

УДК 620.197.5

*Л.О. Сніжко, В.О. Головенко, В.І. Овчаренко, О.О. Калініченко, К.В. Роєнко,
В.В. Бездітний*

ОГЛЯД МОЖЛИВОСТЕЙ ПЛАЗМОВО-ЕЛЕКТРОЛІТИЧНОГО СИНТЕЗУ КАТАЛІЗАТОРІВ НА МЕТАЛЕВИХ НОСІЯХ

Державний вищий навчальний заклад «Український державний хіміко-технологічний університет»,
м. Дніпро, Україна

В огляді наведено основні закономірності окиснення дизельної сажі в двигуні. Розглянуто, зокрема, технологію одержання каталізаторів для автомобільних фільтрів плазово-електролітичним синтезом, який, на відміну від відомого методу плазово-електролітичного оксидування, забезпечує не тільки оксидування, а ще й формування складних хімічних сполук на металевій поверхні. Показано, що каталітична маса може бути нанесена на оксидні пористі шари, сформовані з водних розчинів на металевих конструкціях будь-якої форми. Розглянуто два способи нанесення активної маси: послідовним просоченням оксидної матриці в розчинах солей активних металів і безпосереднім осадженням каталітично активних елементів в процесі електролізу. Описано методи випробувань каталізаторів в реакціях окиснення СО і горіння дизельної сажі за допомогою прямого реакторного та термогравіметричного аналізу. Розглянуто кінетику реакції окиснення вуглецю на отриманих покриттях, розраховано енергію активації процесу. Показано, що, на відміну від методу просочення, який дозволяє вносити активні катіонні компоненти (Cu^{2+} , Mn^{4+} , Co^{4+} , Mo^{4+}), метод плазово-електролітичного синтезу обмежений лише можливістю внесення аніонних складових (WO_4^{2-} , MnO_4^- , VO_3^- , SbO_2^- , MoO_4^{2-}). Встановлено, що одержані покриття знижують температуру згорання дизельної сажі в діапазоні 160–180°C. Показана можливість одночасного нанесення на поверхню металу комбінованих оксидів, наприклад, $n\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2)/\text{W}(\text{Mo})\text{O}_x$.

Ключові слова: плазово-електролітичне оксидування, каталізатор, дизельна сажа, каталітичне горіння сажі, просочення.

DOI: 10.32434/0321-4095-2020-130-3-5-19

Вступ

На виробництво каталізаторів, призначених для вирішення екологічних проблем, зараз в світі витрачається більше коштів, ніж на одержання каталізаторів для хімічної промисловості чи нафтопереробки. Численні дослідження зосереджені на пошуку нових матеріалів для носіїв каталізаторів – жаростійких, міцних, з високорозвиненою поверхнею і низьким гідравлічним опором, таких, які витримують високі питомі навантаження, мають тривалий ресурс роботи і доступні за вартістю [1].

Одними з найбільш перспективних за сукупністю характеристик носіїв каталізаторів є високопористі матеріали. Активні дослідження з застосування високопористих матеріалів в

якості носіїв каталізаторів почалися лише в останні роки, хоча сам клас матеріалів відомий з середини ХХ століття. Актуальною проблемою залишається розробка способів одержання композиційних матеріалів із заданими характеристиками для їх застосування в промисловому каталізі, методів аналізу структури і властивостей поверхні в об'ємі високопористих композиційних матеріалів [2].

Вперше каталізатори очищення газів у вигляді пакетів з безліччю тонких фарфорових трубок, стрижнів, розташованих в шаховому порядку, покритих платиною (0,06–0,07 мм), були розроблені в 50-ті роки минулого століття в США. Однак більш досконаліми в конструктивному відношенні і за газодинамічними ха-

ра характеристиками, механічно міцними і термічно стійкими виявилися монолітні керамічні носії з регулярними наскрізними отворами ($d \sim 1-2$ мм) у вигляді стільників різної форми. Практичне застосування в США і ФРН вони отримали після розробки і освоєння промислового випуску таких носіїв фірмами «Корнінг Гласс» та «Егелгард». Як матеріал для виготовлення керамічних блокових каталізаторів зазвичай використовують кордієрит $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, хоча були здійснені численні дослідження із застосування інших сполук (оксид алюмінію, оксид цирконію, муліт, титанат алюмінію, карбід кремнію) [3]. Кордієрит, наприклад, є відносно доступним, має дуже малий коефіцієнт термічного розширення, стійкий до термоударів і досить дешевий. На цей пористий блоковий носій можна відразу наносити активну фазу, однак його поверхня невелика, а розміри пор не підходять для каталізу [4]. У сучасній промисловості найбільшим попитом користуються каталітичні блоки, що забезпечують високий ступінь конверсії, термостабільність і тривалий ресурс роботи при мінімальних розмірах [5].

Вперше перспектива одержання каталізаторів на металевих поверхнях методом «оксидування в умовах іскрового розряду», який пізніше отримав назви мікродугове оксидування або плазмово-електролітичне оксидування, була висвітлена в роботі [6]. Можливість формування якісних покриттів на алюмінієвих сплавах методом плазмово-електролітичним синтезом (ПЕС) визначається складом електролітів і режимом формування [7]. Зазвичай електроліз ведуть на асиметричній синусоїдальній напрузі з заданими амплітудами катодної і анодної складових, що дозволяє на мінімально можливих густинах струму формувати рівномірні, пористі, механічно міцні покриття [8].

Основні принципи окиснення дизельної сажі в двигуні

У дизельному двигуні сажа утворюється при неповному згорянні палива. Частки сажі мають розмір від 10 нм до 1 мкм. Кожна частка складається з вуглецевого ядра, з яким пов'язані вуглеводні, оксиди металів, сірка і вода. Конкретний склад сажі визначається режимом роботи двигуна і складом палива. З введенням норм Євро-5 в січні 2011 року застосування сажового фільтра на легкових автомобілях з дизельним двигуном є обов'язковим.

На легкових автомобілях з дизельним двигуном в складі випускної системи з 2000 року застосовується фільтр сажі. Дизельний сажовий

фільтр (в англійському варіанті Diesel Particulate Filter, DPF, у французькому – Filtre a Particules, FAP, в німецькому – RußPartikelFilter, RPF) призначений для зниження викиду часток сажі в атмосферу з відпрацьованими газами. Застосування фільтра дозволяє домогтися зниження вміст часток сажі у відпрацьованих газах до 99,9%. У випускній системі сажовий фільтр розташовується за каталітичним нейтралізатором.

У ряді конструкцій сажовий фільтр об'єднують з каталітичним нейтралізатором відпрацьованих газів максимальна. Він називається сажовий фільтр з каталітичним покриттям.

Основним конструктивним елементом сажового фільтра є матриця, яка виготовляється з кераміки (карбиду кремнію). Матриця поміщена в металевий корпус. Керамічна матриця має пористу структуру, що складається з каналів малого перетину, поперемінно закритих з двох сторін. Бічні стінки каналів мають пористу структуру і відіграють роль фільтра. У перетині, комірки матриці мають квадратну форму. Більш досконалими є вхідні комірки восьмикутної форми. Вони мають більшу поверхню (у порівнянні з вихідними комірками), пропускають більше відпрацьованих газів і забезпечують більший термін служби сажового фільтра [9].

В роботі сажового фільтра розрізняють два послідовних етапи: фільтрація і регенерація сажі. При фільтрації відбувається захоплення частинок сажі і осідання їх на стінках фільтра. Найскладніше затримуються частки сажі малого розміру (від 0,1 до 1 мкм). Їх невеликий відсоток (до 5%), але це є найнебезпечнішими для людини викидами. Сучасні сажові фільтри затримують і їх. Частки сажі, що скупчилися при фільтрації, створюють перешкоду для відпрацьованих газів, що призводить до зниження потужності двигуна. Тому необхідне періодичне очищення фільтра від накопиченої сажі або регенерація. Розрізняють пасивну і активну регенерацію сажового фільтра, які разом використовуються у сучасних двигунах.

Пасивна регенерація сажового фільтра здійснюється за рахунок високої температури відпрацьованих газів (близько 600°C), яка досягається при роботі двигуна з максимальним навантаженням [10]. Іншим способом пасивної регенерації є додавання в паливо спеціальних присадок, які забезпечують згорання сажі при порівняно низькій температурі ($450-500^\circ\text{C}$). При певних режимах роботи двигуна (невелике навантаження, рух в місті, тощо) достатньо висока температура відпрацьованих газів не дося-

гається і пасивна регенерація відбуватися не може. У цьому випадку здійснюється активна (примусова) регенерація сажового фільтра шляхом примусового підвищення температури відпрацьованих газів протягом певного проміжку часу. Накопичена при цьому сажа окислюється (згоряє) [11].

Конструкція сажового фільтра і систем, що забезпечують його роботу, постійно вдосконалюється. В даний час найбільш затребуваний сажовий фільтр з каталітичним покриттям і сажовий фільтр з системою введення присадок в паливо. У даній роботі найбільша увага приділяється фільтрам першого типу.

Сажовий фільтр з каталітичним покриттям застосовується на автомобілях концерну Volkswagen і нізці інших виробників. В роботі сажового фільтра з каталітичним покриттям також розрізняють активну і пасивну регенерацію. При пасивній регенерації відбувається безперервне окиснення сажі за рахунок дії каталізатора (платини) і високої температури відпрацьованих газів (350–500°C). Ланцюг хімічних перетворень при пасивній регенерації має наступний вигляд:

1. Оксид азоту вступає в реакцію з киснем в присутності каталізатора з утворенням діоксиду азоту $\text{NO} + 1/2\text{O} = \text{NO}_2$;

2. Діоксид нітрогену вступає в реакцію з частинками сажі (вуглецем) з утворенням оксидів азоту і вуглецю $\text{NO}_2 + \text{C} = \text{CO} + \text{NO}$;

3. Оксиди азоту і вуглецю вступають в реакцію з киснем з утворенням діоксиду азоту і вуглекислого газу $\text{CO} + \text{NO} + \text{O}_2 = \text{NO}_2 + \text{CO}_2$.

