdO,Co_3O_4/γ-Al_2O_3/Pt,Ni, (NiO)	

Сопоставление активности катализаторов было сделано на основании зависимости степени превращения NO в N_2 от времени контакта:

$\tau = V_{кат}/W_o$ (сек), где $V_{кат}$ –объем катализатора, а W_o- скорость подачи газовой смеси.

Исследование конверсии смеси NO+CO позволило обнаружить на Pd-Co/γ-Al_2O_3 образце (рис.9) увеличение конверсии монооксида азота и снижение температуры начала процесса конверсии CO и NO по сравнению как с Pd/γ-Al_2O_3 (рис.10), так и с Co/γ-Al_2O_3. Так, если на Pd/γ-Al_2O_3 температура 50 % превращения газов составляет 220^0C, то на Pd-Co/γ-Al_2O_3 температура 50 %-ной нейтрализации NO снижается до 110 ^{0}C, а CO - до 190 ^{0}C. При этом активность Pd-Co/γ-Al_2O_3 ($S_{уд}$=76 $м^2/г$) по сравнению с Pd/γ-Al_2O_3 ($S_{уд}$=85 $м^2/г$) увеличилась вопреки уменьшению удельной поверхности. Другими словами, наблюдается синергизм конверсии CO и NO по сравнению как с Pd/γ-Al_2O_3 (рис. 10), так и с Co/γ-Al_2O_3.

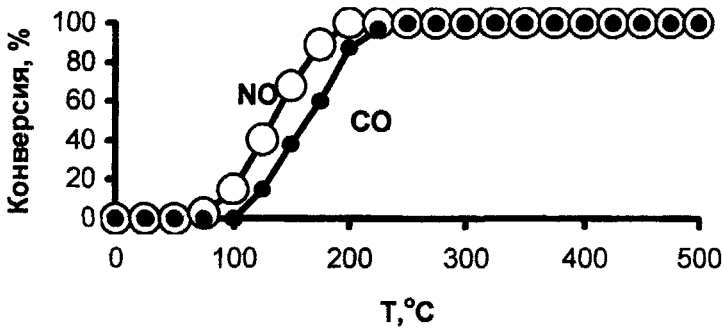


Рис.9. Зависимость конверсии NO и CO от температуры на Pd-Co/ γ-Al_2O_3. ***Состав газовой смеси: 1 об.% NO + 1 об.% CO + He.***

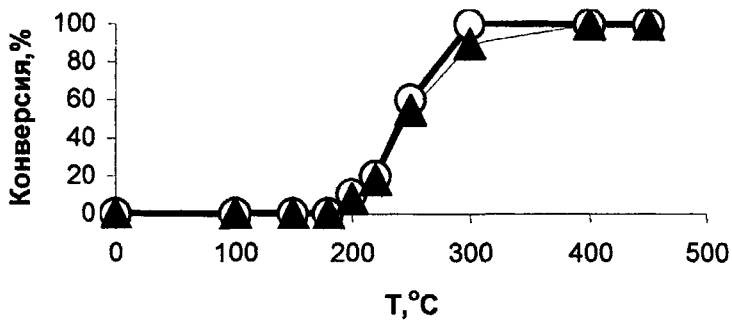


Рис. 10. Зависимость конверсии NO и CO от температуры на Pd/ γ-Al_2O_3.

Поскольку в области температур 90-250°C разложение NO протекает на палладии, то, очевидно, что снижение температуры конверсии NO на Pd-Co/γ-Al_2O_3 связано с дополнительной активацией палладиевых центров.

В таблице 4 показан состав Pt-Ni/γ-Al_2O_3, полученного термолизом $[Ni(NH_3)_6][PtCl_6]$ $0,5H_2O$ в атмосфере аргона.

Таблица 4.

Содержание Pt и Ni в поверхностном слое γ-Al_2O_3 по данным Оже-спектроскопии

Зона анализа (относительно поверхности)	Атомная концентрация платины (%)	Атомная концентрация никеля (%)	Соотношение Pt:Ni
0	1,27	1,22	1:0,961
200Å	2,65	2,48	1:0,935
400Å	2,72	2,51	1:0,922
600Å	2,70	2,68	1:0,992

Результаты исследования конверсии смеси NO и CO на этом катализаторе приведены на рис.11. Характер конверсии монооксида азота на образце Pt-Ni/γ-Al_2O_3 существенно отличается от известных результатов для Pt/γ-Al_2O_3. Синергизм проявляется в значительном снижении температурного диапазона этой реакции. Так, начало процесса восстановления NO на Pt-Ni начинается (см. рис. 11а) при 75 °С, достигая 50% при 150°С. На Pt/γ-Al_2O_3 эти параметры – 100° и 170÷200°С соответственно (рис.11б). Особенно удивляет значительное увеличение окислительной активности биметаллического образца. Так, начало конверсии CO → CO_2 наблюдается при 50°С, 50% - при 80°С, а 100% - при 150°С. Отметим, что при этой температуре монооксид углерода на Pt/γ-Al_2O_3 только начинает окисляться.

При исследовании катализаторов методом РФЭС мы обнаружили отрицательный химсдвиг, наблюдаемый как для платины, так и для палладия*. Суть эффекта заключается в том, что для всех изученных нами модельных образцов после

* Спектры РФЭС получены Щегольковым Ю.В. в ЦНИГРИ цветных и благороднах металлов.

