

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«КАЗАНСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»

*На правах рукописи*



ФАМ ТЬЕН ЧОНГ

ОСОБЕННОСТИ РАСТВОРЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ АНОДОВ  
ПРИ ПОЛУЧЕНИИ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ ТИТАНА,  
АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., профессор Дресвянников А.Ф.

Казань, 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....                                                                                                                               | 4  |
| ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ .....                                                                                                             | 10 |
| 1.1. Анодное растворение металлов, основные закономерности.....                                                                             | 10 |
| 1.2. Анодное поведение металлов при электрохимическом растворении .....                                                                     | 13 |
| 1.3. Анодное растворение алюминия в растворах электролитов и его особенности .....                                                          | 15 |
| 1.4. Механизм анодного растворения титана в водных растворах электролитов ..                                                                | 18 |
| 1.5. Особенности анодного растворения железа в водных растворах .....                                                                       | 24 |
| 1.6. Дисперсные системы на основе оксидов титана, алюминия и железа .....                                                                   | 25 |
| 1.7. Дисперсные сложные оксидные системы титана и алюминия, титана и железа .....                                                           | 30 |
| 1.7.1. Характеристики дисперсных оксидных систем титана и алюминия .....                                                                    | 30 |
| 1.7.2. Характеристики дисперсных оксидных систем титана и железа .....                                                                      | 33 |
| 1.8. Электрохимический синтез прекурсоров бинарных оксидных систем.....                                                                     | 35 |
| ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....                                                                                                 | 38 |
| 2.1. Методика исследования комплексообразования в системах $Ti(IV) - Al(III) - H_2O - OH^-$ .....                                           | 38 |
| 2.2. Электрохимические методы.....                                                                                                          | 39 |
| 2.3. Методика получения сложных оксидов и оксидных систем $Al-Ti$ , $Fe-Ti$ с помощью анодного растворения комбинированных электродов ..... | 41 |
| 2.4. Методики исследования физико-химических свойств синтезированных образцов.....                                                          | 42 |
| 2.4.1. Рентгенофлуоресцентный анализ.....                                                                                                   | 42 |
| 2.4.2. Рентгенофазовый анализ .....                                                                                                         | 42 |
| 2.4.3. Термический анализ.....                                                                                                              | 42 |
| 2.4.4. Электронно-микроскопические исследования поверхности электродов и образцов .....                                                     | 43 |
| 2.4.5. Определение распределения частиц дисперсной системы по размерам методом лазерной дифракции.....                                      | 43 |
| ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ ПРЕКУРСОРОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ .....                            | 44 |
| 3.1. Оценка химических равновесий в системе $Ti(IV) - Al(III) - H_2O - OH^-$ по данным потенциометрического титрования.....                 | 44 |

|                                                                                                                                                                                          |      |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| 3.2. Электрохимическое поведение комбинированных электродов в растворах хлоридов щелочных металлов .....                                                                                 | 52   |
| 3.2.1. Электрохимические характеристики комбинированных Ti–Al анодов в растворах NaCl .....                                                                                              | 52   |
| 3.2.2. Анодные поляризационные кривые и хронопотенциограммы комбинированных Ti–Fe электродов в растворах NaCl .....                                                                      | 56   |
| 3.2.3. Электрохимические характеристики комбинированных Fe–Al анодов в растворах NaCl .....                                                                                              | 60   |
| 3.2.4. Электрохимическое поведение комбинированных Ti–Al анодов в растворах LiCl .....                                                                                                   | 63   |
| 3.2.5. Анодные поляризационные кривые и хронопотенциограммы комбинированных Ti–Al электродов в растворах KCl .....                                                                       | 67   |
| 3.2.6. Результаты поляризационных измерений металлических электродов в водных растворах хлоридов щелочных металлов .....                                                                 | 71   |
| ГЛАВА 4. Получение предшественников оксидных систем титана, алюминия и железа путем анодного растворения комбинированных электродов с независимым подключением .....                     | 77   |
| 4.1. Синтез прекурсоров сложных оксидов титана и алюминия с применением электрогенерированных реагентов в растворе NaCl .....                                                            | 77   |
| 4.2. Прекурсоры сложных оксидов титана и алюминия в растворах LiCl и их электрохимический синтез .....                                                                                   | 83   |
| 4.3. Синтез прекурсоров сложных оксидов титана и алюминия электрохимическим способом в растворах KCl .....                                                                               | 91   |
| 4.4. Получение предшественников сложных оксидов титана и железа с помощью электрогенерированных реагентов в растворах 1,0 М NaCl + xMHF (x = 0,1; 0,5; 1) .....                          | 101  |
| 4.5. Получение компактных образцов керамики с использованием прекурсоров сложных оксидных систем Al–Ti, синтезированных с использованием электрохимически генерированных реагентов ..... | 105  |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....                                                                                                                                                                  | 1113 |

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **Актуальность темы исследования**

Сложные оксидные системы алюминия и титана, железа и титана являются основой технической керамики, катализаторов, их носителей, сорбентов. Эффективными функциональными материалами являются также оксидные системы на основе диоксида титана, которые характеризуются выдающимися фотокаталитическими, оптическими и прочими свойствами.

Для синтеза прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем металлов используют электрохимические методы с применением комбинированных анодов, заключающиеся в получении электрогенерированных реагентов, в частности, ионов металлов.

Исследование законов распределения тока и потенциала на поверхности комбинированного электрода при одновременном окислении разнородных металлов, когда каждый из металлов подключается к аноду по-отдельности или совместно, имеет теоретическое и практическое значение, а также дает возможность описать электрохимические процессы при совместной анодной поляризации металлов. Кроме того, выявленные закономерности формирования новых фаз и их трансформации при повышенных температурах позволяют выявить условия получения прекурсоров и непосредственно сложных оксидов и оксидных систем металлов с заданным составом.

В этой связи, изучение электрохимических свойств комбинированных анодов из алюминия и титана, железа и титана в растворах галогенидов щелочных металлов (натрия, калия и лития), а также анализ продуктов их растворения, представляет собой актуальную задачу. Это необходимо для разработки теории и практики электрохимических процессов, а также способов получения предшественников сложных оксидов или оксидных систем, которые используются при изготовлении технической керамики.

### **Степень разработанности темы исследования**

В литературных источниках описаны процессы анодного растворения металлов (алюминия, титана, железа), комбинированных электродов на их основе,

в условиях поляризации током в агрессивных, в том числе, галогенид-содержащих средах. Галогенид-ионы влияют на адсорбцию кислорода на поверхности электрода, замещая его полностью или частично на поверхностные комплексы, которые легко растворяются. Однако в научной литературе описаны результаты небольшого числа исследований коррозионно-электрохимических свойств комбинированных анодов из различных пассивирующихся металлов, до конца не выяснены закономерности растворения металлов, составляющих комбинированный электрод, в условиях анодной поляризации. Кроме того, в научной литературе содержится мало сведений об использовании комбинированных анодов Al-Ti, Fe-Ti для электрохимического синтеза прекурсоров наноструктурированных сложных оксидов и оксидных систем.

**Целью работы** является установление закономерностей электрохимического поведения комбинированных титан - алюминиевых, титан - железных анодов в растворах галогенидов Li, Na, K, а также определение строения, состава и физико-химических свойств продуктов их анодного растворения.

**Для достижения цели решаются следующие задачи:**

- Выявление особенностей анодного растворения металлов, являющихся составляющими комбинированных электродов, в растворах, содержащих  $\text{Cl}^-$  и  $\text{F}^-$  анионы и катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  в условиях гальваностатической поляризации при униполярном и независимом друг от друга подключении составляющих анода к источнику постоянного тока;
- Выявление особенностей процессов, протекающих на металлах комбинированного анода в условиях разного подключения его металлических составляющих к источнику тока, и их характеристика;
- Установление условий существования и закономерностей формирования прекурсоров оксидов титана и алюминия в объеме электролита в виде поли- и гетероядерных комплексов и малорастворимых соединений;
- Определение условий образования прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем при гальваностатической поляризации комбинированных анодов при различном подключении их составляющих к источнику постоянного тока, а

также фазовых превращений осадка и продуктов его трансформации при повышенной температуре.

### **Научная новизна**

1. Установлены эффективные соотношения площадей составляющих комбинированных Al-Ti, Ti-Fe электродов при анодной поляризации в случаях однополярного и независимого их подключения и электрохимические характеристики, позволяющие регулировать скорость растворения металлов. Превышение площади поверхности алюминиевой составляющей комбинированного анода по сравнению с титановой составляющей в 5 и более раз позволяет путем изменения тока регулировать количественный состав осадков в сторону приближения к равным соотношениям оксидов титана и алюминия. Растворение металлов комбинированного Fe-Ti анода при условиях:  $S_{\text{Fe}}:S_{\text{Ti}}=5:1$ ,  $j=5-8 \text{ мА/см}^2$ ; 1,0 М NaCl + 0,1 М HF, протекает с одинаковыми скоростями, при  $S_{\text{Fe}}:S_{\text{Ti}}=1:1$  - скорость растворения Fe превышает таковую Ti в 15 раз.

2. Показано, что в случае однополярного подключения комбинированного электрода при низких значениях анодной поляризации титана и алюминия, титана и железа, практически весь анодный ток протекает через поверхность титановой части анода; при увеличении поляризации, доля анодного тока на титановой составляющей снижается и фиксируется на определенном уровне, который в несколько раз выше доли тока, протекающего через другую (Al, Fe) часть анода.

3. Предложены способы получения прекурсоров сложных оксидов или оксидных систем Ti и Al, Ti и Fe, основанные на электрогенерировании реагентов в бездиафрагменном электролизере с использованием комбинированных Al-Ti, Ti-Fe анодов, характеризующихся регулируемым элементным, фазовым составом, морфологией, формой, размерами частиц, величиной удельной поверхности. При нагревании до 80°C системы бемит-анатаз, синтезированной с помощью электрогенерированных реагентов в растворах 1,0 М LiCl, KCl, образуются стабильные формы оксидов титана: брукит, анатаз, рутил и титанат алюминия  $\text{Ti}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ .

4. Показано, что в системе  $\text{Ti(IV)} - \text{Al(III)} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ , взятой в качестве модельной, имитирующей состав раствора в процессе электролиза с комбинированным анодом  $\text{Al-Ti}$ , исследованной с использованием потенциометрического титрования, возможно образование смесей или смешанных полиядерных гидроксоаквакомплексов  $\text{Ti(IV)}$  и  $\text{Al(III)}$ ; например, при низких значениях  $\text{pH} -1,9 - 0,1$  в растворе образуется гетерополиядерное соединение  $[\text{TiAl}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{+7}$ .

**Теоретическая и практическая значимость работы** заключается в установленных закономерностях анодного поведения систем металлических  $\text{Al-Ti}$ ,  $\text{Ti-Fe}$  электродов с различным подключением к поляризующей цепи. Получены экспериментальные данные о поли - и гетероядерных комплексах титана и алюминия, титана и железа, а также по элементному и фазовому составу, структуре и свойствам частиц продуктов анодного растворения, которые могут быть использованы для получения сложных оксидов или оксидных систем, применяемых в производстве технической керамики. Также разработаны методы управления процессами анодного растворения металлов, которые основаны на их отдельной поляризации или поляризации в случае их контакта друг с другом, что позволяет создавать сложные оксиды и оксидные системы с заданным элементным и фазовым составом и с определенными характеристиками частиц.

#### **Методология и методы исследования**

Методология исследования электрохимического поведения анодно-растворяющихся металлов, в том числе, в составе комбинированных анодов, базируется на принципе рационального выбора независимых методов исследования. Эти методы позволяют получать взаимодополняемые результаты. Кроме того, методология исследования учитывает оценку независимыми методами электрохимических свойств комбинированных анодов из разнородных металлов и продуктов их растворения при постоянном токе в средах, содержащих галогениды натрия, калия, лития.

Электрохимические процессы с участием комбинированных анодов, процессы формирования поли - и гетероядерных комплексов, первичных частиц

прекурсоров оксидных систем в объеме электролита в условиях гальваностатической поляризации, а также их физико-химические свойства исследованы с помощью совокупности методов: электрохимических (вольтамперометрия, хронопотенциометрия, потенциометрическое титрование), рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового, термического анализа, электронной сканирующей микроскопии, лазерной дифракции, динамического светорассеивания, физико-механических методов.

#### **На защиту выносятся:**

1. Особенности совместного анодного растворения алюминия и титана, железа и титана в средах, содержащих хлорид- и фторид – анионы, катионы натрия, калия, лития, в условиях гальваностатической поляризации.
2. Закономерности формирования прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем титана и алюминия, титана и железа в объеме электролита в условиях электрогенерирования реагентов в бездиафрагменном электролизере при гальваностатической поляризации и использовании комбинированных анодов.
3. Условия и цепочки фазовых превращений синтезированных с использованием электрогенерированных реагентов при гальваностатической поляризации комбинированных анодов прекурсоров сложных оксидных систем титана и алюминия, титана и железа.
4. Физико-химические и физико-механические характеристики прекурсоров оксидных систем Ti-Al, Ti-Fe, синтезированных электролизом с применением растворимых комбинированных анодов и подвергнутых термообработке, а также объемных керамических образцов.

**Достоверность** результатов достигается благодаря использованию современных электрохимических и физико-химических методов исследования, которые обеспечивают сходимость, воспроизводимость, точность и корректность экспериментальных данных, полученных разными методами.

#### **Апробация результатов**

Основные результаты исследования докладывались на научных конференциях: XXVIII Между народная научная конференция студентов,

аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2021» (г.Москва, 2021 г.); VI Всероссийская конференция «Химия и химическая технология: достижения и перспективы» (Кемеровское областное отделение общероссийской общественной организации, 2022г.); I Всероссийской конференцией с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Материаловедение-2023, Казань), Научная конференция ФГБОУ ВО КНИТУ (г. Казань, 2019-2023 гг.).

### **Личный вклад автора**

В диссертации изложены результаты исследований, в которых автор принимал активное участие или выполнял самостоятельно. Авторская работа состоит в разработке экспериментальных методов, проведении экспериментов, обработке, анализе, интерпретации и обобщении полученных данных, формулировании основных выводов и положений.

Работа выполнена при частичной поддержке госзадания № 4.5784.2017/8.9 на 2017-2019 гг., государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 на оборудовании ЦКП «Нanomатериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВО КНИТУ.

### **Публикации**

По результатам исследований опубликовано 7 научных работ, включая 4 статьи, представленные в журналах, рекомендованных перечнем ВАК.

### **Объем и структура работы**

Диссертационная работа изложена на 136 страницах, иллюстрирована 78 рисунками, 19 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 221 ссылку. Работа состоит из введения, литературного обзора, главы с описанием методов и методик исследования, двух глав экспериментальной части с обсуждением результатов исследований, заключения и списка цитируемой литературы.

## ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### Закономерности электрогенерирования реагентов и формирование прекурсоров оксидных систем на их основе

#### 1.1. Анодное растворение металлов, основные закономерности

При анодном растворении металлов имеют место различные формы зависимости между электродным потенциалом и плотностью анодного тока. Типичная зависимость представлена рисунком 1.1а. Горизонтальный участок кривой  $i$ - $E$  соответствует плотности диффузионного тока растворяемого металла, зависящего от толщины поверхностного слоя. Аналогичные кривые получены при растворении электродов с образованием на их поверхности плохо проводящих мембран в виде оксида металла. В этом случае наблюдается смещение потенциала в сторону более положительных значений. Это обусловлено повышением омического сопротивления на границе раздела «электрод – раствор» [1].

Зависимость на рис. 1.1 также демонстрирует рост плотности тока растворения металла. Однако, после достижения потенциала пассивации  $E_{\text{п}}$  (потенциал Фладе), наблюдается резкое падение величины тока. Это объясняется формированием полупроводниковых или диэлектрических слоев на поверхности металла. Ингибирование растворения металла при анодной поляризации называется пассивацией.

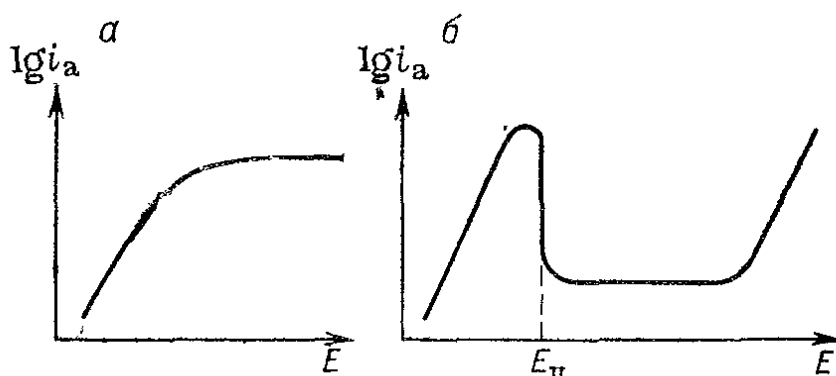


Рисунок 1.1 – Различные поляризационные полулогарифмические зависимости при анодном растворении металлов [2]

Растворение пассивного металла характеризуется относительно низкими скоростями при различных потенциалах. При дальнейшем повышении электрического тока при более высоких потенциалах происходит другая

электродная реакция. Это может быть растворение металла с образованием его ионов или реакция окисления воды до кислорода (окисление растворителя).

Растворение металла при высокой плотности тока имеет сложный характер из-за сложности диффузии и роста концентрации катионов на поверхности электрода. Он настолько велик, что может превысить растворимость продукта и вызвать его осаждение на поверхности электрода с образованием непроводящей мембраны. Это явление называют солевой пассивацией электрода. При значительной доле концентрационной поляризации соответствующие уравнения изменения концентрации катионов на поверхности электрода должны составляться для кинетических уравнений процесса растворения. Когда металл растворяется в электролите, не содержащем катионов металла, имеет место наклон поляризационной кривой  $b_a = 2,3RT / zF$  [2].

Скорость и механизм анодных процессов на металлах существенно зависит от состава раствора. Важнейшую роль в кинетике реакций играет анионный компонент и pH раствора.

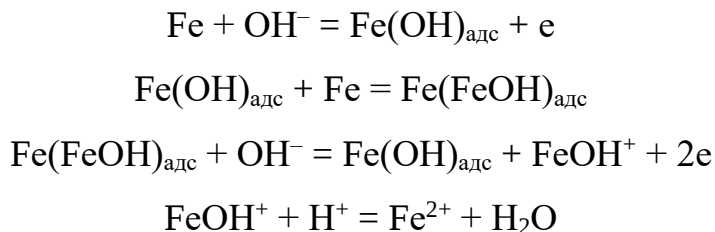
Влияние анионов на процесс анодного растворения металла можно описать двумя факторами: структурным преобразованием двойного слоя при их адсорбции и образованием комплексов.

Скорость адсорбции влияет на изменение скорости растворения анода. Растворение металла с образованием ионов проходит через ряд последовательных этапов. Чем сильнее анион взаимодействует с поверхностью, тем интенсивнее процесс и выше способность к формированию поверхностного комплекса. Однако из-за связей атомов металла с поверхностью, он не может принять лиганды, соответствующие его максимальной координации. Дальнейшие химические реакции превращают промежуточные комплексы в доминирующие.

Галогенид-ионы сильно влияют на скорость ионизации Fe, Ni, Co, Mn, Zn, Cd, Bi, In и Ta. Так, для каждого галогенид-иона в реакции ионизации индия есть критическая концентрация, после которой анион ускоряет процесс. Эта концентрация тем меньше, чем сильнее галогенид-ион сорбируется на металле.

При увеличении концентрации аниона выше критической скорость анодного процесса резко возрастает

В соответствии с механизмом, предложенным Хойслером [7], анодное растворение протекает по схеме:



Хойслер [7] считает, что в реакции участвует катализатор -  $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}}$ , который формирует активированный комплекс с железом и гидроксид-ионами.

Механизм, предложенный Бокрисом, Деспичем и Дражичем, основан на наличии в растворе ионов  $\text{FeOH}^+$  даже в достаточно кислых средах, которые являются промежуточными частицами в общей электродной реакции.

Зытнером и др. [8-11] установлено, что анодное растворение железа в сульфатных растворах протекает через образование промежуточного биядерного комплекса  $\text{Fe}_2(\text{OH})_{2\text{адс}}$  по четырех электронной реакции.

Имеются примеры возникновения второй области пассивности после перепассивации, которая сменяется новым ростом тока, вызванным растворением металла или освобождением кислорода.

При использовании гальваностатического метода удается обнаружить изменения потенциала, которые при прямом и обратном ходе поляризационных кривых наступают при разных плотностях тока. Это указывает на возможность гистерезисных явлений [12].

Для объяснения явления пассивности предложено две теории: пленочная и адсорбционная [13]. Пленочная теория предполагает, что переход металла из активного состояния в пассивное обусловлен образованием на поверхности тонкого, в несколько молекулярных слоев, оксидного или солевого слоя. Перепассивация, в этом случае, объясняется изменением состава и структуры поверхностного оксида в результате образования ионов более высокой валентности, приводящих к нарушению сплошности пленки.

Поскольку пассивное состояние связано с уменьшением скорости анодной реакции, предложено его определять, как состояние повышенной устойчивости металла (сплава), обусловленное торможением анодного процесса [14].

**Причины анодного растворения металлов.** Простейшими анодными реакциями являются те, которые приводят к образованию сложных и гидратированных катионов. Последние удаляются с анода диффузией, миграцией или конвекцией.

Заряженные ионы взаимодействуют с полярными молекулами жидкости, образуя сольватные комплексы (в случае с водой - гидратные комплексы). Эти комплексы имеют гораздо меньшую энергию, чем решетка металла. Оценить это уменьшение можно по методу Борна, который основан на предположении, что полный заряд в вакууме соответствует потенциальной энергии. Добавление еще одной части заряда  $dq$  в сферу должно быть скомпенсировано силами отталкивания  $df = qdq/r$ . Поэтому превращение металла при участии полярных молекул растворителя определяется электростатическим взаимодействием (растворением). Схема ионизации металла при контакте с растворителем может быть представлена в виде



## **1.2. Анодное поведение металлов при электрохимическом растворении**

Электрохимическое растворение (анодное окисление) металлов и сплавов при наличии электрического поля в водном растворе электролита, протекает исключительно в близком к равновесию состоянии. Возникающее при анодной поляризации металлов и сплавов соединение, может представлять собой соль с различной растворимостью, что приводит к появлению электрода второго рода. Покрывтия являются новыми образованиями и имеют большую ионную проводимость [15]. Зависимость  $j = f(\varphi)$  при этом может быть трех типов. В некоторых случаях может выделяться кислород (рис.1.2.1). Переход из активного состояния в пассивное с образованием нерастворимых солей или оксидов (гидроксидов) зависит от природы металла и природы электролита.

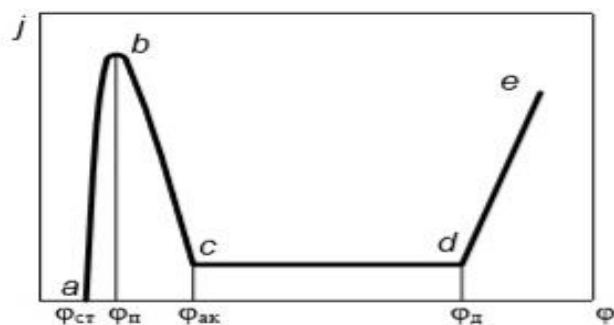


Рисунок 1.2.1 – Потенциостатическая анодная поляризационная кривая растворения металла

Второй тип (рис.1.2.2) в режиме потенциостатический поляризации соответствует росту плотности потока  $j$  с увеличением  $\phi$ .

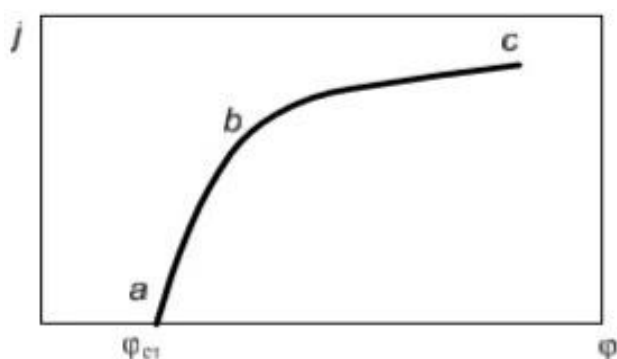


Рисунок 1.2.2 – Потенциостатическая анодная поляризационная кривая металла с областью предельного тока

В этом случае из-за отложения малорастворимых солей или гидроксидов металлов могут возникать ограниченные токи, препятствующие анодному процессу.

Первый и второй типы растворения характерны для железа и его сплавов, формирующиеся при этом на поверхности металла оксидные (гидроксидные) пленки обладают электронной проводимостью и низким электрическим сопротивлением.

Третий вид анодного растворения металла (рис. 1.2.3) характеризует активное растворение металла потенциале  $\phi_{a.a}$ , в этом случае имеет место адсорбция агрессивных анионов, которые трансформируют оксид (гидроксид), взаимодействуют с анионами металла и приводят к образованию неустойчивых растворимых поверхностных комплексов «металл – анион».

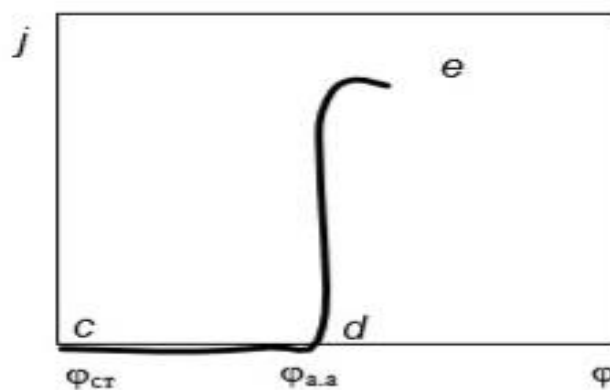


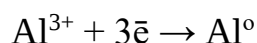
Рисунок 1.2.3 – Потенциостатическая анодная поляризационная кривая с областью активного растворения металла

Этот тип растворения характерен для алюминия и циркония, ионы которых способны вступать в реакцию с растворенным кислородом, либо с водой, образуя поверхностные оксидные пленки, обладающие ионной проводимостью и высоким электрическим сопротивлением. Рост плотных оксидных слоев имеет место в том случае, если возможна диффузия ионов растворяющегося металла и анионов, атомов кислорода или гидроксидных групп [16].