Поряд з поглинанням оксидів азоту при підвищених температурах (500–1000°C) досить активно відбувається реакція їх відновлення вугіллям (графітом, коксом), при цьому відбувається також окиснення вугілля киснем. Існують складнооксидні каталізатори, що прискорюють окисно-відновні процеси за участю вугілля при температурах від ~300°C.

Активна регенерація відбувається при температурі 600–650°C, яка створюється за допомогою системи управління дизелем. Необхідність активної регенерації визначається за оцінюванням пропускної здатності сажового фільтра. На підставі електричних сигналів датчиків електронний блок управління виробляє додаткове впорскування палива в камеру згорання, а також знижує подачу повітря в двигун і припиняє рециркуляцію відпрацьованих газів. При цьому температура відпрацьованих газів піднімається до необхідної для регенерації величини.

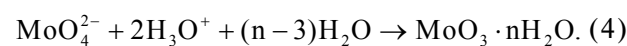
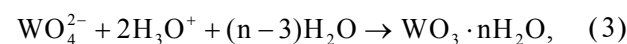
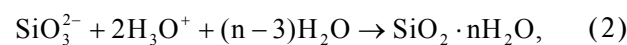
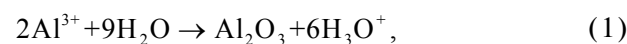
Для досягнення максимально швидкого

початку роботи каталізатора необхідний матеріал з мінімальною теплоємністю і максимальною теплопровідністю. Гарна теплопровідність металевих блоків попереджує місцеві перегріву і можливість спікання каталітичного шару, а мала теплоємність прискорює прогрів каталізатора при початку роботи. Термостійкість металевих носіїв не менше, аніж у кордієритових, і перевищує термостійкість каталітичного шару [12].

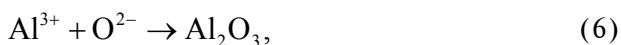
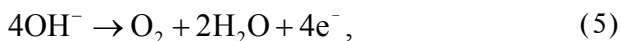
Відомо [13], що умови роботи каталізаторів нейтралізації автомобільних викидів нестабільні через коливання властивостей газового потоку, зокрема, через мінливість температур відпрацьованих газів. Температура в двигуні коливається в межах від 150–400°C (в момент запуску) і до 550–700°C (в нормальному режимі), в зв'язку з чим каталізатор повинен виявляти високу каталітичну активність в широкому інтервалі. Всі металеві носії можна розбити на дві групи: матеріали з неорганізованою і організованою макроструктурами. Перша група складається з проникних порошкових матеріалів, макроструктури яких, незважаючи на певні статичні закономірності, утворені випадковим розташуванням структуроутворюючих елементів (частки або волокна). Проникні порошкові матеріали мають пористість 20–45% і розмір каналів 10–200 мкм, а проникні волокнисті матеріали 30–80% з макроструктурою, організованою за задалегідь відомими алгоритмами

Отримання пористої основи на металах методом ПЕС

Незважаючи на велику різноманітність електролітів, які застосовують в ПЕС, особливої уваги варті лужні розчини солей неорганічних полімерів – силікатів, фосфатів, алюмінатів [14]. Їх пасивуюча дія пов'язана з формуванням шарів гелів у поверхні анода [15]. Дотримуючись діаграм рН-потенціал, утворення гелів оксидів молібдену, кремнію і вольфраму відбувається при рН 3,0 та 6,5 та 11,0, відповідно. Зниження рН в приелектродному шарі за реакцією (1) відбувається під впливом катіонів, що генеруються у нейтральних розчинах при окисненні алюмінію:



З наведених рівнянь випливає, що якщо за реакцією (1) генерується 6 катіонів H_3O^+ і один моль оксиду, то на реакції (2)–(4) витрачається по 2 катіони. Відтак, утворення 1 моль Al_2O_3 приводить до формування 3 моль силікат-, вольфрамат- або молібдатного гелю. У лужних розчинах розряд OH^- -іонів і утворення оксидної плівки в об'ємі протікає за реакціями:



тому зниження рН приелектродного шару не відбувається, а осадження гелів можна вважати результатом простого електростатичного розрядження.

Оскільки суміші аніонів типу MeO_4^{2-} проявляє синергетичну дію, їх спільне використання підвищує пасивуючу здатність електролітів, що досить перспективно для успішної реалізації анодно-іскрового електролізу. Наявність гелів в поверхневих шарах оксиду сприяє впровадженню відповідних оксидів в покриття і його модифікації. В роботі [16] для формування покриттів на сплавах алюмінію використовували електроліти на основі технічного рідкого скла модулем 2,5–3 ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2,5 \div 3\text{SiO}_2$) і густиною 1,45–1,5 г·см⁻³ та концентрацією від 5 до 50 г·л⁻¹ з різноманітними добавками: NaOH або KOH (2–5 г·л⁻¹), $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ до 2 г·л⁻¹, NaAlO_2 (2 г·л⁻¹), $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ (10 г·л⁻¹), а також розчин Na_2WO_4 (10 г·л⁻¹). Електроліз виконували на асиметрично-випрямленому струмі густиною 100–200 А·м⁻².

Дослідження [16] показали, що максимальний вміст алюмінію в плівці фіксувався на межі розділу метал–покриття. При віддаленні від границі концентрація Al падає і складає в середньому близько 40%, що приблизно відповідає стехіометричному складу Al_2O_3 . У зовнішній поверхні осаду вміст алюмінію був мінімальним. Максимальний вміст кремнію, зосередженого на межі покриття–підкладка, не перевищував 5%, а загальний вміст кремнію в покритті був в 12–15 разів нижче, ніж алюмінію.

Молібден в покриттях, одержаних з молібдат-силікатних електролітів, був розподілений нерівномірно (у вигляді включень), а його кількість не перевищувала 0,3%.

Якщо врахувати хімічний склад рідкого скла (SiO_2 27%, Na_2O 9,3%), видно, що масовий вміст Si в електроліті майже в 10 разів менший, ніж вміст молібдену, тоді як в покритті він в 100 разів більший. Мабуть, тут позначається хімічна

спорідненість кремнію до оксидів алюмінію, яка відсутня в молібдені.

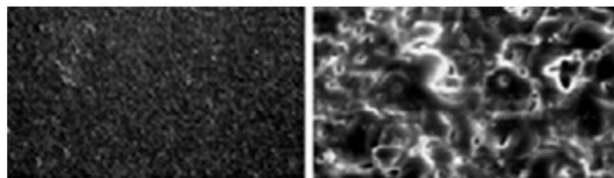


Рис. 1. Електронно-мікроскопічне зображення ПЕС-покриттів [17]

Характерна для всіх ПЕС-покриттів електронно-мікроскопічна фотографія поверхні наведена на рис. 1. З цього рисунка видно, що покриття являє собою спечений конгломерат, який складається з дискретних частинок із середнім розміром 2–3 мкм. Подібний рельєф спостерігається у покриттях, одержаним плазмовим напильненням в умовах дуже швидкого охолодження поверхневого шару. Таке покриття, як правило, нерівномірне за складом і потребує подальшого відпалу.

На шліфах виразно розрізняються два шари: зовнішній пухкий і внутрішній щільний, прилеглий до металеві підкладки [18]. Наявність двох шарів може бути наслідком нерівномірного теплового режиму їх формування. Так в зовнішніх шарах осаду, що межують з електролітом, умови горіння іскрових розрядів нестаціонарні, а мікророзплави, що виникають в каналах іскор, охолоджуються в режимі гартування. У внутрішніх шарах покриття, захищених від впливу електроліту зовнішнім теплозахисним шаром, температура змінюється повільніше, оскільки відбувається перекидання теплових підлог від окремих розрядів. Зі збільшенням часу електролізу в глибині покриття створюються умови для протікання високотемпературних фазових перетворень, тому в складі покриття слід очікувати наявності великої кількості високотемпературної фази Al_2O_3 .

Згідно з даними рентгеноструктурного фазового аналізу, анодно-іскрові покриття, одержані в будь-якому електроліті протягом нетривалого часу (1–5 хв), не містили високотемпературних кристалічних фаз, які з'являються при тривалому електролізі. Наприклад, при тривалості електролізу 60 хв, були виявлені сполуки типу Na_5AlO_4 , NaAlSiO_4 , CuAlO_2 , Al_4Cu_9 , Al_2SiO_5 , Al_2Mg_3 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, CuAl_2O_3 , CuAlO_2 , NaAl_5O_8 [19]. Зі збільшенням часу формування в два рази зростає вміст фази $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, яка є результатом переходу $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ в $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температурі 400°C. При більш тривалому електролізі $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ перетво-

рюється в високотемпературну форму $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Після двогодинного електролізу в покритті виявляється чистий діоксид кремнію. Тривалість електролізу впливає також і на склад внутрішнього шару покриття, який збагачується компонентами сплаву підкладки. Наприклад, плівки, одержані на сплаві Д16, містять сполуки магнію і міді.