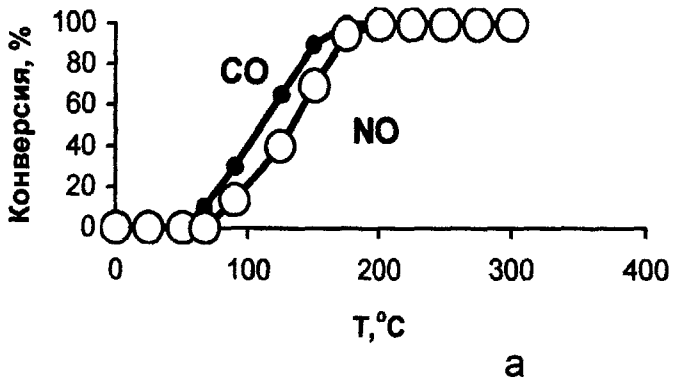
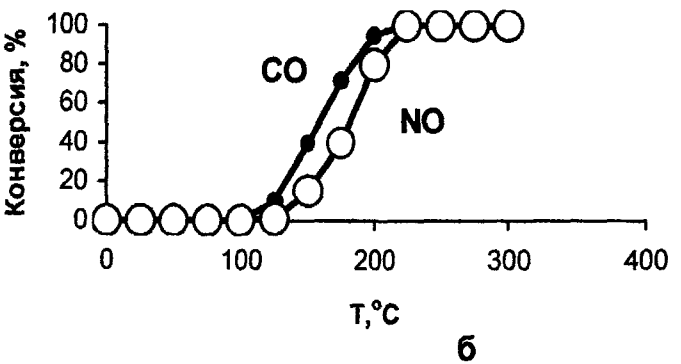


Рис 11. Зависимость конверсии NO и CO от температуры на Pt-Ni/ γ-Al_2O_3 (а) и на Pt/γ-Al_2O_3(б).



каталитического разложения NO → O+N наблюдается значительное снижение энергии связи металлических Pt и Pd. Следует особо выделить тот факт, что в условиях эксперимента на платиновых металлах происходит образование кислорода (при разложении монооксида азота), а это позволяет ожидать кислородную пассивацию металлов (с положительным сдвигом

энергии связи). Как показано в табл. 5, на Pt-Ni/γ-Al_2O_3 в процессе каталитического разложения NO вместо поверхностного окисления платины (что должно было бы сопровождаться повышением энергии связи Pt 4f 7/2) наблюдается обратный эффект – отрицательный химсдвиг на 0,5 эВ (от $E_{св}$ Pt 4f 7/2 = 71,6 эВ в исходных образцах до $E_{св}$ Pt 4f 7/2 = 71,1 эВ в образцах после реакции). Отметим, что первоначальное значение $E_{св}$ Pt 4f 7/2 = 71,6 эВ характерно для металлической платины. Схожие результаты были получены при исследовании взаимодействия NO и NO+CO с Pd-Co/γ-Al_2O_3 катализатором, полученным при термическом разложении $[Co(NH_3)_5Cl][PdCl_4]$. В РФЭ спектре образцов Pd-Co/γ-Al_2O_3 после конверсии значение энергии связи Pd3d 5/2 понизилось с 335,8 эВ до 334,8эВ, что обычно отражает уменьшение электроотрицательности ближайшего окружения палладия. Аналогичные результаты обнаружены при исследовании Pt-Co и Pd-Ni бинарных систем, полученных при термическом разложении $[Co(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$ и $[Ni(NH_3)_4(H_2O)_2][PdCl_2(OH)_2]$ соответственно.

Таблица 5.

Энергии связи Pt 4f 7/2 и Pd 3d 5/2 в бинарных катализаторах до и после взаимодействия со смесью NO+CO.

Образец	Энергия связи (эв)			
	Pt 4f 7/2		Pd 3d 5/2	
	исх.	кон.	исх.	кон.
Pt-Ni/γ-Al_2O_3	71,6	71,1		
Pt-Co/γ-Al_2O_3	71,6	71,5		
Pd-Co/γ-Al_2O_3			335,8	334,8
Pd-Ni/γ-Al_2O_3			335,8	334,9

Полученные данные, по-видимому, отражают изменение электронной структуры поверхностных центров, сопутствующее уменьшению их координационного числа. Этот вывод позволяет объяснить синергизм изученных бинарных систем. Предположим, что после каталитического разложения монооксида азота на атомах платины происходит два процесса: рекомбинация атомов азота с десорбцией молекулы азота (данные газовой хроматографии) и миграция кислорода с атомов платины на атомы никеля, где происходит окисление монооксида углерода. В этом случае межфазная диффузия адсорбированных частиц – так называемый спилловер – может привести к понижению координационного числа активного центра (Pt, Pd), и тогда становятся понятны причины отрицательного химсдвига Pt 4f 7/2 и Pd 3d 5/2. Кроме того, появление слабосвязанного (активного) кислорода на другой фазе должно приводить к появлению сегрегативного взаимодействия катализатора с NO и CO. Другими словами, в случае реализации такого пути реакции будет происходит кислородная депассивация платинового металла с одновременным и значительным увеличением окислительной активности контакта, т.е. должна увеличиться активность как по NO, так и по CO. Именно этот эффект (синергизм), заключающийся в сверхаддитивном увеличении активности катализатора мы наблюдали в своих экспериментах.

Подтверждение возможности кислородной депассивации палладиевых контактов за счет межфазной миграции кислорода было получено при исследовании взаимодействия NO с $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ и $Pd\text{-}Co/\gamma\text{-}Al_2O_3$ методом ЭПР. После взаимодействия NO с $Pd/\gamma\text{-}Al_2O_3$ в спектре ЭПР появляется интенсивный аксиально-симметричный сигнал с двухосной ориентацией g–фактора и следующими параметрами спинового гамильтониана: $g_{\parallel}$ = 1,995 и $g_{\perp}$= 2,003. Наблюдаемый сигнал ЭПР можно отнести к $NO_{адс}$,

поскольку для этой молекулы характерно отрицательное отклонение $g_{\parallel}$ от чисто спинового значения. Полученные нами данные свидетельствуют о значительной адсорбции монооксида азота на палладии. Поскольку основной причиной подавления устойчивой диссоциации монооксида азота на палладии является наличие адсорбированного кислорода, эти результаты свидетельствуют о частичном окислении палладиевых центров кислородом из NO. При исследовании Pd-Co/γ-Al_2O_3 после взаимодействия с NO мы не обнаружили в спектре ЭПР сигналов от адсорбированных молекул NO и ион-радикалов кислорода. Однако по данным хроматографического исследования разложение NO на Pd-Co катализаторе происходит.

