

METODY NANOSZENIA KATALIZATORÓW NA STRUKTURY METALOWE

mgr inż. Ewelina Piwowarczyk

Uniwersytet Jagielloński
Wydział Chemii

METODY NANOSZENIA KATALIZATORÓW NA STRUKTURY METALOWE

Katalizatory na nośniku tlenkowym

- Metody osadzania w fazie ciekłej
- Metody osadzania w fazie gazowej

Katalizatory na nośniku węglowym

Synteza zeolitów

Katalizatory na nośniku tlenkowym

- Przygotowanie podłoża

Utlenianie anodowe

- struktury zawierające glin w celu uzyskania porowatej warstwy Al_2O_3
- stały prąd lub napięcie stałe
- Kontrola temperatury – proces egzotermiczny

Termiczne utlenianie

- Obróbka termiczna - optymalna temp $900\text{ }^\circ\text{C}$
FeCrAl w $840\text{ }^\circ\text{C}$

Chemiczna obróbka

- Płyta aluminiowa zanurzona w r-re HCl
zwiększenie porowatość i oczyszczenie powierzchni metali , kolejno w HNO_3
- Podłoże na bazie krzemu, tytanu – obróbka alkaliczna

Metody powlekania na bazie fazy ciekłej

- Zawiesinowa
- Zol – żel
- Metoda hybrydowa
- Osadzanie elektroforetyczne
- Elektrochemiczne osadzanie
- Impregnacja

Metoda zawieszinowa

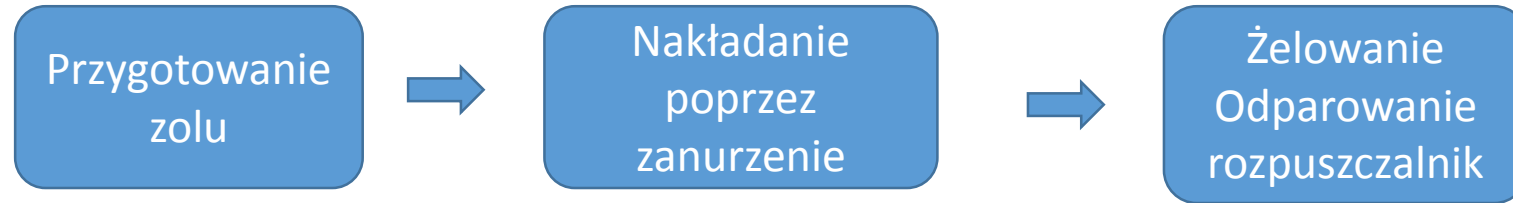
- Głównie do ceramicznych monolitów
- Proszek (katalizator), spoiwo, kwas, woda. Stężenie składników, wpływa na charakter powierzchni i grubość warstwy
- Rozmiar zawieszonych cząsteczek wpływa na przyleganie do podłoża

Katalizatora na kordierytowym monolicie $<10\mu\text{m}$

- Małe cząsteczki można stosować na nieporowatych podłożach

Otrzymana warstwa od $1\mu\text{m}$ do $100\mu\text{m}$

Zol – żel



- Czas starzenia - od kilku minut do kilku tygodni, zależny od stężenia zolu i rozmiaru pokrywanej powierzchni
- Zol o dużej lepkości po długim czasie starzenia pozwala zdeponować grubszą warstwę ale narażoną na pęknięcia

Metoda hybrydowa

- ❖ Metoda pomiędzy metodą zawiesinową a zol- żel
- ❖ Zol jako środek wiążący bierze udział w chemicznych i strukturalnych właściwościach osadzonej warstwy
 - Zanurzenie



- Natryskiwanie

Spray zawierający proszek

Osadzanie elektroforetyczne

- Używany jest prąd stały, pole elektryczne stosowane jest w całej zawieszynie
- Grubość powłok zależy od odległości między elektrodami (10 mm) oraz napięcia (10 do 300V) , właściwości zawiesziny; pH
- Brak gazu, który powstaje w wyniku elektrolizy
- Stosowana do osadzania warstw tlenkiem glinu – wstępna obróbka

Elektrochemiczne osadzanie

Osadzanie materiału na podłożu z roztworów elektrolitów w wyniku zachodzenia reakcji redukcji i utleniania, dodatkowo wspomagany przez przyłożenie zewnętrznego stałego pola elektrycznego

+ Grubość osadzanej warstwy można kontrolować obserwując, ile ładunku przepłynęło przez elektrolizer

+ Szybkość osadzania można kontrolować, zmieniając prąd w czasie procesu

+ Warstwy mogą być tworzone na dużych powierzchniach o skomplikowanym kształcie

Impregnacja

❖ Etapowa

- Ceramiczne struktury zanurzając w roztworze azotanu glinu, po kalcynacji otrzymujemy warstwę Al_2O_3 i poddaje dalszej impregnacji

❖ Bezpośrednia

- W przypadku włókna szklanego bezpośrednia impregnacja Pd

Chemiczne osadzanie w fazie gazowej

chemical vapor deposition (CVD)

