

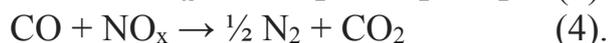
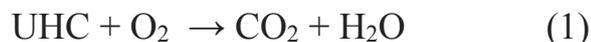
**ФОРМУВАННЯ КАТАЛІТИЧНОАКТИВНИХ ШАРІВ АВТОМОБІЛЬНИХ ПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ВІДПРАЦЬОВАНИХ ГАЗІВ НА ОСНОВІ ПЕРОВСКІТІВ ЛАНТАНОЇДІВ І ПЕРЕХІДНИХ ЕЛЕМЕНТІВ**

**Стороженко Д.О., Дрючко О.Г., Бунякіна Н.В., Іваницька І.О., Китайгора К.О., Ханюков В.О. (м. Полтава)**

Нині розробка і вдосконалення автомобільних трикомпонентних каталізаторів, як і раніше, залишається важливою тематикою сучасних досліджень [1] через жорсткість норм викидів та збільшення ціни і дефіциту дорогоцінних металів. Встановлено, що серед інших класів каталітичних матеріалів, перовскітні оксиди є цінними альтернативами традиційно використовуваним композиціям на основі платини, паладію, родію. Вони демонструють свою придатність для широкого спектра автомобільних застосувань. Інтерес до цих каталізаторів за останні десять років активізувався за рахунок відкриття можливості їх регенерації і самовідновлення властивостей (яка, в принципі, добре застосовна і до інших каталітичних процесів на їх основі), а також можливості зменшення кількості використання критичних елементів без серйозного зниження каталітичних характеристик.

Незгорілі вуглеводні (УНС), монооксид вуглецю (СО) і оксиди азоту (NO<sub>x</sub>) є основними шкідливими газами, присутніми у вихлопі двигунів внутрішнього згоряння. Щоб відповідати суворим рівням норм викидів (що вводяться законодавчо), ці сполуки мають бути усунені (конвертовані) до того, як вони будуть випущені в навколишнє середовище. Для цієї мети транспортні засоби оснащені трьома каталітичними перетворювачами, по одному на кожен речовину, кількість якої необхідно знизити, – конструктивно, трикомпонентним (триходовим) каталітичним перетворювачем. Це досконалий пристрій з багатьма функціями і можливістю управління у вихлопній системі автомобіля призначений для зниження токсичних викидів в атмосферу шляхом відновлення оксидів азоту і допалення чадного газу і недогорілих вуглеводнів. Він

складається з системи каталітично активних компонентів, нанесених на монолітний стільниковий субстрат, який дозволяє одночасне перетворення УНС, СО і NO<sub>x</sub> у безпечні СО<sub>2</sub>, Н<sub>2</sub>О і N<sub>2</sub> (схеми реакцій (1) – (4)):



РЗЕ-вмісні оксиди перовскітного типу, виявляючи високу активність і стабільність, відповідають комплексу вимог для практичної функціональної, технічної і конструкторської реалізації у таких конверторах.

Для отримання активних фаз перовскітного типу провідні фірми-виробники використовують занурення (просочування) структурованих носіїв стільникового чи кулько-подібного типу у водний розчин попередників – солей нітратів заданого складу (можливе нанесення способом розпилення чи іншим) за відсутності будь-яких добавок або в присутності хелатуючих агентів (наприклад, лимонної кислоти (метод Печіні)), що дозволяють отримувати об'ємно-асоційовані (полімеризовані) висококонцентровані гомогенні розчини нітратних прекурсорів. Послідує двох стадійне термооброблення – сушка у звичайній печі (80–200 °С) або в мікрохвильовій печі (забезпечує однорідну сушку, запобігаючи перерозподіл активних компонентів і, отже, забезпечуючи їх гарний розподіл на носії) та подальше прожарювання при 700–1100 °С – перетворює попередники в заданий оксид перовскітного типу. Зазвичай отримують фазово-чисті матеріали. Їх активний фазовий шар товщиною 2–160 мкм, що покриває стінки структурованого носія, демонструє високу продуктивність через добру доступність до його активних ділянок.

Гарною альтернативою раніше описаним процедурам є синтез методом спалювання розчину. Він дозволяє отримувати пористий добре зафіксований перовскітний шар з меншим числом технологічних ступеней. Після занурення у водний розчин, що містить попередники – нітрати відповідних елементів

(окисники), сечовину, гліцин (паливо) і нітрат амонію (прискорювач горіння), структурований носій піддають нагріванню до самозаймання системи (200–300 °С). Протягом декількох хвилин теплота, що виділяється при спалюванні палива (гліцину), дозволяє перетворювати попередники нітратів у фазу чистого оксиду перовскітного типу. Виділення великих кількостей газоподібних продуктів за дуже короткий проміжок часу під час згоряння дає товсте, дуже пористе і губчасте покриття товщиною 40–100 мкм з високою питомою поверхнею (4–30 м<sup>2</sup> · г<sup>-1</sup>). Така структура мінімізує падіння тиску газового потоку і покращує масоперенос. Покриття, отримані за такою процедурою, демонструють відмінну адгезію. Їх термічне старіння при температурах до 850 °С в присутності SO<sub>2</sub> або води не створює значної дезактивації, і ніяких хімічних взаємодій між активною фазою і структурованим носієм не виявлено.

