

## ***ПЕРСПЕКТИВИ ЗАСТОСУВАННЯ ПЕО-ПОКРИВІВ НА ВЕНТИЛЬНИХ МЕТАЛАХ В ЕКОЛОГІЧНОМУ КАТАЛІЗІ***

**Каракуркчі Г.В., Сахненко М.Д., Ведь М.В. (м.Харків)**

Забруднення хімічними речовинами на даний час вважається однією з основних проблем екології. Найбільш ефективним інструментом знешкодження забруднюючих речовин газових викидів і стічних вод до рівня гранично допустимих концентрацій є каталітичні реакції. Це досягається поєднанням обмеженого кола перетворень токсикантів з використанням високоселективних і поліфункціональних каталізаторів. Тому розробка ефективних каталітичних матеріалів для нейтралізації речовин, що

забруднюють навколишнє середовище, є актуальним і перспективним напрямком екологічного каталізу.

Найбільш поширеною і технологічною формою каталізатора є нанесення каталітично активного компонента на структуровану підкладку. Серед способів одержання таких каталітичних систем найбільш доступним і перспективним є плазмово-електролітичне оксидування (ПЕО) вентильних металів. ПЕО полягає в оксидуванні поверхні оброблюваного матеріалу під дією короткоживучих електричних розрядів при високій напрузі в водних розчинах електролітів. Особливістю ПЕО є можливість одержання в одному технологічному процесі високорозвиненої поверхні матеріалу-носія й каталітично активного шару [1].

Варіювання складу робочих розчинів та умов обробки матеріалу-носія дозволяє гнучко керувати процесом одержання каталітичних покривів і змінювати в широких межах хімічний склад сформованих матеріалів. Крім цього, при ПЕО-обробці формування каталітично активного шару можливо на деталях значних розмірів і геометрично складної форми. Це істотно розширює область використання таких каталітичних систем. Простота обладнання для електрохімічної обробки і нетоксичність робочих електролітів дозволяють позиціонувати ПЕО як екологічно безпечну ресурсощадну технологію одержання каталізаторів з широкою сферою застосування. ПЕО-покриви на вентильних металах, зокрема алюмінії та титані, мають каталітичні властивості і широко використовуються в гетерогенному каталізі. Оксид титану є також фотокаталізатором для реакцій нейтралізації токсикантів в газовому середовищі і розчинах, проте ефективність індивідуальних оксидів недостатньо висока.

Введення до складу оксидних систем  $TiO_2$  та  $Al_2O_3$  додаткових компонентів збільшує ефективність каталітичної дії оксидно-металевих систем. Включення може відбуватися як безпосереднім захопленням композиційних частинок з електроліту в процесі росту оксидного шару, так і за рахунок термохімічних й електрохімічних перетворень компонентів робочого розчину.

До складу оксидних поверхневих шарів можуть бути введені неметали, сполуки благородних, перехідних, рідкісних і розсіяних елементів.

Каталітичні покриття на зразках (сплави АЛ25 та ВТ1-0) формували методом ПЕО в гальваностатичному режимі з використанням джерела постійного струму Б5-50. Густина струму формовки становила 1-20 А/дм<sup>2</sup>, напруга – до 240 В. Оксидування проводили при постійному перемішуванні в лужних розчинах, до складу яких вводили катіони кобальту або мангану (табл. 1). Час формування становив 30-60 хвилин. Температуру підтримували проточним циркуляційним охолодженням в межах 25-30 °С.

Підготовка поверхні зразків до формування ПЕО-покривів включала механічну очистку від жирових та технологічних забруднень, знежирення, травлення, промивання водою.

Таблиця. Склад електролітів та параметри формування ПЕО-покривів

Підкладка	Електроліт		Густина струму $j$ , А/дм <sup>2</sup>
	Компоненти	Концентрація, моль/дм <sup>3</sup>	
Сплав алюмінію АЛ25	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,4	3,0...5,0
	CoSO <sub>4</sub>	0,1	
Сплав титану ВТ1-0	NaOH	0,005...1,0	10,0...20,0
	KMnO <sub>4</sub>	0,05...0,2	
	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,3	
	Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub>	0,1	
	CoSO <sub>4</sub>	0,1	1,0...5,0
	K <sub>4</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,1	
	KMnO <sub>4</sub>	0,1...0,3	

Дослідження морфології поверхні одержаних покриттів проводили з використанням сканівного електронного мікроскопа ZEISS EVO 40XVP. Топографію поверхні ПЕО-покривів вивчали на атомно-силовому мікроскопі НТ-206. Для визначення хімічного складу поверхневих шарів використовували енерго-дисперсійний спектрометр Oxford INCA Energy 350 з інтегрованим програмним середовищем SmartSEM.