Покриття, сформоване в розчині вольфрамату натрію, містило алюміній, кисень, натрій, вольфрам і магній. Останній елемент, як і алюміній, є компонентом сплаву. Значна кількість вольфраму (до 18%) була зосереджена в середній частині плівки, при цьому вона істотно зменшувалася у напрямках обох меж розділу. Вольфраматне покриття мало дрібнішу структуру, ніж силікатне, і також було двошаровим. Наявність значної кількості вольфраму в осадах вказує на можливість утворення різних модифікацій оксиду вольфраму, які включаються в оксид алюмінію. При анодному іскрінні відбувається локальне плавлення поверхневого шару металу, що викликає перерозподіл компонентів сплаву на межі з оксидом. У поверхневому шарі з'являється безліч включень розміром близько 1 мкм. При загасанні розряду створюються умови для направленої кристалізації мікророзплаву, наприклад, коефіцієнт розподілу магнію між твердою і рідкою фазами складає 0,46 (сплав АМг6), міді – 0,16 (сплав Д16) [20]. Отже при направленій кристалізації розплав збагачуватиметься міддю в значно більшому ступені, ніж магнієм. Зростання густини струму, що супроводжується збільшенням кількості розрядів, інтенсифікує локальне оплавлення і вихід в плівку легуючих компонентів сплаву.

При відносно низькій напрузі формування покриття складаються, в основному, з аморфної фази з включенням гідратованих форм оксиду магнію і низькотемпературної модифікації Al_2O_3 . При вищій напрузі, якій відповідає підвищена температура в каналах, можливе утворення високотемпературної форми як безпосередньо при осадженні, так і при кристалізації.

Морфологія плівок та їх дисперсність залежать від виду електроліту та режиму електролізу. Загальних правил вибору умов проведення електролізу для одержання необхідного складу покриття поки не існує, у кожному випадку необхідно здійснювати експериментальні дослідження.

На рис. 2 показані результати рентгенофазового аналізу покриття на алюмінії після ПЕС у силікатному розчині.

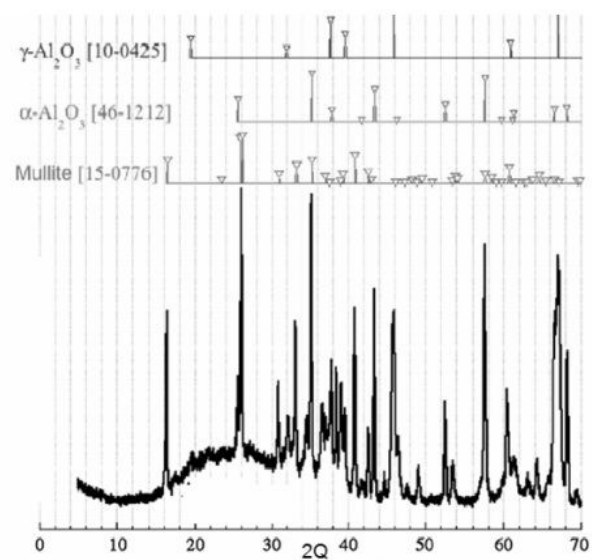
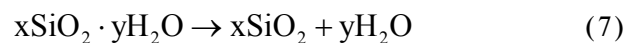


Рис. 2. Рентгенограма силікатного покриття, сформованого методом ПЕС [17]

Кристалічні фази в покриттях були ідентифіковані як α та $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При температурі іскрої реакцію дегідратації силікатних міцел при їх вбудовуванні в анодне покриття можна надати рівнянням:



з наступним утворенням аморфної фази.

Таким чином, комплексні дослідження анодно-іскрових покриттів показали, що основним компонентом плівок, незалежно від складу сплавів алюмінію і електроліту, є алюміній (до 80%). Він виявляється практично по всій товщині покриття, а його концентрація максимальна біля межі метал-оксид. Компоненти електроліту осідають на поверхні у формі конгломератів різного розміру. Алюмосилікатні покриття на титані одержували таким же чином, як і на алюмінії. На першому етапі роботи [21] каталітичні характеристики були проаналізовані в умовах вільного контакту сажі та каталізатора.

Покриття, одержані в силікатному розчині, характеризуються високою пористістю оксидного шару. Товщина оксидного шару, який рівномірно покриває поверхню титану, складає 10–12 мкм. Розмір оксидних кристалітів досягає 3–7 мкм, діаметр пор 4–8 мкм. (рис. 3).

Вміст кремнію максимальний на межі покриття-підкладка, молибден присутній у вигляді включень, а максимальна концентрація вольфраму виявляється в середній частині покриття.

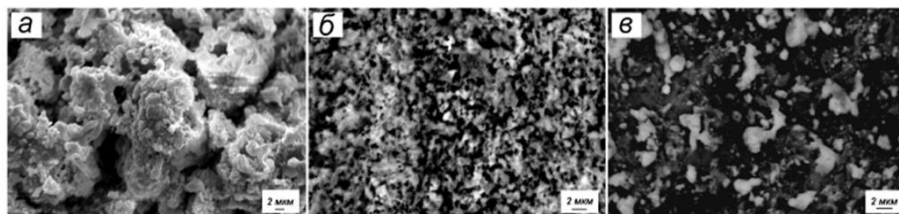


Рис. 3. Рельєфне зображення каталітичного покриття на титані: оксидно-керамічний підшар (а), активний шар з просоченням (б), каталізатор з сажею (в) [17]

Одержання каталітичного шару просочуванням оксидної основи, сформованої методом ПЕС

Серед відомих способів одержання каталітичного шару на підкладці з оксидів алюмінію і титану найбільш широке застосування отримали варіанти методу просочування ПЕС-шарів розчинами солей каталітично активних металів [22]. При практичному здійсненні способу просочування головне завдання полягало в рівномірному розподілі активного компонента по поверхні носія. Каталітична активність нанесених каталізаторів залежить від хімічного складу, концентрації і дисперсності металевого каталізатора, а також характеру розподілу активної речовини по блоку. Адсорбційні каталізатори виготовляються шляхом сорбційного просочування попередньо насиченого вологою носія при надлишку розведених розчинів активної речовини. Процес зводиться до дифузії адсорбованого компонента в порах носія. Через низьку швидкість дифузії рідини в порах сорбція в оборотних умовах протікає повільно і рівномірно по шару носія. Основний вплив на кінетику сорбції активної сполуки мають його будова, природа, пориста структура носія і температура [23]. Швидкість сорбції велика на дрібнозернистому носії з широкими транспортними порами і зростає при підвищенні температури пропорційно концентрації і ефективному коефіцієнту дифузії розчиненої сполуки. На розподіл металу в адсорбційних каталізаторах із розведених розчинів сушіння істотно не впливає. Для рівномірного розподілу час просочення має бути більше часу дифузії рідини в зерно. При меншому часі просочення розподіл характеризується підвищеним вмістом компонента у периферії зерна [24].

При використанні більш концентрованих розчинів активного компонента розподіл останнього багато в чому буде визначатися на стадії видалення розчинника (додаткова кристалізація) і сушіння. Такі каталізатори класифікуються як просочувальні. Для приготування просочувальних каталізаторів використовують більш концен-

тровані розчини, це дозволяє одержувати більш високий, ніж в адсорбційних контактах, вміст металів на носіях. При тривалому просочуванні таких каталізаторів спостерігається рівномірний розподіл активної речовини по зерну, але в зв'язку зі значною масою активного компонента можливе інтенсивне переміщення його при подальшому обробленні каталізаторів (сушіння, прожарювання, відновлення).

Наряду з коштовними каталізаторами на основі платинових металів застосовують дешевші складнооксидні каталізатори, наприклад, перовскітного типу, що містять лантан, перехідні метали на кшталт церію, кобальту, міді [25,26], нікелю, срібла [27].

Одним із шляхів ефективного використання каталізаторів є створення каталітичних композицій, що включають носій з пористого комірчастого матеріалу, наприклад, металу та проміжний або перехідний шар і оксидне покриття. Важливим моментом при створенні і експлуатації каталізаторів є те, що властивості одержуваних композицій досить істотно пов'язані зі взаємним впливом їх компонентів, який проявляється в механічній та хіміко-термічній стабілізації систем. Можливі ефекти взаємодії компонентів за рахунок дифузійних явищ, утворення нових фаз, а також підвищення активності каталітичного шару завдяки пористій поверхні носія [28].

Серед усіх відомих методів приготування в даний час найбільше поширення отримали так звані традиційні методи: осадження та співосадження, нанесення, механічне змішування, термічне розкладання (табл. 1).

