МЕХАНІЧНА ІНЖЕНЕРІЯ (131, 132, 133)

УДК 669.295.539.121

СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛІЗАТОРА НА ОКСИДНОМУ НОСІЇ НА ОСНОВІ АЛЮМІНІЮ

Кандидати техн. наук В. В. Субботіна, В. В. Білозеров, д-р фіз.-мат. наук О. В. Соболь

STRUCTURE AND PROPERTIES OF HETEROGENEOUS CATALYST ON AN OXIDE CARRIER BASED ON ALUMINIUM

PhD (Tech.) V. V. Subbotina, PhD (Tech.) V. V. Belozerov, D. Sc. (Phys-Math.) O. V. Sobol

DOI: https://doi.org/10.18664/1994-7852.191.2020.217284

Анотація. *В роботі оптимізувалася технологія МДО з метою отримання високої розвиненості покриттів та їх гарної адгезії з основою для створення високоефективного гетерогенного каталізатора на оксидному носії системи Pt/Al_2O_3. Методами МДО на сплаві Д16 і технічному алюмінії А97 отримані оксидні покриття різного фазового складу, різної структури поверхні і шорсткості, товщиною 20–100 мкм. Показано, що структура і морфологія поверхні покриттів визначається умовами електролізу, що дозволяє проводити їх оптимізацію для підвищення ефективності використання. Виявлено закономірності впливу -фазово-структурного стану і морфології МДО-покриттів на ефективності їх використання в системі Pt/Al_2O_3 як каталізаторів очищення оксиду азоту, що дозволило досягти величини коефіцієнта очищення понад 90 %.*

Ключові слова: *алюмінієвий сплав, мікродугове оксидування, шорсткість, фазовий склад, коефіцієнт очищення.*

Abstract. *In this study, the MAO technology was optimized in order to obtain a high development of coatings and their good adhesion to the substrate for the creation of a highly efficient heterogeneous catalyst on the oxide carrier of the Pt/Al_2O_3 system. Oxide coatings of different phase composition, surface structure and roughness, with a thickness of 20 –100 μm were obtained by MAO methods on D16 alloy and A97 commercial aluminum. It is shown that the structure and morphology of the surface of the coatings is determined by the conditions of electrolysis, which allows their optimization to improve efficiency. It is determined that the surface coating layer consists of the following phases: γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3 and $3\,Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (mullite). On the D16 alloy there was a predominant formation of γ-Al_2O_3 and α-Al_2O_3 phases. Increasing the duration of microarc oxidation increases the content in the coating of the α-Al_2O_3 phase. It is established that the use of MAO technology allows to change the morphology of the surface and its roughness in a wide range. The formation of two types of surface inhomogeneity in the planar growth region of coatings is revealed: with a relatively small size of such formations (up to 50 μm) and with the formations of the second type, the sizes of which in the planar growth region of MAO coatings reach 300 μm.*

It is determined that the purification coefficient of nitrogen oxide in Pt/Al_2O_3 catalysts is temperature dependent. At relatively low (150°C) and high (300°C) temperatures the highest value of α is achieved in systems based on MAO coatings with binary (γ-Al_2O_3 and α-Al_2O_3) phase composition. In the temperature range of the most effective cleaning (200–250°C) the greatest

influence on their efficiency, apparently, has a surface morphology, namely, the formation of large (up to 300 μm) formations of surface inhomogeneity in the growth plane. In this case, the purification coefficient (for the reduction of nitrogen oxides) α reaches 92 %.

The results of the study can be used in the development and creation of a new type of catalysts for the Pt/Al_2O_3 system.

Keywords: *aluminum alloy, microarc oxidation, roughness, phase composition, purification coefficient.*

Вступ. Нейтралізація шкідливих викидів (найбільшою мірою – оксидів азоту і вуглецю) вихлопних газів автотранспортних машин є нагальним завданням сучасної екології та навколишнього середовища. Ці шкідливі викиди значно подразнюють слизові оболонки очей, носа, руйнують легені людини. Зокрема оксид азоту при русі дихальним трактом взаємодіє з вологою верхніх дихальних шляхів, утворюючи азотну й азотисту кислоти. Ефективним способом очищення відпрацьо-ваних газів від незгорілих вуглеводнів є використання нанесених на носії каталізаторів у реакціях довідпалювання і селективного каталітичного відновлення.

Для цього в наш час усе більшого поширення набувають гранульовані та монолітні каталітичні системи, які містять активні метали на різних носіях. Як носії застосовують як природні, так і синтетичні матеріали (оксиди, алюмосилікати та ін.).

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Оксиди перехідних металів, а також благородні метали, в тому числі нанесені на керамічні моноліти та металеві підкладки, застосовують як каталізатори окиснення-відновлення [1, 2]. Як активний компонент використовують один або кілька металів Mn, Fe, Cr, V, Mo, Co, Ni, W, Cu, Sn, Au, Pt, Pd, Rd, Ir, Rh [3]. Для нанесення каталітично активної маси на металевий носій в багатьох випадках необхідно використовувати «підшар», або вторинний носій, який поліпшує зчеплення з підкладкою і надає каталізатору більш високу порівняно з металом питому поверхню.

Вперше перспектива отримання каталізаторів на металевих поверхнях методом «оксидування в умовах іскрового розряду», який пізніше отримав назву мікродугового оксидування (МДО), була описана в роботі [4].

МДО одночасно властиві риси двох різних методів модифікації: нанесення покриттів (тобто модифікації з приростом товщини) і зміни стану, структури, властивостей поверхні і приповерхневих шарів (тобто без збільшення товщини).