Анодное растворение металлов в растворах нейтральных солей и в щелочах, является многостадийным гетерогенным процессом [17]. Лимитирующимися гетерогенной химической реакцией между слабо растворимым адсорбционным комплексом металла и анионом электролита. Использование искусственной конвекции позволяет расширить область потенциалов, в которой действуют законы электрохимической кинетики, и установить тонкий механизм анодного растворения металлов [18].

### 1.3. Анодное растворение алюминия в растворах электролитов и его особенности

Алюминий - активный металл, характеризуемый отрицательным значением электрохимического потенциала (-1,662 В, н.в.э.) реакции



Оксо- и гидроксидные слои, образующиеся на поверхности алюминия при взаимодействии с кислородом воздуха или водой, затрудняют протекания анодных процессов [19]. Для описания процессов в этом случае необходимо учитывать такие явления и факторы как: явление саморастворения алюминия чему могут

способствовать повышенные температуры и присутствие анионов-активаторов; возможность выделения водорода и влияние рода поляризующего тока и [20-22].

Некоторое представление состоянии поверхности алюминия при контакте с водой дает диаграмма Пурбе (рис. 1.3.1).

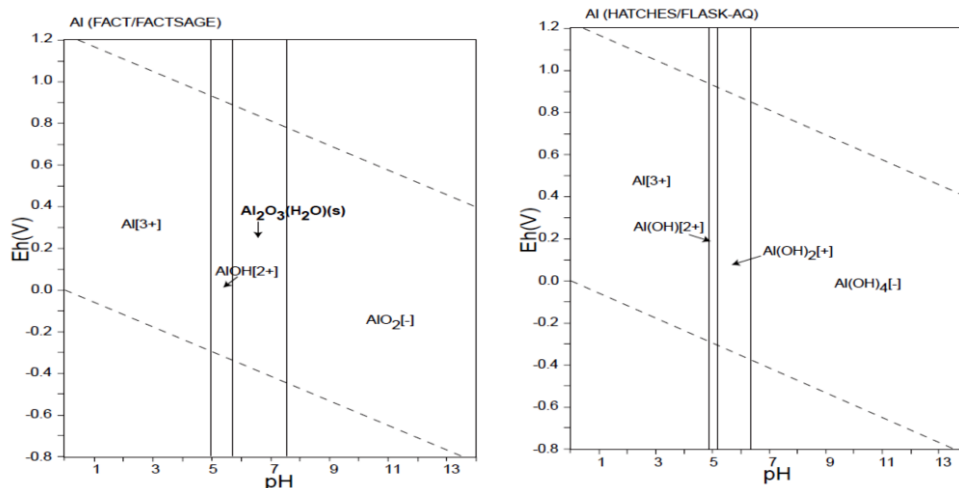


Рисунок 1.3.1 – Диаграмма Пурбе системы Al-H<sub>2</sub>O [23]

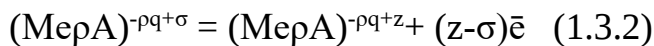
Поверхность металла представляется как электрод, на котором протекают ионно обменные реакции, описываемые уравнениями химической кинетики [24]. Схема реакции состоит из ряда последовательных этапов [25]:

1. Хемосорбция аниона  $A^{q-}$ :



где  $q$  – величина заряда,  $\sigma$  – доля частично переносимого электронного заряда, образующего хемосорбционную связь;  $(Me\rho A)^{-\rho q + \sigma}$  – поверхностный комплекс.

2. Ионизация комплекса  $(Me\rho A)^{-\rho q + \sigma}$  с переходом в раствор:



3. Химическая трансформация комплекса в растворе, например, диссоциация:

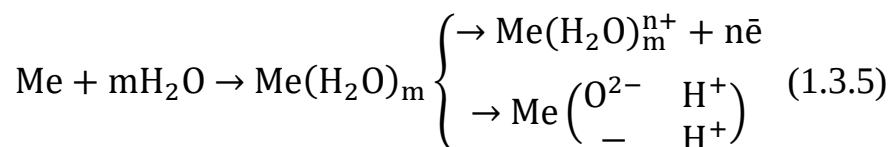


Анионы, после активации поверхности металла, регенерируются. Суммарная скорость перехода ионов  $Me^{z+}$  в раствор в соответствии с 1.3.1-1.3.3 определяется формулой:

$$i_a = k[A^{q-}]^p \exp\left(\frac{\alpha F z \phi}{RT}\right) \quad (1.3.4)$$

где  $k$  – константа скорости реакции,  $\alpha$  – коэффициент переноса.

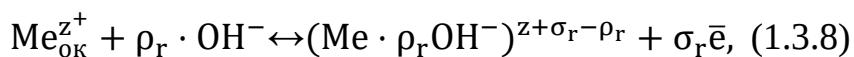
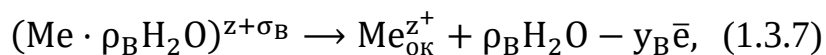
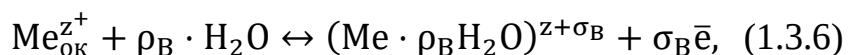
При анодном окислении металла в водных средах особое значение для формирования фазового оксида имеет вода, связывающаяся с поверхностью металла. Ниже приведена модель адсорбции молекул воды на атомах металла [24]



С термодинамической точки зрения, алюминий имеет высокую способность к пассивации, поскольку на его поверхности образуется непрерывный слой оксида, который полностью изолирует металл от внешней среды.

Свойства и характеристики пассивного слоя на алюминии зависят от многих факторов, таких как структура и состав металла, состав, концентрация и температура раствора, режим поляризации [26-31]. Пассивный слой состоит из двух частей: тонкого внутреннего слоя  $\gamma\text{-AlOOH}$  – бемита, который прилегает к металлической поверхности, и более толстого внешнего слоя, образованного байеритом или гидраргиллитом ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) [32]. Равномерный слой оксида предотвращает воздействие диссоциированного кислорода на металл, обуславливая доминирующую роль диффузии в процессе растворения алюминия. Скорость перемещения ионов металла в растворе определяется скоростью диффузии молекул воды через неактивный слой [33].

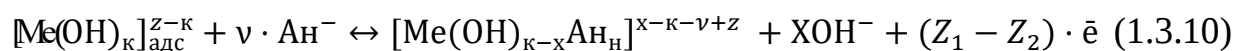
Процесс перехода металла в раствор в виде ионов с участием молекул воды или  $\text{OH}^-$  – ионов можно представить совокупностью реакций [32]:



где  $\sigma$ - эффективная доля электронного заряда, приходящаяся на адсорбционный металлов комплекс.

Ионы металла переносятся через границу оксидный слой – электролит под действием сильного поля и неравномерности вакансий [34].

В реакциях нуклеофильного замещения анионы выступают в роли нуклеофилов, которые взаимодействуют с поверхностными соединениями в «слабых» точках оксидного слоя



Реакция нуклеофильного замещения протекает легче, когда анион имеет слабое сродство к молекуле воды, так как тогда уменьшается энергия, необходимая для перемещения нуклеофила к границе раздела фаз.

#### 1.4. Механизм анодного растворения титана в водных растворах электролитов

Электропроводность титана составляет около  $2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ . Это достаточно для использования его в качестве материала электрода. Титан обладает химической стойкостью благодаря тому, что на его поверхности даже при комнатной температуре формируется компактный слой оксида  $TiO_2$ . В средах, способствующих образованию пленок  $TiO_2$ , коррозионная стойкость титана высока. Пассивная пленка появляется в окислительных и нейтральных средах, особенно при анодной поляризации. Так как эта пленка не проводит электричество, анодный ток прекращается. Титан остается пассивным при больших перенапряжениях и в присутствии сред, содержащих хлор, серную или азотную кислоту. При катодной поляризации течение тока происходит беспрепятственно [35].

Стандартный потенциал  $E^\circ$  титана,  $Ti = Ti^{2+} + 2e$ , достигает  $-1,75 \text{ В}$  относительно нормального водородного электрода [36]. Титан обладает хорошей коррозионной стойкостью благодаря образованию пассивного оксидного слоя, который имеет низкую электронную проводимость. Этот слой имеет толщину до  $300 \text{ нм}$ , в зависимости от анодного потенциала.

Теоретический прогноз пассивного и коррозионного поведения титана может быть выполнен с использованием диаграммы равновесия потенциал - pH для системы  $Ti-TiO_2-H_2O$  [37]. Рисунок 1.3.1 представляет собой упрощенную диаграмму Пурбэ. Так, при  $pH = 0$  и потенциале  $E^\circ \leq -1.75 \text{ В}$ , отмечается

стабильность титана, что обуславливает катодную защиту, тогда как для  $E^\circ$  между -1,75 и +0,2 В, ион  $Ti^{2+}$  стабилен и имеет место коррозия. Выше  $E^\circ = +0,2$  В формируется стабильный слой диоксида титана, защищающий металл от коррозии, в случае если оксид непористый.

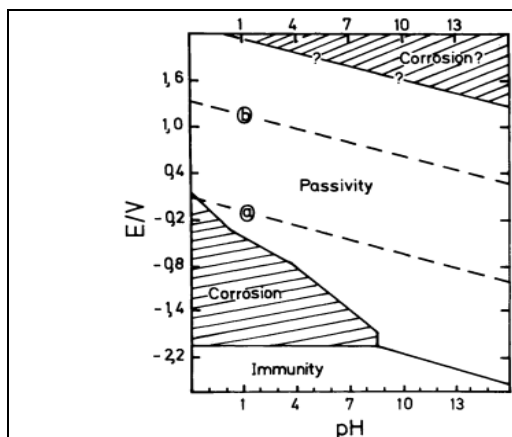


Рисунок 1.4.1 – Диаграмма потенциал - pH

Диаграмма потенциал - pH описывает термодинамику, но не кинетику коррозии, особенно если электролит содержит другие вещества, например: фторид-ионы или щавелевую кислоту, которые могут образовывать сложные соединения титана.

Коррозионные свойства определяются по кривой потенциал – pH в соответствующем электролите. На рис. 1.4.2. схематически показана зависимость ток-потенциал титана с переходом из активного в пассивное состояние. Поляризация в анодном направлении сначала увеличивает скорость растворения до максимума активности при потенциале пассивации  $U_F$  (потенциал Фладе), а затем уменьшается вследствие пассивации. В пассивном состоянии плотность тока коррозии составляет порядка нескольких  $mA/cm^2$ . Согласно Феттеру, ток коррозии интерпретируется, как скорость растворения пассивной пленки в электролите [39].

При высоких положительных потенциалах оксидная пленка может разрушаться, а титан растворяется. Потенциал пробоя составляет около 7 – 8 В для титана в 20 % -ном растворе NaCl при 20 °C. Поскольку пассивное состояние существует в широком диапазоне потенциалов и pH, титан устойчив ко многим агрессивным средам.

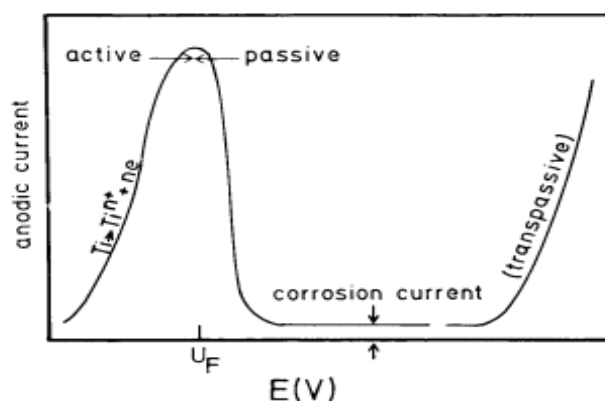
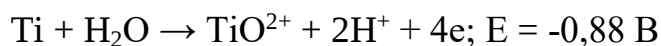
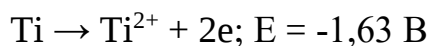


Рисунок 1.4.2 – Типичная вольтамперная зависимость, характеризующая коррозионное поведение титана [39]

Однако титан нельзя использовать в качестве катода в электролитах, где выделяется водород из-за его подверженности водородному охрупчиванию, сопровождающемуся большим увеличением объема. Металлы с таким поведением, как титан, называются пленкообразующими или вентильными металлами. Если в качестве активного анодного материала используют титан, его необходимо активировать электро каталитическими покрытиями, например, благородными металлами или их оксидами. Нанесенные тонкими слоями на титановый материал основы, эти покрытия являются хорошими электронными проводниками. Титановые аноды с покрытием широко используются, особенно при электролитическом получении хлора.

Стандартные электродные потенциалы ионизации атомов титана, рассчитанные по изменению энергии Гиббса соответствующих процессов, обычно приводятся для реакций [40-42]:



Устойчивость титана и его сплавов в условиях коррозии может быть определена на основе стационарных потенциалов. Поскольку коррозионная стойкость титана зависит от его перехода в пассивное состояние, то стационарный потенциал служит достаточно четкой характеристикой коррозионной стойкости сплава в данных условиях. У титана и его сплавов в водных растворах различных

соединений стационарный потенциал достигает -0,3 В относительно н.в.э.и относится к началу пассивации. Значение потенциала положительнее нуля отражает полностью пассивное, коррозионностойкое состояние металла [43,44].

При высокой скорости растворения титана его стационарный потенциал сильно отклоняется от равновесного значения в положительную сторону, что свидетельствует о замедлении анодных процессов даже в активном состоянии [24].

На рис. 1.4.3 представлены примеры диаграмм Пурбэ системы Ti-H<sub>2</sub>O при 25 °С в координатах «потенциал – pH». Титан устойчив в водных растворах при отрицательных потенциалах. В области активного растворения он переходит в раствор в виде двух - и трех зарядных ионов. Пассивация титана происходит из-за образования на его поверхности оксидных слоев TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> или их гидроксидов.

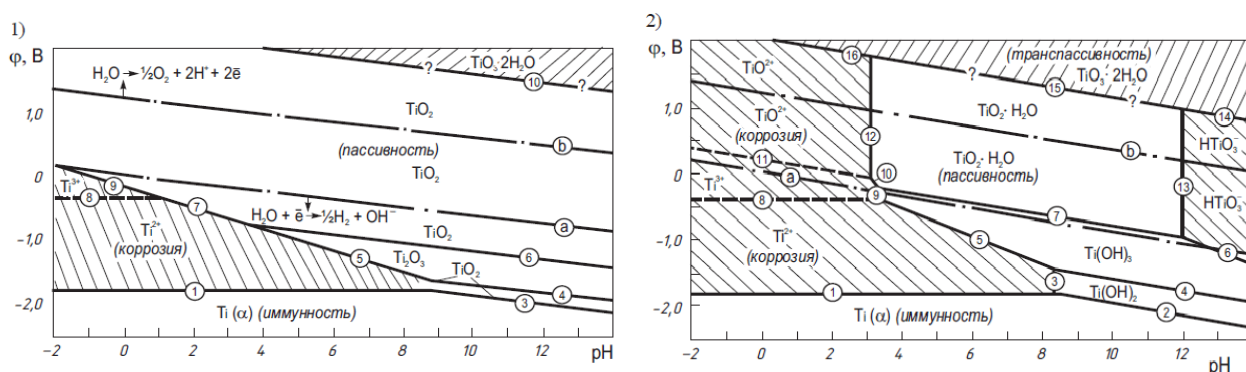
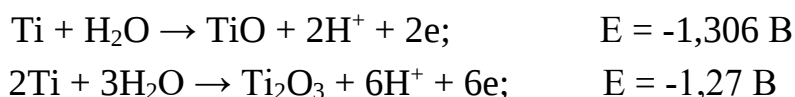
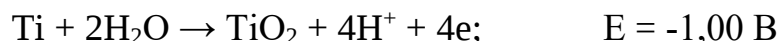


Рисунок 1.4.3 – Диаграмма Пурбе системы Ti-H<sub>2</sub>O при 25 °С,  $a_i = 10^{-6}$  М:  
1 - оксиды; 2 – гидроксиды [24]

Оксид титана TiO имеет кубическую сингонию типа хлорида натрия, устойчивую вплоть до 950 °С [45]. TiO<sub>2</sub> имеет три кристаллографические модификации: рутил и анатаз с тетрагональной элементарной ячейкой и брукит с ромбической элементарной ячейкой. Диоксид титана сохраняет свою структуру в диапазоне составов TiO<sub>1,3</sub> – TiO<sub>2,0</sub> и является полупроводником n-типа [46].

Титан пассивируется за счет образования пленки оксида (пленочный тип), так как потенциалы окисления титана более низкие, чем стационарные потенциалы титана. Окисление титана происходит по реакциям [47]





Характерная анодная поляризационная кривая титана в кислых водных средах продемонстрирована на рис. 1.4.4 [48].

Титан растворяется активно при потенциалах ниже потенциала коррозии.  $E_p(\text{Ti}/\text{TiO}^{2+}) = -0,88 \text{ В}$ ,  $E_p(\text{Ti}/\text{Ti}^{3+}) = -1,21 \text{ В}$ , т.е. коррозионный потенциал не соответствует активному растворению титана [49]. Титан при растворении переходит в раствор как  $\text{Ti}^{3+}$ , поглощая водород и образуя гидрид  $\text{TiH}_{(2-x)}$ . Скорость выделения водорода уменьшается, а скорость растворения металла увеличивается с ростом потенциала до  $E_{\text{max}}$ . Затем скорость снижается до постоянного значения  $i_p$  при  $E \geq 0 \text{ В}$  при пассивном состоянии титана. В пассивном состоянии он растворяется, образуя  $\text{TiO}^{2+}$  или  $\text{TiF}_6^{2-}$ , если в электролите есть  $\text{F}^-$ -ионы [47].

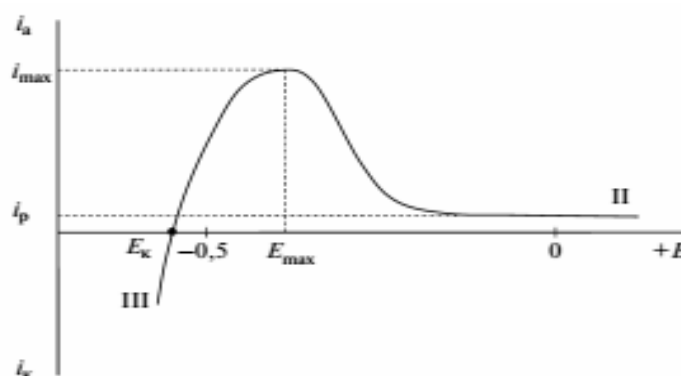


Рисунок 1.4.4 – Анодная поляризационная кривая титана в растворах кислот: I – пассивное растворение с переходом в форме  $\text{Ti}^{3+}$ ; II – пассивное растворение с переходом в форме  $\text{TiO}^{2+}$ ; III – катодное восстановление  $\text{H}^+$ ;  $E_k$  – коррозионный потенциал в «активном» состоянии;  $E_{\text{max}}$  – потенциал максимума тока «активного» растворения;  $i_p$  – плотность тока пассивного растворения [48]

В работах [50-54] исследовано растворение титана при поляризации постоянным и переменным током в кислотных растворах.

В водных растворах катион титана(IV) обычно существует как  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$  или катион  $\text{TiO}_2^+$ , хотя некоторые авторы сомневаются в наличии ионов титанила в растворе [55, 56]. В [57] указывается, что сведения об ионе титанила в растворах очень ограничены. В литературе описываются некоторые комплексы с ионом титанила, такие как комплексы с порфирином [58] и фталоцианином [59], а также

$\text{TiOCl}_4^{2-}$  [60],  $\text{TiOF}_5^{3-}$  [61], для которых спектральными и кристаллографическими методами подтверждено присутствие  $\text{TiO}_2^+$ . ИК - спектроскопия показала наличие  $\text{TiO}_2^+$  в  $\text{TiOTiF}_6$  и  $\text{TiO}(\text{SbF}_6)_2$  [67]. Характерная полоса поглощения  $\text{TiO}_2^+$  в ИК - спектрах соединений обнаружена в области  $965 \text{ см}^{-1}$ .

В кислых водных растворах мономерные формы  $\text{TiO}_2^+$  могут быть выявлены по данным [62-64], но нет прямых свидетельств того, что это ионы титанила, а не гидроксо-формы  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$ . Вероятно, в растворе  $\text{Ti}(\text{OH})_2^{2+}$  и  $\text{TiO}_2^+$  находятся в динамическом равновесии. Известно, что титан (IV) может образовывать оксо-соединения с цепочками  $-(\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}-\text{O})_n-$  [65]. Существование иона  $\text{TiO}_2^+$  не подтверждено окончательно, но некоторые исследователи [57, 66, 67] указывают на его наличие. Эксперименты с  $\text{TiOSO}_4$  [66] показали, что при синтезе титанил-сульфата в системе  $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  образуются гидратированные мономеры  $\text{TiO}_2^+$ , которые затем полимеризуются в цепи  $(\text{TiO})_n^{2n+}$ , причем преобладают полиядерные комплексы.

Равновесие в кислых водных растворах с ионами титана (IV) было исследовано с помощью УФ-,  $^{17}\text{O}$  ЯМР- и рамановской спектроскопии [57]. При достаточно высоких концентрациях ионов металла (больше  $0,05 \text{ моль/л}$ ) и низкой кислотности среды в системе могут присутствовать три- и тетрамеры, а также ион  $\text{TiO}_2^+$ . В работе [57] были выявлены два тримера  $\text{Ti}_3\text{O}_4^{4+}$  и  $\text{Ti}_3\text{O}_3\alpha\text{O}_2\beta\text{H}_3^+$ , а также один тетрамер  $\text{Ti}_4\text{O}_4\alpha\text{O}_2\beta\text{H}_4^{8+}$ ; константы образования полимерных форм из моноформы  $\text{TiO}_2^+$  равны  $0,38 \pm 0,06$ ;  $1,64 \pm 0,06$ ;  $2,31 \pm 0,03 \text{ моль}^{-1}$  соответственно ( $25^\circ\text{C}$ ,  $4,0 \text{ M HClO}_4$ ).

Считается, что анодное поведение титана представляет собой переход от одного пассивного состояния к другому: первое состояние приводит к формированию  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ , в котором степень окисления титана преимущественно (III). Этот тип оксида растворяется быстрее под действием электрического поля, чем второй тип оксида, близкий по составу к  $\text{TiO}_2$  [68]. При потенциалах от 0 до  $n \cdot 10 \text{ В}$  первый тип оксида сохраняется, поэтому во втором пассивном состоянии плотность тока пассивного растворения  $i_p$  почти не зависит от потенциала. Предполагается, что при потенциалах от  $-0,3$  до  $-0,1 \text{ В}$  происходит изменение

состава пассивирующей пленки с первого типа на второй, что снижает скорость растворения в сотни и тысячи раз. В [40] было экспериментально подтверждено изменение состава анодной оксидной пленки на титане при переходе от быстрого растворения к медленному [69].

### **1.5. Особенности анодного растворения железа в водных растворах**

Анодное растворение железа в нейтральных средах представлено в литературе многочисленными, но противоречивыми результатами.

В сульфатных растворах при pH 5-9 коррозия железа зависит от  $b_a$  и  $pH^+$ , которые определяются pH и поляризацией [70]. По данным анодной поляризации, тафелевский наклон в растворах с pH = 8,4 равен -120 мВ [71].

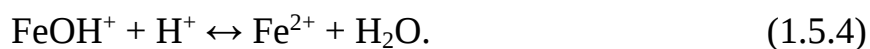
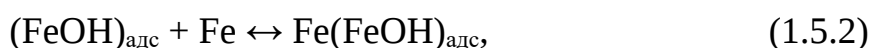
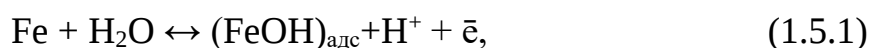
Хлорид-ионы замедляют растворение железа, так как адсорбируются на поверхности и вытесняют  $OH^-$  - ионы, которые ускоряют растворение [72, 73]. Адсорбция  $Cl^-$  -ионов зависит от концентрации по сложному закону, который на начальном участке соответствует изотерме Лэнгмюра: адсорбция увеличивается из-за транспорта хлорид-ионов в оксид [74]. В растворах сульфата натрия,  $Cl^-$  -ионы тормозят окисление железа двумя способами [75]: стимулируя адсорбцию и образуя поверхностные комплексы  $[FeOHCl]$ , которые переходят в раствор. После вытеснения сульфат- и гидроксил-ионов, хлорид-ионы становятся пассиваторами [76]. При воздействии  $Cl^-$  – ионов по первому механизму, коррозия протекает одновременно по двум реакциям с участием сульфат- и хлорид-ионов, а при повышении концентрации  $Cl^-$  – ионов скорость коррозии железа снижается. При полном вытеснении сульфат-ионов из поверхностных адсорбционных комплексов  $[FeOHSO_4]^{n-}_{4адс}$ , они реагируют с комплексами  $(FeOH^-)_{адс}$ . В результате образуются частицы  $(FeOHCl)_{адс}$ , которые живут меньше, чем частицы  $(FeOH^-)_{адс}$ . Ионы  $Cl^-$  могут быть стимуляторами или ингибиторами растворения железа [77,78].

Исходя из известных концепций предложены варианты механизмов анодного коррозии железа, как комбинации после довательных и параллельных этапов, а также математические модели взаимодействия поверхности с ионами раствора в форме изотерм адсорбции [79, 80].

Сделано заключение о способности хлорид-ионов конкурировать с другими анионами в процессе растворения железа (в частности, с  $\text{SO}_4^{2-}$ ). При этом скорость растворения железа в кислых средах существенно ниже, чем в щелочных [81-85]. В нейтральных растворах железо при близительном к потенциалу свободной коррозии переходит в активно-пассивное состояние, поэтому анодные поляризационные кривые имеют искаженные или отсутствующие тафелевские участки.

В работе [87] предполагают, что растворение железа замедляется с увеличением адсорбции водорода на поверхности. Предложено, что при снижении pH раствора уменьшается количество «анодных участков» на поверхности железа [88] и представлен механизм, похожий на тот, что рассмотрен при коррозии железа в щелочных средах [83, 85, 89].

Согласно [90], процесс растворения железа протекает через ряд стадий



где  $(\text{FeOH})_{\text{адс}}$  - поверхностный продукт, автокаталитически ускоряющий растворение металла. Все стадии процесса протекают быстро и согласуются с предложенным механизмом растворения железа. Результаты ( $\beta \sim 2$  и  $\beta_a = 30$  мВ) подтверждены в работах [91, 92]. Однако другие исследования [93-96] демонстрируют данные, где значения  $\beta_a$  зависят от метода исследования и от состава раствора.