Полученные данные позволяют объяснить причину активации палладия в полученном нами смешанном контакте: кислород, образующийся при конверсии NO, в случае Pd/γ-Al_2O_3 адсорбируется на палладии, а в случае Pd-Co/γ-Al_2O_3 образуется на палладии, но потом мигрирует на кобальт. На этой фазе должно произойти реокисление поверхности: $O + 2e \rightarrow O^{2-}$. Однако мало вероятно, что присоединение двух электронов происходит в один элементарный акт. Вероятнее это реализуется в несколько стадий:

$$2O\,(Pd) \rightarrow 2O\,(Co^{n+})$$

На неплатиновом металле участие адсорбированных радикалов кислорода можно представить следующим образом:

$$2O\,(Co^{n+}) \rightarrow Co^{(n+1)+} + O_2^-{}_{адс}$$

$$O_2^-{}_{адс} + CO \rightarrow CO_2 + O^-$$

$$O^- + Co^{(n+1)+} \rightarrow Co^{n+} + O$$

Поверхностные радикалы кислорода обладают исключительно высокой реакционной способностью. Так, известно, что анион-радикалы O^- реагирует с CO даже при температуре жидкого азота. Предполагаемый маршрут реакции позволяет

предполагать спилловер кислорода, образующегося при конверсии монооксида азота. Возможность миграции кислорода была установлена при исследовании системы Pd/BaO. Известно, что взаимодействие кислорода с BaO приводит к образованию парамагнитного супероксид-иона O_2^-, идентифицируемого методом ЭПР. В работе использовалась механическая смесь 0,4 масс.% Pd + BaO. Спектр ЭПР этого образца после взаимодействия с NO характеристичен для O_2^- ($g_{\parallel}$ = 2,024; $g_{\perp}$= 2,002). Поскольку оксид бария каталитически неактивен по отношению к NO, образование O_2^- возможно лишь в случае миграции кислорода, образующегося при разложении NO на палладии.

Было установлено, что увеличение дисперсности также может привести к отрицательному химсдвигу энергии связи Pt 4f 7/2: от 71,5 эВ (для Pt 100 Å) до 71,2 эВ (для Pt 30 Å). Однако возможность уменьшения кристаллитов в ходе исследованных реакций маловероятна, т.к. длительный высокотермературный (> 600°C) отжиг образца всегда приводит приводит к агломерации платины.

Полученные данные позволяют заключить, что сегрегативная конверсия NO и CO на нанесенных Pt(Pd)/γ-Al_2O_3 , в отличии от Pt-Ni и Pd-Co образцов, маловероятна, поскольку в этих системах низкая скорость электронного обмена, т.е. подвижность электронов.

3.4. Модификация подложки на основе γ-Al_2O_3

BaO. Как было установлено, BaO обратимо связывает кислород с образованием $O_{2\,адс}^-$ и BaO_2. При исследовании взаимодействия $YBa_2Cu_3O_{7-y}$ с газовой смесью NO+CO было установлено, что конверсия NO симбатна кривым термодесорбции кислорода. Начало и окончание выделения O_2 из керамики совпадает началом и окончанием конверсии NO. Удаление кислорода ($O^{2-}_{реш} \rightarrow O_2^{\circ}$)

протекает с образованием промежуточного супероксид-иона O_2^- ($O^{2-}_{реш} \rightarrow O_2^- \rightarrow O_2^o$), стабилизированного на поверхности ионом Ba^{2+}. Поскольку разложение NO возможно лишь на образующихся кислородных вакансиях меди, полученный результат позволяет предполагать участие ионов бария в окислении CO.

TiO_2. Взаимодействие нанесенного TiO_2 с NO возможно только на частично восстановленном TiO_2. Предварительное окисление поверхности приводит к потере активности TiO_2 по отношению к NO. С другой стороны, взаимодействие $BaTiO_3$ с NO приводит к конверсии NO с образованием анион-радикала O_2^-.

Было установлено, что содержание серы в газовой смеси приводит к образованию $Al_2(SO_4)_3$ на поверхности подложки, что деактивирует катализатор. Поэтому, при конструировании катализатора мы использовали несульфатизирующиеся подложки, содержащие TiO_2. Для получения такой подложки был использован алкоголят титана ($Ti(i\text{-}OC_3H_7)_4$), который гидролизовали в растворе аммонийного комплекса Co^{2+}. В связи с этим были исследованы системы, содержащие TiO_2 , легированный оксидом кобальта. Судя по данным ЭПР и газовой хроматографии, в результате взаимодействия полученных образцов с NO происходит образование молекулярного азота и координированного супероксид-иона O_2^-. Показано, что при промотировании ионами кобальта TiO_2 образуется дефектная структура с кислородными вакансиями. В процессе ее формирования происходит с одной стороны окисление $Co^{2+} \rightarrow Co^{3+}$, а с другой - (компенсация заряда) появление ионов Ti(III). В такой системе ионы Ti(III) способны не только отдать электроны для координации NO, но и вызвать восстановление монооксида азота.

Pd(Pt)-CeO_2. Полученные результаты показывают, система Pd-Co/γ-Al_2O_3+CeO_2 более активна, чем Pd-Co/Al_2O_3. Кривая конверсии NO+CO на Pd-Co/γ-Al_2O_3+CeO_2 содержит три области: начало при

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
ОЭ 300 акт

~60°C. с максимумом при~180°C; затем конверсия уменьшается, возрастая лишь при 270°C. Такое поведение позволяет предполагать бифункциональный механизм, с участием как Pd, так и церия. Схожее поведение наблюдается и для Pt-содержащих систем. Подобные композиции кажутся альтернативными Pt/Rh TWC катализатору. Однако стендовые испытания показали, что Pd-Co/γ-Al_2O_3+CeO_2, как и Pt-Ni/γ-Al_2O_3+CeO_2 имеет меньшую селективность по сравнению с Pt-Rh при разложении NO до N_2 при холодном старте (т.е. при низкой температуре), стимулируя образование в этом диапазоне N_2O. Кроме того, отжиг катализатора на воздухе приводит к его деактивации.