Для МДО-покриттів найбільша ефективність використання як матеріалу-носія передбачається для оксиду алюмінію γ-Al_2O_3 [5]. Оксид алюмінію γ-Al_2O_3 становить великий інтерес, оскільки він є одним з найефективніших носіїв для активного компонента, зокрема використовується в каталізаторах відновлення оксидів азоту [6], окиснювання CO [7], отримання сингазу [8], окиснювання аміаку [9] та ін.

Для нанесення покриття на основі алюмінію на сьогодні використовуються такі методи: просочування суспензією, термічне напилення, електрофоретичне осадження, хімічне осадження з газової фази (CVD – chemical vapor deposition), електрохімічне осадження, кристалізація з розчину. Однак у всіх цих методів є кілька суттєвих недоліків, пов'язаних з низькою адгезією, великою тривалістю процесу, якістю покриттів та ін. Метод мікродугового оксидування в поєднанні зі спеціальними матеріалами дозволить значною мірою позбутися цих недоліків, а також досягти унікальних властивостей з високими механічними характеристиками до матеріалу основи.

При цьому на сьогодні не існує єдиних підходів і принципів у виборі

складу електроліту і режиму оксидування для отримання необхідних функціональних властивостей. Тому в кожному конкретному випадку вони підбираються емпірично.

Слід зазначити, що практична реалізація мікроплазмового процесу завжди вимагає ретельного узгодження пари «метал–електроліт». Одним з найпростіших і широко використовуваних електролітів для оброблення сплавів на основі Al є розбавлений (2–8 г/л) розчин КОН, який дає можливість отримувати якісні, високотверді покриття. У ряді випадків для збільшення товщини модифікованого шару при мікро-плазмовому обробленні використовувати-меться додавання технічно рідкого скла (Na_2SiO_3) до складу електроліту.

Як активний метал найбільшу ефективність показала платина [10].

Мета і завдання дослідження. Метою роботи було використати технологію мікродугового оксидування (МДО) для створення каталізаторів системи Pt/Al_2O_3; оцінити ефективність працездатності каталізаторів з очищення оксиду азоту.

При цьому потрібно вирішити такі питання:

– підібрати умови електролізу (склад електроліту, електричні параметри процесу, тривалість оброблення), що забезпечують протікання процесу в режимі мікродугових розрядів і отримання покриттів з розвиненою поверхнею і шорсткістю;

– вивчити структурні особливості покриттів та їх властивості залежно від умов електролізу;

– дослідити каталітичні властивості системи Pt/Al_2O_3 з відновляння оксиду азоту;

– проаналізувати отримані результати і зробити висновки щодо доцільності МДО-технології при створенні каталізаторів.

Основна частина дослідження. У роботі використовувалися зразки зі сплавів А97 і Д16 розміром 100 х 20 х 5 мм. Склад сплавів наведено в табл. 1.

Мікродугове оксидування проводилося у ванні об’ємом 100 л. Під час процесу МДО забезпечувалося охолоджування і барботування електроліту [11]. Корпус ванни використовувався як протиелектрод. Застосовувалося джерело живлення конден-саторного типу потужністю 40 кВт, оксиду-вання проводилося в анодно-катодному режимі. Середнє значення напруги стано-вило 380 В. Для виходу процесу на стадію мікродугових розрядів використовувалася щільність струму 20–40 А/дм^2.

Таблиця 1

Хімічний склад алюмінієвих сплавів

Марка сплаву	Хімічні компоненти, %			
	Al	Cu	Mg	Mn
А97	основа (не менш 99,97 %)	0,005	0,005	0,002
Д16	основа	3,8–4,9	1,2–1,8	0,3–0,9

Покриття формувалися в електролітах чотирьох типів, склад яких вибирався відповідно до результатів попередніх досліджень [12].

Для приготування електролітів застосовували їдкий калій КОН, натрієве рідке скло Na_2SiO_3 і дистильовану воду. При цьому для електролізу використовувалися чотири суміші: 1 г/л КОН + 3 г/л Na_2SiO_3, 1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3, 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 і 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3.

Тому МДО-процес проводився в лужно-силікатному електроліті різного

складу на установці конденсаторного типу в анодно-катодному режимі.

Визначення фазового складу МДО-покриттів здійснювалося за результатами рентгенофазового аналізу. Дослідження проводилися на установці ДРОН-3 у моно-хроматизованому випромінюванні $K_{\alpha\text{-}Cu}$. Дифракційні спектри знімалися за схемою Брегга–Брентано на відбиття. Знімання здійснювалося як у безперервному, так і поточковому режимі із кроком $2\theta = 0{,}1°$. Мінімальна виявлюваність структурних складових становить похибку близько 1 %. Така точність виявлення була визначена шляхом порівняння реперних ліній фаз із базовими сумішами.

Для проведення кількісного фазового аналізу використовувався метод еталонних сумішей [13]. Для цього були побудовані градуювальні графіки залежності інтенсивностей ліній порівняння від складу суміші.

Для дослідження рельєфу застосовувалася растрова електронна мікроскопія на установці РЕМ МА 101.

Товщина покриття визначалася на вихровому товщиномірі ВТ-10 НЦ. Похибка у вимірюванні товщини покриття становила не більше 5 % при найменшій товщині покриття (близько 10 мкм). Мікротвердість визначалася на приладі ПМТ-3.