Активність в окисненні сажі проявляє $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Co}_2\text{O}_3$ каталізатор [29] і каталітичні системи оксидного типу $\text{Ce}/\text{Zr}/\text{K}/\text{Me}$ ($\text{Me}=\text{Fe}, \text{Pt}, \text{Ru}, \text{Au}$), які окиснюють сажові часточки вже при 415°C . Оксид алюмінію Al_2O_3 часто використовується як носій в каталітичних системах завдяки великій поверхні і порівняно невисокій вартості. Оксид церію CeO_2 застосовується як про-

Таблиця 1

Класифікація твердих каталізаторів

Основна групова ознака	Підгрупи	Приклади каталізаторів і процесів	
Хімічний склад активного компонента	Метали і сплави	Ni, Pt, Pd, Ru, Co Сплави Pt–Ru Pt і PtSn (на носії) Pt і Pd (на носії) Ni(Co)–Re	Гідровані зв'язки C=C, CO Окиснення NH ₃ до NO; Риформінг, дегідрування, глибоке окиснення, гідрування
	Індивідуальні оксиди	CuO, Co ₃ O ₄ , MnO ₂	Глибоке окиснення
	Складні оксиди	ZnO–Cr ₂ O ₃ CuO–ZnO–Cr ₂ O ₃ V ₂ O ₅ –K ₂ S ₂ O ₇ –SiO ₂ Цеоліти Al ₂ O ₃ –SiO ₂ Cr ₂ O ₃ –Al ₂ O ₃ CaO–NiO–Cr ₂ O ₃ –P ₂ O ₅ Fe ₂ O ₃ –Cr ₂ O ₃ –K ₂ O V ₂ O ₅ –MoO ₃ молібдати Fe, Bi	Синтез спиртів із CO і H ₂ Окиснення SO ₂ і SO ₃ Крекінг, ізомеризація Дегідрування C ₄ –C ₅ алканів Дегідрування C ₄ –C ₅ алкенів Парціальне окиснення вуглеводнів
	Солі	CuCl ₂ –PdCl ₂ CuCl ₂ /Al ₂ O ₃ Al ₂ O ₃ NiS, CoS–MoS/Al ₂ O ₃	Окиснення етилену в ацетальдегід Оксихлорування Ізомеризація і алкілування вуглеводнів Гідрознесірчення
	Кислоти, тверді суперкислоти	H ₃ PO ₄ на носіях ZrO ₂ –SO ₄ ²⁻	Гідратація олефінів, ізомеризація, алкілування
	Гідриди	ZrH ₄ /SiO ₂ Ni–Mg–H	Полімеризація олефінів, селективне гідрування
Стан активного компонента	Масивні: а) пористі і непористі б) плавлені в) скелетні	CuO, Pt – Ru- сітка Fe–K ₂ O–Al ₂ O ₃ Ni(Co) – Ренія	Синтез аміаку
	Нанесені	Pt/Al ₂ O ₃ , Ni/Al ₂ O ₃ , Pd/C CuO/Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ CoO–MoO/Al ₂ O ₃ , V ₂ O ₅ –K ₂ S ₂ O ₇ /SiO ₂	
Методи приготування (традиційні)	Осадження	Носії: Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO, TiO ₂ , ZnAl ₂ O ₄ , Mg Al ₂ O ₄ Каталізатори: CuO, Co ₃ O ₄ , MnO ₂ , ZnO–Cr ₂ O ₃ CoO–ZnO–Cr ₂ O ₃ Цеоліти: Al ₂ O ₃ –SiO ₂ Ni/ Al ₂ O ₃ , CuO/Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ CaO–NiO–Cr ₂ O ₃ –P ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃ –Cr ₂ O ₃ –K ₂ O V ₂ O ₅ –MoO ₃ , молібдати Fe, Bi Перовскіти (CaFe ₂ O ₅ , BaTiO ₃ , LaCoO ₃)	
	Механічне змішування	ZnCrO ₄ , CuCrO ₄ , ZnFeO ₄ , Ni/Al ₂ O ₃ , NiO/Al ₂ O ₃ , CuO/Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ –Cr ₂ O ₃ –K ₂ O, V ₂ O ₅ –MoO ₃ ; ZnAl ₂ O ₄ , MgAl ₂ O ₄ , Перовскіти (CaFe ₂ O ₅ , BaTiO ₃ , LaCoO ₃)	
	Термічне розкладання солей і гідроксидів	Al ₂ O ₃ , CuO, SiO ₂ , Fe ₂ O ₃ , TiO ₂ , Перовскіти (CaFe ₂ O ₅ , BaTiO ₃ , LaCoO ₃) ZnAl ₂ O ₄ , V–Mo–O	

Продовження таблиці 1

Основна групова ознака	Підгрупи	Приклади каталізаторів і процесів
Методи приготування (традиційні)	Нанесення: а) з рідкої фази (просочення) б) з газової фази	Ni/Al ₂ O ₃ , Pt/Al ₂ O ₃ , Pt/SiO ₂ , Pt/C, Ag/Al ₂ O ₃ CuO/Al ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ /Al ₂ O ₃ V ₂ O ₅ -K ₂ S ₂ O ₇ /SiO ₂ , CaO-MoO/Al ₂ O ₃ Pt-Sn/Al ₂ O ₃ , Pt-Sn /ZnAl ₂ O ₄
		Ni/Al ₂ O ₃ V ₂ O ₅ /TiO ₂ , SnO ₂ /Al ₂ O ₃
Спеціальні методи приготування	Вилуговування Плавлення Піроліз з подальшою активацією Каталітичне розкладання вуглеводнів	Ni(Co)-Re Fe-K ₂ O-Al ₂ O ₃ , Pt-Ru – сітка Активне вугілля, сибуніти Вуглець-мінеральні носії. Волокнистий (ниткоподібний) вуглець

мотор в більшості автомобільних каталізаторів. Маючи два ступені окиснення (Ce(III) і Ce(IV)), оксид церію часто виступає як накопичувач кисню. Крім того, присутність оксиду церію збільшує термостабільність оксиду алюмінію. Оксид міді CuO розглядається як замітник благородних металів в каталітичних системах. Тому в якості каталізаторів досить перспективним є використання потрійних оксидів, що містять мідь, церій і алюміній [30].

Було показано [31], що молібдати міді осаджуються на твердій основі з базальтового волокна у вигляді тонкої плівки товщиною 0,1–0,5 мкм, що складається з дрібних кристалітів. Фази Cu₃Mo₂O₉ і FeO-Cu₃Mo₂O₉ проявляють більш суттєвий вплив на температурний інтервал і швидкість згоряння сажі, ніж CuMoO₄, однак в процесі окиснення вуглецю вони розкладаються з утворенням CuMoO₄, CuO і відповідно Fe₂O₃. Структуровані каталізатори CuMoO₄/TiO₂/TiO₂+SiO₂/Ti забезпечують згоряння дизельної сажі вище 280°C з двома максимумами швидкості горіння при 340–360°C (горіння сажі в об'ємі мікротріщин) і 397–405°C (горіння сажі з боків поверхні) [32].

Метод ПЕС [33,34] дозволяє одержувати оксидні шари складного хімічного складу на поверхні вентиляльних металів в умовах дії іскрових розрядів в електролітах. Оксидну матрицю каталізатора наносять на дроти, плоскі зразки або основу будь-якої конфігурації. Попередня підготовка металевих заготовок включає хімічне знежирювання. Зразки (анод) обробляють у водному електроліті, що містить Na₂SiO₃ і NaOH по 20–250 ммоль·л⁻¹ кожного в залежності від виду сплаву. Катодом слугують стінки сталевих ванни, що обладнана охолодженням. Часто за-

стосовують циркуляцію електроліту. Джерелом струму слугує будь-який випрямляч або імпульсний генератор, що дозволяє підтримувати напругу до 600 В при густині струму не нижче 1000 А·м⁻². Електроліз ведуть протягом 10–30 хв. Допускається використання постійного, імпульсного і різнополярного струму частотою від 10 до 500 Гц [35].

Для осадження каталітично-активного шару на покриттях, одержаних ПЕС-технологією, оксидно-керамічний шар просочували розчинами солей каталітично активних металів – Cu(II), Ni(II), Mn(II), Co(II). Першу партію з 10 зразків послідовно просочували по 3 хв у водних розчинах (2 моль/л) чотирьох солей – Cu(NO₃)₂·3H₂O, Ni(NO₃)₂·6H₂O, Mn(NO₃)₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O. Після кожного просочування зразки сушили в сушильній шафі при 130°C 5 хв, потім прожарювали в муфельній печі при 550°C протягом 3 год. Другу партію з 10 зразків просочували в розчині з суміші солей. Об'єм кожного розчину концентрацією 2 моль/л складав 5 мл. Час просочування складав 30 хв. Потім зразки сушили в сушильній шафі при 130°C 5 хв і прожарювали в муфельній печі при 550°C 3 год згідно з методикою [36]. Зовнішній вигляд покриттів показаний на рис. 4.

Як було показано вище, каталітичною здатністю до окиснення сажі володіють прості (CeO₂, MoO₃, V₂O₅, Co₃O₄, Fe₂O₃, CuO) та складні (LiCrO₂, CsV₂O₇, Cu₃Mo₂O₉, La_{0,8}K_{0,2}Cu_xMn_{1-x}O₃) оксиди перехідних металів, а також оксидні композити (Au-VO_x/TiO₂, KNO₃/ZrO, Cu/Ce/Al/O). Відомо, що присутність лужних металів в складі оксидних каталізаторів підвищує їх активність і здатність до селективного окиснення сажі до SO₂. Лужні метали, як промотори, формують

карбонатні інтермедіати, розкладання яких призводить до утворення CO_2 . У випадку отримання Cu–Mo систем встановлено, [37], що ультрадисперсні частки каталізатора формуються при одно- і двократному нанесенні покриттів ПЕС в поєднанні з подальшим просочуванням–прожарюванням. При цьому створюється наноструктурний підшар TiO_2 , а композиції $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ та $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ проявляють високу каталітичну активність в реакції окиснення дизельної сажі. Нанесені молібдати міді, які одержували просочуванням Ti з використанням золь-гель методу, також проявляють активність в реакції горіння сажі.