## 1.6. Дисперсные системы на основе оксидов титана, алюминия и железа

Оксид алюминия и его гидратированные формы в основном получают из природного сырья, при этом свойства и структура получаемого материала определяются методом получения и свойствами предшественников [97, 100, 103]. Наиболее изученными и применяемыми в промышленности являются гидроксиды алюминия: гидраргиллит (гиббсит), байерит, бемит и диаспор [101].

При рассмотрении схемы фазовых переходов при термическом воздействии на гидроксидные и оксидные соединения алюминия (рис. 1.6.1.1), следует отметить

возможность формирования определенной полиморфной модификации поразным механизмам [102].

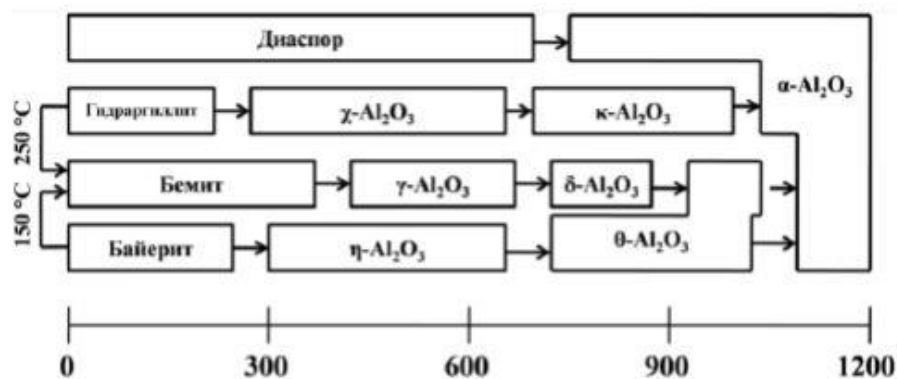


Рисунок 1.6.1.1 – Схема фазовых переходов при термической обработке соединений алюминия [102].

Можно отметить что, например, бемит, благодаря свойству биосовместимости широко используется в биомедицине, но основная область его применения это носитель катализаторов, адсорбент, наполнитель композиционных материалов и регулятор вязкости [103-109]. Фаза корунда благодаря таким свойствам, как огнеупорность, высокая твердость, находит широкое распространение при создании керамических материалов с широким спектром применения [110, 111].

Существуют значительное количество кристаллических полиморфных модификаций гидроксидных форм железа. Например, слоистую структуру, изоструктурную гидроксиду магния (бруситу), имеет не стабильный  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ , но известно, что его структура может сохраняться при замещении до 10 мол.% катионов железа  $\text{Fe}^{2+}$  на  $\text{Fe}^{3+}$  [112].

Гетит, ферроксигит, акаганеит, лепидокрокит – это наиболее известные полиморфные модификации оксигидроксида железа, к которым также можно отнести швертманнит и ферригидрит. Некоторые модификации оксигидроксида железа изоструктурны соединениям алюминия, например, гетит-диапор (рис. 1.6.2.1а) или лепидокрокит – бемит (рис. 1.6.2.1в). В отличие от других оксигидроксида железа, у  $\beta\text{-FeOOH}$  анионы упакованы в объемно центрированную кубическую решетку. Это делает акаганеит менее плотным, чем гетит или лепидокрокит [112, 114, 115].

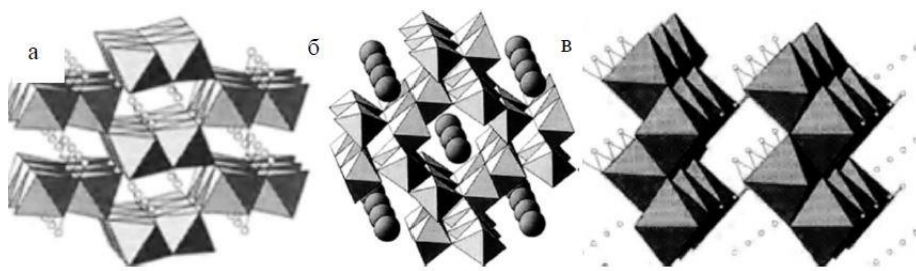


Рисунок 1.6.2.1 – Структура гетита (а), акаганеита (б), лепидокрокита (в) [112]

Оксиды железа имеют полиморфные модификации: гематит, маггемит, магнетит, вюстит. Редкие и мало изученные структуры, которые были получены в лабораторных условиях,  $\beta$ - и  $\varepsilon$ -оксиды железа [116]. Самый известный оксид железа - гематит  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – изоструктурен корунду, у него анионы упакованы в плотнейшую гексагональную решетку, а катионы железа занимают октаэдрические пустоты (рис. 1.6.2.2а) [112, 117].

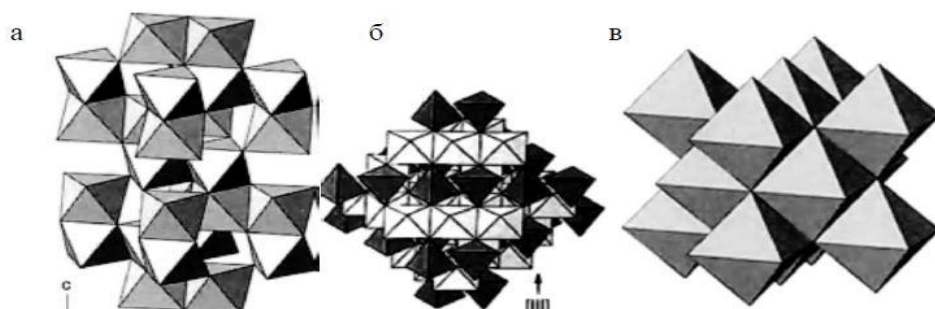


Рисунок 1.6.2.2 – Структура гематита (а), магнетита (б) и вюстита (в) [112]

При термической обработке на воздухе оксиды и гидроксиды железа фазово переходят в гематит. Температура трансформации разная для разных модификаций. Например,  $\alpha$ - $\text{FeOOH}$  превращается в  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  при 260-320 °С, а ферроксигит – при 150 °С. Для  $\beta$ - $\text{FeOOH}$  фазовый переход происходит в широком диапазоне от 150 до 500 °С, так как он сильно зависит от наличия избыточной влаги и хлорид-ионов в составе. Также образуется переходный интермедиат –  $\beta$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Для других соединений интервал фазового перехода составляет: 220-400 °С для ферригидрита; 370-600 °С для  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Лепидокрокит при 200-280 °С превращается в маггемит, который при дальнейшем нагревании переходит в  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [112].

Структура диоксида титана строится из октаэдров  $[\text{TiO}_6]$ , которые различаются по взаимному расположению и связи. В структуре анатаза октаэдры соединяются ребрами, каждый октаэдр имеет четыре общих ребра (рис. 1.6.3.1а). В

структуре рутила октаэдры соединяются по двум общим ребрам вдоль одной оси, образуя цепочки, которые связаны вершинами (рис. 1.6.3.1б). Структура брукита сложнее, так как октаэдры соединяются либо через грани, либо через вершины [118].

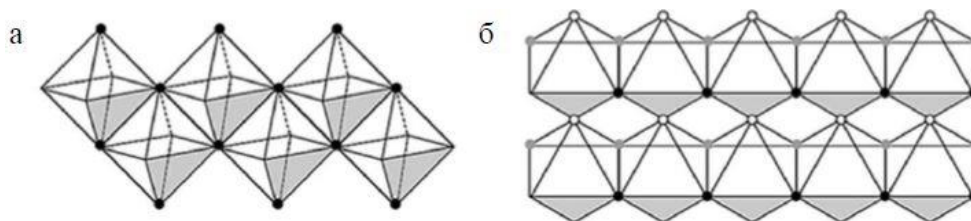


Рисунок 1.6.3.1 – Структура анатаза (а) и рутила (б) [123]

Наиболее устойчивой фазой является рутил. Тем не менее, необходимо принять во внимание размерный фактор, когда при некотором размере кристаллов большей стабильностью обладают анатаз и брукит. Фазовые переходы одной полиморфной модификации в другую имеют место при нагревании анатаза и брукита. Порядок превращений зависит от: термодинамической стабильности исходных фаз, размера кристаллов, режима термообработки. Существенное различие энтальпий поверхности модификаций  $\text{TiO}_2$  может приводить к стабилизации наночастиц без роста их размеров, что характерно для анатаза и брукита [118,119]. В [119-121] показано, что структура  $\text{TiO}_2$  кардинально зависит от метода и условий синтеза. Так, формирование наночастиц рутила протекает только после достижения определенных размеров. Установлено, что рутил становится стабильнее анатаза при размере частиц свыше 14 нм.

Известно [119], что размер кристаллов анатаза или брукита влияет на их термодинамическую устойчивость и способность переходить в другие модификации при изохорных или изотермических условиях. По данным [124], полученным методом высокотемпературной калориметрии растворения, рутил стабилен при размере частиц свыше 200 нм и удельной площади поверхности менее  $7 \text{ м}^2/\text{г}$ ; брукит стабилен при размере частиц от 40 до 200 нм и удельной площади поверхности от 7 до  $40 \text{ м}^2/\text{г}$ . Анатаз стабилизируется при наименьшем размере частиц (ниже 40 нм) и наибольшей удельной площади поверхности (свыше  $40 \text{ м}^2/\text{г}$ ). В работе [125] показано, что размер частиц также влияет на температуру фазового

перехода анатаза в рутил. Эта температура лежит в диапазоне 700-800 °С и уменьшается с уменьшением размера частиц анатаза. С ростом температуры обжига увеличивается степень искажения кристаллической решетки, причем наибольшее искажение наблюдается для систем с наименьшим размером частиц. Это подтверждается также зависимостью энергии активации фазового перехода от размеров частиц: для частиц  $\text{TiO}_2$  с размерами 23, 17 и 12 нм она убывает от 299 до 180 кДж/моль.

При нагревании гидратированных форм  $\text{TiO}_2$  происходит дегидратация и образование безводного  $\text{TiO}_2$ . Это приводит к изменению кристаллической структуры, пористости, морфологии и удельной поверхности. Кристаллизация анатаза идет при температурах до 600 °С без влияния на объем пор и площадь поверхности. При более высоких температурах анатаз переходит в рутил, что сопровождается изменением типа и параметров кристаллической решетки и ухудшением текстурных характеристик [126].

#### **Фотокаталитическая активность оксидов титана**

Известно [127,128], что анатаз, более активен в фотокатализе по сравнению с рутилом и брукитом. Фотокаталитическая активность  $\text{TiO}_2$  обусловлена процессами образования носителей заряда, а именно на процессах диффузии фотогенерированных дырок в валентной зоне к поверхности  $\text{TiO}_2$  в результате реакции с молекулами воды происходит образование гидроксильных радикалов ( $\bullet\text{OH}$ ), которые окисляют органические соединения. Параллельно при этом протекает и конкурирующий процесс – рекомбинация электронов и дырок. Поэтому актуальной задачей является поиск новых фотокатализаторов с увеличенным времени жизни генерируемых носителей заряда.

Для синтеза высокодисперсного наноструктурированного  $\text{TiO}_2$  в форме частиц, порошков, волокон или пленок обычно используют методы “мягкой химии”, [129], распылительную и криогенную дегидратацию и сушку [130], синтез в сверх критических или гидротермальных условиях, микроволновое или ультразвуковое излучение [131,132], в настоящее время более перспективным и

технологичным является золь-гель метод или его комбинация с темплатным методом [133].

Таким образом, можно получать материалы с заданными свойствами, варьируя методы синтеза, природу прекурсора, условия процесса и режим термической обработки, что определяет сферу их применения.

## **1.7. Дисперсные сложные оксидные системы титана и алюминия, титана и железа**

### **1.7.1. Характеристики дисперсных оксидных систем титана и алюминия**

Сложные оксидные системы алюминия и титана имеют широкий спектр применения, среди которых большое значение имеет их использование в качестве каталитического материала [134].  $(\text{TiO}_2)_x-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  нанокompозиты были синтезированы Pachecomalagon et al. [135] с помощью алкоксидов, характеризующихся исходным соотношением Ti/Al, которое лежит в диапазоне  $x = 0,025 - 0,25$ . Установлено, что при соотношении  $\text{Ti}/\text{Al}_x = 0,175$  отсутствуют частицы  $\text{TiO}_2$ ; факт отсутствия доказан просвечивающей электронной микроскопией. Термическая стабильность композитных мембран из диоксида титана и оксида алюминия, синтезированных из смеси алкоксидов, изучена Кумаром и сотр. [136]. Установлено, что присутствие  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в мембранах улучшает термическую стабильность и пористую текстуру за счет замедления фазового превращения анатаза в рутил и роста зерен анатаза. Кумар [137] также изучил термическую стабильность, фазовую стабилизацию и превращение анатаз-рутил в пористых системах из диоксида титана и оксида алюминия. Отмечено, что присутствие оксида алюминия в композитах улучшает термические свойства.

Стабильность фазы диоксида титана повышается за счет замедления фазового превращения анатаз-рутил и роста зерен анатаза.

Ромирес и Гутьеррес [138] обнаружили, что включение диоксида титана снижает кристалличность фазы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  по сравнению с фазой, соответствующей чистому оксиду алюминия, таким образом, что согласно дифрактограмма образцов  $(\text{TiO}_2)_x-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  с  $x = 0,5$  и  $0,7$  исследуемые материалы являются аморфными. Ряд оксидных систем  $(\text{TiO}_2)_x-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  при готовлен путем варьирования

содержания  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  из чистого оксида алюминия и чистого титана, полученных, как негидролитическим, так и гидролитическим золь-гель способом. Показано, что текстура, а также процесс кристаллизации зависят от изменения содержания оксида алюминия и диоксида титана в смеси [139]. Линасеро и др. [140] обнаружили, что удельная поверхность образцов примерно в 3, 5 раза выше, чем её наблюдали Lee et al. [141] при значениях  $x = 0,5$ . Тоба и др. [142] синтезировали смеси оксидов алюминия и титана методом золь-гель с комплексообразованием, соосаждением и водородным смешением. Среди этих трех способов получения золь-гель метод с комплексообразованием давал наиболее однородную смесь оксидов. Также наблюдалось, что кислотность и удельная поверхность золь-гель смесей с комплексообразователем зависят от соотношения  $\text{Ti}/\text{Al}$  в сырье, в то время, как смешивание оксидов алюминия/диоксида титана давало относительно неоднородные продукты и их свойства не зависели от соотношения  $\text{Ti}/\text{Al}$ . Свойства соосажденного оксида алюминия/диоксида титана являются промежуточными. Также замечено, что площади поверхности образцов  $(\text{TiO}_2)_x-(\text{Al}_2\text{O}_3)_{1-x}$  с  $x = 0,2$  и  $0,5$  сравнимы с образцами, полученными Linacero et al. [141]. Монтойя и др. [143] синтезировали серию смешанных оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  с различными составами и концентрацией  $\text{TiO}_2$  6, 14 и 44 % по массе золь-гель методами с использованием гидроксидов в качестве прекурсоров при этом обнаружили, что структура, а также текстура характеризуются различными соотношениями оксидов алюминия и титана [141].

Поскольку золь-гель метод дает максимальную однородность компонентов прекурсора оксидов, в данном исследовании предложен гибридный золь-гель метод [143, 144] для синтеза наноразмерных смешанных оксидов с большой площадью поверхности с использованием бемита (как неорганического прекурсора оксида алюминия, синтезированного из нитрата алюминия) и изопропоксида титана в качестве прекурсора диоксида титана.

Стабильную фазу  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  получали при температуре ниже необходимой для осуществления обычным способом реакционного спекания смесей оксида алюминия и рутила. Это стало возможным благодаря сохранению  $\text{TiO}_2$  в виде

кристаллической структуры анатаза и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в некристаллической форме; в этом случае они реагируют быстрее, образуя стабильную фазу  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  [145].

**Получение и свойства  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ :**  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  представляет собой соединение, состоящее из одного моля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и одного моля  $\text{TiO}_2$ . Этот материал традиционно получают реактивным спеканием порошков  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$ . Интерес к нему как к поликристаллическому керамическому материалу возник в связи с работой [146], в которой показано, что он имеет меньшее тепловое расширение в исследованном диапазоне температур, чем стекловидный кремнезем.

Титанат алюминия - это перспективная керамика для технологических приложений; его основные физические свойства приведены в таблице 1.7.1.1.

У этого материала есть две главные проблемы: он термодинамически нестабилен ниже  $1280^\circ\text{C}$  и имеет низкую механическую стойкость, обусловленную большим количеством микротрещин, которые также объясняют его низкое тепловое расширение.

Разрушение может быть контролируемым или, по крайней мере, замедленным процессом, связанным с введением оксидов, таких, как  $\text{MgO}$  [147-150], которые образуют твердые растворы с  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  и изоструктурами  $\text{MgTi}_2\text{O}_5$  и  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$ . Механическая прочность может быть повышена с хорошими результатами при получении композиционных материалов, таких как:  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  – муллит [151],  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  - муллит– $\text{ZrO}_2$  [148].

Таблица 1.7.1.1 - Физические свойства титаната алюминия

| Свойство                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>                  | Ссылка                                                                   |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------|
| Плотность (г/см <sup>3</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                               | 3.702                                             | Holcombe (1973)[152]                                                     |
| Коэффициент теплового расширения<br>Среднее значение ( $\times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ )<br>$\alpha_{\alpha 20-520} - \alpha_{\alpha 20-1000}$<br>$\alpha_{\beta 20-520} - \alpha_{\beta 20-1000}$<br>$\alpha_{\gamma 20-520} - \alpha_{\gamma 20-1000}$                                      | -2.9 – -3<br>10.3 – 11.8<br>20.1 – 21.8           | Wohlfrohm (1990)[148]                                                    |
| Коэффициент теплового расширения<br>Среднее значение ( $\times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ )<br>Кристаллографический<br>$\alpha_{20-520} - \alpha_{20-1000}$<br>Макроскопический<br>$\alpha_{20-1000}$<br>$\alpha_{20-1000}$<br>Анизотропия<br>$\Delta \alpha_{20-520} - \Delta \alpha_{20-1000}$ | 9.2 – 10.2<br>1.0 – 1.5<br>1.5 – 1.7<br>23 – 24.8 | Stingl (1986)[153]<br>Milosevski (1995)[154]                             |
| Температура плавления (°C)                                                                                                                                                                                                                                                                   | 1860                                              | Lang (1952) [155]                                                        |
| Модуль упругости, E (ГПа)                                                                                                                                                                                                                                                                    | 12 – 18<br>10 – 20<br>13 – 15                     | Stingl (1986) [153]<br>Cleveland (1978) [156]<br>Milosevski (1997) [157] |
| Твердость, Hv (ГПа)                                                                                                                                                                                                                                                                          | 5                                                 | Morishima(1987)[151]                                                     |
| Прочность на изгиб, $\sigma$ (МПа)                                                                                                                                                                                                                                                           | 4 – 20<br>25 – 40                                 | Milosevski (1995)[154]                                                   |
| Термостойкость (Wm <sup>-1</sup> )                                                                                                                                                                                                                                                           | 500                                               | Stingl (1986)[153]                                                       |
| Теплопроводность, $\kappa$ (Вт/мК)                                                                                                                                                                                                                                                           | 1.5 – 2.5                                         | Stingl (1986)[153]<br>Milosevski (1997)[157]                             |

### 1.7.2. Характеристики дисперсных оксидных систем титана и железа

TiO<sub>2</sub> можно модифицировать железом разными методами к наиболее распространенным среди них можно отнести гидротермальный [160], золь-гель [161,162], плазменную обработку [161], магнетронное распыление [164] и метадоменная имплантация [165].

Формирование сложных оксидов при этом происходит если катионы Fe<sup>3+</sup> замещают Ti<sup>4+</sup>. В зависимости от условий термической обработки и содержания железа при этом могут формироваться: FeTiO<sub>3</sub> - ильменит, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> - ульвошпинель, Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> - псевдобрукит, Fe<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub> - псевдорутил [159]. Твердые растворы с TiO<sub>2</sub> образуются при малых концентрациях железа (< 1%).

Железо в монокристаллическом рутиле растворяется не более чем на 0,1-0,2 ат.% [167]. Но в пленке TiO<sub>2</sub> с поликристаллической структурой растворимость может быть выше из-за накопления железа в межзеренном пространстве и

замещения титана в катионных позициях оксида. Железо диффундирует по границам зерен и сегрегирует на координационно-ненасыщенных атомах титана на поверхности зерен.

Сложные оксиды железа и титана образуют оболочку на поверхности зерен  $\text{TiO}_2$ . Исходная пленка  $\text{TiO}_2$  становится гетерофазной. Сложные оксиды занимают реакционную зону, сравнимую с исходной пленкой  $\text{TiO}_2$ . Это говорит о том, что фазообразование зависит не от твердофазной реакции, а от диффузии подвижных компонентов - свободного Fe и Ti [143, 168]. По такому механизму сложные оксиды формируются из-за реакционной диффузии переходного металла по межзеренным границам  $\text{TiO}_2$ . Сложные оксиды образуются во всей пленке  $\text{TiO}_2$  на границах зерен без изменения мольного объема системы [169-170].

Сообщается также о синтезе композитного мезопористого оксида железа и титана с помощью ультразвукового облучения. В качестве прекурсоров использовали этоксид железа (III) и изопропоксид титана (IV), а в качестве темплатного агента - додециламин. Синтез проводили в течение 6 ч в одну стадию. Продукт был охарактеризован методами XRD, TEM, DSC, TGA, XPS, EDX и BET. Магнитные свойства изучали методами намагничивания и мёссбауэровской спектроскопии. После термообработки структура продукта разрушалась и образовывались кристаллические фазы оксида железа -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и анатаза  $\text{TiO}_2$ .

Прокаленный материал показал слабые магнитные свойства, соответствующие количеству оксида железа. Удаление ПАВ экстракцией разбавленной азотной кислотой приводило к увеличению поверхности до  $650 \text{ м}^2/\text{г}$  и объема пор до  $0,45 \text{ мл/г}$ . Каталитические свойства материала исследовали при окислении циклогексана в мягких условиях и получили высокую конверсию субстрата в циклогексанол и циклогексанон [171].

В [172] описан недорогой золь-гель метод синтеза нанокомпозитов  $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с улучшенными структурными и фотохимическими свойствами. Ряд нанокомпозитов  $\text{TiO}_2$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с различным содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  был приготовлен из дешевого прекурсора  $\text{TiO}_2$  - оксихлорида титана ( $\text{TiOCl}_2$ ). Исследовано влияние температуры прокаливания и содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  на мезо структуру и

фотокаталитическую прочность полученных композитов  $\text{TiO}_2\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Результаты показали, что композиты с различными структурными, оптическими и фотохимическими свойствами могут быть получены путем изменения содержания  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [173].

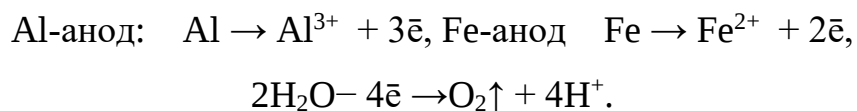
### **1.8. Электрохимический синтез прекурсоров бинарных оксидных систем**

Прекурсоры оксидов получают в электролизере с растворимыми анодами и узким цилиндрическим катодом без диафрагмы. Катод и анод отличаются существенной разницей в площадях (два и более порядков). Конструкция электрохимического реактора способствует интенсивному выделению водорода и разогреву центрального катода, что вызывает конвективный перенос продуктов реакций от центра к периферии электролизера. Это позволяет быстро транспортировать продукты катодной реакции к поверхности анода, а также за счет быстрого перемешивания жидкости обеспечивать взаимодействие реагентов, предотвращая адгезию формирующихся первичных частиц твердой фазы. Таким образом достигается гомогенизация формируемой гетерогенной системы.

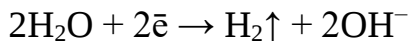
Растворимые аноды состоят из алюминия и железа, которые контактируют друг с другом [174-177]. Спорным вопросом является соотношение между электродными потенциалами и контактными потенциалами, которые возникают между металлами без химических взаимодействий [174,175].

При анодной поляризации двух электрически контактирующих металлов электроны уходят с поверхности. Уровни Ферми контактирующих металлов сближаются, но поверхности металлов, соприкасающиеся с электролитом, по-разному взаимодействуют с молекулами и ионами электролита. Эти особенности учтены в работах [176-178], где изучали растворение комбинированного анода железо-алюминий в средах с хлорид-ионами. Синтез прекурсоров сложных оксидов железа и алюминия состоит в анодном растворении металлов комбинированного электрода в растворах хлорида натрия с фтористоводородной кислотой, затем гидролизе электрогенерированных ионов металлов и образовании предшественников сложных оксидов и оксидных систем.

На металлах комбинированного анода протекают реакции:



На катоде выделяется водород с подщелачиванием прикатодного пространства

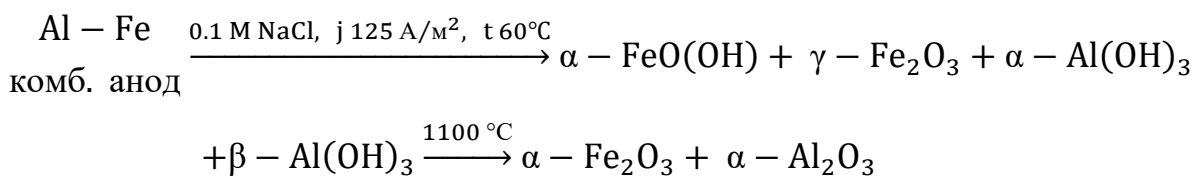


По данным рентгенофазового анализа, приполяризации комбинированного Fe-Al анода постоянным током формируется продукт, характеризующийся после выдерживания при 60 °С как смесь байерита, нордстрандита, маггемита и гетита. Изменение режима поляризации на переменноточковый приводит к появлению фазы бемита и уменьшению содержания  $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>,  $\beta$ -Al(OH)<sub>3</sub>,  $\alpha$ -FeOOH [178].