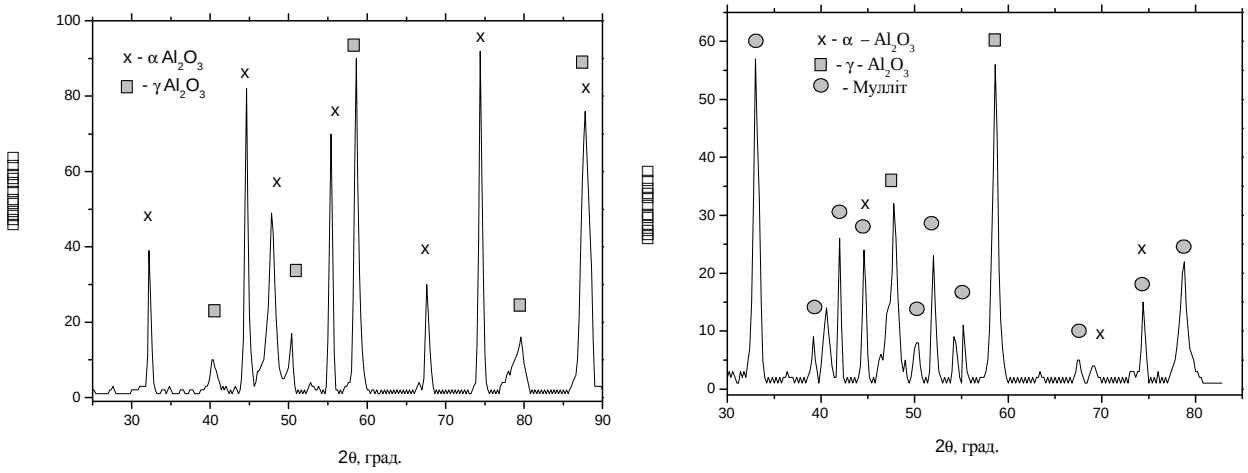
На сформовані покриття наносилася платина шляхом просочування зразків у розчині хлориду платини та подальшого відновлювання при температурі 350–500 °С. Активний компонент (Pt) наносився шляхом занурення в 10-відсотковий розчин $HPtCl_6$ (температура сорбції 25 °С). Час, необхідний для досягнення повної адсорбційної ємності, становив 1 хв. У результаті вміст платини у всіх типах каталізаторів був близько 0,01 г.

Коефіцієнт очищення від оксиду азоту (α) визначався методом евакуйованих колб [14].

МДО-технологія дозволяє перетворити поверхневі шари алюмінієвих сплавів у високотемпературні модифікації оксидів алюмінію.

Оброблення алюмінієвих сплавів і алюмінію в лужно-силікатному електроліті формує покриття, яке має двошарову будову і незалежно від умов електролізу характе-ризується дуже розвиненою поверхнею і пористістю [11]. Ці чинники дають підставу використовувати МДО-технологію для створення каталізаторів на основі Pt / Al_2O_3.

Результати рентгенівського фазового аналізу показали, що поверхневий шар покриття складається з таких фаз: $\gamma\text{-}Al_2O_3$, $\alpha\text{-}Al_2O_3$ і $3\ Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (муліт). На сплаві Д16 відбувалося переважне утворення фаз $\gamma\text{-}Al_2O_3$, $\alpha\text{-}Al_2O_3$. Типовий дифракційний спектр від покриття на сплаві Д16, отриманого в електроліті 1 г/л КОН + 3 г/л Na_2SiO_3 при тривалості оксидування 120 хв, подано на рис. 1, а. Слід зазначити, що збільшення тривалості оброблення сприяє утворенню великої кількості фази $\alpha\text{-}Al_2O_3$ (корунд).



а б

Рис. 1. Ділянки дифракційних спектрів покриттів, отриманих методом мікродугового оксидування на сплаві Д16 (а) в електроліті 1 г/л КОН + 3 г/л Na_2SiO_3 (τ = 120 хв) і на сплаві А97 (б) в електроліті 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 (τ = 120 хв)

Покриття на технічному алюмінії А97 мають практично однаковий фазовий склад для електролітів складу 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 і 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 і незалежно від товщини покриття. До складу таких покриттів для всіх використовуваних умов оксидування входить мулліт. На рис. 1, б наведено ділянку типового дифракційного спектра МДО-покриття на А97, отриманого в електроліті складу 2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3 при тривалості процесу 60 хв.

Відзначимо, що наявність чітких дифракційних максимумів свідчить про кристалічну будову покриття при всіх режимах мікродугового оксидування.

Залежно від режиму електролізу кількісне співвідношення між фазами змінюється. Також слід зазначити загальну закономірність, а саме, що збільшення в електроліті рідкого скла призводить до збільшення вмісту муліту.

Узагальнені результати наведені в табл. 2.

Таблиця 2

Умови електролізу, товщина покриттів, фазовий склад, шорсткість і каталітична здатність МДО покриттів, отриманих на сплавах Д16 і А97 в різних електролітах

Серія зразка	Матеріал	Режим електролізу		Товщина покриття h, мкм	Фазовий склад			Шорсткість R_z, мкм	Коефіцієнт очищення α, % (200 °С)
		електроліт	τ, хв		α-Al_2O_3	γ-Al_2O_3	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$		
1	Д16	1 г/л КОН + 3 г/л Na_2SiO_3	60	40	21	79	-	33	78,9
2	Д16	1 г/л КОН + 3 г/л Na_2SiO_3	120	80	30	70	-	38	81,4
3	Д16	1 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3	60	70	45	55	-	42	82,1
4	Д16	1 г/л КОН +	30	20	32	68	-	27	88,4

		6 г/л Na_2SiO_3							
5	Д16	2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3	30	20	12	85	13	24	84,6
6	Д16	2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3	60	100	38	57	5	46	92,1
7	Д16	2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3	45	30	10	75	5	28	91,9
8	Д16	2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3	60	60	10	65	25	45	85,6
9	А97	2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3	30	30	15	25	60	34	70,9
10	А97	2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3	25	25	12	20	62	33	80,1
11	А97	2 г/л КОН + 12 г/л Na_2SiO_3	60	60	20	25	55	36	79,3
Примітка: Rz – шорсткість; α – коефіцієнт очищення									

Таким чином, МДО-технологія дозволяє отримати покриття різного фазового складу, варіюючи умовами електролізу.