Co-γ-Al_2O_3. Окисление кобальтсодержащих контактов сопровождается уменьшением активности катализатора по отношению к NO. Однако в процессе конверсии смеси NO + CO на поверхности образцов, состоящих преимущественно из $CoAl_2O_4$/γ-Al_2O_3 образуется фаза Co_3O_4. В работе показано, что на границе фаз Co_3O_4/$CoAl_2O_4$ возможен обратимый переход $Co^{2+} \leftrightarrow Co^{3+}$, что повышает активность катализатора как по отношению к CO, так и по отношению к NO.

Ni -γ-Al_2O_3. При окислении никельсодержащих контактов поведение никеля осложняется образованием $NiAl_2O_4$. В этом случае Ni^{2+}, находясь в кислородной матрице, теряет каталитическую активность, что приводит к деградации катализатора. Однако в бинарной системе Pt-Ni в процессе конверсии смеси NO + CO пассивация никеля не наблюдается.

$MnCo_2O_4$. Использование метилциклопентадиенилтрикарбонила марганца ($CH_3C_5H_4Mn(CO)_3$ в качестве антидетонатора топлива послужило основанием для исследования Mn-содержащих композиций. Особенностью шпинельных Co-Mn систем является то, что в зависимости от стехиометрического соотношения компонентов и способа получения они могут быть как прямыми или обращенными как по валентности, так и по распределению ионов в

структуре. Было установлено, что характер конверсии смеси NO + CO на одной и той же фазе $MnCo_2O_4$ существенно меняется в зависимости от способа предварительной термической обработки образцов, что обусловлено образованием различных поверхностных форм. Как оказалось, в случае образования на поверхности Co^{2+}, координированного тетраэдрически, и Mn^{2+}, координированного октаэдрически, фаза $MnCo_2O_4$ наиболее каталитически активна. Одновременное присутствие на поверхности $MnCo_2O_4$ катионов Co^{3+} и Mn^{4+} (а также Co^{2+} и Mn^{2+}), образующихся при диспропорционировании исходной шпинели приводит к образованию неактивной устойчивой фазы.

3.5. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ Pt-Ni И Pd-Co БИНАРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Требования, предъявляемые к автомобильным конверторам, определяются международными нормами. При соответствии этим требования (эффективная нейтрализация должна быть > 90% для CO, CH и NO_x), конвертор должен начать работать через ~2 мин (т.е. при ~200°C) после запуска двигателя, сохранять свою работоспособность в течение 1000 часов, выдерживать нагрев до 1000°C и, что особенно важно, работать в расширенном (не только ~ 14,7) диапазоне λ (соотношение воздух:топливо).

Изучение Pt-Ni/BaO-TiO_2-γAl_2O_3 TWC катализатора с металлизированной керамической подложкой позволило установить несколько его существенных преимуществ. Прежде всего–увеличение скорости нагрева керамического блока с момента запуска двигателя (см. рис.12), т.е. сокращение времени «холодного старта», что является одним из требований норматива ЕВРО–3.

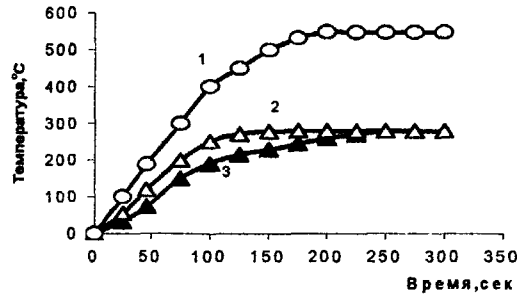


Рис. 12. Изменение температуры с момента запуска двигателя в:
1-отработанном газе перед входом в сотовый блок,
2- металлизированном сотовом керамическом блоке,
3- неметаллизированном сотовом керамическом блоке.

Были проведены стендовые и дорожные испытания опытных образцов катализаторов на различных автомобилях и различных моторных стендах, например, фирмы SCHENK модели WC - 130, оборудованной системой управления DYNAMOT-CONTROL на режимах нагрузочных характеристик в диапазоне частот вращения двигателя 1400 ÷ 3400 мин$^{-1}$ при стехиометрическом составе топливной смеси (λ=1). Отбор пробы отработавших газов проводился на каждом режиме дважды: до и после конвертора. Анализ газа осуществляли с помощью газоанализатора фирмы HORIBA модели MEXA-5120. Оценка эффективности катализатора проводилась на четырехтактном бензиновом двигателе с рабочим объемом 1800 см^3, оборудованным системой впрыска фирмы BOSCH и системой адаптации модели VS-100 фирмы BOSCH.

На рис. 13-15 показаны результаты тестирования Pt-Ni/ BaO-TiO_2-γAl_2O_3 катализатора, по нормативу LEV (США) с использованием автомобиля с двигателем объемом 1,8 литра. Конверсия всех (NOx, CO и углеводородов) токсичных компонентов отработанного газа через две минуты после холодного пуска