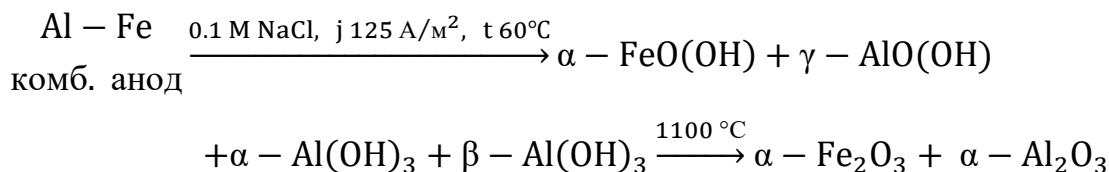
Образец, полученный посредством гальваностатической поляризации комбинированного Fe-Al анода, характеризуется фазовым составом (% масс.): байерит – 70, нордстрандит – 13, маггемит – 9,5, гетит – 7,5.

Формирование железо - алюминиевой оксидной системы авторы работы [178] отображают в виде условной схемы:

1) При постоянном токе:



2) При переменном токе:



Прокаливание продукта при 1100 °С приводит к упорядочиванию структуры: в обоих рассмотренных случаях идентифицируется  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. При использовании постоянного тока получают продукт, содержащий практически эквимольное соотношение оксидов алюминия и железа, % масс.: корунд – 53, гематит – 47.

Средние размеры частиц оксидных систем, синтезированных при постоянном токе, в два раза меньше, чем у частиц образцов, полученных при переменном токе [177-178].

При значениях температуры 1318-1410 °С вероятной фазой является  $\text{AlFeO}_3$  орторомбической сингонии. Данная фаза не может быть получена в чистом виде из смеси оксидов при высокой температуре [179].

### **Выводы по литературному обзору**

1. Процессы анодного растворения титана и алюминия, титана и железа, поляризуемых анодно, независимо друг от друга, или находящихся в комбинации, представляет интерес в связи с разработкой новых процессов синтеза прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем. Научная литература по этой теме содержит мало информации о закономерностях растворения вентильных металлов, включая алюминий и титан, как контактирующих, так и независимо анодно поляризуемых.

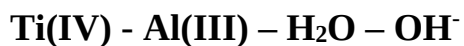
2. В настоящее время практически отсутствует информация о сопряженном или совместном анодном растворении алюминия и титана, железа и титана в водных растворах галогенидов натрия, калия, лития при гальваностатической поляризации. Также не изучены процессы комплексообразования при анодном растворении титана, алюминия, железа и их продуктов, как прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем.

3. Данные о формировании в растворах, в частности, в условиях анодного растворения, полигетероядерных комплексов  $\text{Al-Ti}$ ,  $\text{Fe-Ti}$ , как прекурсоров сложных оксидов, в научной литературе не выявлены.

4. В литературных источниках содержится некоторая информация о получении сложных оксидов титана и железа, алюминия и железа в условиях поляризации постоянным и переменным токами. Однако, при этом отсутствуют данные систематически проведенных исследований по установлению закономерностей формирования прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем указанных выше металлов.

## ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Методика исследования комплексообразования в системах



Для исследования использовали водные растворы хлорида титана (IV) и хлорида алюминия (III). Исходная концентрация водных растворов Ti(IV) и Al(III) варьировалась в диапазоне 0,001-0,020 моль/л. Стандартизацию растворов проводили посредством йодометрического титрования. В качестве титранта использовали стандартизованный водный раствор гидроксида натрия NaOH (0,001 – 11,0 моль/л) квалификации “ч.д.а.”.

Экспериментальный массив данных потенциометрического титрования водных растворов  $\text{TiCl}_4$  раствором NaOH был получен при варьировании концентрации соли металла в диапазоне 0,001–3,000 моль/л, и концентрации титранта, изменяемой от 0,001 до 11,75 моль/л. Потенциометрические измерения проводили с помощью рН-метра “Аквилон” с точностью  $\pm 0,01$  при температуре 25 °С. При потенциометрическом титровании к 25,0 мл раствора ионов металлов при наличии твердой фазы (осадка) по каплям из бюретки добавляли титрант NaOH при постоянном перемешивании реакционной смеси. Интервал времени между каплями составлял 30-180 с, в конце которого фиксировали введенный объем титранта и соответствующее ему значение рН раствора.

Следует заметить, что во время измерения рН раствор не перемешивали. В процессе титрования фиксировали значение рН, соответствующее моменту начала образования осадка. Момент начала выпадения осадка определяли визуально по появлению в растворе взвеси (помутнению). После появления в растворе осадка, интервал времени между каплями увеличивали, поскольку гетерогенный процесс требует большего времени установления состояния равновесия. Полученные результаты периодически подтверждали методами остаточной концентрации и рентгенофлуоресцентного анализа.

## 2.2. Электрохимические методы

Измерение поляризации металлических электродов проводили в прямоугольной электролитической ячейке в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с и 10 мВ/с.

В качестве рабочего электрода (анода) использовали алюминий марки А5 (чистота не ниже 99,5%), титановый сплав ВТ1-0 (98,33%). В некоторых экспериментах применяли железо-армко. В экспериментах площадь рабочей поверхности металлических электродов составляла 4 см<sup>2</sup>.

Перед испытанием рабочий электрод механически полировали наждачной бумагой, обезжиривали раствором соды и промывали дистиллированной водой. Платиновый проволочный электрод использовали в качестве вспомогательного, насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М ( $E = +222$  мВ) - в качестве электрода сравнения. Поляризация рабочего электрода осуществлялась с помощью импульсного потенциостата Р-301М (Elins).

Измерения проводили в растворах: хлорида лития LiCl (х.ч.) (ГОСТ 8774-58); хлорида калия KCl (х.ч.) (ГОСТ 4568-95); хлорида натрия NaCl (х.ч.) (ГОСТ 4233-77).

Рабочий (комбинированный) электрод представляет собой конструкцию, состоящую из жестко соединенных друг с другом металлических пластин - Al-Ti, Fe-Ti, имеющих хороший электрический контакт. В экспериментах рассматривали разное соотношение рабочих поверхностей составляющих комбинированного анода, при этом рабочая поверхность электродов составляла 25 см<sup>2</sup>. Расстояние между комбинированным анодом и катодом было фиксированным - 20 см. Составляющие анода располагались рядом в одной плоскости и имели электрический контакт между собой. Электроды проходили стандартную предварительную подготовку: поверхность механически полировали алмазной пастой, обезжиривали этиловым спиртом и промывали бидистиллированной водой.

Измерения проводили в прямоугольной ячейке объемом 200 и 500 см<sup>3</sup>. С целью обеспечения равномерного распределения тока анод и катод располагались параллельно друг другу и полностью перекрывали сечение ячейки.

Ступенчатая анодная гальваностатическая поляризация анода осуществлялась с помощью источника тока DC POWER SUPPLY HY 3005F-2. Длительность поляризации током заданной величины составляла 1 минуту. Силу тока, протекающего через составные части комбинированного электрода, измеряли путем измерения напряжения на включенных последовательно в анодную цепь сопротивлениях величиной 1 Ом. В качестве электрода сравнения применяли хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1М3. Капилляр Луггина–Габера ориентировали относительно трех точек поверхности металлов составляющих анода (по краям и центру) посередине вертикального сечения электрода. Вспомогательный электрод из нержавеющей стали X18H10T размещали у противоположной стенки прямоугольной ячейки на расстоянии 20 см от анода, схемы экспериментов показаны на рис. 2.1, 2.2.

В экспериментах варьировали анодную плотность тока (100-1000 А/м<sup>2</sup>) и соотношение рабочих поверхностей элементов комбинированного электрода, концентрацию и состав электролита; время электролиза достигало 90 мин. Потенциалы металлов комбинированного анода измеряли одновременно с помощью двух потенциостатов-гальваностатов Р-30ИМ.

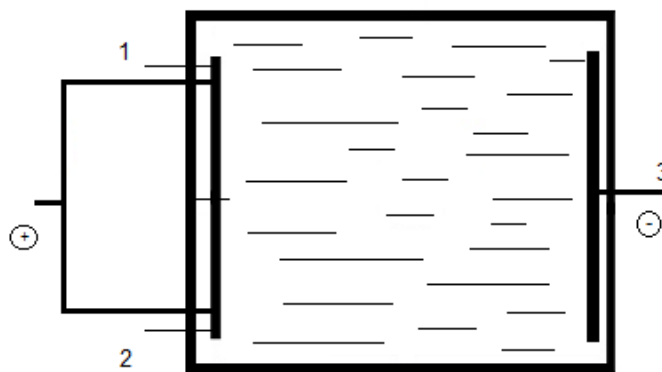


Рисунок 2.1 - Схема эксперимента с униполярным соединением анодов:  
1 – алюминий, 2 – титан; катод: 3 - сталь X18H10T

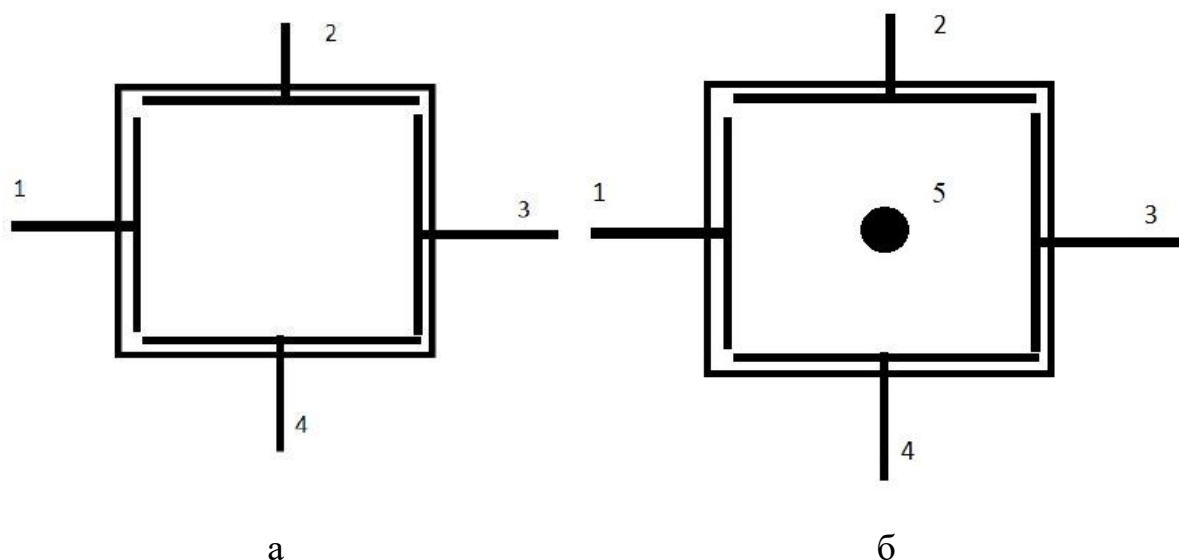


Рисунок 2.2 – Схема эксперимента с раздельным регулированием тока растворения анодов: а - 1- Al, 2-Ti; катоды: 3,4- сталь X18H10T; б - 1,2- Ti, 3,4-Al; катоды: 5- сталь X18H10T

Скорость растворения металлов в составе комбинированного анода при электролизе устанавливали гравиметрическим методом, приводя изменение массы к единице поверхности и единице времени по формуле

$$V_{\text{ок}} = \frac{\Delta m_{\text{Me}}}{S_{\text{Me}} t},$$

Где  $\Delta m_{\text{Me}}$  – разность массы металла до и после электролиза, г;  $S_{\text{Me}}$  – площадь рабочей поверхности металла,  $\text{см}^2$ ;  $t$  – время электролиза, ч.

### 2.3. Методика получения сложных оксидов и оксидных систем Al-Ti, Fe-Ti с помощью анодного растворения комбинированных электродов

Электрохимическое растворение комбинированных Al – Ti и Fe – Ti анодов осуществляли в коаксиальном электрохимическом реакторе объемом  $500 \text{ см}^3$  при постоянном токе с помощью выпрямителя, модель НУ3005F-2. Центральный электрод (катод) в коаксиальном реакторе выполнен из стали 12X18H10T в виде стержня диаметром 1,5 мм. Растворимый электрод (анод) представляет собой чередующиеся пластины двух металлов (алюминий и титан, железо и титан), имеющие попарно одинаковые размеры. Перед проведением эксперимента поверхность металлов также зачищали наждачной бумагой с различными размерами зерен, обезжиривали этиловым спиртом, промывали дистиллированной

водой, высушивали и взвешивали на аналитических весах. После электролиза аноды вынимали из электролизера, удаляли остатки продуктов растворения, промывали, высушивали и взвешивали. Полученный осадок выдерживали в маточном растворе в течение 48 ч, отфильтровывали под вакуумом и сушили при температуре 80 °С до постоянной массы. В некоторых экспериментах образцы прокаливали в печи СНОЛ1.2 на воздухе при 1100 °С и 1200 °С в течение 2 часов.

## **2.4. Методики исследования физико-химических свойств синтезированных образцов**

### **2.4.1. Рентгенофлуоресцентный анализ**

Элементный состав полученных осадков определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 TITAN (Bruker) с SDD-детектором и энергетическим разрешением <150 эВ при скорости счета 100,000 имп./с., без вакуумирования, с рентгеновской трубкой напряжением 50 кВ, 39 мкА и Rh-анодом. Измерения проводили при комнатной температуре без вакуумирования в течение 1 минуты (время измерения первой и второй фазы - 30 с). Образец предварительно диспергировали вручную в ступке до визуально определяемой однородной степени дисперсности.

### **2.4.2. Рентгенофазовый анализ**

Рентгенографический анализ проводили с помощью дифрактометра D2 PHASER (Bruker) с использованием монохроматизированного  $\text{CoK}\alpha$ -излучения (30 кВ, 10 мА) в режиме пошагового сканирования (шаг сканирования –  $2\theta = 0,05^\circ$ , время экспозиции в точке – 1 с, интервал съемки –  $2\theta = 3\text{--}130^\circ$ ). Образцы для анализа помещали в кювету из кварцевого стекла; во время съемки образец вращался в собственной плоскости со скоростью 5 об/мин. Расчет значений межплоскостных расстояний дифракционных рефлексов производился автоматически с помощью программного обеспечения DIFFRAC.EVA.

### **2.4.3. Термический анализ**

Методами синхронного термического анализа (ТГ-ДТГ, ДТА) исследованы образцы порошков синтезированных систем с помощью синхронного термоанализатора STA 6000 в интервале 30 - 860 °С со скоростью 10 °С/мин в инертной среде азота.

#### **2.4.4. Электронно-микроскопические исследования поверхности электродов и образцов**

Микроскопические исследования состояния поверхности анода после поляризации осуществляли с помощью сканирующего электронного микроскопа EVEX Mini SEM SX-3000 (15 кВ, 10 мкА) с приставкой локального элементного анализа.

Микросъемку дисперсных образцов осуществляли на сканирующем электронном микроскопе AURIGA CrossBeam с энергодисперсионным спектрометром INCA X-MAX с использованием режимов SE2 (вторичных электронов) (20 кВ, 800 пА) и InLens (высокоразрешающий режим вторичных электронов) (15 кВ, 180 пА). На исследуемые образцы с помощью установки Quorum Q150T ES предварительно наносили слой золото-палладий (60:40) толщиной 15 нм.

#### **2.4.5. Определение распределения частиц дисперсной системы по размерам методом лазерной дифракции**

Определение объемного распределения размеров частиц исследуемых образцов проводили методом лазерной дифракции на анализаторе MasterSizer 2000 (Malvern) с источником когерентного излучения постоянной длины волны ( $\lambda=0,63$  мкм). Результаты измерений получали в виде стандартного протокола, в котором содержатся: информация об образце и дисперсной фазе (коэффициент преломления частиц, плотность, поглощение); результаты измерений  $d(0,5)$  – медиана объемного распределения,  $D(1,0)$  – средний арифметический диаметр, удельная поверхность образца; графическое представление результатов.

### **ГЛАВА 3. ФОРМИРОВАНИЕ ПРЕКУРСОРОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ**

#### **3.1. Оценка химических равновесий в системе $\text{Ti(IV)} - \text{Al(III)} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ по данным потенциометрического титрования**

Системы на основе оксидов титана и алюминия, титана и железа используются для создания наноструктурированных материалов различной морфологии с заданными характеристиками. Такие системы проявляют свойства, существенно отличающиеся от индивидуальных оксидов и гидроксидов. Формирование структуры много компонентных оксидов происходит как в гомогенной среде, так и преимущественно на стадии осаждения. Для получения и модификации таких материалов необходимо учитывать гетерофазные равновесия в реакционной системе, которые зависят от условий синтеза и физико-химических свойств материалов, включая способность включать нужные ионы. В литературе [180-189] недостаточно данных о константах равновесия для сложных комплексов с разными ядрами и лигандами, так как редко описываются системы с твердыми фазами.

Для синтеза осадков - предшественников оксидов важно учитывать условие растворимости по интермедиату, когда в системе есть твердая фаза и когда состав осадка отличается от состава интермедиата. Это позволяет рассчитать границы образования осадка в зависимости от различных факторов, например, от pH раствора. Преимущества использования молекулярной растворимости для определения областей образования металлических гидроксидов были показаны в работе [187]. Применение растворимости по интермедиату было впервые описано в [187]. Интермедиат – это устойчивое соединение, которое влияет на выпадение твердой фазы (например, оксидов), и имеет другой состав, чем осадок. В программных продуктах, например, PHREEQC, MINEQL+4.1, применяемых большинством исследователей в алгоритмах расчетов используют исключительно правило произведения растворимости.

Зная процессы комплексообразования в таких системах, можно анализировать и прогнозировать осаждение нерастворимых металлических соединений из водных растворов. Для этого используется модель, которая строит граф равновесных процессов и соединений с участием констант устойчивости и растворимости, индексированных по методике авторов работ [187-189] для определения состава соединений системы (до ста соединений) по индексу константы.

Примеры индексов некоторых констант приведены в таблице 3.1.1.

Таблица 3.1.1 - Показатели констант устойчивости и схемы равновесий в системах  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ ,  $\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  и  $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$

| Показатель константы устойчивости | $\text{TiCl}_4 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$                                                              | $\text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$                                                       | $\text{TiCl}_4, \text{AlCl}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$                             |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| pKPB0C0                           |                                                                                                                 |                                                                                                          | $3.9 \pm 0.1 [\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{+4}]^* [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}]$ |
| pKPB0C0s?                         | -                                                                                                               | -                                                                                                        | $-1.9 \pm 0.1 [\text{TiAl}(\text{H}_2\text{O})_{11}^{+7}]^* [\text{Cl}^-]^7$                  |
| pK1                               | $10.4 \pm 0.1 [\text{Ti}(\text{OH})^{+3}] / ([\text{Ti}^{+4}]^* [\text{OH}^-])$                                 | $7.4 \pm 0.1 [\text{Al}(\text{OH})^{+2}] / ([\text{Al}^{+3}]^* [\text{OH}^-])$                           | -                                                                                             |
| pK2                               | $10.3 \pm 0.1 [\text{Ti}(\text{OH})_2^{+2}] / ([\text{Ti}(\text{OH})^{+3}]^* [\text{OH}^-])$                    | $7.3 \pm 0.1 [\text{Al}(\text{OH})_2^{+}] / ([\text{Al}(\text{OH})^{+2}]^* [\text{OH}^-])$               | -                                                                                             |
| pKP2B0XB1                         | -                                                                                                               | $2.9 \pm 0.1 [\text{Al}_3(\text{OH})^{+8}] / ([\text{Al}^{+3}]^2^* [\text{Al}(\text{OH})^{+2}])$         | -                                                                                             |
| pKP2B0XB1s                        | -                                                                                                               | $4.0 \pm 0.1 [\text{Al}_3(\text{OH})^{+8}]^* [\text{Cl}^-]^8$                                            | -                                                                                             |
| pKPB2XB3                          | $14.1 \pm 0.1 [\text{Ti}_2(\text{OH})_5^{+3}] / ([\text{Ti}(\text{OH})_2^{+2}]^* [\text{Ti}(\text{OH})_3^{+}])$ | $7.7 \pm 0.1 [\text{Al}_2(\text{OH})_5^{+}] / ([\text{Al}(\text{OH})_2^{+}]^* [\text{Al}(\text{OH})_3])$ | -                                                                                             |
| pKPB2XB3s                         | $-36.2 \pm 0.4 [\text{Ti}_2(\text{OH})_5^{+3}]^* [\text{Cl}^-]^3$                                               | $-19.7 \pm 0.2 [\text{Al}_2(\text{OH})_5^{+}]^* [\text{Cl}^-]$                                           | -                                                                                             |
| pK3                               | $10.0 \pm 0.1 [\text{Ti}(\text{OH})_3^{+}] / ([\text{Ti}(\text{OH})_2^{+2}]^* [\text{OH}^-])$                   | $5.1 \pm 0.1 [\text{Al}(\text{OH})_3] / ([\text{Al}(\text{OH})_2^{+}]^* [\text{OH}^-])$                  | -                                                                                             |
| pKOB3DWs                          | $-11.3 \pm 0.2 [\text{Ti}(\text{OH})_3^{+}]$                                                                    | $-2.5 \pm 0.2 [\text{Al}(\text{OH})_3^{+}]$                                                              |                                                                                               |
| pKOB4DWs                          | $-4.0 \pm 0.2 [\text{Ti}(\text{OH})_4]^3$                                                                       | -                                                                                                        |                                                                                               |
| pK4                               | $7.5 \pm 0.2 [\text{Ti}(\text{OH})_4] / ([\text{Ti}(\text{OH})_3^{+}]^* [\text{OH}^-])$                         | $3.9 \pm 0.2 [\text{Al}(\text{OH})_4] / ([\text{Al}(\text{OH})_3]^* [\text{OH}^-])$                      |                                                                                               |
| pK5                               | $4.9 \pm 0.1 [\text{Ti}(\text{OH})_5^{-}] / ([\text{Ti}(\text{OH})_4]^* [\text{OH}^-])$                         | $1.1 \pm 0.1 [\text{Al}(\text{OH})_5^{-2}] / ([\text{Al}(\text{OH})_4]^* [\text{OH}^-])$                 |                                                                                               |
| pK6                               | $2.3 \pm 0.1 [\text{Ti}(\text{OH})_6^{-2}] / ([\text{Ti}(\text{OH})_5^{-}]^* [\text{OH}^-])$                    | $0.3 \pm 0.1 [\text{Al}(\text{OH})_6^{-3}] / ([\text{Al}(\text{OH})_5^{-2}]^* [\text{OH}^-])$            |                                                                                               |

Для предсказания состава гидроксидов, получаемых из растворов при синтезе, исследованы равновесия в системе  $\text{Ti(IV)--Al(III)--H}_2\text{O--OH}^-$  с помощью результатов отдельного и совместного потенциометрического титрования водных растворов титана (IV) и алюминия(III).

Для достижения поставленной цели получен экспериментальный массив данных потенциометрического титрования водных растворов 0,0005-0,05 моль/л  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{AlCl}_3$ , стандартизованных по фиксаналу  $\text{HCl}$  гидроксидом натрия  $\text{NaOH}$

(1,00 моль/л). Обработку результатов титрования осуществляли при помощи программного пакета EQ-5, разработанного и предложенного авторами [193]. Результаты экспериментов представлены на рисунках 3.1.1-3.1.6, на которых приведены зависимости  $n = f(\text{pH})$ , где  $n = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}} / C_{\text{Ti(IV)}} / V_{\text{Ti(IV)}}$ .

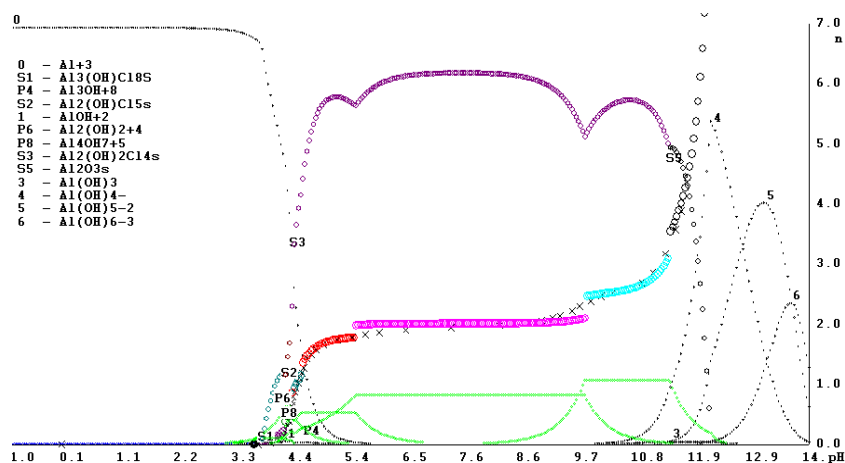


Рисунок 3.1.1 – Экспериментальная (кресты) и расчетные зависимости мольных долей и титрования зависимости pH растворов от объема добавленного раствора NaOH в системе  $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ , при исходной концентрации  $\text{AlCl}_3$  0,01 моль/л

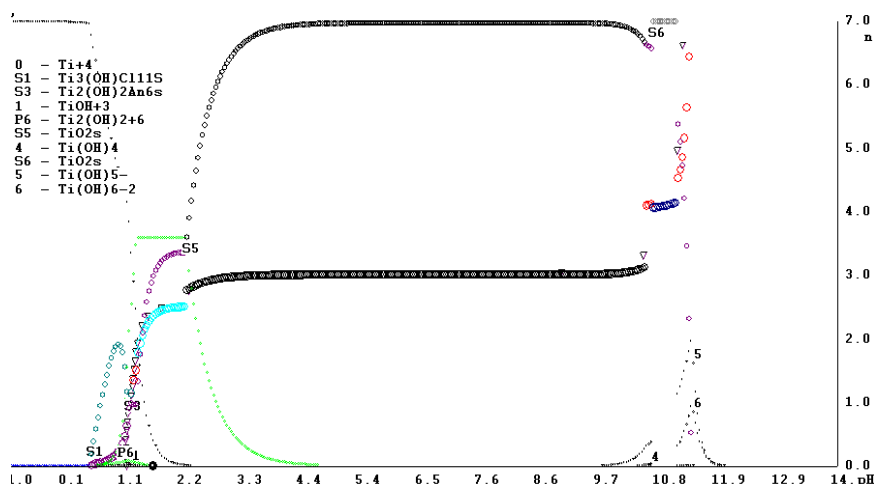


Рисунок 3.1.2 – Экспериментальная (треугольники) и расчетные зависимости мольных долей и титрования зависимости pH растворов от объема добавленного раствора NaOH в системе  $\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ , при исходной концентрации  $\text{TiCl}_4$  0,01 моль/л

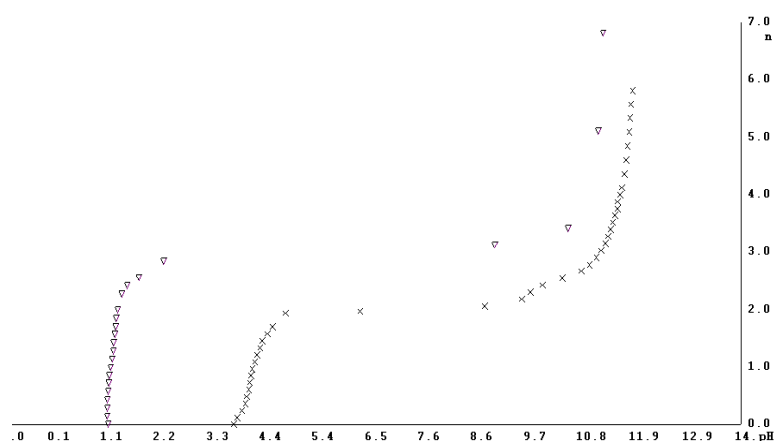


Рисунок 3.1.3 – Экспериментальные кривые потенциометрического титрования растворов  $\text{TiCl}_4$  (треугольники) и  $\text{AlCl}_3$  (крестики). Условия эксперимента:  $C_{\text{AlCl}_3} = 0,01$  моль/л,  $C_{\text{TiCl}_4} = 0,01$  моль/л; объемы растворов 20,0 мл; температура 25,0 °C

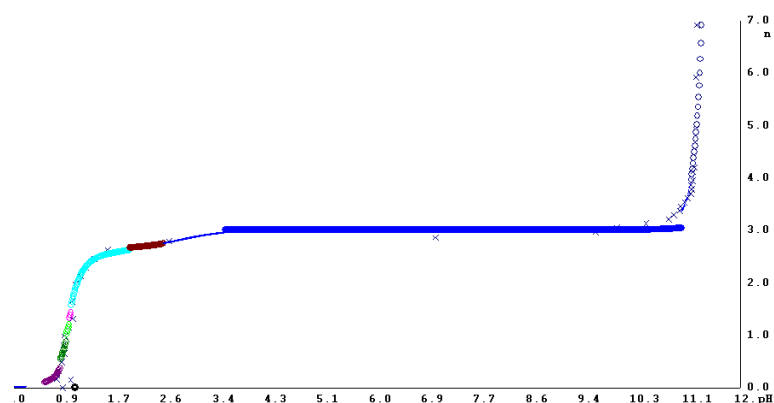


Рисунок 3.1.4 – Расчетные кривые потенциометрического титрования системы  $\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  при концентрации  $\text{Ti(IV)}$  0,01 моль/л.