Структура поверхні МДО покриттів досліджувалася за допомогою растрової електронної мікроскопії (РЕМ). Характерна риса топографічного контрасту в РЕМ – підвищена яскравість зображення гострих вершин і виступів рельєфу, викликана збіль-шенням виходу електронів з цих ділянок.

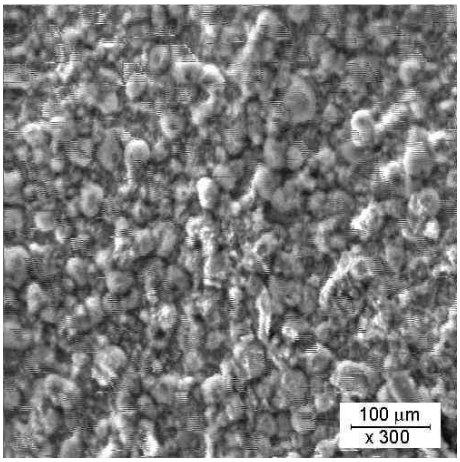
Зазначимо, що як на сплаві Д16, так і на алюмінії А97 виявляється розвиненість поверхні, в більшості випадків поверхня являє собою конгломерат частинок округлої форми різного розміру. Зі збільшенням товщини покриття структурні утворення збільшуються в розмірі.

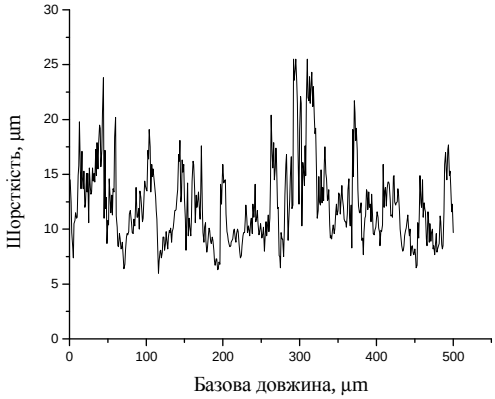
Таким чином, технологія МДО дозволяє отримувати різну морфологію поверхні покриття, змінюючи склад електроліту і формуючи покриття різної товщини.

На сформовані покриття наносилася платина шляхом просочування зразків в розчині хлориду платини і подальшого відновлення при температурі 350–500 °С.

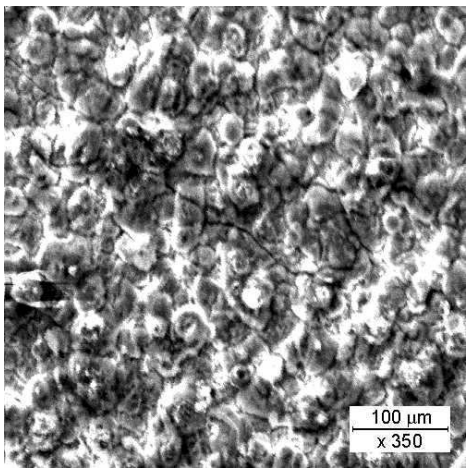
Оцінювання шорсткості показало, що шорсткість змінюється від 20 до 50 мм і визначається в першу чергу товщиною покриття (табл. 2).

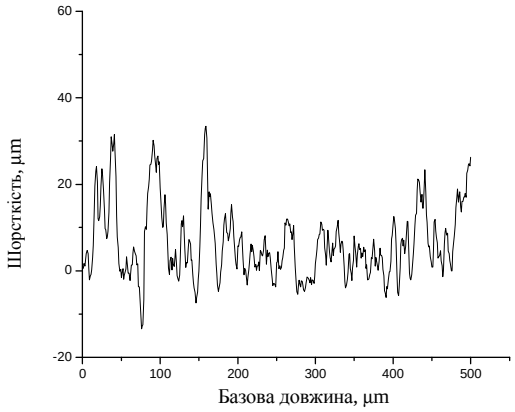
Морфологію поверхні досліджуваних покриттів на сплаві Д16 і А97 наведено на рис. 2.