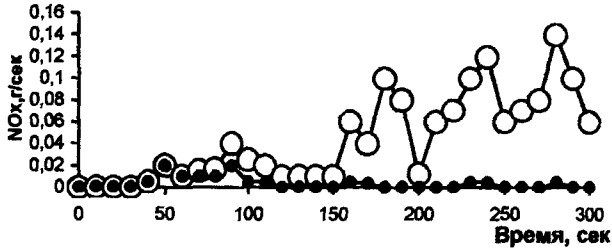


Рис.13. Изменение концентрации NOx до (–o—) и после (–●–) Pt-Ni катализатора

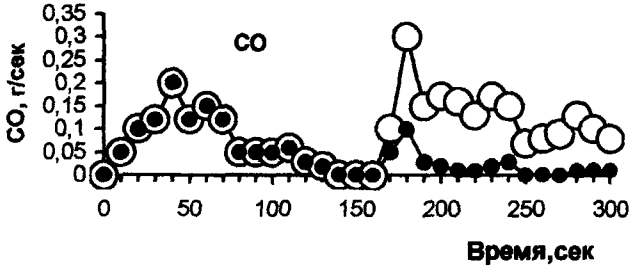


Рис.14. Изменение концентрации CO до (–o—) и после (–●–) Pt-Ni катализатора

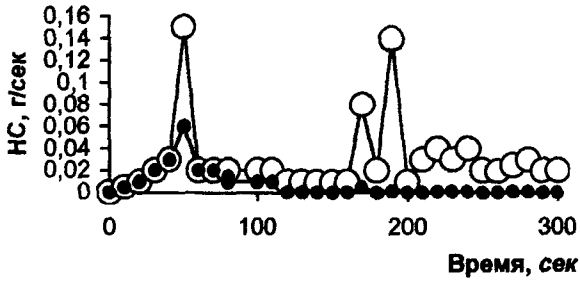


Рис.15. Изменение концентрации углеводородов до (–o—) и после (–●–) Pt-Ni катализатора

двигателя соответствует допустимому уровню эмиссии. Отметим, что результаты, приведенные на рис.13 свидетельствуют о почти полной нейтрализации NOx на катализаторе, не содержащем родий. На рис.16 приведена микрофотография поверхности бинарного Pt-Ni/BaO-TiO_2-γAl_2O_3 катализатора, результаты тестирования которого были приведены на рис.13-15.

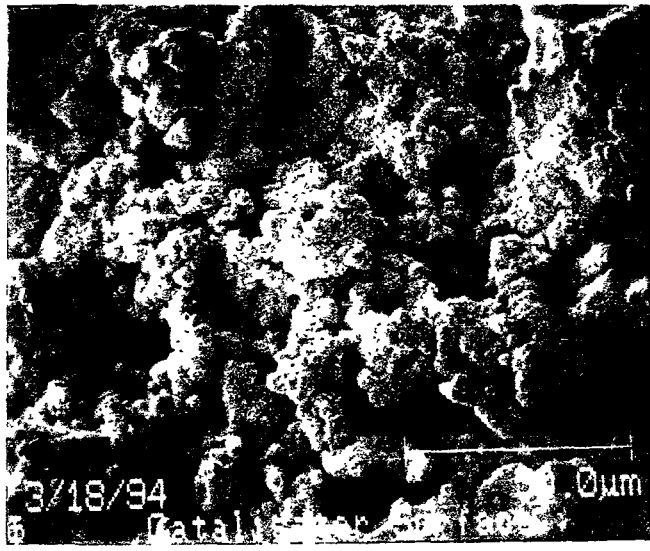


Рис.16. Микрофотография поверхности Pt-Ni/BaO-TiO_2-γAl_2O_3 катализатора

На рис. 17-19 показаны результаты тестирования Pd-Co/ BaO-TiO_2-γAl_2O_3 конвертора, испытанного по той же методике, что и Pt-Ni/BaO-TiO_2-γAl_2O_3 катализатор. Полученные результаты позволяют заключить, что Pd-Co катализатор уже при температуре 175 ÷ 200° имеет такую же активность, как и известный Pt/Rh катализатор при температуре выше 250°С. Однако Pd-Co контакт проявляет высокую активность уже при температуре ~150°. Было

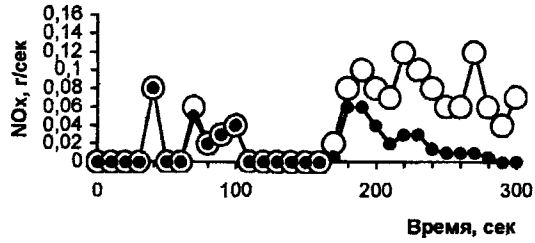


Рис.17. Изменение концентрации NOx до (–o—) и после (—●–) Pd-Co катализатора

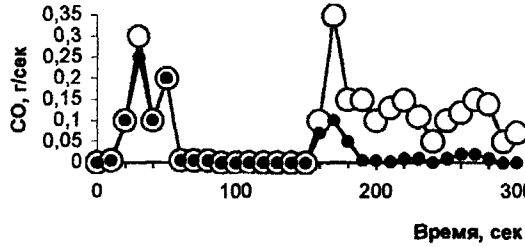


Рис.18. Изменение концентрации CO до (–o—) и после (—●–) Pd-Co катализатора

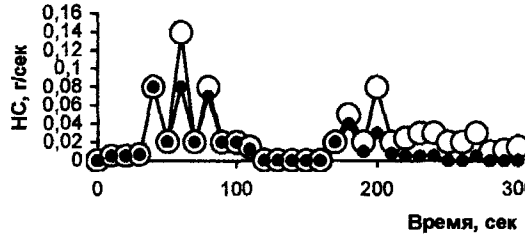


Рис.19. Изменение концентрации углеводородов До (–o—) и после (—●–) Pd-Co катализатора

установлено, что в интервале температур 150÷160°C удается нейтрализовать ≥ 40 % NO_x и ≥ 50 % CO и HC. Следует отметить, что известные из литературы катализаторы при этой

температуре не проявляет активность. При повышении температуры до ~ 180°С наблюдалась 95% конверсия NO_x и 100% конверсия CO и HC. В этом температурном режиме предлагаемый катализатор в два раза эффективнее известных аналогов.

Несмотря на некоторые различия, можно заключить, что оба конвертора на основе Pt-Ni и Pd-Co композиции имеют высокую каталитическую активность. Следует отметить, что в данной работе не только предложена перспективная композиция, но и разработаны методы нанесения всех компонентов на кордиеритовый сотовый блок.