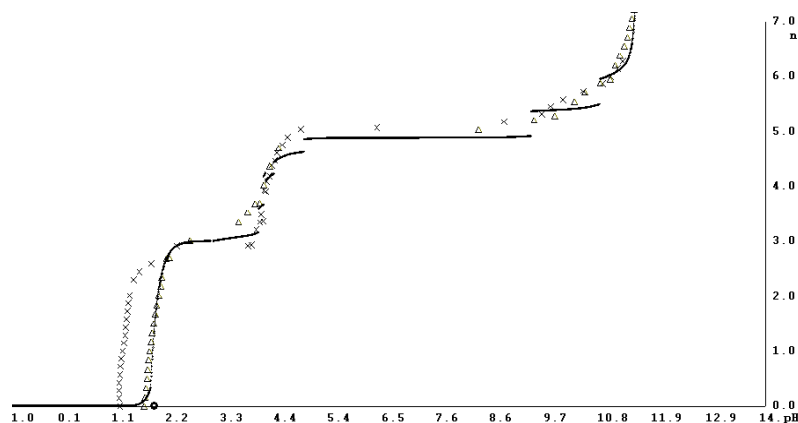


Рисунок 3.1.5 – Экспериментальная (треугольники) и расчетная (сплошные линии) зависимости pH растворов от объема добавленного раствора NaOH в системе  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  при исходных концентрациях  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{AlCl}_3$  0,005 моль/л. Простая сумма экспериментальных кривых системы  $\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  и  $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  (наклонные кресты) [197]

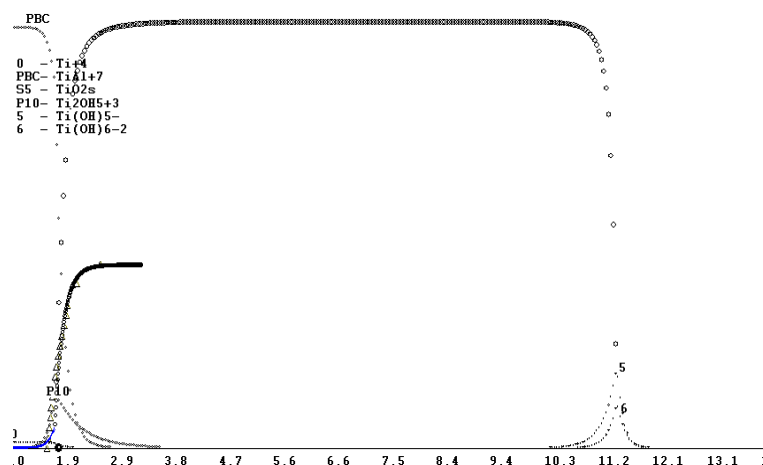


Рисунок 3.1.6 – Экспериментальная кривая (треугольники) и расчетные (кружочки) кривые мольных долей и титрования зависимости pH растворов от объема добавленного раствора NaOH в системе  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  при исходных концентрациях  $\text{TiCl}_4$  и  $\text{AlCl}_3$  0,005 моль/л

На рисунке 3.1.1 представлены: экспериментальная кривая и расчетные кривые потенциометрического титрования и остаточной концентрации соединений системы  $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  при концентрации  $\text{AlCl}_3$  0,0100 моль/л. Как видно из рисунка 3.1.1, экспериментальная кривая хорошо коррелирует с расчетной зависимостью при содержании в системе соединений, приведенных на рисунке 3.1.1 и значениях констант равновесий в таблице 3.1.1. Кривые потенциометрического титрования в координатах  $n = f(\text{pH})$ , качественно характеризуются ступенью, имеющей начало и плато, числом ступеней, которые соответствуют переходу одной твердой фазы в другую, и конечной частью кривой.

На расчетной (сплошной) кривой видны тонкие и толстые линии, которые означают области pH без осадков и с осадками соответственно; между расчетными и справочными значениями констант есть некоторое расхождение. Это можно объяснить разными экспериментальными условиями при проведении исследований, а также кинетической инертностью реакций образования полиядерных комплексов металлов. Неоднозначность описания комплексообразования в растворах ионов металлов также связана с тем, что большинство исследований не учитывает образование полиядерных гидроксокомплексов. На расчетной (сплошной) кривой (рис. 3.1.1) присутствуют области pH свободные от осадков и зоны выпадения осадков из раствора.

Таким образом, можно констатировать, что в системе  $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  в значимых концентрациях присутствуют 12 соединений, из них: 8 мооядерных комплексов в гомогенной фазе, 3 соединения в гомогенной фазе в виде полиядерных соединений, 4 соединения в виде осадков.

На рисунке 3.1.2 представлены экспериментальная кривая (треугольники) и расчетные кривые потенциометрического титрования и остаточной концентрации соединений системы  $\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ , при концентрации  $\text{TiCl}_4$  0,01 моль/л. Как видно из рисунка 3.1.2 экспериментальная кривая хорошо описывается расчетной при содержании в системе соединений, указанных на рисунке 3.1.2, и значениях констант равновесий, указанных в таблице 3.1.1. Можно сделать заключение, что в системе  $\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  в значимых концентрациях присутствуют 10 соединений, из них: 6 в гомогенной фазе, 1 соединение в гомогенной фазе в виде полиядерного соединения, 4 соединения в виде осадков.

На рисунке 3.1.3 представлена сумма экспериментальных кривых систем  $\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  и  $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  (кресты) и экспериментальная кривая потенциометрического титрования системы  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  (треугольники). Расчетные кривые потенциометрического титрования системы  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  (треугольники) представлены в виде тонких прерывистых черных линий. Как видно из рисунка 3.1.3 экспериментальная кривая вполне удовлетворительно описывается расчетной зависимостью при содержании в системе соединений, указанных в таблице 3.1.1. Можно констатировать, что в системе  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  в значимых концентрациях присутствуют все соединения, представленные в таблице 3.1.1. В отличие от систем  $\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  и  $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ , в системе  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  при низких значениях pH ( $-1,9 \div 0,1$ ) в растворе присутствует новое соединение  $[\text{TiAl}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{+7}$ .

Доказательством образования соединения  $[\text{TiAl}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{+7}$  является сдвиг кривой титрования  $\text{TiCl}_4$  в область более высоких значений pH и кривой титрования  $\text{AlCl}_3$  в область более низких pH системы. Вышеуказанные явления имеют место и в случае системы  $\text{ZrCl}_4$  [196].

Анализ экспериментальных данных позволил представить схему равновесий в системах  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ ,  $\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  (рис. 3.1.7).

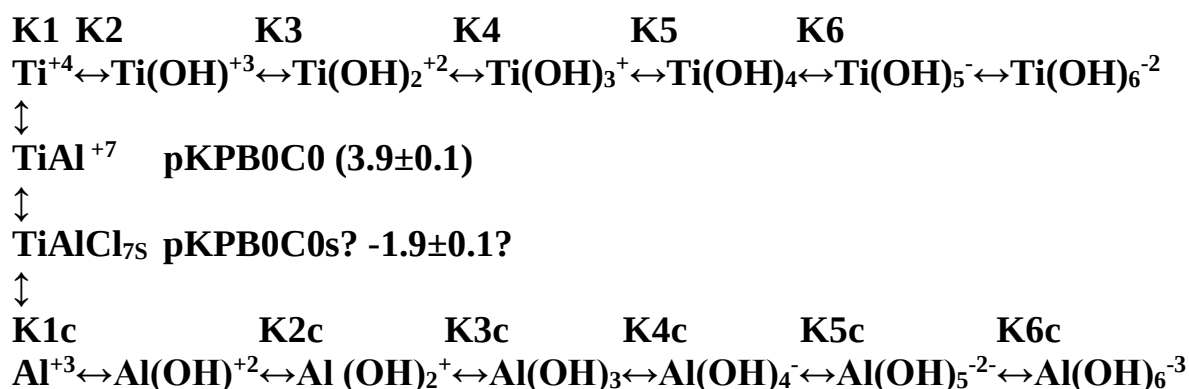


Рисунок 3.1.7 – Граф равновесий в системе  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$

Термический анализ осадков, образовавшихся в исследуемых системах, показал следующее: образец 1 (таб. 3.1.2) обнаруживает эндоэффекты, свидетельствующие о содержании большого количества адсорбированной физически и химически связанной воды (потеря массы 4,04 и 62,61 % при значениях температуры 30-105 °С и 105-325 °С соответственно). Эффект потери массы в интервале 400-860 °С свидетельствует о фазовом переходе – появлении оксигидроксида и оксида алюминия. Вышесказанное подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 3.1.9).

Таблица 3.1.2 - Результаты термического исследования осадков

| №<br>пп | Название образца                                                       | Интервал температуры (максимум эффекта),<br>°С потери массы, % масс. |                                    |                            | Потери массы<br>в интервале<br>30-860 °С,<br>% масс. |
|---------|------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------|
| 1       | Система<br>$\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$                   | <u>30-105 (71)</u><br>4,04                                           | <u>105-325 (170; 220)</u><br>62,61 | <u>400-860 (-)</u><br>5,48 | 72,13                                                |
| 2       | Система<br>$\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{O--OH}^-$                   | <u>30-140 (76)</u><br>5,66                                           | <u>140-400 (267)</u><br>5,99       | <u>400-860 (-)</u><br>1,25 | 12,90                                                |
| 3       | Система<br>$\text{TiCl}_4$ , $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ | <u>30-150 (77; 115)</u><br>8,81                                      | <u>150-400 (186)</u><br>5,68       | <u>400-860 (-)</u><br>1,28 | 15,77                                                |

В случае образца 2 (таб. 3.1.2) потери массы при нагревании существенно меньше, что свидетельствует о малом количестве адсорбированной и химически связанной воды и о низкотемпературном превращении гидратированных ионов титана в оксид (рутил). Это подтверждается также данными рентгенофазового анализа (рис. 3.1.9).

Таблица 3.1.3 - Результаты исследования фазового состава систем, полученных при титровании исходных растворов NaOH, методом рентгеновской дифракции

| № | Название образца                                                 | Фазовый состав                                        | Содержание, % масс. |
|---|------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------|
| 1 | Система $\text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$                | Хлоралюминит $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | 74                  |
|   |                                                                  | Бемит                                                 | 7                   |
| 2 | Система $\text{TiCl}_4\text{--H}_2\text{O--OH}^-$                | Рутил $\text{TiO}_2$                                  | 100                 |
| 3 | Система $\text{TiCl}_4, \text{AlCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ | Рутил $\text{TiO}_2$                                  | 100                 |

В случае образца 3 (таб. 3.1.2) потери массы при нагревании чуть выше, нежели у образца 2. Это также свидетельствует о невысоком количестве адсорбированной и химически связанной воды и о низкотемпературном переходе гидратированных ионов титана в оксид (рутил). Рентгенофазовый анализ показал практически стопроцентное содержание кристаллической фазы – рутила, однако можно предположить с учетом большего наклона нулевой линии при малых углах скольжения, что алюминий присутствует в образце в виде аморфной фазы.

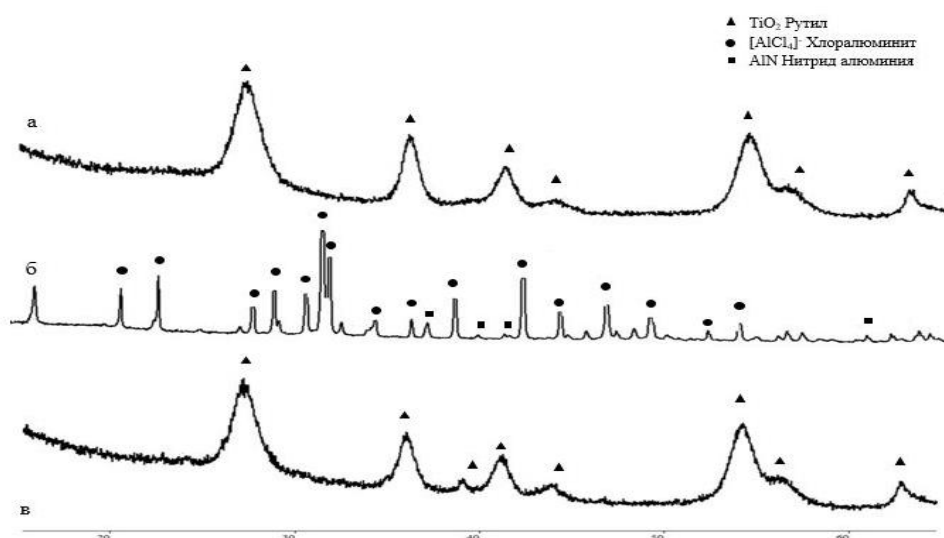


Рисунок 3.1.8 – Рентгеновские дифрактограммы образцов: 1 – Ti (рис. 3.1.8а), 2 – Al (рис. 3.1.8б), 3 – Al + Ti (рис. 3.1.8в) с отмеченными на них дифракционными пиками. Номера исходных образцов соответствуют номерам экспериментов в таблице 3.1.3

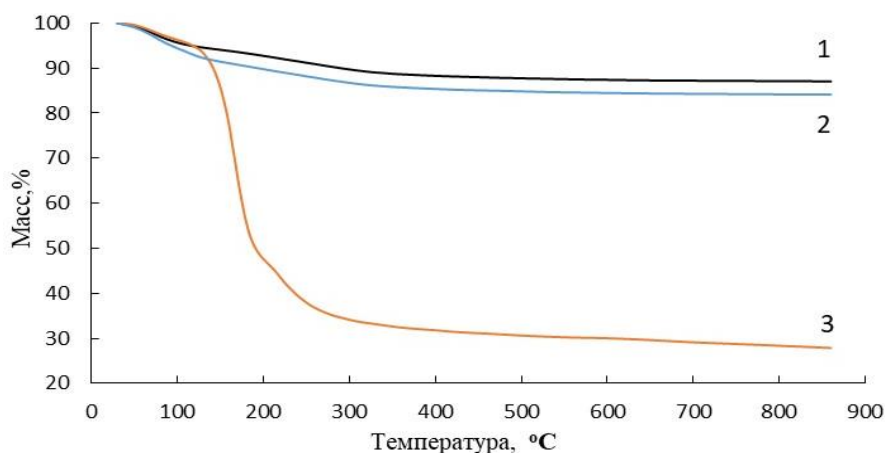


Рисунок 3.1.9 – Кривые ТГ-ДТГ, ДТА осадков, выделенных из исследуемых систем после высушивания при 80°C: 1 – Ti, 2 – Ti-Al, 3 – Al.

Таким образом, используемая математическая модель гетерогенной системы позволяет по экспериментальным данным при большом диапазоне исходных параметров рассчитывать число частиц в системе, значения эффективных констант равновесия, предсказывать стехиометрию соединений, как в растворе, так и в виде осадков. При этом, как видно из сравнения данных, модель системы позволяет надежно описать эксперимент при исходной концентрации  $\text{TiCl}_4$  0,05 моль/л.

### 3.2. Электрохимическое поведение комбинированных электродов в растворах хлоридов щелочных металлов

#### 3.2.1. Электрохимические характеристики комбинированных Ti–Al анодов в растворах NaCl

Исследование распределения тока и потенциала по поверхности комбинированного электрода при совместном окислении двух пассивированных металлов титана и алюминия позволяет установить особенности коррозионного процесса в условиях анодной поляризации двух различных металлов, находящихся в контакте друг с другом. Кроме того, такие исследования дают возможность установить условия получения предшественников двойных оксидных систем этих металлов [198-200].

Поскольку исследований в этом направлении недостаточно, целью данного раздела является изучение электрохимического поведения алюминия и титана, находящихся в контакте друг с другом и погруженных в раствор, содержащий

галогенид-ионы ( $\text{NaCl} + \text{HCl}$ ). Известно, что  $\text{Cl}^-$  и  $\text{F}^-$  ионы являются активаторами поверхности пассивирующихся металлов [201-204] активирующее действие которых обусловлено трансформацией поверхностной оксидной пленки.

При анодной поляризации титана в растворах  $\text{NaCl}$  с концентрациями 0,1-0,5 моль/л интенсивное анодное растворение не наблюдается. В этом случае потенциал металла смещается в сторону положительных значений (рис. 3.2.1.1а, б). Однако в составе комбинированного электрода  $\text{Al-Ti}$  титан начинает растворяться также интенсивно, как и алюминий (рис. 3.2.1.1а, б). С ростом содержания  $\text{NaCl}$  до 1,0 моль/л характер анодной поляризации меняется – скорость анодного растворения титана в составе комбинированного электрода увеличивается (рис. 3.2.1.1в).

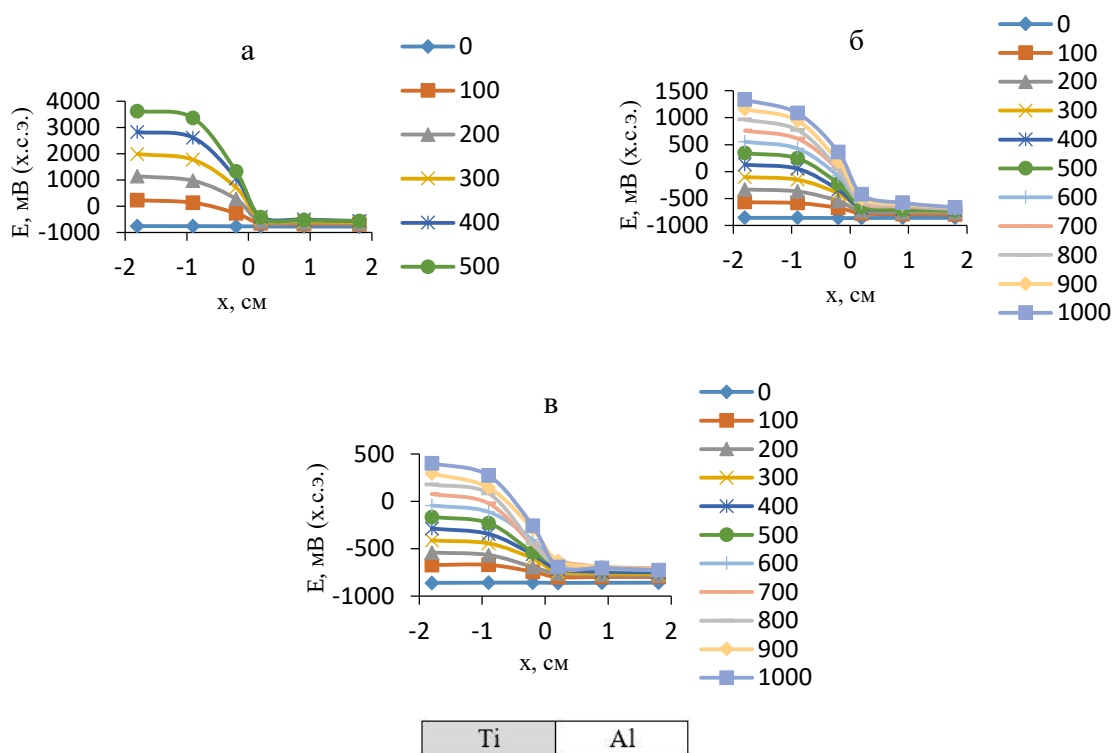


Рисунок 3.2.1.1 - Распределение потенциала по поверхности комбинированного анода ( $S_{\text{Al}}:S_{\text{Ti}} = 1:1$ ) в зависимости от силы тока, протекающего в растворе  $\text{NaCl}$ , моль/л: (а) 0,1; (б) 0,5; (в) 1,0. Цифрами на поле графика обозначены значения величины силы поляризующего тока, мА

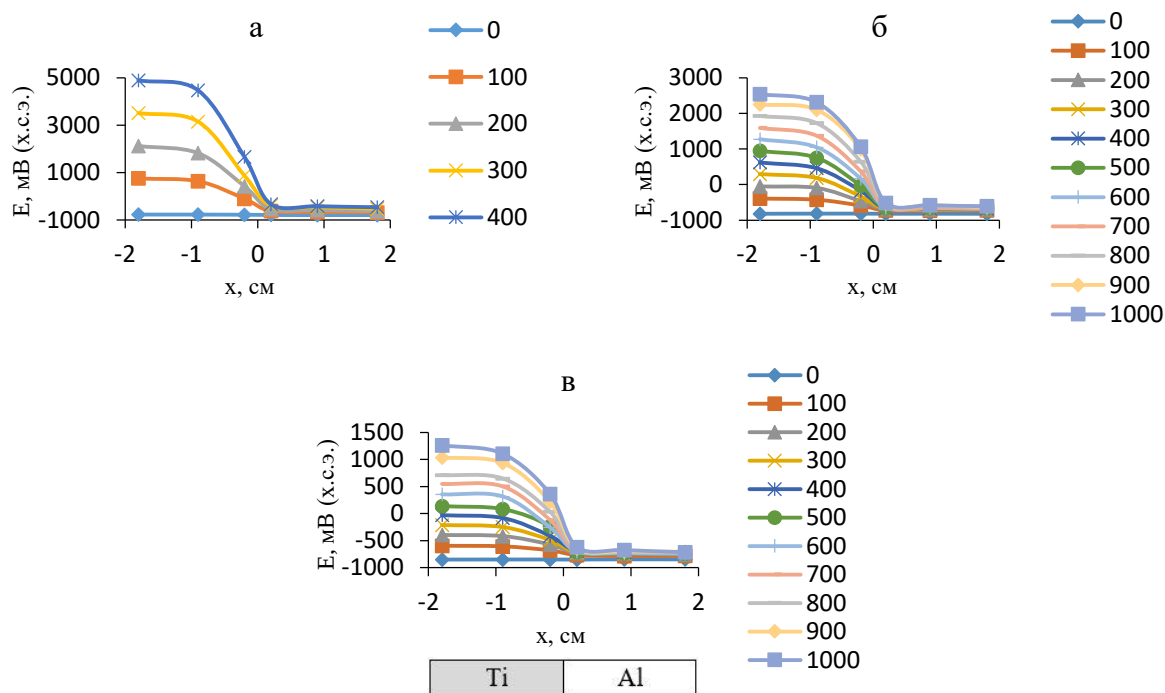


Рисунок 3.2.1.2 - Распределение потенциала по поверхности комбинированного анода ( $S_{Al}:S_{Ti} = 1:2$ ) в зависимости от силы тока, протекающего в растворе NaCl, моль/л: (а) 0,1; (б) 0,5; (в) 1,0. Цифрами обозначены значения величины силы поляризующего тока, мА

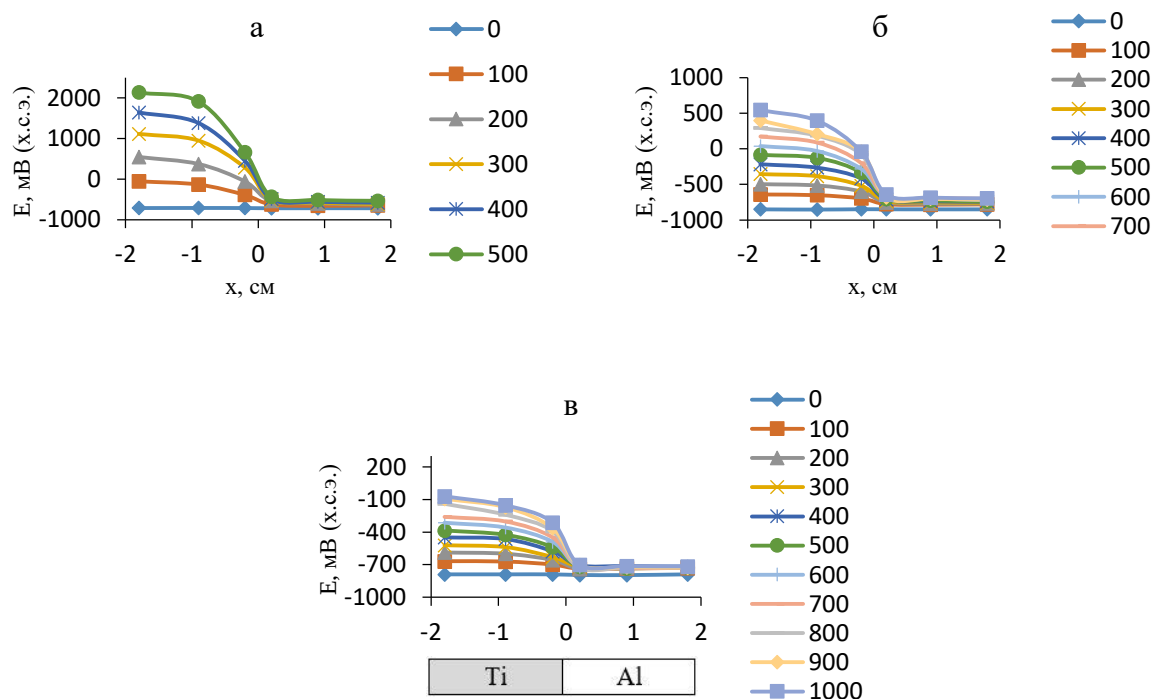


Рисунок 3.2.1.3 - Распределение потенциала по поверхности комбинированного анода ( $S_{Al}:S_{Ti} = 2:1$ ) в зависимости от силы тока, протекающего в растворе NaCl, моль/л: (а) 0,1; (б) 0,5; (в) 1,0. Цифрами на поле графика обозначены значения величины силы поляризующего тока, мА

Как видно из рис.3.2.1.2, удвоение рабочей поверхности титана по отношению к алюминию приводит к сдвигу потенциалов металлов в сторону больших положительных значений при образовании контактных пар. Аналогично, удвоение рабочей поверхности алюминия по отношению к титану вызывает сдвиг потенциалов металлов в сторону больших отрицательных значений при образовании контактных пар (рис. 3.2.1.3).