У ході дослідження:

- вивчено існуючі технології формування перовскітоподібних фаз для розв'язання новітніх прикладних завдань по створенню структурованих каталізаторів обробки вихлопних газів двигунів внутрішнього згоряння з використанням нітратних прекурсорів перехідних, рідкісноземельних, лужних, лужноземельних елементів; з'ясовано умови їх проведення та особливості;
- сформульовані функціональні, технічні, технологічні, експлуатаційні вимоги до вибору таких матеріалів, їх стійкості, стабільності, відтворюваності;
- вивчено можливі способи формування монофазних перовскітоподібних оксидних функціональних матеріалів; переваги і недоліки кожного із них;
- досліджуються способи керування технічними параметрами таких матеріалів шляхом вибору складу, умов синтезу і послідуочого оброблення [2 – 4];
- з'ясовано можливості застосування перовскітоподібних РЗЕ-вмісних оксидних фаз як альтернатив до конкретних сфер їх використання в автомобілебудуванні;

- вивчено позитивний досвід практичного використання перовскітоподібних РЗЕ-вмісних оксидних фаз у каталітичних конверторах відпрацьованих газів у сучасних вихлопних системах автомобілів;

- з'ясовуються можливості використання набутих знань для керування вказаними процесами й одержання матеріалів із заданим набором структурно-чутливих характеристик.

Виявлено, що процеси одержання каталітичноактивних оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів із використанням нітратів елементів різної електронної структури хімічним змішуванням вихідних компонентів при спільному виділенні продуктів із рідкої фази послідовним чи сумісним осадженням з наступним термообробленням відбуваються стадійно, через утворення низки проміжних фаз. Їхній склад, вміст і поведінка в кожному конкретному випадку потребують попередніх системних емпіричних знань про їхню сумісну поведінку в повних концентраційних співвідношеннях у заданому температурному інтервалі. Встановлено відмінності в поведінці структурних компонентів у системах лантаноїдів церієвої й ітрієвої підгруп, у їхньому характері взаємодії, стадійності, особливостях і закономірностях перебігу.

Одержані нові знання становлять основу для:

- пошуку способів збільшення активності Ln-форм;
- з'ясування природи послідовних термічних перетворень у нітратних РЗЕ-вмісних багатокомпонентних системах різних агрегатних станів у ході їхнього термооброблення; умов утворення й існування, властивостей проміжних фаз; впливаючих факторів; можливих способів керування одержання цільового продукту;

- у разі створення сучасних досконалих низькозатратних технологій синтезу функціональних матеріалів різного призначення із відтворювальними властивостями.

**Список використаних джерел:**

1. *Structured catalysts based on perovskite and their use as three-way catalytic converters-Overviewю / Sylvain Kiv, Santosh Kumar Matam, David Ferry and Anke Weidenkaff // Catalysts*

2014, 4 (3), P. 226-255. 2. Особливості перетворень у РЗЕ-вмісних системах нітратних прекурсорів у підготовчих процесах формування перовскітоподібних оксидних матеріалів. / О.Г. Дрючко, Д.О. Стороженко, Н.В. Бунякіна та ін. // Вісник НТУ «ХПІ». – 2016. – № 22 (1194). – С. 63–71. 3. Storozhenko D.O., Dryuchko O.G., Buniyaka N.V., Ivanitskaia I.O. Phase Formation in REE-Containing Water-Salt Systems at the Preparatory Stages of the Multicomponent Oxide Functional Materials Formation. *Innovations in Corrosion and Materials Science*. 2015, vol. 5, no. 2, pp. 80–84. 4. Дрючко О. Г., Стороженко Д.О., Іваницька І. О., Бунякіна Н. В. Деякі тенденції створення оксидних РЗЕ – вмісних функціональних матеріалів із використанням нітратних систем // Вісник національного технічного університету «ХПІ». – 2011. – № 50. – С. 23–28.

**ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕТВОРЕНЬ У СИСТЕМАХ НІТРАТНИХ  
ПРЕКУРСОРІВ ЛАНТАНОЇДІВ І ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ У ХОДІ  
ФОРМУВАННЯ ФОТОКАТАЛІТИЧНО-АКТИВНИХ НАНОШАРУВАТИХ  
ПЕРОВСКІТОПОДІБНИХ ФАЗ**

**Дрючко О.Г., Стороженко Д.О., Бунякіна Н.В., Іваницька І.О.,  
Ханюков В.О., Китайгора К.О. (м. Полтава)**

У повідомленні продовжується обговорення й аналіз результатів дослідження особливостей спільної поведінки структурних компонентів у системах прекурсорів нітратів лантаноїдів і лужних металів на підготовчих стадіях у ході формування РЗЕ-вмісних оксидів зі структурою перовскіта, граната з використанням методів «м'якої хімії» і тепловою активацією.

Одним із найбільш перспективних класів складних оксидних матеріалів рідкісноземельних елементів і титану є наноструктуровані шаруваті перовскітоподібні сполуки (фази Раддлесдена-Поппера, Діона-Якобсона) і тверді розчини на їхній основі з товщиною одного шару приблизно 0,5 нм.

Нові відомості щодо реакційної здатності й перетворення шаруватих перовскітоподібних оксидів, стабілізації фотокаталітично- і сенсорноактивної кристалічної модифікації  $\text{TiO}_2$  – анатаза ініціювали продовження нашого дослідження за цією тематикою. І сьогодні з'ясовуються способи управління