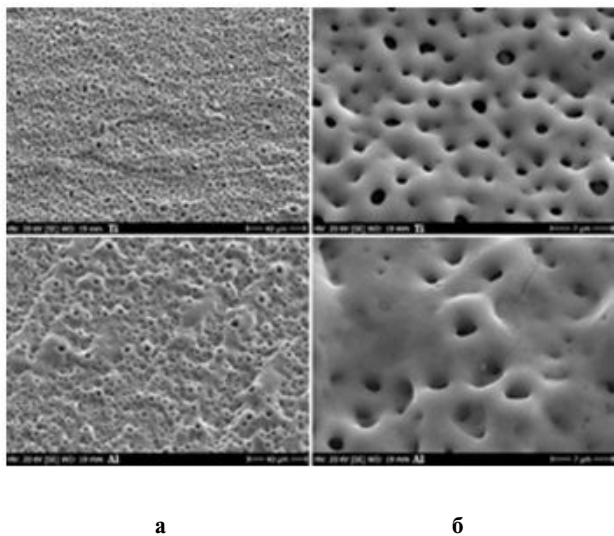


Рис. 4. Зовнішній вигляд АЮП, одержаних з лужних розчинів силікату натрію: а – 10 мкм; б – 100 мкм [17]

ПЕС покриття на алюмінієвій основі послідовно просочували протягом 3 хв розчинами $2 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ нітратів Ni(II), Cu(II), Mn(II), Co(II) і $0,5 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ розчинами ацетатів Ce(III) і La(III). Після кожної операції просочування здійснювали відпал і дослідження складу, морфології, товщини і активності в окисненні СО модифікованого покриття. Використовували комерційні реактиви $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ і $\text{La}(\text{CH}_3\text{COO})_3\cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ марки “х.ч”. Концентрації солей і тривалість просочення були підібрані експериментально таким чином, щоб розчини не чинили помітної травлячої дії на зразок з покриттям [38]. Вибір солей обумовлений тим, що оксиди металів, які утворюються при їх відпалі, каталітично активні в окисно-відновних реакціях, в тому числі, в реакції окиснення СО.

Просочені зразки сушили при 120°C , а потім прожарювали протягом 4 год у муфельній печі на повітрі при 500°C . Після першого просочення в розчині нітрату Ni(II) і прожарювання при 500°C в поверхневих шарах композиту кристалізувався оксид нікелю(II) з вмістом нікелю 4,7 ат.%. Після наступного просочування в розчині нітрату Cu(II) в поверхневому шарі, окрім NiO, з’являвся кристалічний CuO з концентрацією міді 7,9 ат.%. Наступні просочування солями Mn(II) і Co(II) і прожарювання призводять до додаткового вбудовування в поверхневий шар 7,2 і 7,5 ат.% марганцю і кобальту, відповідно. При цьому покриття стають все менше окристалізованими. Рентгенограми свідчать про наявність в покриттях кристалічних сполук NiO, CuO, Co_3O_4 і Mn_3O_4 або MnAl_2O_3 . Остання сполука може утворюватися в результаті взаємодії оксиду мангану з матеріалом підкладки – алюмінієм або його оксидом. Наступні просочування розчинами солей рідкоземельних металів – ацетатів Ce(III) і La(III) призводять до вбудовування по ~ 1 ат.% церію і лантану, відповідно. Кобальтвмісні активні шари також отримували просочуванням зразків з ПЕС-покриттями. Просочування здійснювали у водному розчині, що містив по $1 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ і $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$. Час витримання в просочувальному розчині становив 1 год для титанових зразків і 3 хв – для алюмінієвих. Потім зразки сушили над елек-троплиткою і прожарювали на повітрі в муфельній печі при 500°C протягом 4 год.

Мікрозондові дослідження складу композиту, одержаного просочуванням в багатокомпонентному розчині, показали вміст в поверхневому шарі по ~ 1 ат.% Ni, Cu, Mn, Co, Ce і La, тобто вбудовування перехідних і рідкоземельних металів відбувалося пропорційно їх вмісту в просочувальному розчині [26].

Синтез складних каталітичних систем $\text{Li}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x(\text{MoO}_4)_3$ ($0 < x < 0,1$) і $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ виконували з розчинів комплексоутворювачів [39]. Розраховані кількості $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{LiOH}\cdot \text{H}_2\text{O}$, AgNO_3 підбиралися з урахуванням констант нестійкості органічних комплексів металів і добуток розчинності мономолібдатів відповідних металів. Як комплексоутворювачі були використані етилендіамінтетраоцтова кислота (1,5 моля на кожен моль сумарного вмісту катіонів) і триетаноламін (1,2 моля на 1 моль молібдат-іона). Після змішування всіх компонентів в одержаний прозорий розчин вводили сахарозу із розрахунку 4 моля на 1 моль отримуваної фази. Розчин випарювали до сиро-

поподібного стану, після чого піддавали термічній деструкції при 250°C протягом 3 год до утворення чорної пористої маси, яку перетирали і піддавали остаточному піролізу при температурі 450°C протягом 80 год. Такий спосіб синтезу дозволяв домогтися гомогенного змішування компонентів в потрібних співвідношеннях, а також однорідності мікроструктури, хімічного і фазового складу каталітичної маси.

Для одержання подвійних молібдатів $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ і $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$ склад вихідних реагентів розраховували за співвідношенням металів Li:Cu:Mo і Ag:Cu:Mo у частках 2:2:3 [40]. Синтез складних молібдатних систем $\text{Li}_2\text{Cu}_{2-x}\text{Ag}_x(\text{MoO}_4)_3$ виконували з добавкою Ag, розрахованою на заміщення від 2,5 до 10 ат. % іонів міді в $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$. Розчин для просочення одержаного оксиду готували шляхом змішування органічних екстрактів каталітично активних металів і їх подальшого піролізу на повітрі до утворення складної оксидної сполуки. Для приготування суміші органічних реагентів використовували каприлат міді, одержаний екстракцією міді н-каприловою кислотою із водного розчину сульфату міді і гідроксиду натрію. Комплексні сполуки молібдену і літію утворювали при їх екстракції ізоаміловим спиртом із водних нітратних насичених розчинів парамолібдату амонію і розчині пеларгонату літію в ізоаміловому спирті відповідно. Розчини органічних сполук Cu, Mo і Li змішували в об'ємних співвідношеннях, що відповідають складу $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3$, при цьому сумарна концентрація металів в одержаному розчині складала 0,5 мас. %. Розчинник із отриманої органічної системи видаляли в ротаційному випарнику при 100°C і тиску 13 мм рт. ст. до утворення гомогенної пасти, яку потім прожарювали в печі на повітрі при 550°C до постійної маси зразка. Для нанесення $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)$ оксидовані Ti-пластини і Ti-дроти занурювали на 30 хв в ємність з розчином органічних реагентів, потім прожарювали на повітрі в два етапи: 1 год при 150°C для

видалення органічних розчинників і 1 год при 550°C для розкладання органічних сполук і утворення оксидних фаз.

Каталітичні властивості покриттів, нанесених методом ПЕС з подальшим просочуванням

В літературі описано безліч стандартних сучасних методів дослідження структури, фазового та хімічного складу каталізаторів, але найбільший інтерес викликають лабораторні експрес-методи випробування каталітичних властивостей нанесених речовин. Наразі для газової фази використовують реактори проточного типу, а для твердої – термографічні вимірювання. У першому випадку в активну зону трубчастого кварцового реактора поміщають плоскі алюмінієві або титанові пластинки з покриттям ПЕС, які пересипають кварцовим наповнювачем. Регулюють швидкість потоку газу у межах 50 мл·хв⁻¹ і вимірюють концентрацію CO і CO₂ на виході за допомогою газоаналізатора. Зразок поступово нагрівають до заданої температури з кроком 25–50 град зі швидкістю 20 град·хв⁻¹ і витримують при цій температурі до встановлення постійного складу кінцевої реакційної суміші (10–14 хв). Інтервал досліджуваних температур 20–500°C.

Термогравіметричний метод дозволяє встановлювати швидкість і температуру згоряння сажі, яку наносять на каталітичну основу за допомогою, наприклад, полум'я пальника при спалюванні дизельного палива [38,41].

Серед композицій, що не містять перехідних металів, тільки на силікатних покриттях в умовах експерименту досягалася 50% конверсія CO, при цьому покриття на алюмінії виявилися більш активними, ніж на титані. Після нанесення оксидів кобальту і міді температура напівконверсії для силікатних розчинів знизилася на 250–300°C.

Кінетика реакції випалювання дизельної сажі на покриттях, одержаних методом ПЕС

Дериватограми окиснення сажі на шарі каталізатора наведені на рис. 5.

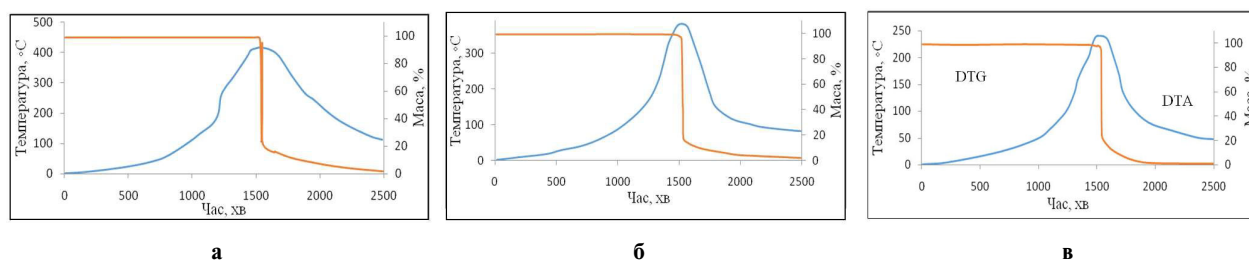


Рис. 5. Дериватограми випалювання чистої сажі (а), сажі на покриттях, одержаних ПЕС, (б) і сажі на аналогічних покриттях, просочених солями міді, кобальту і марганцю (в) [17]

Видно, що температура згоряння чистої сажі і сажі на алюмосилікатному носії складає ~415°C, а на каталітичному шарі, просоченому солями, 238°C. Таким чином можна стверджувати, що чисті алюмосилікати не володіють каталітичною активністю, тобто не впливають на реакції допалу сажі. В той же час каталізатор, просочений солями, знижує температуру згоряння сажі майже на 170°C.