Комбинированный Ti-Al анод можно рассматривать как замкнутый гальванический элемент с эквипотенциальной поверхностью (рис. 3.2.1.4а, б; кривая 0). С увеличением внешнего тока увеличивается и разность потенциалов между алюминиевой и титановой частями анода (рис. 3.2.1.4).

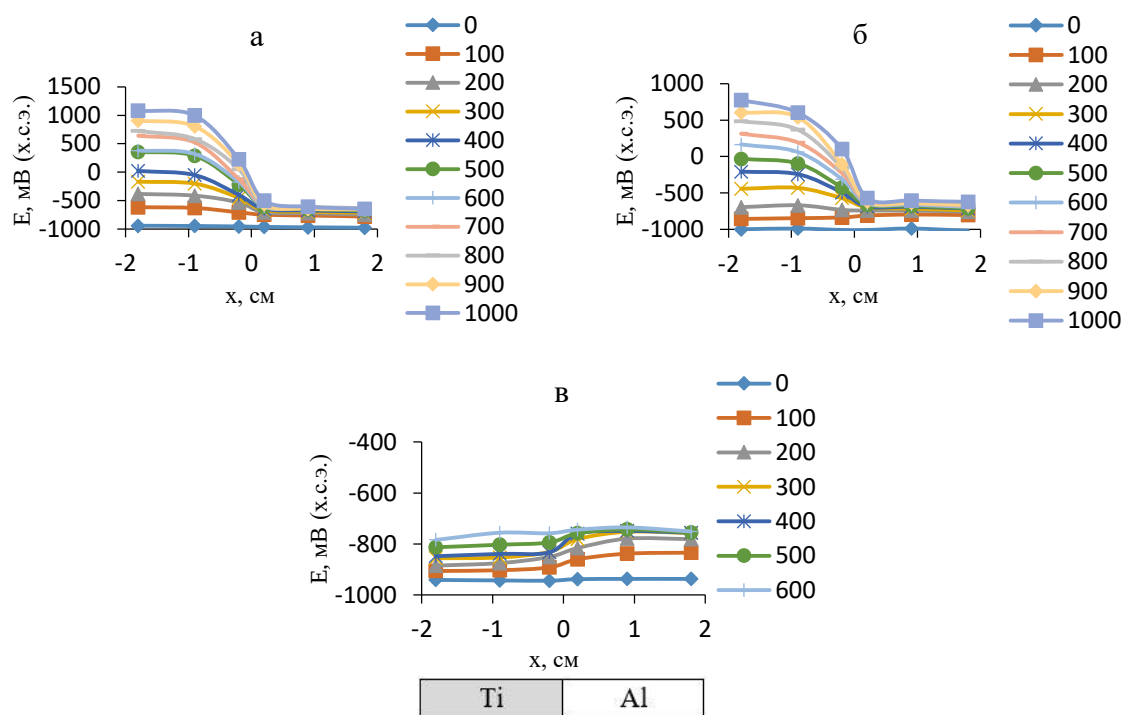


Рисунок 3.2.1.4 - Распределение потенциала по поверхности комбинированного анода в зависимости от силы тока, протекающего в 1,0 М растворе NaCl с добавлением фтороводородной кислоты с концентрацией, моль/л: (а) 0.05; (б) 0.1; (в) 0.5. Цифрами обозначены значения величины силы поляризующего тока, мА. Обозначения: слева - титан; справа – алюминий

При малых концентрациях HF в 1,0 М NaCl (рис. 3.2.1.4а) титановая часть комбинированного электрода быстро пассивируется при росте тока и ее потенциал сильно увеличивается, образуя плотную оксидную пленку на поверхности. При больших концентрациях HF до 0,5 моль/л происходит обратное явление: потенциал

титана уменьшается и металл интенсивно растворяется. Потенциал алюминия в комбинированном электроде при этом меняется слабо и составляет около -750 – -900 мВ (х. с. э.).

Когда рабочая поверхность алюминия в пять раз больше, чем титана, контактные пары делают потенциалы металлов более отрицательными (рис. 3.2.1.5).

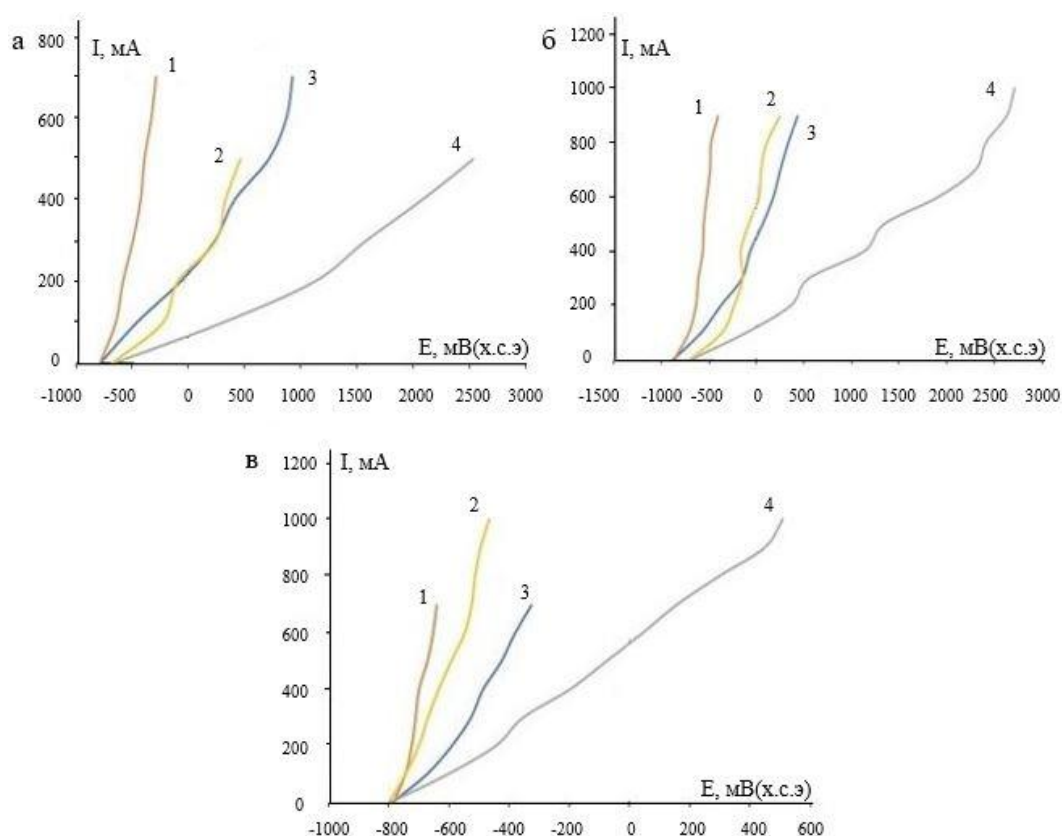


Рисунок 3.2.1.5 – Анодные поляризационные кривые комбинированного электрода в растворе  $x$  моль/л NaCl а – 0,1; б – 0,5; в – 1 при различных соотношениях поверхностей  $S_{Al}:S_{Ti}$ . Обозначения: 1,2: алюминий в составе комбинированного электрода: 1:5, 5:1; 3,4: титан в составе комбинированного электрод: 1:5, 5:1

### 3.2.2. Анодные поляризационные кривые и хронопотенциограммы комбинированных Ti–Fe электродов в растворах NaCl

В этом разделе работы представлено исследование электрохимического поведения титана и железа в контакте друг с другом в растворе хлорида натрия с разными концентрациями плавиковой кислоты, а также закономерности их совместного анодного растворения.

Известно, что галогенид-ионы активируют поверхность металла и усиливают его анодное растворение [209-213]. По данным [213,214], галогенид-ионы адсорбируются на поверхности электрода и вытесняют пассивирующий кислород из оксидной пленки металла, образуя галогенидный комплекс [214, 215]. Этот комплекс металла гидролизует и продукты гидролиза разрушают поверхностный слой и депассивируют металл [216, 217].

Когда в растворе есть активирующие анионы, они конкурируют с заживлением дефектов и взаимодействуют с дефектами оксидной пленки. Это включает в себя ряд процессов: адсорбцию активирующих анионов на дефектных местах, связывание с поверхностными атомами металла и сольватацию образованных соединений с их переносом в раствор [218].

По предварительным экспериментам, для быстрого совместного растворения железа и титана с высокой скоростью анодных реакций на обоих металлах. Комбинированный электрод Fe-Ti представляет собой короткозамкнутый гальванический элемент. В данном случае, вследствие относительно малого размера электродов и высокой проводимости электролита в отсутствии внешнего тока, поверхность комбинированного электрода условно можно считать эквипотенциальной. При протекании внешнего тока и росте его значения наблюдается увеличение разности потенциалов поверхности железной и титановой составляющих анода (рис. 3.2.2.1).

Электродный потенциал железа в составе комбинированного электрода при этом изменяется незначительно и имеет значение порядка 150-200 мВ (х. с. э.).

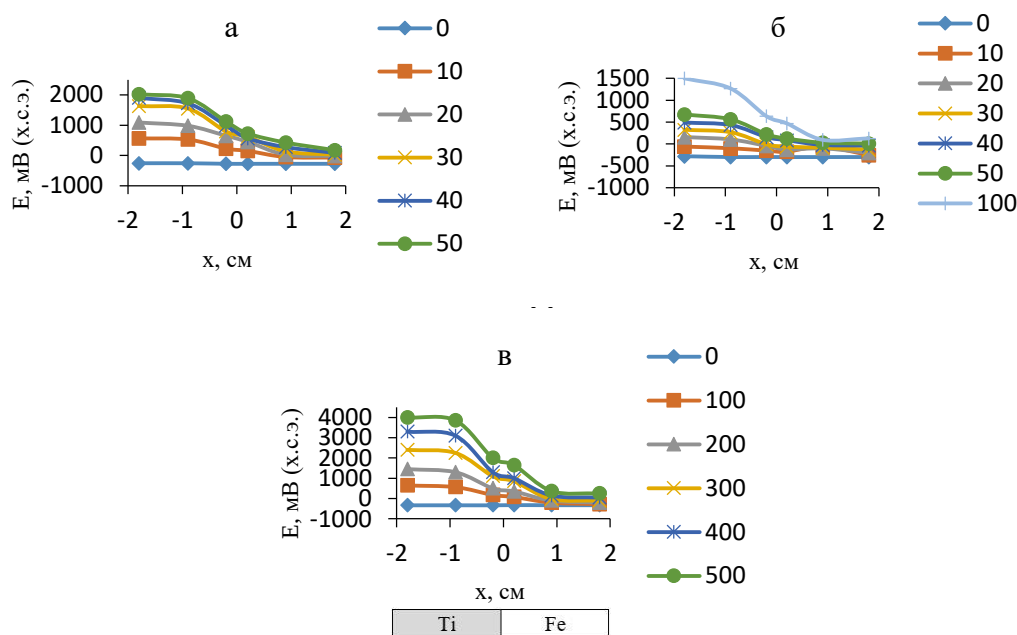


Рисунок 3.2.2.1 – Распределение потенциала по поверхности комбинированного электрода в зависимости от силы тока, протекающего в растворе NaCl, моль/л: (а) 0.01; (б) 0.05; (в) 0.1. Цифрами обозначены значения величины силы поляризующего тока, мА (слева: титан, справа: железо;  $S_{Ti}:S_{Al}=1:1$ )

Однако титан в присутствии хлорид-ионов в которых случаях проявляет стабильность. Фторид-ионы активируют поверхность титана с пассивной оксидной пленкой, которая реагирует с ионами  $F^-$ , и усиливают растворение металлов. Поэтому для изучения анодного поведения отдельных металлов (Fe и Ti) без контакта, а также железных и титановых частей комбинированного электрода использовали раствор хлорида натрия (1,0 моль/л) с плавиковой кислотой (рис. 3.2.2.2).

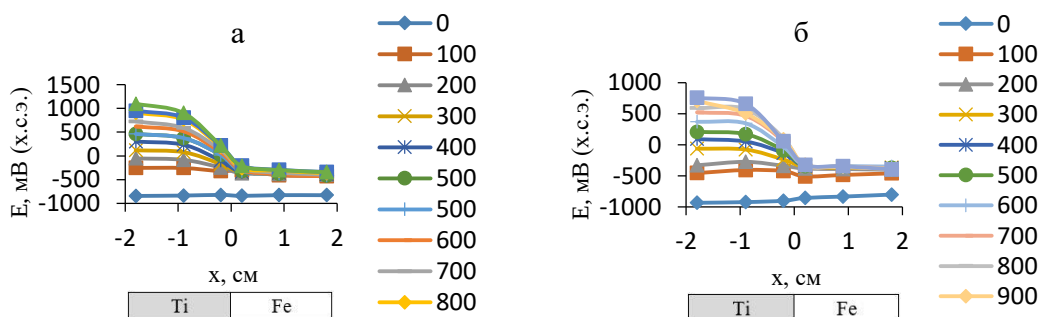


Рисунок 3.2.2.2 – Распределение потенциала по поверхности комбинированного электрода в зависимости от силы тока, протекающего в растворе NaCl, 1,0 моль/л с добавлением фтористоводородной кислоты с концентрацией, моль/л: (а) 0,05; (б) 0,1. Цифрами обозначены значения величины силы поляризующего тока, мА. Обозначения: слева: титан; справа: железо.

Анодные поляризационные кривые для исследуемых электродов представлены на рисунке 3.2.2.3. Титан не растворяется активно при анодной поляризации в этих средах, как это бывает с алюминием и другими металлами - его потенциал быстро увеличивается до значения, соответствующего другим электрохимическим реакциям в зависимости от условий поляризации. Видна типичная анодная кривая титана с широкой областью пассивности (кривая 4; рис. 3.2.2.3а, б), где ток невелик (не больше 100 мА). Но кривая поляризации титана в комбинированном электроде (с железным контактом) отличается – его скорость окисления равна анодному процессу на железе (кривые 2 и 3 на рис. 3.2.2.3а, б). Титан в комбинированном электроде становится активным в диапазоне потенциалов от (-380) до (-220) мВ. При потенциале анода  $> -400$  мВ железный компонент растворяется немного быстрее, чем титановый компонент. Например, при анодном токе 1000 мА потенциалы отдельных металлов около 200-250 мВ (кривые 2 и 3 на рис. 3.2.2.3, а, б).

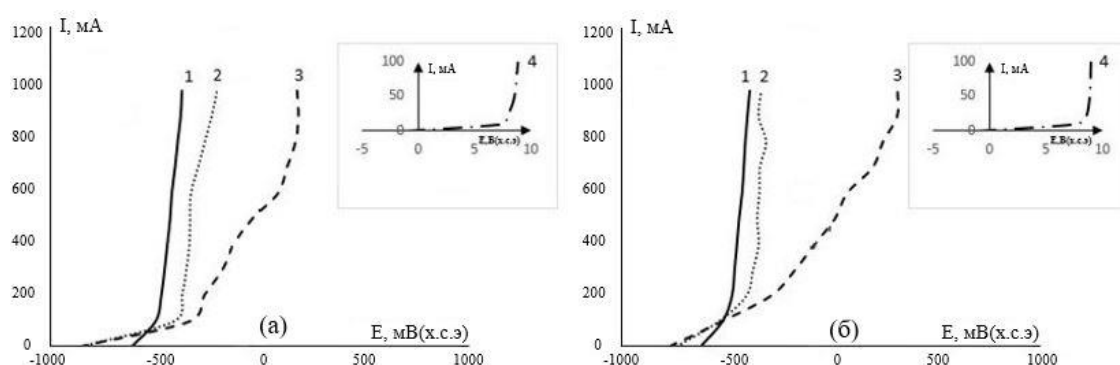


Рисунок 3.2.2.3 – Анодные поляризационные кривые электрода в растворе 1,0 М NaCl с добавкой HF, моль/л: а – 0,05; б – 0,1 в при соотношении рабочих поверхностей  $S_{\text{Fe}}:S_{\text{Ti}} = 1:1$ . Обозначения: 1 – Fe; 2 – Fe в составе комбинированного электрода; 3 – Ti в составе комбинированного электрода; 4 – Ti.

На рис. 3.2.2.4 потенциалы металлов в контакте (кривые 3 и 4) близки друг к другу по сравнению с индивидуальными металлами (кривые 1 и 2) и отличаются на величину, равную разности гальвани-потенциалов железа и титана. В разомкнутой цепи (рис. 3.2.2.4а) потенциал титановой части комбинированного анода увеличивается на 650-700 мВ по сравнению с потенциалом титанового электрода без контакта с железом (кривые 2 и 4 на рис. 3.2.2.4а). Потенциалы железного

электрода и железной части комбинированного анода (кривые 1 и 2 на рис. 3.2.2.4а) меняются одинаково.

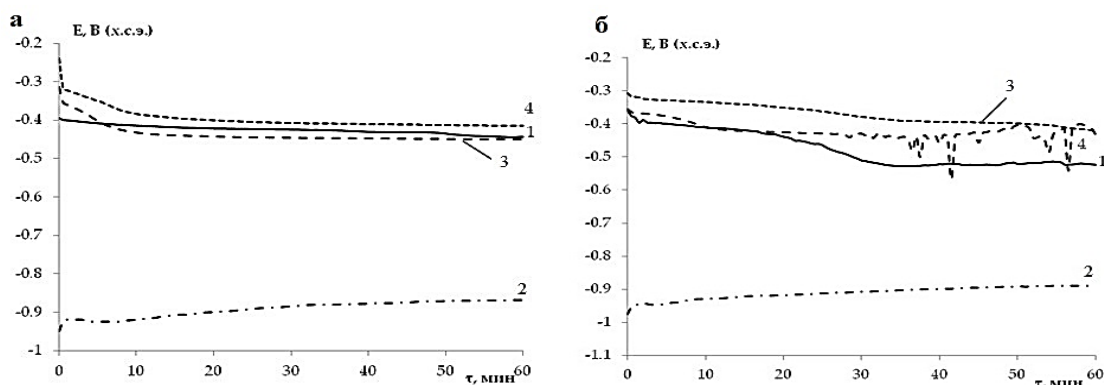


Рисунок 3.2.2.4 – Хронопотенциограммы электрода в зависимости от времени в растворе 1,0 М NaCl + 0,1 М HF в условиях разомкнутой цепи (а) и при силе анодного тока 50 мА (б): 1 – Fe; 2 – Ti; 3 – Fe в составе комбинированного электрода; 4 – Ti в составе комбинированного электрода

Затем, для выявления закономерностей совместного анодного растворения этих металлов строили графики долей тока частей комбинированного электрода в зависимости от общего поляризующего тока (рис. 3.2.2.6) [219].

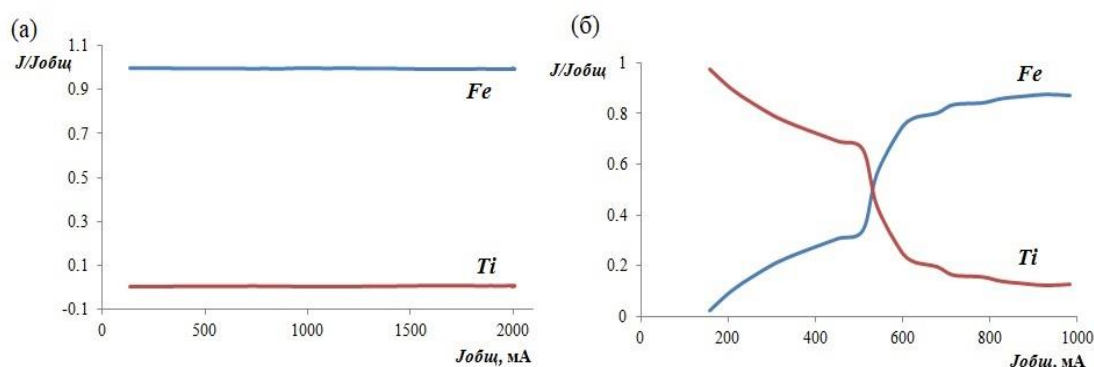


Рисунок 3.2.2.6 – Доля парциальных токов титановой (Ti) и железной (Fe) составляющих комбинированного электрода в зависимости от общего поляризующего тока в растворе 1,0 М NaCl с добавлением HF, моль/л: (а) 0,1; (б) 1,0

### 3.2.3. Электрохимические характеристики комбинированных Fe – Al анодов в растворах NaCl

Проведено сравнение диаграмм поляризации алюминиевого и железного электрода с измеренными потенциалами в разных местах поверхности электродных частей. При увеличении поляризации внешним током потенциал алюминиевой части в контакте с железной частью становится ближе к потенциалу

алюминия в этой среде и, так же, поверхностный потенциал железной части к потенциалу отдельного железного электрода (рис. 3.2.3.1).

Указывает на то, что процесс анодного растворения алюминия контролируется реакцией восстановления кислорода в катоде. В данном случае, вследствие относительно малого размера электродов и высокой проводимости электролита в отсутствии внешнего тока, поверхность комбинированного электрода практически эквипотенциальна (рис. 3.2.3.1 кривая 0). При протекании внешнего тока и росте его значения наблюдается увеличение разности потенциалов поверхности алюминиевой и железной составляющих анода (рис. 3.2.3.1).

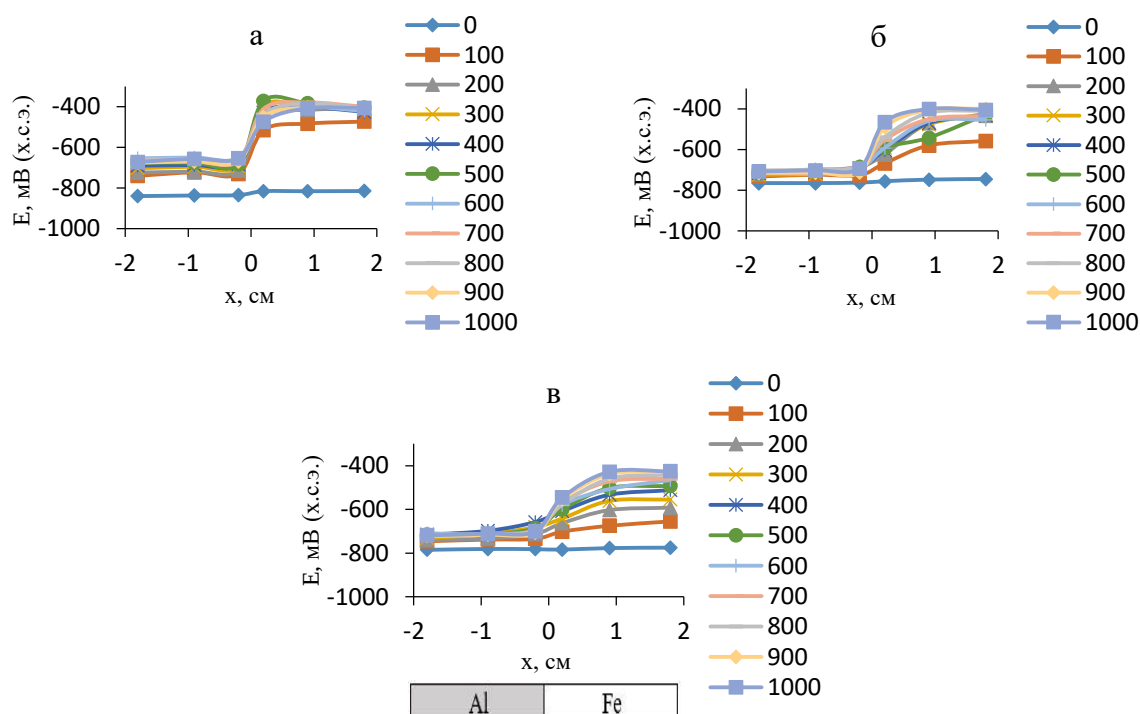


Рисунок 3.2.3.1 – Распределение потенциала по поверхности комбинированного электрода в зависимости от силы тока, протекающего в растворе 1,0 моль/л NaCl.