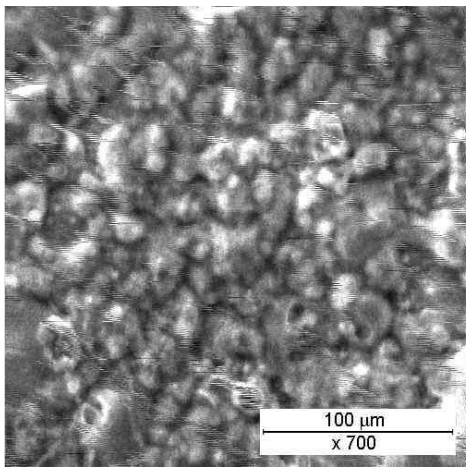
а) 2 + Pt

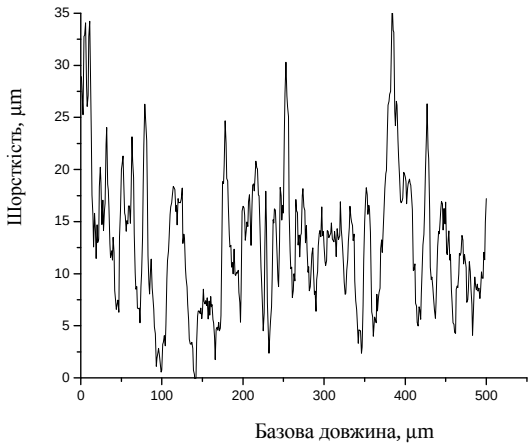




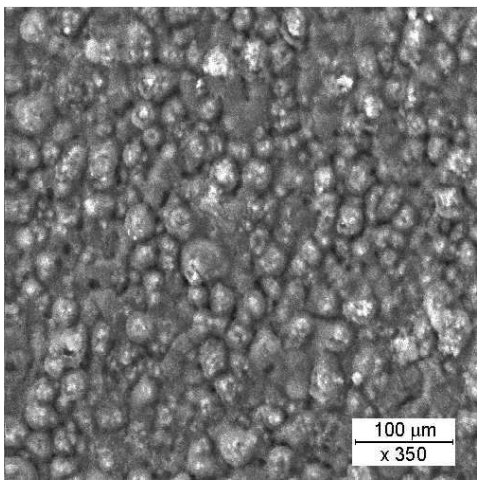
б) 4 + Pt

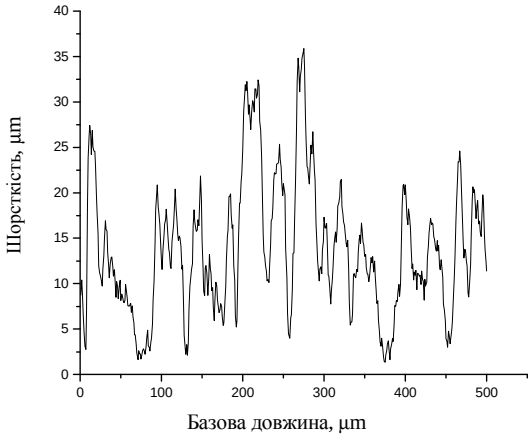
Рис. 2. Структура поверхні та рельєф шорсткості МДО-покриттів після просочування платиною для використання як каталітичних систем Pt/Al_2O_3: а – серія 2 в табл. 2; б – серія 4 в табл. 2 (початок)



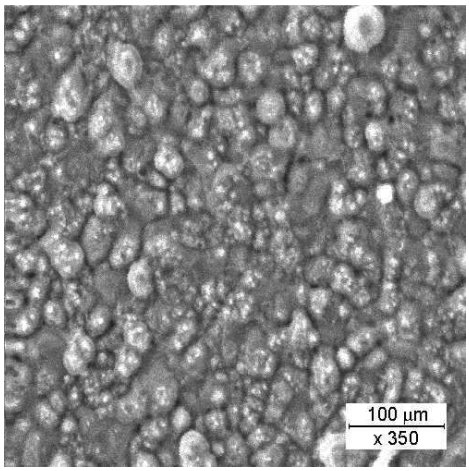


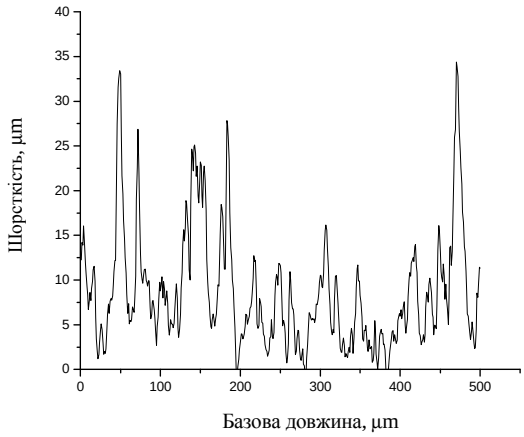
в) 6 + Pt





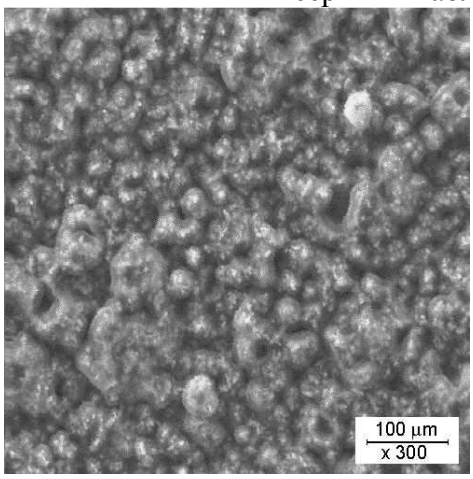
г) 7 + Pt

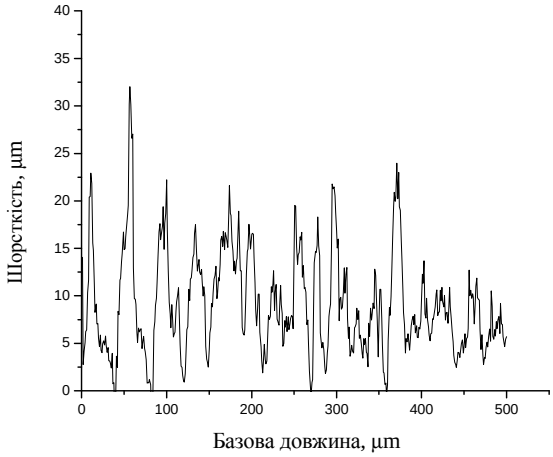




д) 9 + Pt

Рис. 2. Структура поверхні та рельєф шорсткості МДО-покриттів після просочування платиною для використання в якості каталітичних систем Pt/Al_2O_3: в – серія 6 в табл. 2; г – серія 7 в табл. 2; д – серія 9 в табл. 2 (продовження)