Эти катализаторы эффективны не только при использовании инжектора, но и в случае применения карбюратора (т.е. нестабильная топливная смесь с большим колебанием λ). В таблице 6 показано влияние степени обогащения топливной смеси (λ) на эффективность Pt-Ni катализатора. Как видно из приведенных данных, увеличение λ до 1,1 приводит к снижению выброса CO с 2,51 г/км до 1,65 г/км с одновременным увеличением (в рамках норм EURO: CO 5,17 г/км; CH+NOx 1,5 г/км) выброса NOx с 0,21 г/км до 1,12 г/км. Это означает, что при увеличении концентрации кислорода наблюдается не только ожидаемое снижение концентрации монооксида углерода, но и сохранение (в пределах нормы) активности катализатора при конверсии NOx. При схожих условиях испытания известные TWC аналоги теряют свою свою активность. Влияние избытка углеводородов в исходной газовой смеси на поведение катализатора проявилось при испытаниях с заниженным значением λ (0,95). Так, если при $\lambda = 1$ эмиссия NOx составляла 0,21 г/км, то при $\lambda = 0,95$ эта величина понизилась до 0,16 г/км. Это означает, что катализатор стимулирует селективное восстановление NOx в соответствии с реакцией, например,

$$CH_4 + 2NO + O_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O + CO_2.$$

Таблица 6.

Токсичность автомобиля УАЗ 3160, оснащенного Pt-Ni конвертором нейтрализации отработанных газов. Испытания по правилам № 83 ЕЭК ООН*

Выбросы вредных веществ (г/км)			Примечание
CO	CH + NOx	NOx	
2,51	0,33	0,21	λ= 1. Базовая регулировка.
2,64	0,25	0,16	λ=0,95. Обогащение смеси. Коррекция базовой регулировки.
1,65	1,28	1,12	λ=1,1. Обеднение смеси. Коррекция базовой Регулировки
0,21	0,38	0,32	λ=1. Горячий пуск двигателя
1,85	1,6	1,36	Катализатор фирмы «Энгельгард» λ =1.
Эффективность Pt-Ni катализатора (%)			λ=1.
91,9	90,2	94,6	

Была проведена оценка Pt-Ni/BaO-TiO_2-γ-Al_2O_3 катализатора при использовании серусодержащего бензина (табл.7). Можно заключить,что исследованная композиция катализатора в меньшей степени склонна к сульфатизации, чем сравнительный Pt-Rh катализатор.

* Результаты получены Макаровым Н.А. в НАМИ.

Таблица 7.

Испытание катализаторов с использованием сернистого бензина

Катализатор	Продолжительность испытания час	Содержание серы в бензине мас.%	Образование $Al_2(SO_4)_3$	Эмиссия CO г/км
Pt-Ni/BaO-TiO_2-γAl_2O_3	1	0,018	Нет	0,27
	10	0,025	Нет	0,22
	24	0,021	нет	0,26
Pt-Rh/γ-Al_2O_3	24	0,021	есть	0,38

Оценка эффективности конвертора при нейтрализации отработанных газов была проведена на основании как стендовых, так и дорожных испытаний различных автомобилей, в том числе УАЗ-3160, Князь Владимир, ВАЗ 21073 и ВАЗ 2110.

ВЫВОДЫ

1. Созданы основы химического конструирования новых многофункциональных бинарных Pt-Ni и Pd-Co катализаторов конверсии NO_x, CO и углеводородов. Показана возможность химической активации бинарных каталитических центров. Установлен характер взаимного влияния компонентов в системе реакционная среда (NO+CO) - бинарный катализатор - подложка на основе γ-Al_2O_3. Оптимизирован состав и определена роль составных частей каталитической системы в повышении активности, подавлении агрегации и кислородной пассивации платиновых металлов. Предложенный подход к формированию поверхностных реакционных зон и оригинальные химические методы получения материалов привели к созданию нового типа автомобильных катализаторов, соответствующего международным нормативам.

2. Открыта новая реакция восстановления до металла ионов Co(II) и Ni(II) тиомочевиной в аммиачно-гидразиновом растворе. Обнаружено, что химическая металлизация происходит с участием ион-радикала SO_2^-, образующегося в результате окисления тиомочевины. Определены оптимальные параметры процесса. На основе этой реакции разработаны новые методы никелирования и кобальтирования керамических и металлических подложек.
3. Впервые предложены способы послойного нанесения активных компонентов и разработаны методики для получения соответствующих TWC катализаторов. Показано, что использование металлизированной керамической подложки повышает активность катализатора и сокращает время его «холодного» старта.
4. Установлено, что термическое разложение впервые полученных двойных комплексов состава $[Co(NH_3)_5Cl][M^*Cl_4]$, где M*= Pt и Pd; и $[M(NH_3)_x][M^*Cl_y]$ где M= Cu,Ni позволяет получить бинарные катализаторы с равномерным распределением активных компонентов.
5. Разработан метод направленного формирования многофункциональных зон на поверхности Pt-Ni/γ-Al_2O_3 и Pd-Co/γ-Al_2O_3 катализатора, что существенно увеличивает его активность. Предложенный подход позволяет в несколько раз уменьшить содержание платиновых металлов с сохранением эксплуатационных характеристик катализатора.
6 Обнаружен синергетический эффект в процессе окисления CO монооксидом азота на бинарных Pd-Co/γ-Al_2O_3 и Pt-Ni/γ-Al_2O_3 катализаторах, обусловленный кислородной депассивацией Pd и Pt центров за счет миграции кислорода на Co и Ni центры.