Визначення кінетичних параметрів каталітичного окиснення сажі було здійснено за методиками, наведеними у роботах [17,40,41]. Приклад оброблення дериватограм наведений на рис. 6.

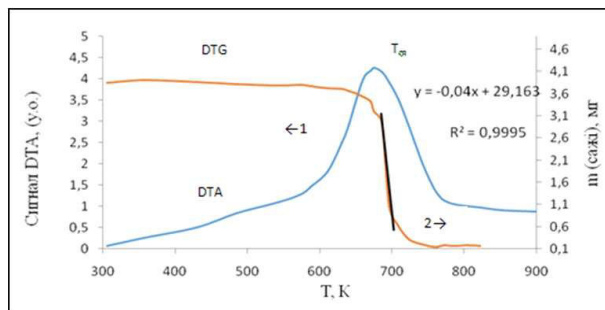


Рис. 6. Приклад оброблення дериваторами [17]

Загальний вираз для швидкості гетерогенної реакції окиснення в твердій фазі при постійній концентрації кисню в повітрі надамо у вигляді:

$$\frac{dm}{dt} = -k_0 e^{-\frac{E_A}{RTm^n}}, \quad (6)$$

де m – поточна маса речовини, (кг); t – час, (с); E_A – енергія активації, (кДж/моль); R – газова стала (8,314 Дж/моль·К); T – температура реакції (К); k_0 – передекспоненціальний фактор в рівнянні Арреніуса; n – порядок реакції (прийнято $n=0,675$).

При аналізі дериватограм на кривій ДТА визначали T_m (температуру в точці максимуму), яка збігається з температурою в точці перетину (T_{inf}) на кривій DTG. Далі визначали масу в точці перетину (m_{inf}). Шляхом лінійної апроксимації кривої термогравіметрії поблизу точки перетину (пряма лінія чорного кольору) можна оціни-

ти значення $\left(\frac{dm}{dT}\right)_{inf}$. Тангенс кута нахилу лінійної апроксимації кривої TG поблизу точки перети-

ну T_{inf} дає значення $-\left(\frac{dm}{dT}\right)_{inf}$.

Аналіз дериваторам некаталітичного згоряння сажі показав, що температура її згоряння перевищує 415°C. Це відповідає даним окиснення сажі, яку наносили на каталітичний шар на алюмінії. На титані ця температура складає 383°C.

Результати модельного розрахунку щодо визначення енергії активації в діапазоні температур 300–1000°C за залежністю $\ln k, 1/T$ наведені на рис. 7.

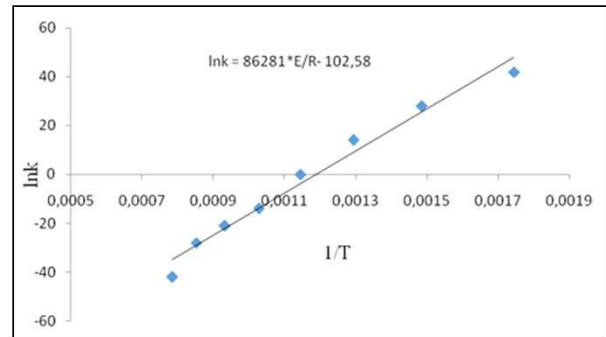


Рис. 7. Результати модельного розрахунку в координатах рівняння Арреніуса [17]

Величина E_0 , розрахована з рис. 7, дорівнює 71,7 кДж/моль, що відповідає діапазону величин, характерних для хімічних процесів (60–120 кДж·моль⁻¹).

Таблиця 2

Кінетичні параметри реакції горіння сажі в присутності чистого і просоченого шару оксидів, одержаних методом ПЕС [17]

Кінетичний параметр	Склад зразка		
	Чиста сажа	Шар ПЕС із сажею	Шар ПЕС після просочування активними компонентами із сажею
$T_m, ^\circ\text{C}$ (експ)	415	415	238
$E_A(n=2/3), \text{кДж/моль}$	69	68	56
$\ln k_0$	3,7	3,2	5,0

Порівняння результатів оброблення дериватографічних кривих реакції розкладання сажі на каталізаторах з різною масою, складом і кількістю каталітичних шарів дозволяє одержа-

ти певні залежності активності каталізатора (за величиною його енергії активації) від способу його приготування [22,42].

Висновки

Розглянуті фактори, що впливають на каталітичне згорання дизельної сажі в інтервалі температур від 200 до 400°C, що важливо для створення нових каталітичних систем. Описані різні методи нанесення каталітичної маси і результати випробування її активності за допомогою прямого реакторного і термогравіметричного аналізу. Встановлено, що технологія ПЕС дозволяє формувати пористі тверді та механічно стійкі покриття з великою поверхнею на металевих (алюміній, титан) носіях різної форми. Показано, що ці покриття дозволяють затримувати на поверхні металів каталітично-активний шар оксидів (Cu, Mn, Co, Mo)/(Al₂O₃, TiO₂)·nSiO₂. Встановлено, що одержані покриття знижують температуру згорання дизельної сажі приблизно на 180°C. Показана можливість одночасного нанесення на поверхню металу комбінованих оксидів, наприклад nAl₂O₃(TiO₂)/W(Mo)O_x. Наведений зразок розрахунку кінетичних параметрів реакції окиснення сажі, оснований на термогравіметричних вимірюваннях.

Подяка

Робота виконувалась в рамках НДР №17/170190 «Функціоналізація оксидно-керамічних покриттів на легких сплавах для об'єктів різного призначення».

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. *Bueno-Lopez A.* Diesel soot combustion ceria catalysts // *Appl. Catal. B.* – 2014. – Vol.146. – P.1-11.
2. *Анциферов В.Н., Макаров А.М., Остроушко А.А.* Высокопористые проницаемые ячеистые материалы – перспективные носители катализаторов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2006. – 227 с.
3. *Стайлз Э.Б.* Носители и нанесённые катализаторы. Теория и практика: Пер. с англ. / Под ред. А.А. Слинкина. – М.: Химия. – 1991. – 240 с.
4. *Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М.* Синтез, свойства и применение катализаторов окисления сажи на основе модифицированных высокопористых ячеистых материалов. – Екатеринбург: УрО РАН, 2007. – 64 с.
5. *Анциферов В.Н., Остроушко А.А., Макаров А.М.* Синтез, свойства и применение катализаторов на основе модифицированных сложнооксидными композициями высокопористых ячеистых материалов. – Пермь: ПГТУ, 2007. – 203 с.
6. *Patcas F., Krysmann W.* Efficient catalysts with controlled porous structure obtained by anodic oxidation under spark-discharge // *Appl. Catal. A.* – 2007. – Vol.316. – P.240-249.
7. *Ведь М.В., Сахненко М.Д.* Каталітичні та захисні покриття сплавами і складними оксидами: електрохімічний синтез, прогнозування властивостей: монографія. – Харків: НТУ «ХПІ», 2010. – 272 с.
8. *Neef J.P.A., Makkee M., Moulijn J.A.* Diesel particulate emission control // *Fuel Process. Technol.* – 1996. – Vol.47. – P.1-69.
9. *Fino D.* Diesel emission control: catalytic filters for particulate removal // *Sci. Technol. Adv. Mater.* – 2007. – Vol.8. – P.93-100.
10. *A review on the catalytic combustion of soot in diesel particulate filters for automotive applications: From powder catalysts to structured reactors / Fino D., Bensaid S., Piumetti M., Russo N.* // *Appl. Catal. A.* – 2016. – Vol.509. – P.75-96.
11. *Анциферов В.Н., Порозова С.Е.* Высокопористые проницаемые материалы на основе алюмосиликатов. – Пермь: изд-во ПГТУ, 1996. – 207 с.
12. *Atribak I., Bueno-Lopez A., Garcia-Garcia A.* Thermally stable ceria-zirconia 643 catalysts for soot oxidation by O₂ // *Catal. Commun.* – 2008. – Vol.9. – No. 2. – P.250-255.
13. *Clyne T.W., Troughton S.C.* A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals // *Int. Mater. Rev.* – 2019. – Vol.64. – P.127-162.
14. *Gel formation and the efficiency of anodic film growth on aluminium / Morlidge J.R., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H., Shimizu K., Wood G.C.* // *Electrochim. Acta.* – 1999. – Vol.44. – P.2423-2435.
15. *Anodic spark deposition of silicates with AC / Shnezhko L.A., Tikhaya L.S., Udovenko Yu.E., Chernenko V.I.* // *Prot. Met.* – 1992. – Vol.27. – P.346-350.
16. *Liang J., Hu L.T., Hao J.C.* Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes // *Appl. Surf. Sci.* – 2007. – Vol.253. – P.4490-4496.
17. *Оксидні каталізатори на металевих носіях для випалювання дизельної сажі / О.О. Калініченко, Н.Л. Гуревіна, Д.О. Міснюк, Л.О. Сніжко* // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2016. – № 2. – С.62-67.
18. *Снежко Л.А.* Перенос заряда в системе металл/оксид/электролит и образование покрытий методом анодно-искрового электролиза: Дис. ... докт. хим. наук: 02.00.05. – Днепропетровск, УГХТУ, 1993.
19. *Миснякин Д.А.* Получение каталитически активных оксидов на алюминии из водных растворов плазмохимическим методом: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.01. – Днепропетровск, УГХТУ, 2006.
20. *Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O.* Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure // *Surf. Coat. Technol.* – 2010. – Vol.205. – P.1659-1667.