е) 11 + Pt

Рис. 2. Структура поверхні та рельєф шорсткості МДО-покриттів після просочування платиною для використання в якості каталітичних систем Pt/Al_2O_3: е – серія 11 в табл. 2 (продовження)

З отриманих результатів видно, що в усіх випадках виявляється сильна розвиненість поверхні, в більшості випадків поверхня являє собою конгломерат частинок округлої форми різного розміру. У покриттях більше 50 мкм виявляються «кратери», які є результатом прожога покриття дуговими розрядами. Однак щільність цих прожогів невелика і вони не значно змінюють загальну морфологію.

У вертикальній площині шорсткість складає в основному не більше 40 мкм. Приблизно такий період утворення в площині покриття і для більшості отриманих зразків. Однак структура на рис. 2, в, г дещо відрізняється формуванням досить великих утворень (до 200 мкм) в планарній області зростання МДО-покриттів. В інших випадках відбувається формування структурної неоднорідності в

площині покриття зі значно меншою базовою шириною до 50 мкм.

Таким чином, застосування МДО-технології дозволяє в широкому інтервалі змінювати фазовий склад покриття, морфологію поверхні та її шорсткість.

Раніше для створення каталізаторів Pt/Al_2O_3 використовувалося класичне анодування. Але воно не забезпечує необхідної розвиненості поверхні і хорошої адгезії з основою [3]. Зазначимо, що процес МДО дозволяє усунути ці недоліки.

В роботі каталітичні властивості всіх досліджуваних зразків визначалися за методикою евакуйованих колб [14].

Реперними точками при вивченні ката-літичних властивостей покриттів служили чотири температури, при яких вивчалися властивості: 150, 200, 250 і 300 °С. Отримані при цьому значення коефіцієнта очищення оксиду азоту наведені в табл. 2 (для температури 200 °С) і на рис. 3.

Як видно з отриманих результатів, існує температурна залежність коефіцієнта очищення. При цьому для різних типів покриттів оптимальні властивості з очищення проявляються при різній температурі. Це свідчить про те, що каталітична здатність може змінюватися в широкому інтервалі шляхом зміни режимів мікродугового оксидування.

Також слід зазначити, що практично для всіх серій МДО-покриттів каталітичні властивості, які наведені на рис. 3, мають температури, при яких забезпечується коефіцієнт очищення $\alpha \geq 80$ %, що відповідає вимогам до існуючих в даний час каталізаторів.

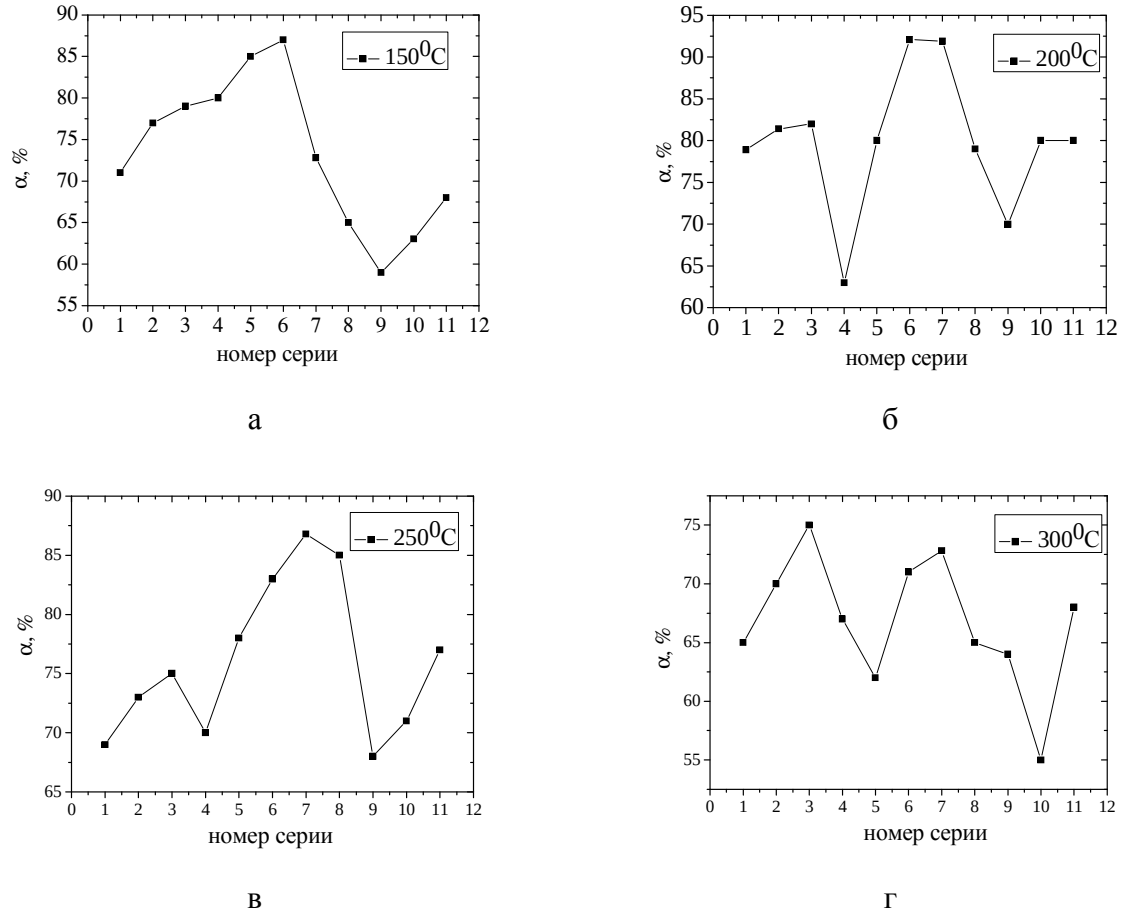


Рис. 3. Залежність коефіцієнта очищення оксиду азоту при різних температурах процесу: а – 150 °С; б – 200 °С; в – 250 °С; г – 300 °С