- Obecność prekursorów np. alkoholan glinu
- Brak rozpuszczalnika
- Gaz nośny argon/hel lub azot, metan,
- Wykorzystywana do osadzania katalizatora na podłożu proszkowym

■ Prowadzona w 900-1100 ° C

PACVD (*plasma assisted CVD*) wsparcie plamą umożliwia osadzanie w niższej temperaturze i większą szybkością osadzania

Nierównowagowa plazma niskotemperaturowa

plasma-enhanced metal–organic chemical vapor deposition (PEMOCVD)

- Stosowane prekursory organiczne metali np. Acetyloacetonian miedzi
- Temperatura jonów: 500 K
- Gwarantuje równomierne nałożenie katalizatora
- Cienkie warstwy katalizatora

Fizyczne osadzanie w fazie gazowej

physical vapor deposition (PVD)

Proces składa się z trzech etapów:

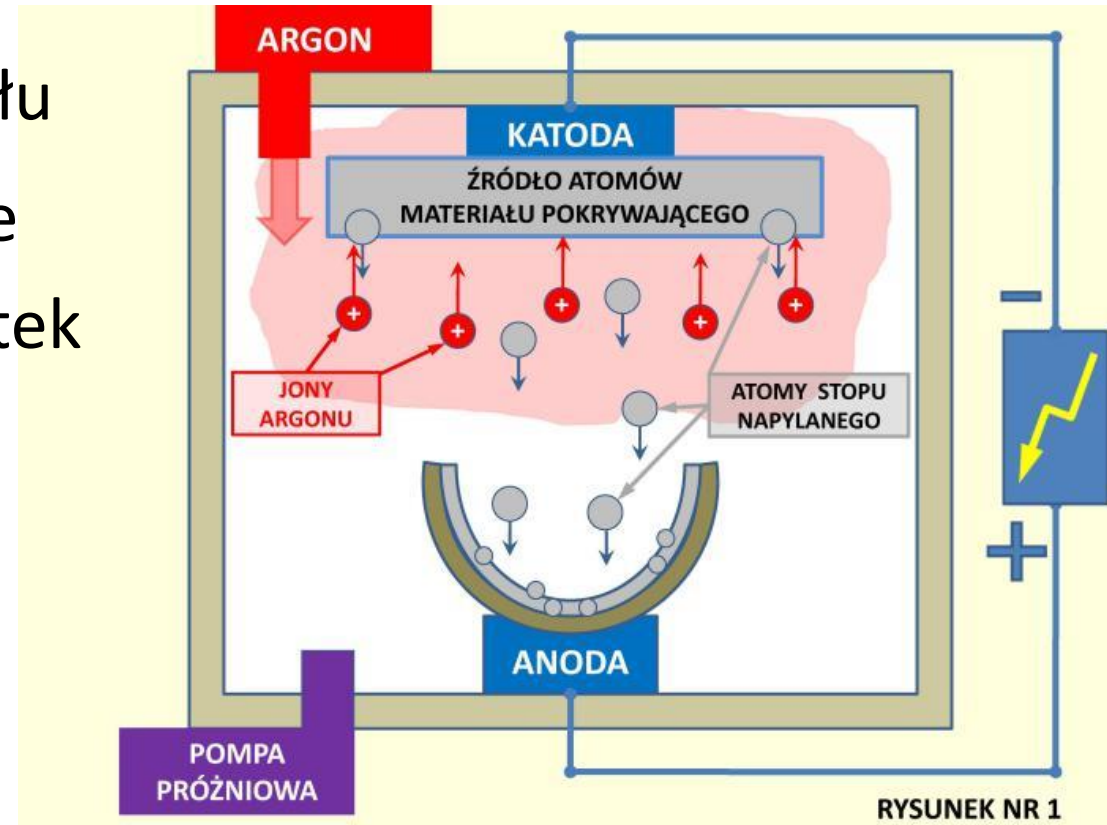
1. Otrzymywanie par nanoszonego materiału
2. Transport par na drodze źródło - podłoże
3. Wzrost warstwy z zaabsorbowanych cząstek