21. *Дизайн* активного компонента по порам в катализаторах гидролитических процессов нефтепереработки / М.Д. Смоликов, А.С. Белый, И.Е. Удрас, Д.И. Кирьянов. – Журн. Рос. Хим. Об-ва им. Д.И. Менделеева. – 2007. – № 4. – С.48-56.
22. *Сеттерфильд Ч.* Практический курс гетерогенно-го катализа. – М.: Мир, 1984. – 473 с.
23. *Линеен Б.Г.* Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. – М.: Мир, 1973. – 310 с.
24. *Каталитические свойства* CuMoO_4 с добавками Co , Ni , Ag / К.С. Макаревич, Н.В. Лебухова, П.Г. Чигрин, Н.Ф. Карпович // Неорганические материалы. – 2010. – Т.46. – № 12. – С.1-6.
25. *Каталитическое горение* сажи в присутствии медно-молибдатных систем, полученных разными методами / Н.В. Лебухова, Н.Ф. Карпович, К.С. Макаревич, П.Г. Чигрин // Катализ в промышленности. – 2008. – № 6. – С.35.
26. *Complex formation in electrolyte solutions in the course of plating protective coatings on titanium* / Gnedenkov S.V., Khisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Kon'shin V.V., Bulanova S.B., Gordienko P.S. // Russ. J. Appl. Chem. – 2003. – Vol.76. – No. 1. – P.23-28.
27. *Activity and stability of Co_3O_4 -based catalysts for soot oxidation: the enhanced effect of Bi_2O_3 on activation and transfer of oxygen* / Shang Z., Sun M., Chang S., Che X., Cao X., Wang L., Guo Y., Zhan W., Guo Y., Lu G. // Appl. Catal. B. – 2017. – Vol.209. – P.33-44.
28. *Investigation of copper-cerium oxide catalysts in the combustion of diesel soot* / Courcot D., Abi-Aad E., Capelle S., Aboukais A. // Stud. Surf. Sci. Catal. – 1998. – Vol.116. – P.625-634.
29. *Получение молибдатов меди экстракционно-пиролитическим методом* / Н.Ф. Карпович, К.С. Макаревич, П.Г. Чигрин, Н.В. Лебухова // Химическая технология. – 2009. – № 4. – С.203-208.
30. *The structural catalyst $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ for diesel soot combustion* / Lebukhova N.V., Rudnev V.S., Kirichenko E.A., Chigrin P.G., Lukiyanchuk I.V., Karpovich N.F., Pugachevsky M.A., Kurjavij V.G. // Surf. Coat. Technol. – 2015. – Vol.261. – P.344-349.
31. *Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti-6Al-4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte* / Cheng Y.L., Wu X.Q., Xue Z.G., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. // Surf. Coat. Technol. – 2013. – Vol.217. – P.129-139.
32. *Composite plasma electrolytic oxidation to improve the thermal radiation performance and corrosion resistance on an Al substrate* / Kim D., Sung D., Lee J., Kim Y., Chung W. // Appl. Surf. Sci. – 2015. – Vol.357. – P.1396-1402.
33. *Snizhko L., Lugovskoy A.* Plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum alloys: Kinetics and formation mechanism // Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys. – Eds.: G.E. Totten, M. Tiryakioglu, O. Kessler. – Taylor & Francis. – 2016. – P.1903-1921.
34. *Композиции $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ для каталитического дожига дизельной сажи* / Лебухова Н.В., Руднев В.С., Чигрин П.Г., Макаревич К.С. и др. // Катализ в промышленности. – 2011. – № 2. – С.47-52.
35. *Стабильность* медно-молибдатных катализаторов очистки дизельных выбросов / Лебухова Н.В., Руднев В.С., Кириченко Е.А., Чигрин П.Г. и др. // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2014. – № 2. – С.44-50.
36. *Кириченко Е.А., Лебухова Н.В., Чигрин П.Г.* Синтез молибдата меди методом пиролиза полимерно-солевых композиций // Химическая технология. – 2015. – № 1. – С.2-6.
37. *Soot deep oxidation catalyzed by molybdena and molybdates: a thermogravimetric investigation* / M.A. Hasan, M.I. Zaki, K. Kumari, L. Pasupulety // Thermochim. Acta. – 1998. – Vol.320. – P.23-32.
38. *Stannmore B.R., Brillhac J.F., Gilot P.* The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models // Carbon. – 2001. – Vol.39. – P.2247-2268.
39. *The effects of heat and mass transfer in thermogravimetric analysis. A case study towards the catalytic oxidation of soot* / Neeft J.P.A., Hoornaert F., Makkee M., Moulijn J.A. // Thermochim. Acta. – 1996. – Vol.287. – P.261-278.
40. *Luo K.M.* Calculation of kinetic parameters from DTA curves using the characteristic temperature // Thermochim. Acta. – 1995. – Vol.255. – P.241-254.
41. *Каталитические свойства CuMoO_4 , модифицированного добавками Co , Ni и Ag* / К.С. Макаревич, Н.В. Лебухова, П.Г. Чигрин, Н.Ф. Карпович // Неорганические материалы. – 2010. – Т.46. – № 12. – С.1494-1499.
42. *Калініченко О.О.* Оксидно-керамічні покриття різного функціонального призначення на легких сплавах: Дис. ... канд. техн. наук: 05.17.11, Дніпро, УДХТУ, 2016.

Надійшла до редакції 20.11.2019

AN OVERVIEW OF THE POSSIBILITIES OF PLASMA ELECTROLYTIC SYNTHESIS OF CATALYSTS ON METAL CARRIERS

L.O. Snizhko*, V.O. Holovenko, V.I. Ovcharenko, O.O. Kalinichenko, K.V. Roienko, V.V. Bezditnyi

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

* e-mail: lsniczko@gmail.com

The review provides the main patterns of diesel soot oxidation in the engine. The technology of producing catalysts for automotive filters by plasma electrolytic synthesis is considered. It is shown that the catalytic mass can be deposited on oxide porous layers formed from aqueous solutions on metal structures of any shape. Two following methods of active mass deposition are considered: sequential impregnation of the oxide matrix in solutions of active metals salts and direct deposition of catalytically active elements during the electrolysis. Methods of testing catalysts in the reactions of CO oxidation and combustion of diesel soot using direct reactor and thermogravimetric analysis are described. The kinetics of carbon oxidation on the resulting coatings is considered; the activation energy of the process is calculated. It is shown that, in contrast to the impregnation method which allows introducing active cationic components (Cu^{2+} , Mn^{4+} , Co^{4+} , Mo^{4+}), the plasma electrolytic synthesis method is limited only by the possibility of introducing anionic components (WO_4^{2-} , MnO_4^- , VO_3^- , SbO_2^- , MoO_4^{2-}). It is established that the resulting coatings reduce the combustion temperature of diesel soot in the range of 160–180°C. The possibility of simultaneous deposition of combined oxides on the metal surface, for example, $n\text{Al}_2\text{O}_3(\text{TiO}_2)/\text{W}(\text{Mo})\text{O}_x$, is shown.

Keywords: plasma electrolytic oxidation; catalyst; diesel soot; catalytic combustion of soot; impregnation.

REFERENCES

- Bueno-Lopez A. Diesel soot combustion ceria catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2014, vol. 146, pp. 1-11.
- Antsiferov V.N., Makarov A.M., Ostroushko A.A. *Vysokoporistye pronitsaemye yacheisty materialy – perspektivnye nositeli katalizatorov* [Highly porous permeable cellular materials as promising catalyst supports]. UrO RAN Publishers, Ekaterinburg, 2006. 227 p. (in Russian).
- Stilze E.B., *Nositeli i nanesyonnye katalizatory. Teoriya i praktika* [Carriers and supported catalysts: theory and practice]. Khimiya Publishers, Moscow, 1991. 240 p. (in Russian).
- Antsiferov V.N., Ostroushko A.A., Makarov A.M., Sintez, svoystva i primenenie katalizatorov okisleniya sazhi na osnove modifitsirovannykh vysokoporistykh yacheistykh materialov. [Synthesis, properties and application of carbon black oxidation catalysts based on modified highly porous cellular materials]. UrO RAN Publishers, Ekaterinburg, 2007. 64 p. (in Russian).
- Antsiferov V.N., Ostroushko A.A., Makarov A.M. *Sintez, svoystva i primenenie katalizatorov na osnove modifitsirovannykh slozhnooksidnymi kompozitsiyami vysokoporistykh yacheistykh materialov* [Synthesis, properties and use of catalysts based on highly porous cellular materials modified with complex oxide compositions.]. PGTU Publishers, Perm, 2007. 203 p. (in Russian).
- Patcas F., Krysmann W. Efficient catalysts with controlled porous structure obtained by anodic oxidation under spark-discharge. *Applied Catalysis A: General*, 2007, vol. 316, pp. 240-249.
- Ved' M.V., Sakhnenko M.D., *Katalitychni ta zakhysni pokryttia splavami i skladnymi oksydami: elektrokhimichniy sintez, prognozuvannya vlastyvosti* [Catalytic and protective coatings of alloys and complex oxides: electrochemical synthesis, prediction of properties]. NTU «KhPI» Publishers, Kharkiv, 2010. 272 p. (in Ukrainian).
- Neeft J.P.A., Makkee M., Moulijn J.A. Diesel particulate emission control. *Fuel Processing Technology*, 1996, vol. 47, pp. 1-69.
- Fino D. Diesel emission control: catalytic filters for particulate removal. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2007, vol. 8, pp. 93-100.
- Fino D., Bensaid S., Piumetti M., Russo N. A review on the catalytic combustion of soot in Diesel particulate filters for automotive applications: from powder catalysts to structured reactors. *Applied Catalysis A: General*, 2016, vol. 509, pp. 75-96.
- Antsiferov V.N., Porozova S.E., *Vysokoporistye pronitsaemye materialy na osnove alyumosilikatov* [Highly porous permeable materials based on aluminosilicates]. PGTU Publishers, Perm, 1996. 207 p. (in Russian).
- Atribak I., Bueno-Lopez A., Garcia-Garcia A. Thermally stable ceria-zirconia catalysts for soot oxidation by O_2 . *Catalysis Communications*, 2008, vol. 9, pp. 250-255.
- Clyne T.W., Troughton S.C. A review of recent work on discharge characteristics during plasma electrolytic oxidation of various metals. *International Materials Reviews*, 2019, vol. 64, pp. 127-162.
- Morlidge J.R., Skeldon P., Thompson G.E., Habazaki H., Shimizu K., Wood G.C. Gel formation and the efficiency of anodic film growth on aluminium. *Electrochimica Acta*, 1999, vol. 44, pp. 2423-2435.
- Shnezhko L.A., Tikhaya L.S., Udovenko Yu.E., Chernenko V.I. Anodic spark deposition of silicates with AC. *Protection of Metals*, 1992, vol. 27, pp. 346-350.
- Liang J., Hu L., Hao J. Characterization of microarc oxidation coatings formed on AM60B magnesium alloy in silicate and phosphate electrolytes. *Applied Surface Science*, 2007, vol. 253, pp. 4490-4496.
- Kalinichenko O.A., Gurevina N.L., Misnyankin D.A., Snizhko L.A. Oksydni katalizatory na metalevykh nosiyakh dl'ya vipal'yuvannya dizel'noyi sazhi [Oxide catalysts on the metal carriers for combustion of diesel soot]. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*, 2016, vol. 2, pp. 62-67. (in Ukrainian).
- Snezhko L.A., *Perenos zaryada v sisteme metall/oksid/elektrolit i obrazovanie pokrytii metodom anodnoiskrovogo elektroliza* [Charge transfer in the metal/oxide/electrolyte system and coating formation by the method of anodic spark electrolysis]: thesis for the degree of Doctor of Chemical Sciences, Dnepropetrovsk, 1987. (in Russian).
- Misnyankin D.A., *Poluchenie kataliticheski aktivnykh oksidov na alyuminii iz vodnykh rastvorov plazmokhimicheskim metodom* [Fabrication of catalytically active oxides on aluminum from aqueous solutions by the plasma chemical method]: thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences, Dnepropetrovsk, 2006. (in Russian).