При цьому, як видно з наведених рисунків, коефіцієнт очищення для різних зразків різний як за абсолютною величиною, так і за температурної залежності. Так, є зразки, для яких коефіцієнт очищення при температурі 150 °С складає близько 80 %, проте спостерігається його збільшення до 90 % при зміні температури випробування від 150 до 250 °С.

Слід зазначити виявлені закономірності. При низькій температурі 150 °С найбільш ефективними каталізаторами є системи Pt / Al_2O_3 на основі МДО-покриттів серій 1–6, отриманих на сплаві Д16. Особливістю фазово-структурного стану таких покриттів є практично двофазовий їх склад (γ-Al_2O_3 і α-Al_2O_3), де вміст фази α-Al_2O_3 досягає 40 %. Морфологія поверхні таких покриттів досить різноманітна без явно виражених закономірностей. Таким чином, при низькій температурі 150 °С найефективнішими МДО-покриттями є зразки, отримані при малому вмісті рідкого скла (Na_2SiO_3) в електроліті. При цьому найбільші значення α (близько 87 %) досягаються при використанні МДО-покриттів, отриманих електролізом в електроліті, який містить 2 г/л КОН + 6 г/л Na_2SiO_3 (серії 5 і 6).

При збільшенні температури випробувань до 200–250 °С найбільшу ефективність показують каталітичні системи на базі МДО-покриттів серій 6 і 7. Рис. 2 свідчить про те, шо особливістю таких покриттів є морфологія структурних утворень на поверхні. Як було зазначено вище, для таких покриттів характерне формування досить великих утворень (до 200 мкм) у планарній області зростання МДО-покриттів. При цьому досягається найбільше значення α до 92 %.

При максимальній температурі випробувань 300 °С ефективність очищення дещо знижується і не перевищує 75 %. При цьому знову таки найбільш високі значення отримані для систем на базі МДО-покриттів серій 1–3, одержаних в електроліті з відносно малим вмістом рідкого скла, що сприяє формуванню двофазного стану, який складається з фаз γ-Al_2O_3 і α-Al_2O_3.

Таким чином, аналіз отриманих результатів показує, що застосування МДО-технології для створення каталізаторів типу Pt/Al_2O_3 дозволяє забезпечити коефіцієнт очищення оксиду азоту близько 80 %. При цьому є можливість відповідним підбором умов електролізу при отриманні покриттів певного фазово-структурного стану та особ-ливостями морфології поверхні підвищити коефіцієнт очищення до 92 % (табл. 2 і рис. 3).

Висновки:

1. Методами МДО на сплаві Д16 і технічному алюмінії А97 отримані оксидні покриття різного фазового складу, різної структури поверхні і шорсткості, товщиною 20–100 мкм. Показано, що структура покрит-тів визначається умовами електролізу.

2. Визначено, що поверхневий шар покриття складається з таких фаз: γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3 і 3 Al_2O_3 • $2SiO_2$ (муліт). На сплаві Д16 відбувалося переважне утворення фаз γ-Al_2O_3 і α-Al_2O_3. Зростання тривалості мікродугового оксидування збільшує вміст у покритті фази α- Al_2O_3.

3. Встановлено, що використання МДО-технології дозволяє в широкому інтервалі змінювати морфологію поверхні та шорсткість покриття. При цьому виявлено формування у планарній області зростання покриттів двох типів: з відносно невеликим розміром таких утворень (до 50 мкм) і з формуванням утворень другого типу, розміри яких у планарній області зростання МДО-покриттів досягають 300 мкм.

4. Виявлено, що коефіцієнт очищення оксиду азоту в каталізаторах Pt/Al_2O_3 є температурно залежним. При відносно низькій температурі 150 °С і найвищій

300 °С найбільше значення α досягається в системах на основі МДО-покриттів з бінарного (γ-Al_2O_3 і α-Al_2O_3) фазового складу. В температурному інтервалі найефективнішого очищення (200–250 °С) найбільший вплив на їх ефективність, очевидно, має морфологія поверхні, а саме формування в площині зростання великих (до 300 мкм) упорядкованих станів. У цьому випадку коефіцієнт очищення (з відновлення оксидів азоту) α досягає 92 %.

5. Результати роботи можуть бути використані при розробленні та створенні нового типу каталізаторів системи Pt/Al_2O_3.