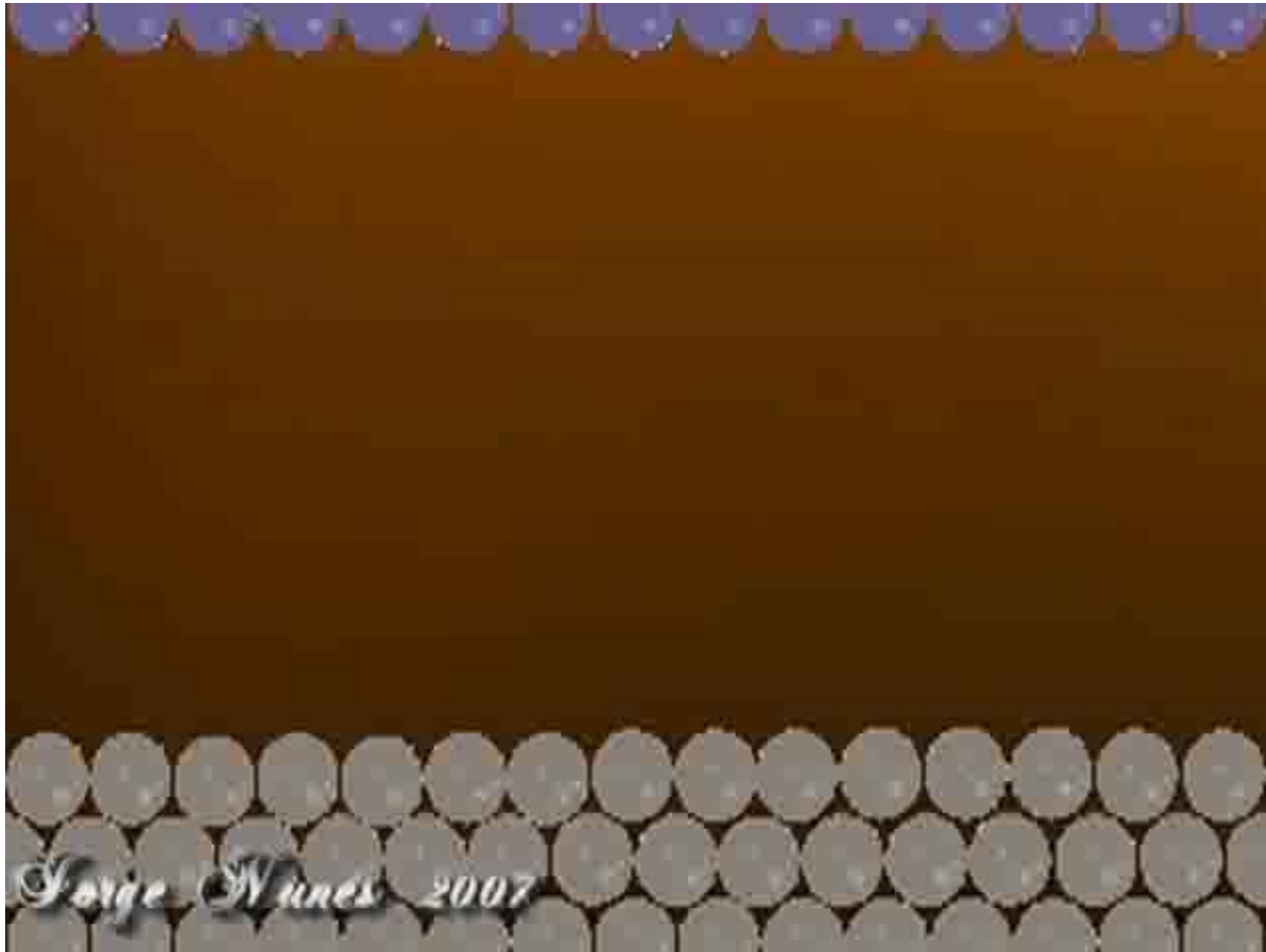
Otrzymana warstwa cieńsza niż $1\mu\text{m}$

Rozpylanie jonowe

W wyniku bombardowania jonami o energii 100- 1000 eV z katody wybijane są cząstki osadzanego materiału
Możliwość zdeponowania katalizatora na porowatym nośniku. Np. Pt na porowatej krzemionce

Anoda – podłoże
Katoda – rozpylany materiał





Katalizatory na nośniku węglowym

- Metoda polimeryzacji
Żywica furanowa, na powierzchni strukturalnych płytek AlMg
- Nanorurki węglowe na gąbkach FeCrAlY
 - Utlenianie termiczne FeCrAl
 - Zdeponowanie Al_2O_3
 - Zdeponowanie Fe/SiO₂
 - Wzrost nanorurek- katalityczny rozkład etylenu 700 °C

Synteza zeolitów

Nośnik zanurzamy w zawieszynie: kryształy zeolitów w rozpuszczalniku ze spoiwem (krzemionka koloidalna, nitroceluloza) i surfaktantem. Odparowanie rozpuszczalnika , kalcynacja.

- + dostępność zeolitów na rynku
- + pełne pokrycie nośnika warstwą zeolitu

Bibliografia

- V. Meille „*Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces*, Applied Catalysis A: General, 2006
- G. Incera Garrido, F. C. Patcas, S. Lang, and B. Kraushaar-Czarnetzki, „Mass transfer and pressure drop in ceramic foams: A description for different pore size and porosities,” *Chemical Engineering Science*, 2008
- M. Campanati, G. Fornasari, A. Vaccari, „*Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts*, Catalysis Today, 2003
- J. Tyczkowski, R. Kapica, J. Łojewska, „*Thin cobalt oxide films for catalysis deposited by plasma-enhanced metal–organic chemical vapor deposition*, Thin Solid Films, 2007
- <http://zasoby.open.agh.edu.pl/~11sashot/strona.php?t=tw&h=pvd&v>