20. Hussein R.O., Nie X., Northwood D.O. Influence of process parameters on electrolytic plasma discharging behaviour and aluminum oxide coating microstructure. *Surface and Coatings Technology*, 2010, vol. 205, pp. 1659-1667.
21. Smolikov M.D., Belyi A.S., Udras I.E., Kir'yanov D.I. Dizain aktivnogo komponenta po poram v katalizatorakh gidroliticheskikh protsessov neftepererabotki [Pore active component design in catalysts of hydrolytic oil refining processes]. *Zhurnal Rossiiskogo Khimicheskogo Obshchestva imeni D.I. Mendeleeva*, 2007, no. 4, pp. 48-56. (in Russian).
22. Setterfild C., *Prakticheskii kurs geterogennogo kataliza* [Practical course of heterogeneous catalysis]. Mir Publishers, Moscow, 1984. 473 p. (in Russian).
23. Lineen B.G., *Stroenie i svoistva adsorbentov i katalizatorov* [The structure and properties of adsorbents and catalysts]. Mir Publishers, Moscow, 1973. 310 p. (in Russian).
24. Makarevich K.S., Lebukhova N.V., Chigrin P.G., Karpovich N.F. Kataliticheskie svoistva CuMoO_4 s dobavkami Co, Ni, Ag [Catalytic properties of CuMoO_4 with the additives of Co, Ni, Ag]. *Neorganicheskie Materialy*, 2010, vol. 46, pp. 1-6. (in Russian).
25. Lebukhova N.V., Karpovich N.F., Makarevich K.S., Chigrin P.G. Kataliticheskoe gorenje sazhi v prisutstvii mednomolibdatnykh sistem, poluchennykh raznymi metodami [Catalytic combustion of soot in the presence of copper-molybdate systems obtained by different methods]. *Kataliz v Promyshlennosti*, 2008, no. 6, pp. 35. (in Russian).
26. Gnedenkov S.V., Khrisanfova O.A., Zavidnaya A.G., Sinebryukhov S.L., Kon'shin V.V., Bulanova S.B., Gordienko P.S. Complex formation in electrolyte solutions in the course of plating protective coatings on titanium. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, vol. 76, pp. 23-28.
27. Shang Z., Sun M., Chang S., Che X., Cao X., Wang L., Guo Y., Zhan W., Guo Y., Lu G. Activity and stability of Co_3O_4 -based catalysts for soot oxidation: the enhanced effect of Bi_2O_3 on activation and transfer of oxygen. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2017, vol. 209, pp. 33-44.
28. Courcot D., Abi-Aad E., Capelle S., Aboukais A. Investigation of copper-cerium oxide catalysts in the combustion of diesel soot. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1998, vol. 116, pp. 625-634.
29. Karpovich N.F., Makarevich K.S., Chigrin P.G., Lebukhova N.V. Poluchenie molibdatov medi ekstraktsionnopyroliticheskim metodom [Preparation of copper molybdates by the extraction pyrolytic method]. *Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2009, no. 4, pp. 203-208. (in Russian).
30. Lebukhova N.V., Rudnev V.S., Kirichenko E.A., Chigrin P.G., Lukiyanchuk I.V., Karpovich N.F., Pugachevsky M.A., Kurjavij V.G. The structural catalyst $\text{CuMoO}_4/\text{TiO}_2/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ for diesel soot combustion. *Surface and Coatings Technology*, 2015, vol. 261, pp. 344-349.
31. Cheng Y.L., Wu X.Q., Xue Z.G., Matykina E., Skeldon P., Thompson G.E. Microstructure, corrosion and wear performance of plasma electrolytic oxidation coatings formed on Ti-6Al-4V alloy in silicate-hexametaphosphate electrolyte. *Surface and Coatings Technology*, 2013, vol. 217, pp. 129-139.
32. Kim D., Sung D., Lee J., Kim Y., Chung W. Composite plasma electrolytic oxidation to improve the thermal radiation performance and corrosion resistance on an Al substrate. *Applied Surface Science*, 2015, vol. 357, pp. 1396-1402.
33. Snizhko L., Lugovskoy A. Plasma electrolytic oxidation coatings on aluminum alloys: Kinetics and formation mechanism. In: G.E. Totten, M. Tiryakioglu, O. Kessler (eds.) *Encyclopedia of Aluminum and Its Alloys*, 2016, pp. 1903-1921.
34. Lebukhova N.V., Rudnev V.S., Chigrin P.G., Makarevich K.S. Kompozitsii $\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ dl'ya kataliticheskogo dozhiga dizel'noi sazhi [$\text{Li}_2\text{Cu}_2(\text{MoO}_4)_3/\text{TiO}_2+\text{SiO}_2/\text{Ti}$ compositions for catalytic afterburning of diesel soot]. *Kataliz v Promyshlennosti*, 2011, no. 2, pp. 47-52. (in Russian).
35. Lebukhova N.V., Rudnev V.S., Kirichenko E.A., Chigrin P.G. Stabil'nost' mednomolibdatnykh katalizatorov ochistki dizel'nykh vybrosov [The stability of coppermolybdate catalysts for cleaning diesel emissions]. *Ekologicheskii Vestnik Nauchnykh Tsentrov ChES*, 2014, no. 2, pp. 44-50. (in Russian).
36. Kirichenko E.A., Lebukhova N.V., Chigrin P.G. Sintez molibdata medi metodom piroliza polimernosolevykh kompozitsii [Synthesis of copper molybdate by the method of pyrolysis of polymer salt compositions]. *Khimicheskaya Tekhnologiya*, 2015, no. 1, pp. 2-6. (in Russian).
37. Hasan M.A., Zaki M.I., Kumari K., Pasupulety L. Soot deep oxidation catalyzed by molybdena and molybdates: a thermogravimetric investigation. *Thermochemica Acta*, 1998, vol. 320, pp. 23-32.
38. Stanmore B.R., Brilhac J.F., Gilot P. The oxidation of soot: a review of experiments, mechanisms and models. *Carbon*, 2001, vol. 39, pp. 2247-2268.
39. Neef J.P.A., Hoornaert F., Makkee M., Moulijn J.A. The effects of heat and mass transfer in thermogravimetric analysis. A case study towards the catalytic oxidation of soot. *Thermochemica Acta*, 1996, vol. 287, pp. 261-278.
40. Luo K.M. Calculation of kinetic parameters from DTA curves using the characteristic temperature. *Thermochemica Acta*, 1995, vol. 255, pp. 241-254.
41. Makarevich K.S., Lebukhova N.V., Chigrin P.G., Karpovich N.F. Kataliticheskie svoistva CuMoO_4 , modifitsirovannogo dobavkami Co, Ni i Ag [Catalytic properties of CuMoO_4 modified with Co, Ni and Ag]. *Neorganicheskie Materialy*, 2010, vol. 46, no. 12, pp. 1494-1499. (in Russian).
42. Kalinichenko O.O., *Oksydno-keramichni pokryttya riznogo funktsional'nogo pryznachennya na legkykh splavakh* [Oxide ceramic coatings of various functional purpose on light alloys]: thesis for the degree of Candidate of Technical Sciences, Dnipro, 2016. (in Ukrainian).