Список використаних джерел

1. El-Shobaky H. G. Surface and catalytic properties of Co, Ni and Cu binary oxide systems. Applied catalysis A: General. 2004. Vol. 278. Iss. 1. P. 1–9. URL: https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.09.006 (last accessed: 15.09.2020).
2. El-Shobaky H. G., Fahmy Y. M. Nickel cuprate supported on cordierite as an active catalyst for CO oxidation by O2. Applied catalysis B: Environmental. 2006. Vol. 63. Iss. 3–4. P. 168–177. URL: https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.10.001 (last accessed: 15.09.2020).
3. Meille V. Review on methods to deposit catalysts on structured surfaces. Applied catalysis A: General. 2006. Vol. 315. P. 1–17. URL: https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.08.031 (last accessed: 15.09.2020).
4. 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. Iss. 3. P. 127–162. URL: https://doi.org/10.1080/09506608.2018.1466492 (last accessed: 15.09.2020).
5. Patcas F., Krysmann W. Efficient catalysts with controlled porous structure obtained by anodic oxidation under spark-discharge. *Applied catalysis*. A. 2007. Vol. 316. Iss. 2. P. 240–249. URL: https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.09.028 (last accessed: 15.09.2020).
6. Viscon C. G. Alumina: A key-component of structured catalysts for process intensification. *Transactions of the indian ceramic society*. 2012. Vol. 71. № 3. P. 123–136. URL: https://doi.org/10.1080/0371750X.2012.738481 (last accessed: 15.09.2020).
7. Roy S., Hegde M. S., Madras G. Catalysis for NOx abatement. *Applied energy*. 2009. V. 86. Iss. 11. P. 2283–2297. URL: https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.03.022 (last accessed: 15.09.2020).
8. Han S. W., Kim D. H., Jeong M. - G., Park K. J., Kim Y. D. CO oxidation catalyzed by NiO supported on mesoporous Al2O3 at room temperature. *Chemical engineering journal*. 2016. Vol. 283. P. 992–998. URL: https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.08.021 (last accessed: 15.09.2020).
9. Ratchahat S., Kodama S., Tanthapanichakoon Wi., Sekiguchi H. Combined molten salt-Ni / Al2O3 as synergistic medium for high-quality syngas production. *Chemical engineering journal*. 2015. Vol. 278. P. 224–233. URL: https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.109 (last accessed: 15.09.2020).
10. Zhang L., He H. Mechanism of selective catalytic oxidation of ammonia to nitrogen over Ag / Al2O3. *Journal of catalysis*. 2009. V. 268. Iss. 1. P. 18–25. URL: https://doi.org/10.1016/j.jcat.2009.08.011 (last accessed: 15.09.2020).
11. Luo H, Wu X. D., Weng D., Liu S., Ran R. A novel insight into enhanced propane combustion performance on PtUSY catalyst. *Rare Metals*. 2017; Vol. 36. Iss. 1. P. 1–9. DOI https://doi.org/10.1007/s12598-016-0760-1 (last accessed: 15.09.2020).
12. Belozerov V., Sobol O., Mahatilova A., Subbotina V., Tabaza T. A., Al-Qawabeha U. F., Al-Qawabah S. M. The influence of the conditions of microplasma processing (microarc oxidation in anode-cathode regime) of aluminum alloys on their phase composition. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2017. Vol. 5. Iss. 12–89. P. 52–57. URL: DOI: https://doi.org/10.15587/ 1729-4061.2017.112065 (last accessed: 15.09.2020).

13. Subbotina V. V., Sobol' O. V., Belozerov V. V., Makhatilova A. I., Shnayder V. V. Use of the method of micro-arc plasma oxidation to increase the antifriction properties of the titanium alloy surface. *Journal of nano- and electronic physics*. 2019. Vol. 11. Iss. 3. P. 03025-01–03025-05. DOI: 10.21272/jnep.11(3).03025(last accessed: 15.09.2020).

14. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении / А. А. Клопотов, Ю. А. Абзаев, А. И. Потекаев, О. Г. Волокитин. Томск: ТГАСУ, 2012. 275 с.

15. Мищенко А. В., Кузнецов С. И. Термический метод нейтрализации оксидов азота // Вісник ХНТУ. Інженерні науки. 2018. № 2(65). С. 35–40. URL: http://kntu.net.ua/kaf_design/content/download/56054/329477/file/%D0%92%D1%96%D1%81%D0%BD%D0%B8%D0%BA%20%E2%84%962(65).pdf (дата звернення: 15.09.2020).

Субботіна Валерія Валеріївна, канд. техн. наук, доцент кафедри матеріалознавства Національного технічного університету «ХПІ». ORCID iD: 0000-0002-3882-0368. Тел. (057) 707-64-35. E-mail: subbotina.valeri@gmail.com.
Білозеров Валерій Володимирович, канд. техн. наук, професор кафедри матеріалознавства Національного технічного університету «ХПІ». ORCID iD: 0000-0002-7623-3658. Тел. (057) 707-64-35.
Соболь Олег Валентинович, д-р. фіз.-мат. наук, професор кафедри матеріалознавства Національного технічного університету «ХПІ». ORCID iD: 0000-0002-4497-4419. Тел. (057) 707-64-35. E-mail: sool@kpi.kharkov.ua.

Subbotina Valeria Valerievna, PhD (Tech.), Associate Professor, Department of Materials Science, National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute». ORCID iD: 0000-0002-3882-0368. Tel. (057) 707-64-35.
E-mail: subbotina.valeri@gmail.com.
Belozerov Valery, PhD, Professor, Department of Materials Science, National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute». ORCID iD: 0000-0002-7623-3658. Tel. (057) 707-64-35.
Sobol Oleg, D. Sc. (Phys-Math.), Professor, Department of Materials Science National Technical University «Kharkov Polytechnic Institute». ORCID iD: 0000-0002-4497-4419. Tel. (057) 707-64-35. E-mail: sool@kpi.kharkov.ua.

Статтю прийнято 18.09.2020 р.