Каталітичну активність сформованих покриттів тестували в модельній реакції окислення СО в СО<sub>2</sub>. Експериментальні дослідження проводили на

лабораторному стенді в трубчастому проточному реакторі. ПЕО-покриви на АЛ25 додатково тестували в процесі згоряння і каталітичного перетворення токсичних речовин в циліндрі двигуна внутрішнього згоряння. Для цього покриви безпосередньо формували на кришці поршня одноциліндрового безнаддувного дизеля.

За результатами проведених досліджень встановлено, що використання комплексних електролітів сприяє підвищенню стабільності та терміну експлуатації робочих розчинів, а також більш рівномірному розподілу допуючих компонентів по поверхні оброблюваного матеріалу.

Хронограми формуючої напруги змішаних оксидних покривів на алюмінії та титані мають класичний вид і розділені на характерні області: доіскрову, іскрову, мікродугових та дугових розрядів. Характеристики стадій ПЕО вентильних металів залежать від природи оброблюваного матеріалу та складу електроліту.

Показано, що включення допанта до складу синтезованих оксидних покривів змінює морфологію поверхні оброблюваних матеріалів. На сплавах титану та алюмінію одержані рівномірні змішані оксидні покриви з вмістом кобальту – до 23,6 ат. %, мангану – до 36 ат. %. Сформовані ПЕО-покриви мають високий ступінь розвитку поверхні, що підтверджується результатами аналізу з використанням скануючої зондової мікроскопії [2].

Склад, морфологія і топографія поверхні сформованих ПЕО-покривів є передумовою їх високої каталітичної активності в окисно-відновних реакціях. Аналіз результатів тестування каталітичної активності синтезованих матеріалів дозволяє зробити висновок, що вони не поступаються контактам з вмістом дорогоцінних металів. В модельній реакції окиснення монооксиду вуглецю найбільш ефективними є системи із вмістом мангану.

Використання ПЕО-покриву поршня двигуна внутрішнього згоряння призводить до зниження температури запалювання паливної суміші. Внаслідок цього скорочується фаза некерваного горіння палива і час його згоряння. Зазначені особливості процесу горіння з урахуванням каталітичних процесів на

поверхні оксидного покриття поршня забезпечують зниження кількості токсичних викидів двигуна з газами, що відходять.

Таким чином, ПЕО-покриви, доповані кобальтом та манганом можуть знайти ефективне застосування в технологіях екологічного каталізу для знешкодження токсичних компонентів під час використання в системах повітря- і водоочищення. ПЕО-покриви, сформовані безпосередньо на деталях поршневої групи ДВЗ, є перспективними для внутрішньоциліндрового каталізу з метою зниження токсичності викидів двигунів [3].

**Список використаних джерел:**

1. Karakurkchi, A. *Application of oxide-metallic catalysts on valve metals for ecological catalysis* / A. Karakurkchi, M. Sakhnenko, M. Ved, A. Galak, S. Petrukhin // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2017. – Vol. 5/10 (89). – P. 12–18.
2. Sakhnenko, N. D. *Chapter 38. Nanoscale Oxide PEO Coatings Forming from Diphosphate Electrolytes* / N. D. Sakhnenko, M. V. Ved, A. V. Karakurkchi // *Nanophysics, Nanomaterials, Interface Studies, and Applications: Selected Proceedings of the 4th International Conference Nanotechnology and Nanomaterials (NANO-2016), August 24-27, 2016, Lviv, Ukraine; Editors: O. Fesenko, L. Yatsenko*. – Springer International Publishing AG, 2017. – P. 159–184.
3. Parsadanov, I. V. *Increasing the efficiency of intra-cylinder catalysis in diesel engines [Text]* / I. V. Parsadanov, N. D. Sakhnenko, M. V. Ved', I. V. Rykova, V. A. Khyzhniak, A. V. Karakurkchi, A. S. Gorokhivskiy // *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. – 2017. – № 6. – P. 75–81.