7. Предложен новый состав керамической подложки для Pt-Ni и Pd-Co бинарных катализаторов, содержащий помимо γ-Al_2O_3, BaO и TiO_2. Модифицированная подложка термически стабильна, способна аккумулировать кислород, препятствует сульфатизации и подавляет агрегацию платиновых металлов.
8. Разработанные подходы химического конструирования позволили получить новый тип низкотемпературного конвертора NO_x, CO и углеводородов. Сравнительное испытание опытных образцов конверторов подтвердило, что их эффективность (степень нейтрализации, время «холодного» запуска, содержание платиновых металлов, ширина λ зоны) существенно выше лучших промышленных образцов.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях

1. Буслаев Ю.А., Петросянц С.П., Большаков А.М., Малярик М.А. Способ химического осаждения никеля на сталь. Патент RU №1767032. 1990.
2. Котиева Л.Н., Большаков А.М. Методы химической обработки металлов. М.: МАТИ. 1991. 48 с.
3. Петросянц С.П., Малярик М.А., Большаков А.М. Способ химического никелирования. Патент RU № 2023749. 1992.
4. Bartecki A., Cieslak-Colonka M., Bolshakov A. Transmetallic charge trasfer transition in complexes of d-elements. Polish.J.Chem. 1993,v.67, p.1555-1559.
5. Петросянц С.П., Малярик М.А., Большаков А.М., Буслаев Ю.А. Химическое осаждение никеля из водных растворов цис-(гидразин)никель,(II) хлорида. ЖНХ, 1993, т.38, №.10, с.1644-1646.
6. Липович В.Г., Капустин М.А., Большаков А.М., Чугунов Н.Е. Устройство для очистки выхлопных газов. Патент RU № 2024293. 1994.
7. Большаков А.М., Лапкин В.В., Большакова Л.Д., Хмелевская Л.В., Буслаев Ю.А. Конверсия NO и CO на биметаллических Pt-Ni катализаторах. ЖНХ,1994, т.39, № 9, с.1464-1467.
8. Большаков А.М., Лапкин В.В., Хмелевская Л.В., Большакова Л.Д. Конверсия NO и CO на катализаторе, получаемом термическим восстановлением комплексных нитритов платины(II). ЖНХ,1994, т.39, № 9, с.1460-1463.
9. Большаков А.М., Лапкин В.В., Хмелевская Л.В., Большакова Л.Д., Буслаев Ю.А. Исследование конверсии NO и CO на платиносодержащих металлических катализаторах. Изв. ВУЗов. Цветная металлургия, 1994, № 1-2, с.99-108.

10. Большаков А.М. Некоторые особенности конструирования катализаторов конверсии CO,NOx и HC в выхлопных газах автомобилей. Изв.ВУЗов. Цветная металлургия, 1994, № 1-2, с.108-111.

11. Конин Г.А., Большаков А.М,, Буслаев Ю.А. Автокаталитическое разложение гидразиновых комплексов никеля (II). *XXXI научная конференция РУДН*, 1995, с. 41.

12. Большаков А.М., Павлик Э.В., Конин Г.А., Хмелевская Л.В., Буслаев Ю.А. Нейтрализаторы на основе неплатиновых металлов для конверсии выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания. *XXXI научная конференция РУДН*, 1995, с.40.

13. Буслаев Ю.А., Козьмин П.А., Большаков А.М., Хмелевская Л.В. Структурные особенности ReO_2 и его каталитическая активность при конверсии CO. ЖНХ, 1995, т.40, № 3, с.415-417.

14. Конин Г.А., Хмелевская Л.В., Большаков А.М. Автокаталитическое разложение гидразиновых комплексов никеля (II) в водно-аммиачных растворах. Коорд. химия, 1996, т.22, № 12, с.928-931.

15. Bolshakov A.M., Rebeko A.G., Khmelevskay L.V., Pavlik E.V., Buslaev Ju.A. NO conversion under influence of oxygen from $YBa_2Cu_3O_{6+x}$. *International conference "Catalysis on the eve XXI centure"*, Novosibirsk, 1996,p.379

16. Большаков А.М., Павлик Э.В., Конин Г.А., Соломин Т.Ю., Хмелевская Л.В. Автокаталитическое разложение гидразиновых комплексов хрома (II), никеля(II), кобальта (II) для получения TWC катализаторов. *XVIII Чугаевское совещание по химии координационных соединений.* Москва.1996. с.18

17. Bolshakov A.M.,Quuek S.B. Three-way catalyst for treating exhaust gases. US patent № 5,688,740. 1996

18. Bolshakov A.M. Three-way catalyst. Europatent № 97923395-4-2113. 1997

19. Большаков А.М., Минин В.В., Хмелевская Л.В. Конверсия NO на титанате бария. Доклады Академии Наук,1998, т.359, № 5, с.639-640.

20. Большаков А.М., Большакова Л.Д., Лапкин В.В., Буслаев Ю.А. Способ получения платина-родиевого и палладий-родиевого катализатора на керамическом носителе. Патент RU № 2146559. 1998.

21. Большаков А.М., Конин Г.А., Хмелевская Л.В., Козлов Р.И. О причинах деградации никелевого катализатора на поверхности кордиеритовой сотовой керамики. ЖНХ, 1998, т.43, № 6, с.900-901.

22. Большаков А.М., Гавричев К.С., Хмелевская Л.В.,Ребеко А.Г. Конверсия NO на $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. ЖНХ,1998, т.43, № 5, с.746-748.

23. Большаков А.М., Минин В.В., Хмелевская Л.В. Супероксид-ион в конверсии монооксида азота на титанате бария. ЖНХ, 1998, т.43, № 11, с.1776-1778.

24. Большаков А.М., Сергеева О.В., Хмелевская Л.В. Эксплуатационные возможности модифицированых TWC катализаторов. *2 Международная научно-техническая конференция «Решение экологических проблем в автотранспортном комплексе»*. Москва.1998.

25. Большаков А.М., Минин В.В., Хмелевская Л.А. Супероксид-ион в конверсии смеси NO и CO на двуокиси титана. ЖНХ, 1998, т.44, № 3, с.380-382.

26. Большаков А.М., Сергеева О.В., Горюнов В.Б. Эксплуатационные характеристики современных TWC катализаторов. *Региональная конференция «Инженерная экология»*, Москва, 1998, С.98.

27. Большаков А.М., Минин В.В., Хмелевская Л.В. О поведении $BaTiO_3$ в процессе конверсии NO и CO. *XVI Менделеевский съезд*. Москва.1998. с.36.

28. Конин Г.А., Сергеева О.В., Хмелевская Л.В., Большаков А.М. Конверсия NO и CO на Mn,Fe,Co,Ni-содержащих оксидных шпинелях. *XVI Менелеевский съезд*, 1998, Москва, т.3, с.324.