Цифрами обозначены значения величины силы поляризующего тока, мА, слева: алюминий, справа: железо;  $S_{Fe}:S_{Al}$ : (а) 1:1; (б) 1:2; (в) 2:1

Проводится сравнение с диаграммами поляризации каждого алюминиевого и железного электрода с измеренными значениями на разных участках поверхности комбинированных электродных компонентов. Когда внешние токи увеличиваются, потенциала алюминиевой поверхности электрода в контакте с железа приближается к сторону положительных. Потенциала железеовой поверхности электрода в контакте с алюминиевой приближается к сторону отрицательному

значению (рисунок 3.2.3.2). Когда концентрация электролита уменьшается, поверхностный потенциал алюминия (Al-Fe) и железной (Fe-Al) составляющих анода объединяет потенциал сближения конкретного электрода при более низких значениях токов внешней поляризации.

По всей вероятности, это связано с уменьшением проводимости раствора, что способствует разности потенциалов между компонентами комбинированного электрода (рис. 3.2.3.2).

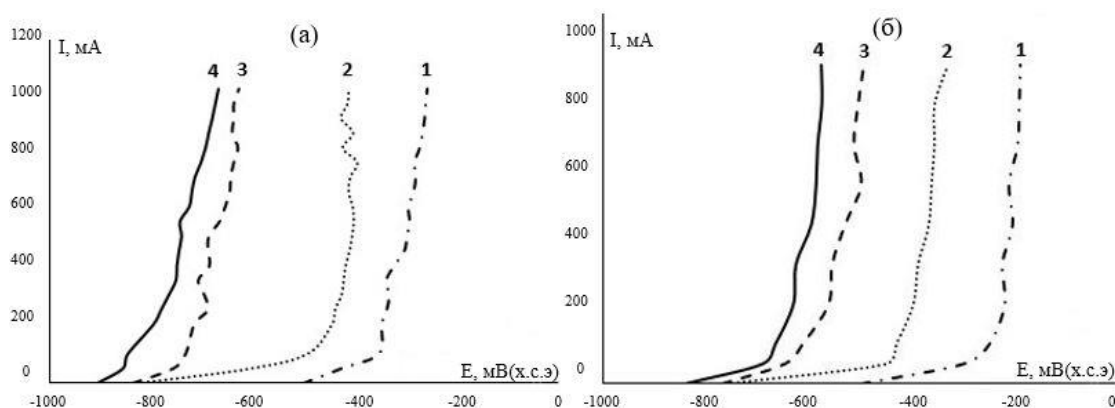


Рисунок 3.2.3.2 – Зависимость потенциала железного (1) и алюминиевого (2) электродов и поверхности железной (3) и алюминиевой (4) составляющих комбинированного анода в зависимости от общего поляризующего тока в 1,0 М (а) и 0,1 М (б) растворе NaCl

На рисунке 3.2.3.3 показаны типичные зависимости потенциала от времени для алюминия и железа. При увеличении анодной поляризации процесс растворения (ионизации) металла усиливается и становится главным по сравнению с явлениями, происходящими при контакте с металлом, и меняет вид хропотенциограммы (рис. 3.2.3.3б). Также при росте анодного тока потенциалы обоих металлов в контакте друг с другом меняются (рис. 3.2.3.3).

Потенциал железа в контакте с алюминием меняется сильнее при увеличении поляризации: -700 – 1000 мВ по сравнению с потенциалом железного электрода (рис. 3.2.3.3). Комбинированный Al – Fe анод - это короткозамкнутый гальванический элемент. Измеренная плотность тока около 0,3 мА/см<sup>2</sup>. Это значение почти равно расчетному значению диффузионного тока кислорода в растворе - 0,5 мА/см<sup>2</sup>.

Токи в параллельных цепях по закону Кирхгофа обратно зависят от их сопротивлений. Поэтому при небольшой внешней поляризации почти весь анодный ток идет через поверхность алюминиевой части комбинированного анода. При росте тока поляризационное сопротивление железной части комбинированного электрода уменьшается, а ее доля тока увеличивается. При дальнейшем увеличении внешнего тока парциальные токи через железную и алюминиевую части комбинированного анода стабилизируются.

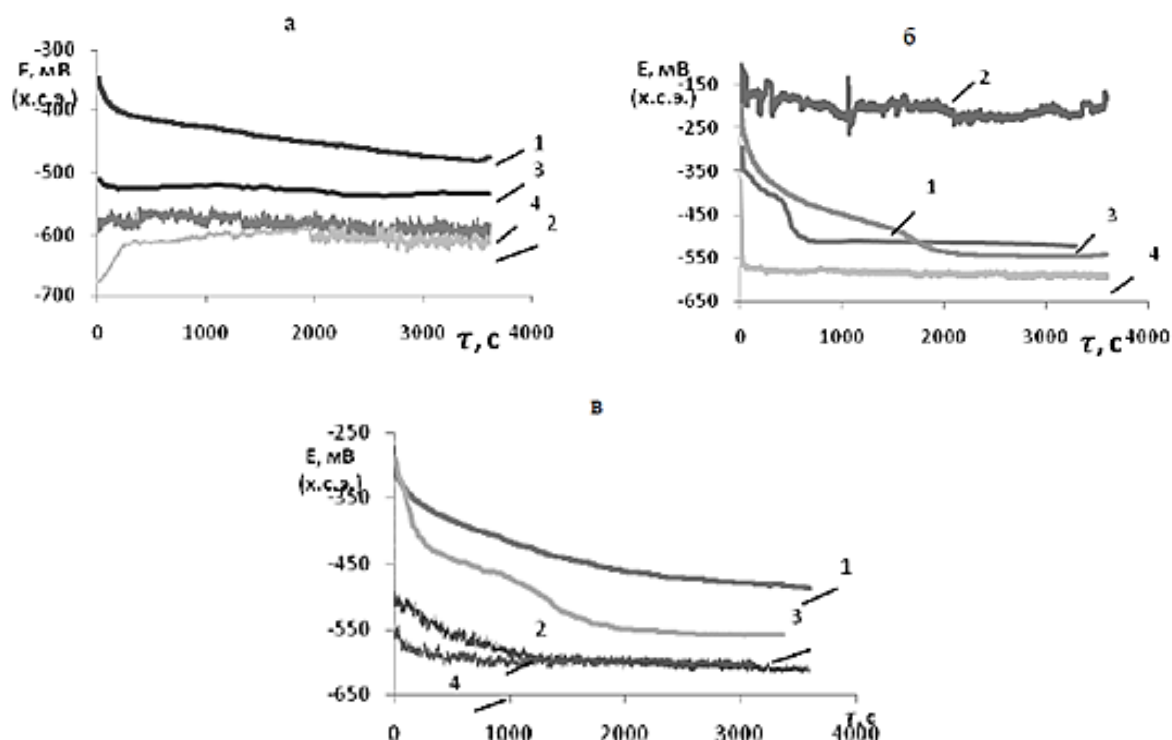


Рисунок 3.2.3.3 – Изменение потенциала алюминия и железа в  $10^{-2}$  М NaCl при разомкнутой цепи (а) и в условиях анодной поляризации при  $j = 1,4$  мА/см<sup>2</sup> (б) и  $j = 4$  мА/см<sup>2</sup> (в): 1 – Fe; 2 – Al; 3 – Fe (в контакте с Al); 4 – Al (в контакте с Fe)

#### 3.2.4. Электрохимическое поведение комбинированных Ti – Al анодов в растворах LiCl

Проведено сравнение диаграмм поляризации алюминиевого и титанового электродов с измеренными потенциалами на разных местах поверхности электродных частей комбинированного анода. При росте внешних токов потенциал алюминиевой части в контакте с титаном становится ближе к потенциалу алюминиевого электрода без контакта и, так же, поверхностный потенциал

титановой части - к потенциалу титанового электрода без контакта (рисунок 3.2.4.1).

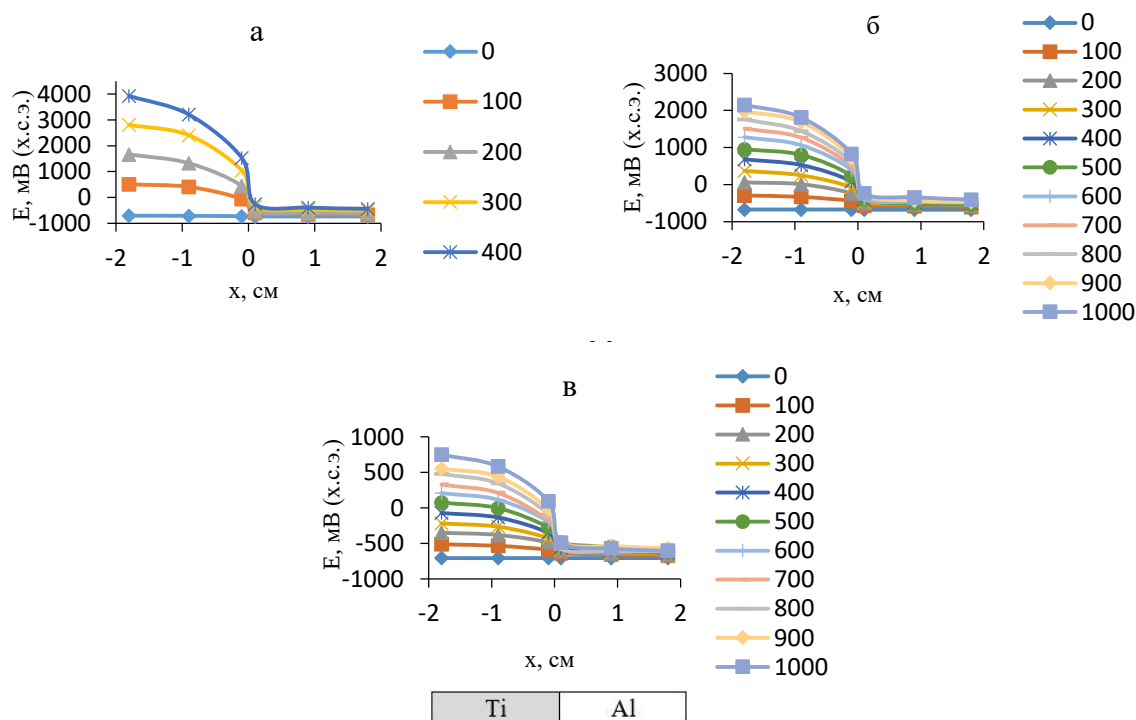


Рисунок 3.2.4.1 – Распределение потенциала по поверхности комбинированного электрода в зависимости от силы тока, протекающего в растворе LiCl, моль/л: (а) 0,1; (б) 0,5; (в) 1,0. Цифрами обозначены значения величины силы поляризующего тока, мА. Обозначения: слева - титан; справа - алюминий,  $S_{Ti}:S_{Al}$  - 1:1

Тоже самое наблюдается на рисунках 3.2.4.2 и 3.2.4.3 при изменении площади комбинированных электродов в сторону уменьшения площади титановой составляющей с постепенным увеличением площади алюминия ( $S_{Ti}:S_{Al}$  - 1:2,  $S_{Ti}:S_{Al}$  - 1:5). Поверхность комбинированного электрода обычно считается эквипотенциальной, если нет внешнего тока (кривая 0). Разница между потенциалами алюминиевой и титановой составляющих анода возрастает с ростом величины внешнего тока. С увеличением концентрации LiCl потенциал титана смещается в область более отрицательных значений, при этом значение электродного потенциала алюминиевой составляющей также смещается в область более отрицательных значений.

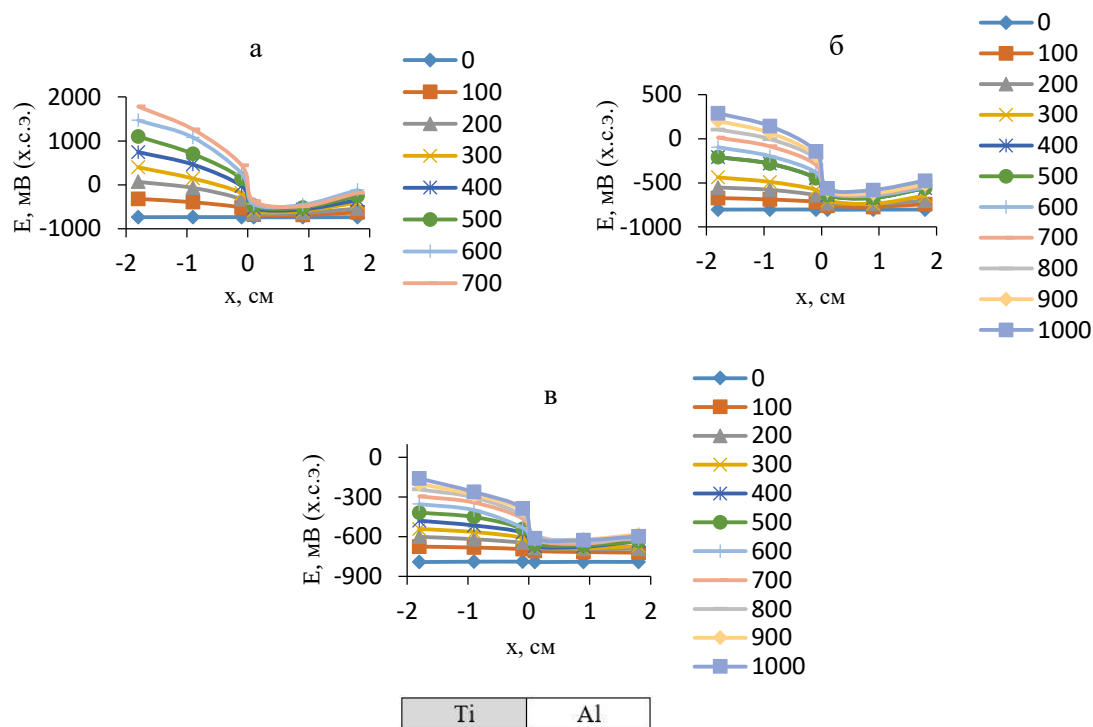


Рисунок 3.2.4.2 – Распределение потенциала по поверхности комбинированного анода в зависимости от силы тока, протекающего в растворе LiCl, моль/л: (а) 0,1; (б) 0,5; (в) 1,0. Обозначения: слева – титан; справа – алюминий,  $S_{Ti}:S_{Al} = 1:2$

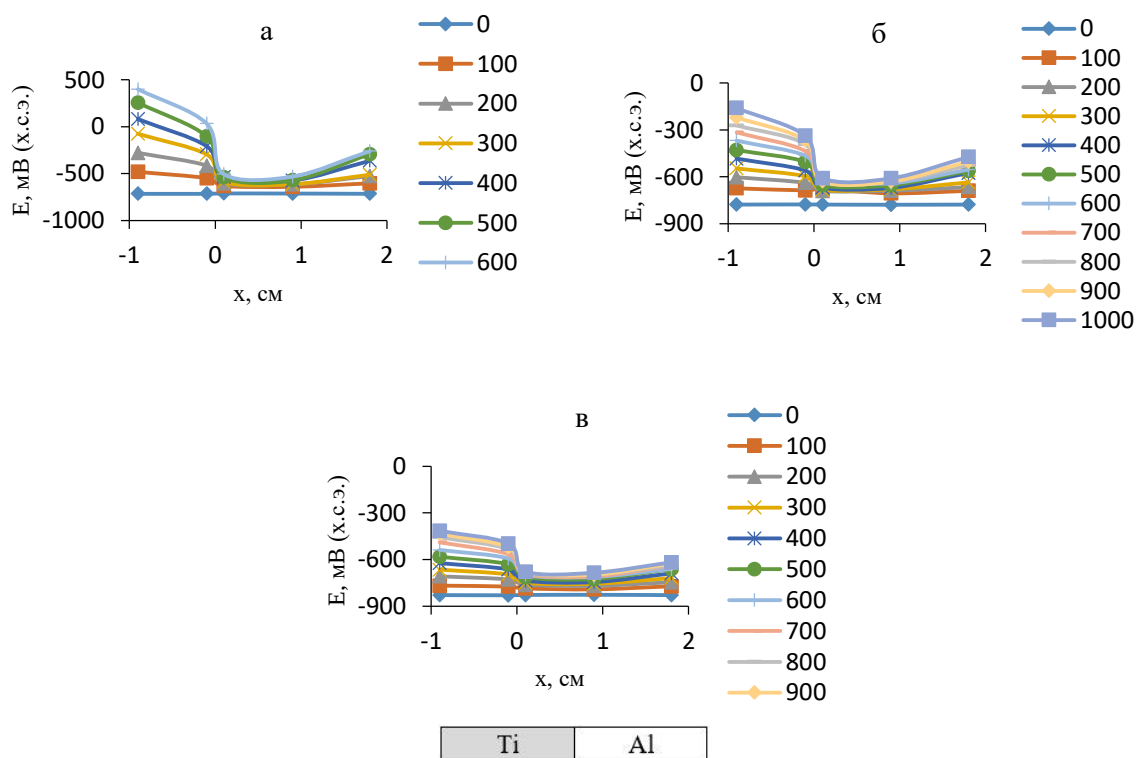


Рисунок 3.2.4.3 – Распределение потенциала по поверхности комбинированного электрода в зависимости от силы тока, протекающего в растворе LiCl, моль/л: (а) 0,1; (б) 0,5; (в) 1,0. Обозначения: слева – титан; справа – алюминий,  $S_{Ti}:S_{Al} = 1:5$

Результаты экспериментас изменением соотношения площади составляющих комбинированного анода в сторону увеличения площади титана и уменьшения площади алюминия:  $S_{Ti}:S_{Al} = 2:1$ ,  $S_{Ti}:S_{Al} = 5:1$  представлены на рис. 3.2.4.4 и рис 3.2.4.5. По сравнению с комбинированным электродом  $S_{Ti}:S_{Al} = 1:1$ , помимо наблюдения аналогичных характеристик при увеличении внешнего тока и росте концентрации раствора, обнаружено, что с ростом площади титана и постепенным уменьшением площади алюминия в комбинированном Ti-Al электроде, потенциал титановой составляющей многократно увеличивается; и напротив, потенциал алюминиевой составляющей анода уменьшается.

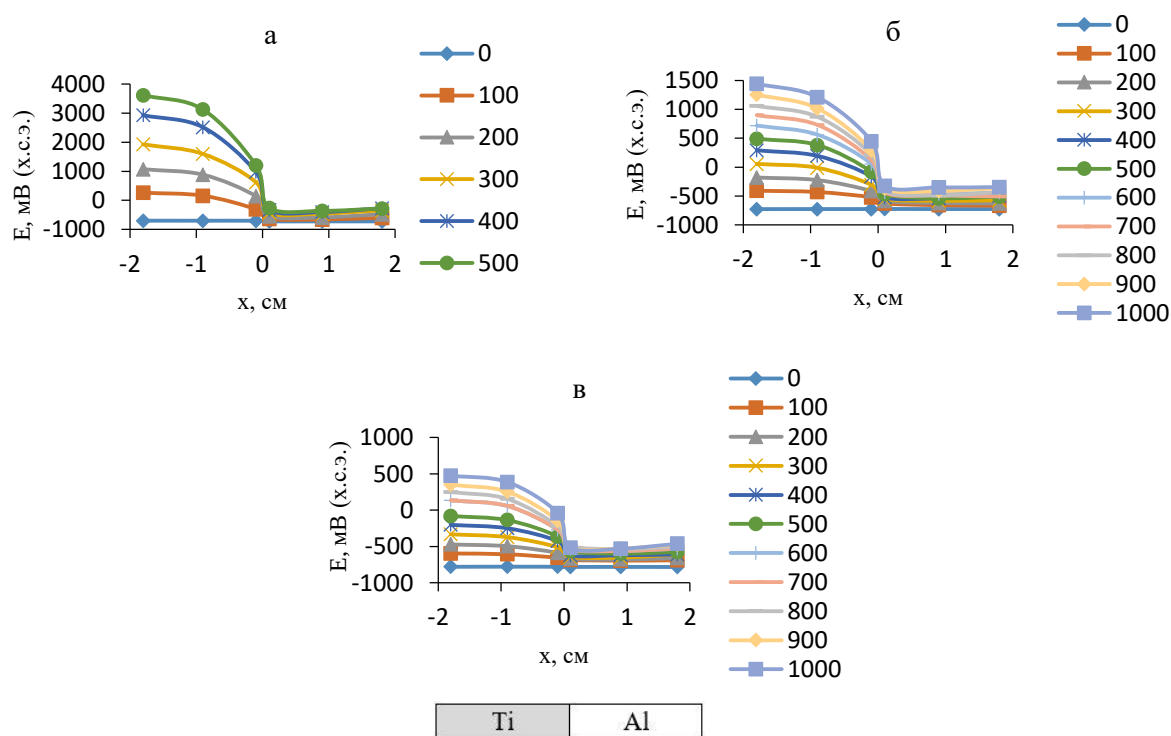


Рисунок 3.2.4.4 – Распределение потенциала по поверхности комбинированного электрода в зависимости от силы тока, протекающего в растворе LiCl, моль/л: (а) 0,1; (б) 0,5; (в) 1,0. Цифрна поле – значения величины силы поляризующего тока, мА. Обозначения: слева – титан; справа – алюминий,  $S_{Ti}:S_{Al} = 2:1$

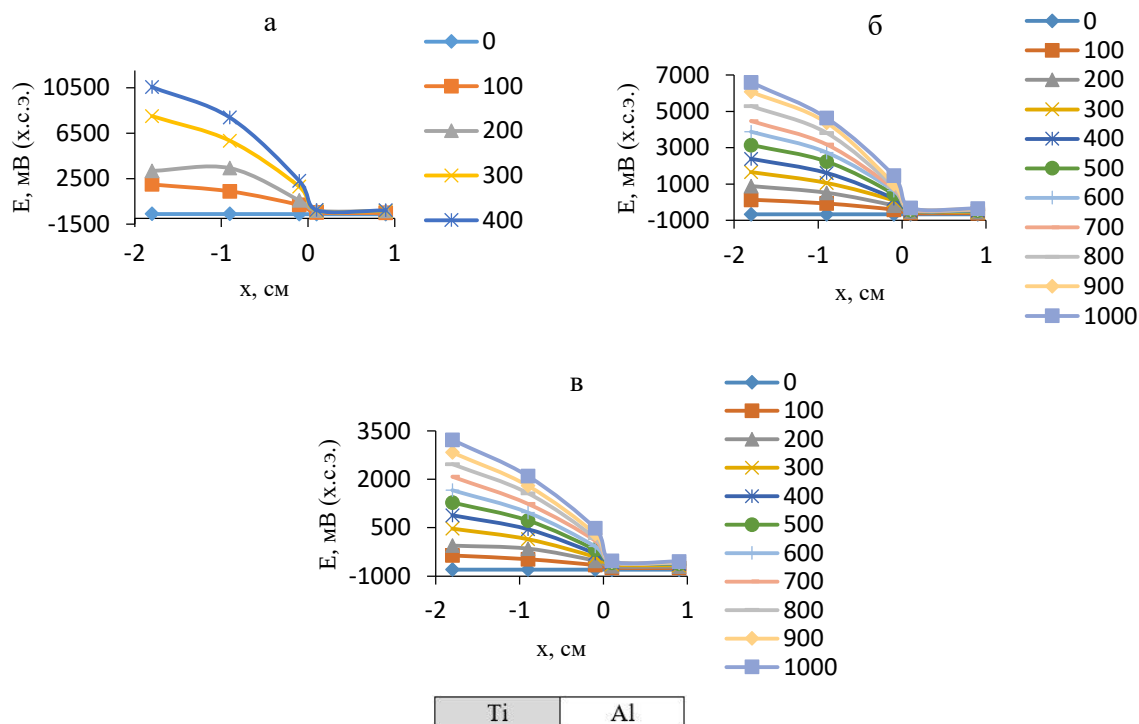


Рисунок 3.2.4.5 – Распределение потенциала по поверхности комбинированного электрода в зависимости от силы тока, протекающего в растворе LiCl, моль/л: (а) 0,1; (б) 0,5; (в) 1,0. Цифрами обозначены значения величины силы поляризующего тока, мА. Обозначения: слева – титан; справа – алюминий,  $S_{Ti}:S_{Al} = 5:1$

### 3.2.5. Анодные поляризационные кривые и хронопотенциограммы комбинированных Ti–Al электродов в растворах KCl

Замена раствора LiCl на KCl, при исследовании комбинированного электрода Ti-Al с изменением концентрации KCl и площади компонентов комбинированного электрода, как в предыдущем исследовании, влияет на распределение потенциалов электрода.

На рисунке 3.2.5.1 показано, что комбинированный электрод Ti-Al ( $S_{Ti}:S_{Al} = 1:1$ ), погруженный в раствор KCl, также является электрохимической системой короткого замыкания;

При такой же величине внешнего тока и концентрации электролита видим что, разность потенциалов на поверхности Ti-Al электрода в растворе LiCl немногочисленнее, чем значение разности потенциалов этого электрода в растворе KCl (рисунка 3.2.5.1).