29. Большаков А.М. Конструирование автомобильных TWC катализаторов на основе неплатиновых металлов. *XVI Менделеевский съезд,* Москва.1998. с.37

30. Большаков А.М., Хмелевская Л.В., Минин В.В. О возможности использования двуокиси титана при конверсии смеси NO и CO. *XII Международная конференция «Высокотемпературная химия силикатов и оксидов»*, 1998, Санкт-Петербург, с.269.

31. Большаков А.М., Сергеева О.В., Хмелевская Л.В., Конин Г.А. Ионное стимулирование конверсии NO+CO на Mn-Co шпинелях. ЖНХ, 1999, т.44, № 7, с.1111-1114.

32. Большаков А.М., Сергеева Л.В., Хмелевская Л.В., Конин Г.А. Поведение оксидов кобальта при конверсии смеси NO и CO. ЖНХ, 1999, т.44, № 6, с.907-911.

33. Большаков А.М., Конин Г.А. О влиянии мочевины и тиомочевины на процесс восстановления аммиачно-гидразиновых комплексов никеля (II). ЖНХ, 2000, т.45, № 2, с.360-362.

34. Большаков А.М. Автомобильные каталитические конверторы. Химическая технология, 2000, № 1, с.2-12.

35. Большакова Л.Д., Сергеева О.В., Большаков А.М. Синтез хлоропентааминкобальта (III) тетрахлоропалладата(II) $[Co(NH_3)_5Cl][PdCl_4]$. ЖНХ, 2000, т.45, № 8, с.1322-1324.

36. Большаков А.М., Сергеева О.В., Хренова Н.И., Минин В.В. Определение свободного кислорода в твердофазных процессах. *Всероссийская конференция «Химический анализ веществ и материалов»*, Москва, 2000, с.243.

37. Большаков А.М. Современные каталитические методы очистки воздуха от стационарных источников загрязнения. Химическая технология, 2001, № 3, с.9-17.

38. Большаков А.М., Сергеева О.В., Минин В.В., Большакова Л.Д. Спилловер кислорода при конверсии NO на Pd-Co/γ-Al_2O_3. Теоретическая и экспериментальная химия, 2001, т.37, № 2, с.86-88.

39. Большаков А.М., Сергеева О.В., Хренова Н.И., Минин В.В. Определение свободного кислорода в процессе каталитического восстановления оксидов азота на палладийсодержащих катализаторах. Журнал аналитической химии, 2001, т.56, № 7, с.762-764.

40. Большакова Л.Д., Козьмин П.А., Суражская М.Д., Большаков А.М. Строение хлоропентааминкобальта (III) тетрахлоропалладата(II) $[Co(NH_3)_5Cl][PdCl_4]$. ЖНХ, 2001, т.46, № 10, с.1639-1641.

41. Большакова Л.Д., Большаков А.М., Козьмин П.А., Суражская М.Д., Сергеева О.В. Использование катионно-анионных комплексов для получения катализаторов на основе платиновых металлов. *XVII Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов*, 2001, Москва, с.211.

42. Большаков А.М. Использование платиновых металлов в современных каталитических методах очистки воздуха. *XVII Международное Черняевское совещание по химии, анализу и технологии платиновых металлов*. 2001. Москва, с.210.

43. Большаков А.М., Сергеева О.В., Большакова Л.Д. Состав для химического кобальтирования. Патент RU № 2198242. 2001.

44. Большакова Л.Д., Козьмин П.А., Суражская М.Д., Большаков А.М., Сергеева О.В. Синтез и строение $[Co(NH_3)_5Cl][PdCl_4]$ и $[Co(NH_3)_5Cl][PtCl_4]$. *XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии*. Ростов на Дону, 2001, с.142.

45. Большаков А.М., Сергеева О.В., Хренова Н.И., Минин В.В., Привалов В.И. Исследование взаимодействия Co(II) с гидрази-

ном и тиомочевиной. *XX Международная Чугаевская конференция по координационной химии.* Ростов на Дону. 2001, с.141.

46. Данчевская М.Н., Торбин С.Н., Муравьева Г.П., Большаков А.М. Каталитические свойства легированного алюмината цинка. Вестник Московского Университета. Сер.2. Химия, 2002, т.43, № 5, с.288-290.

47. Большаков А.М. Химическое конструирование бинарных автомобильных катализаторов. *Международный симпозиум «Автомобильные катализаторы: проблемы законодательства, производства и применения».* Москва. 2002. с.128

48. Большаков А.М., Большакова Л.Д. Роль платиновых металлов в автомобильных катализаторах. Драгоценные металлы, 2003, № 1, с.128-131.

49. Большаков А.М., Шпигун Л.К., Лунина В.К., О.В.Сергеева. Автокаталитическое восстановление кобальта в гидразин-аммиачных растворах. *XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии.* Киев. 2003, с.255

50. Большаков А.М., Большакова Л.Д., Минин В.В., Щегольков Ю.Н., Очертянова Л.И. Двойные комплексы как модель сегрегативного катализатора конверсии азот- и углеродсодержащих газов. *XXI Международная Чугаевская конференция по координационной химии.* Киев. 2003, с.255

51. Большаков А.М., Большакова Л.Д., Щегольков Ю.Н., Минин В.В. Спилловер кислорода при окислении СО монооксидом азота на бинарных Pt-Ni и Pd-Co катализаторах. Химическая технология. 2003. № 9. с.18-23.

52. Большаков А.М., Сергеева О.В., Шпигун Л.К., Лунина В.К. Химическое осаждение металлического кобальта тиомочевиной в аммиачно-гидразиновых растворах. ЖНХ.2003. т.48. №7. с.1216-1220.

Принято к исполнению29/10/003 Заказ № 410
Исполнено 30/10/2003 Тираж:110 экз.

ООО «НАКРА ПРИНТ» ИНН 7727185283
Москва, Балаклавский пр-т, 20-2-93
(095) 318-40-68
www.autoreferat.ru

2003-A
18446

18446