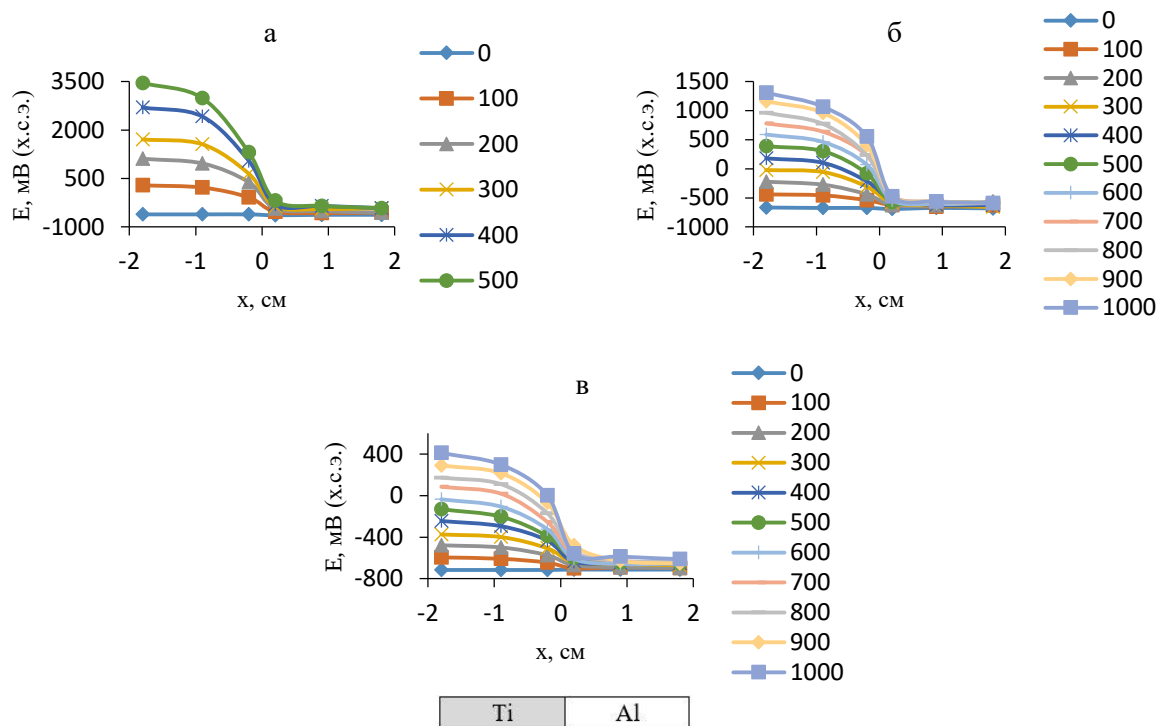


Рисунок 3.2.5.1 – Распределение потенциала по поверхности комбинированного электрода в зависимости от силы тока, протекающего в растворе KCl, моль/л: (а) 0,1; (б) 0,5; (в) 1,0. Цифрами обозначены значения величины силы поляризующего тока, мА. Обозначения: слева – титан; справа – алюминий,  $S_{Ti} : S_{Al} = 1:1$

При отсутствии внешнего тока поверхность комбинированного электрода может быть условно определена как эквипотенциальная. По мере увеличения тока потенциал титановой составляющей комбинированного электрода резко смещается в область более положительных величин, поверхность электрода быстро пассивируется с образованием толстой оксидной пленки, потенциал алюминиевой составляющей комбинированного электрода также смещается в сторону более положительных значений. По мере увеличения концентрации KCl потенциал титана смещается к более отрицательным значениям, фиксируется его растворение. Между тем, значения электродного потенциала алюминия в составе комбинированного электрода также дрейфуют в сторону более отрицательных значений по мере роста концентрации раствора, обычно это изменение несущественно и фактически находится в диапазоне  $-700 - -300$  мВ.

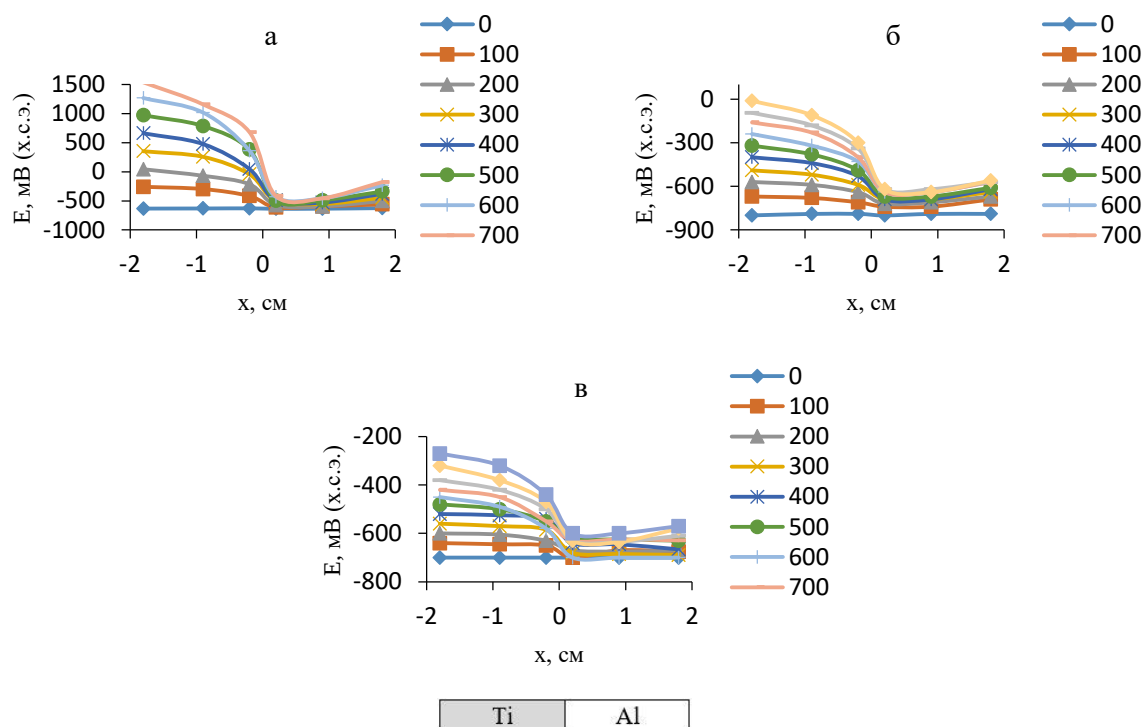


Рисунок 3.2.5.2 – Распределение потенциала по поверхности комбинированного электрода в зависимости от силы тока, протекающего в растворе KCl, моль/л: (а) 0,1; (б) 0,5; (в) 1,0. Цифрами обозначены значения величины силы поляризующего тока, мА. Обозначения: слева – титан; справа – алюминий,  $S_{Ti} : S_{Al} = 1:2$

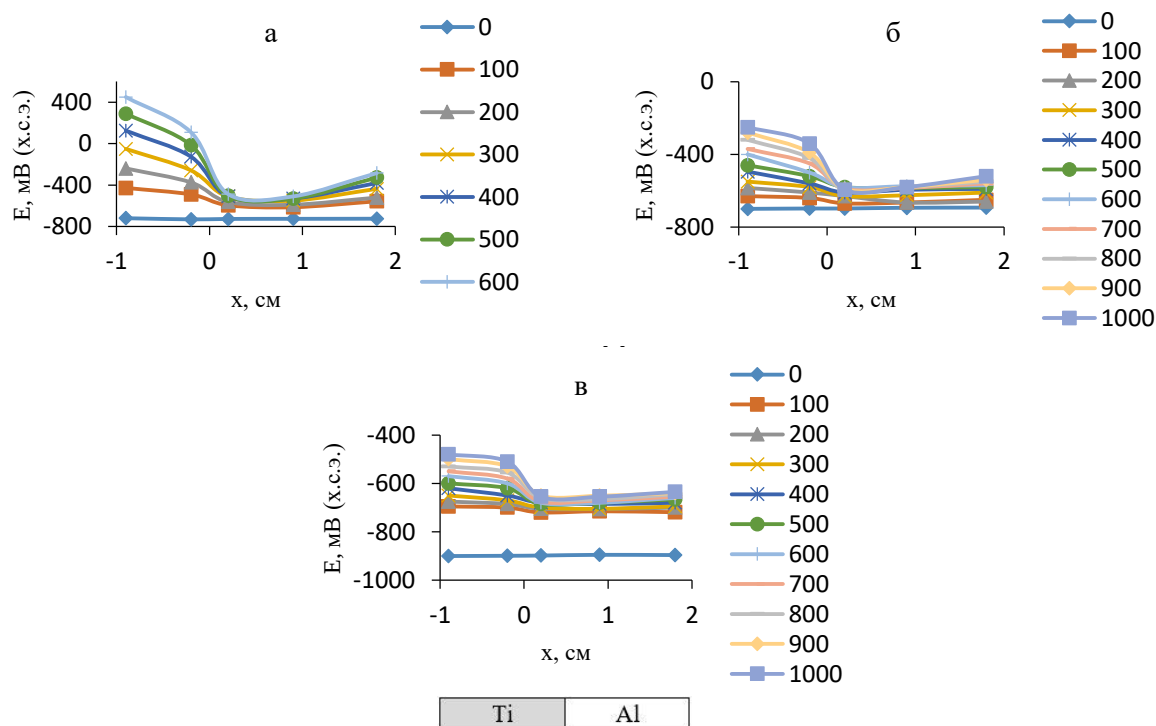


Рисунок 3.2.5.3 – Распределение потенциала по поверхности комбинированного электрода в зависимости от силы тока, протекающего в растворе KCl, моль/л: (а) 0,1; (б) 0,5; (в) 1,0. Цифрами обозначены значения величины силы поляризующего тока, мА. Обозначения: слева – титан; справа – алюминий,  $S_{Ti} : S_{Al} = 1:5$

При изменении площади комбинированных электродов в сторону уменьшения площади титана и роста площади алюминия (соотношение  $S_{Ti}:S_{Al} = 1:2$ ,  $S_{Ti}:S_{Al} = 1:5$ ) в растворе KCl (рис. 3.2.5.2, рис. 3.2.5.3), наблюдали, что при росте внешнего тока потенциал титановой составляющей увеличивается в несколько раз, поверхностный потенциал алюминиевого компонента увеличивается незначительно. По мере увеличения концентрации раствора KCl, поверхностный потенциал комбинированного электрода имеет тенденцию к уменьшению, смещаясь в область с более отрицательным значением потенциала.

При проведении экспериментов изменение площади комбинированных электродов проводили в направлении увеличения площади титана и уменьшения площади алюминия в соотношении:  $S_{Ti}:S_{Al} = 2:1$ ,  $S_{Ti}:S_{Al} = 5:1$  в растворе KCl (рис. 3.2.5.4, рис. 3.2.5.5).

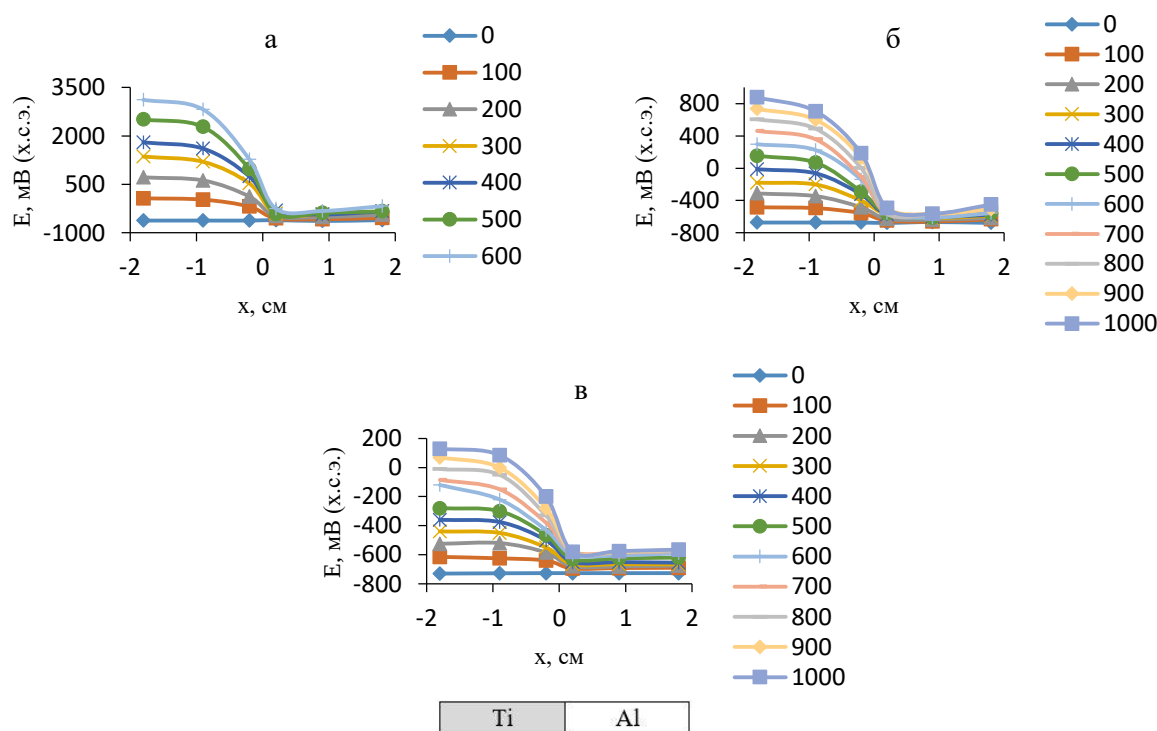


Рисунок 3.2.5.4 – Распределение потенциала по поверхности комбинированного электрода в зависимости от силы тока, протекающего в растворе KCl, моль/л: (а) 0,1; (б) 0,5; (в) 1,0. Обозначения: слева – титан; справа – алюминий,  $S_{Ti}:S_{Al} = 2:1$

При увеличении внешнего тока потенциал титанового компонента анода увеличивается в несколько раз, поверхностный потенциал

алюминиевой составляющей возрастает незначительно. При увеличении концентрации раствора KCl потенциал комбинированного электрода имеет тенденцию к уменьшению, смещаясь в область с более отрицательным значением. Однако, по сравнению со случаем  $S_{Ti}:S_{Al} = 1:1$ , разность потенциалов комбинированного электрода меняется мало.

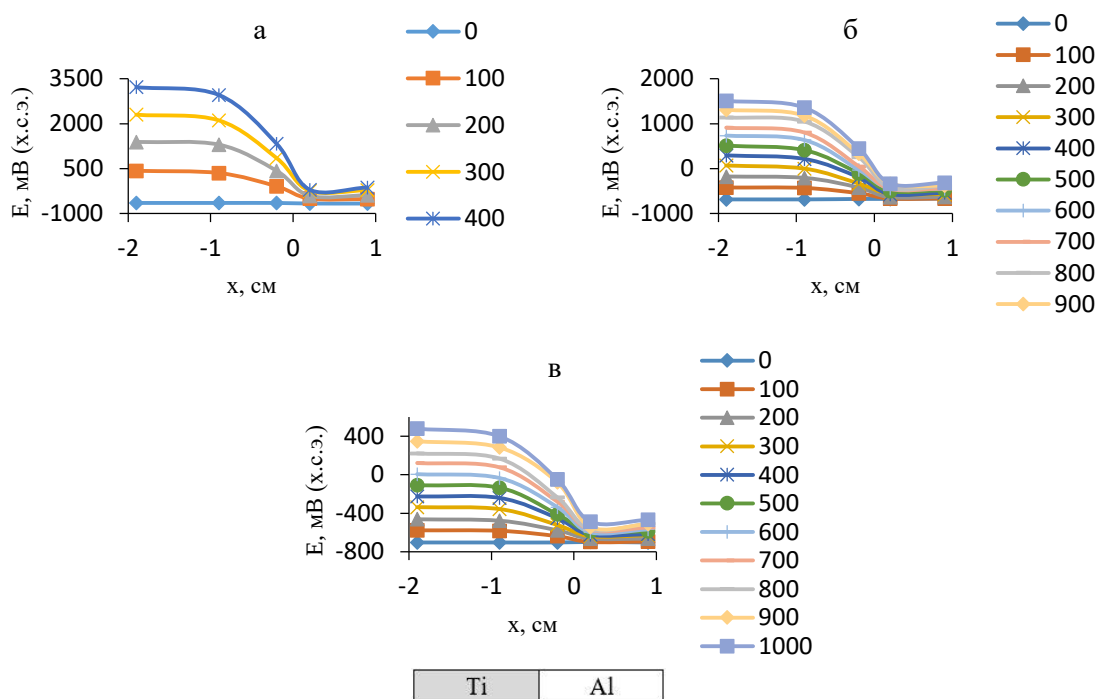


Рисунок 3.2.5.5 – Распределение потенциала по поверхности комбинированного электрода в зависимости от силы тока, протекающего в растворе KCl, моль/л: (а) 0,1; (б) 0,5; (в) 1,0. Обозначения: слева – титан; справа – алюминий,  $S_{Ti} : S_{Al} = 5:1$

### 3.2.6. Результаты поляризационных измерений металлических электродов в водных растворах хлоридов щелочных металлов

Используя метод потенциодинамических анодных поляризационных измерений, обнаружено, что по мере увеличения скорости развертки потенциала происходит рост анодной плотности тока. Можно констатировать, что с ростом концентрации раствора LiCl или KCl, плотность тока растворения титанового анода также возрастает. Примечательно, что при сравнении поляризационных кривых титанового анода в растворе с катионом  $Li^+$  и в растворе в присутствии катиона  $K^+$  обнаружено, что характерная форма поляризационной кривой различается в области от -0,6 мВ до -0,2 мВ; имеет тенденцию к большему

расширению диапазона в сторону более положительных значений. Плотность тока растворения анода во много раз выше (рис. 3.2.6.1а, б, рис. 3.2.6.2 а, б) в случае большей скорости развертки потенциала.

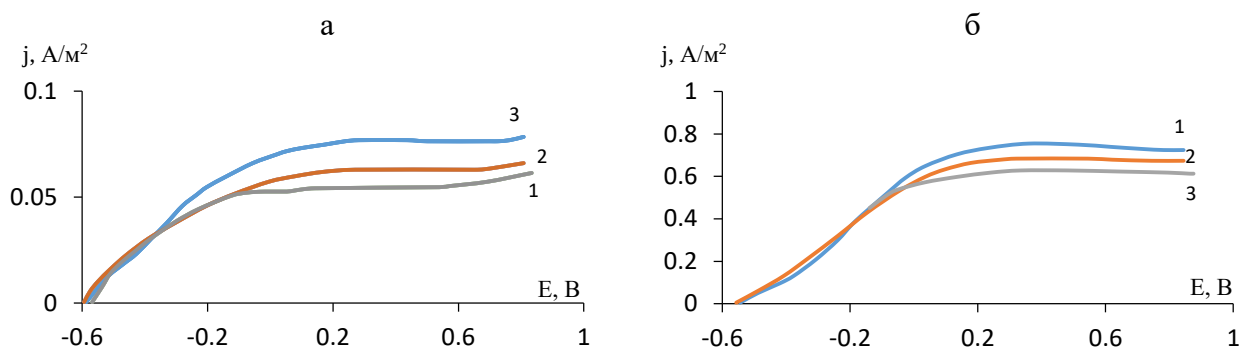


Рисунок 3.2.6.1 – Анодные поляризационные кривые титана в растворе LiCl, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0; а – скорость развертки 1 мВ/с, б – скорость развертки 10 мВ/с

Характеристики анодной поляризационной кривой для алюминиевого электрода в исследуемом растворе LiCl, KCl показаны на рис 3.2.6.3, рис. 3.2.6.4. Обнаружено, что с ростом концентрации раствора плотность анодного тока увеличивается и имеет тенденцию к сдвигу в область более отрицательных значений. По мере увеличения скорости развертки потенциала высота пика анодной плотности тока растворения не меняется.

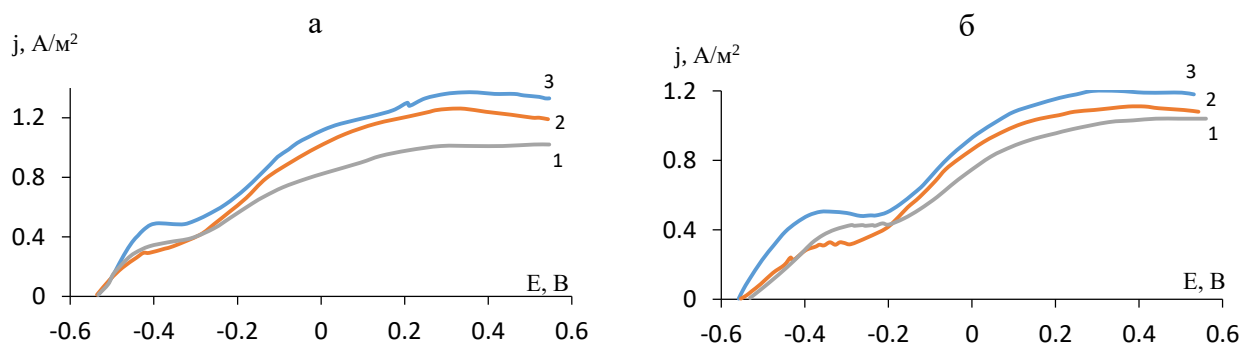


Рисунок 3.2.6.2 – Анодные поляризационные кривые титана в растворе KCl, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0; а – скорость развертки 1 мВ/с, б – скорость развертки 10 мВ/с

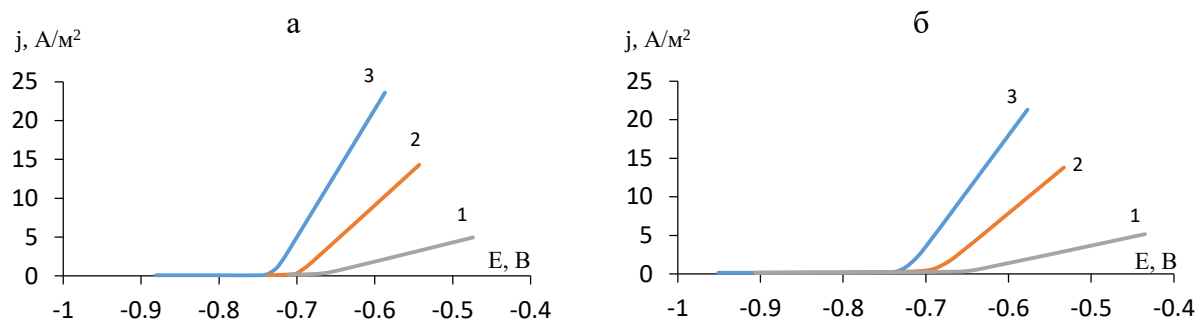


Рисунок 3.2.6.3 – Анодные поляризационные кривые алюминия в растворе LiCl, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0; а – скорость развертки 1 мВ/с, б – скорость развертки 10 мВ/с

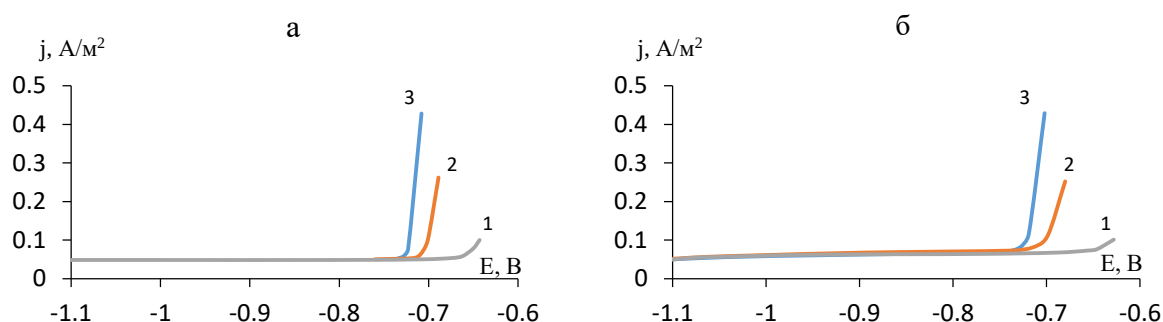


Рисунок 3.2.6.4 – Анодные поляризационные кривые алюминия в растворе KCl, моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0; а – скорость развертки 1 мВ/с, б – скорость развертки 10 мВ/с

Примечательно, что при сравнении кривых анодного растворения алюминиевых электродов в электролитах с катионами  $\text{Li}^+$  и с катионами  $\text{K}^+$  обнаружено, что характерные формы кривых различны; они имеют тенденцию к расширению и большему смещению в область более отрицательных значений; плотность тока растворения анода существенно выше (рис. 3.2.6.3а, б; рис. 3.2.6.4а, б).

На рис. 3.2.6.5 и рис. 3.2.6.6 приведены зависимости изменения потенциала титановых электродов в растворах LiCl и KCl с концентрацией моль/л: 0,1; 0,5; 1,0. Рост тока анодной поляризации обеспечивает более интенсивное растворение (ионизацию) металла, который преобладает над таковыми, протекающими в отсутствие тока. Увеличение концентрации раствора также ускоряет растворение металла и вызывает значительный сдвиг потенциала электродов в сторону более положительных значений.

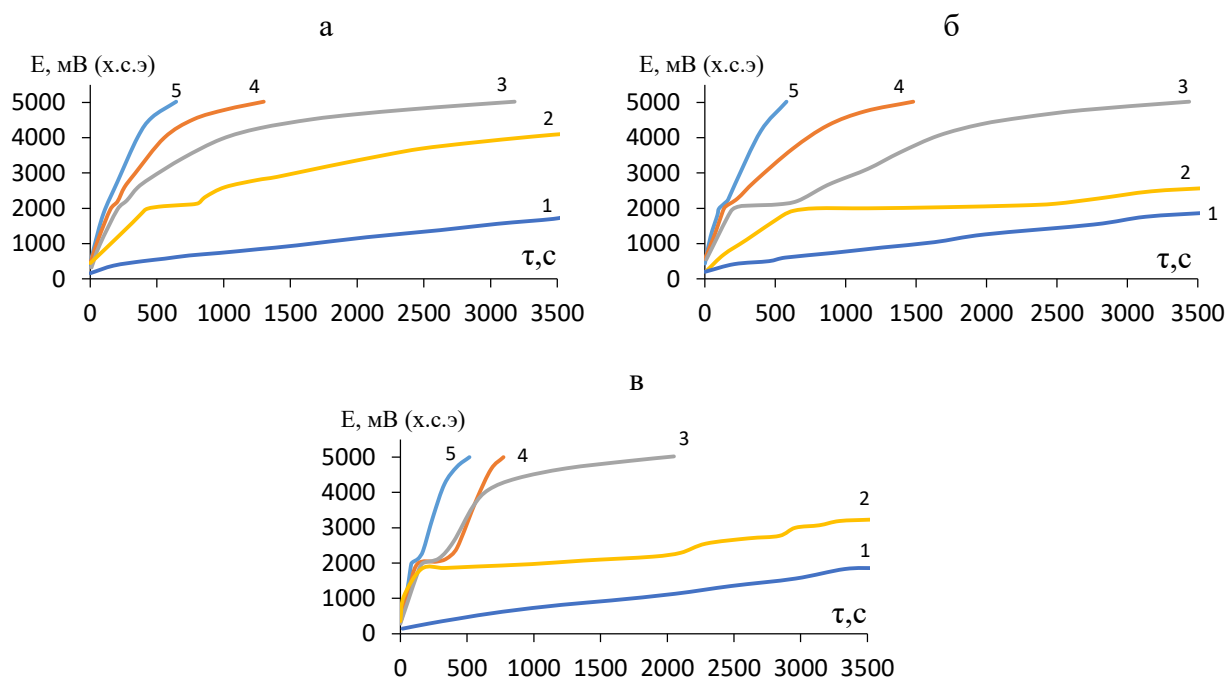


Рисунок 3.2.6.5 – Изменение потенциала титана в растворе LiCl во времени, моль/л: а – 0,1; б – 0,5; в – 1,0; при величине анодного тока, мА: 1 – 0; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 0,75; 5 – 1

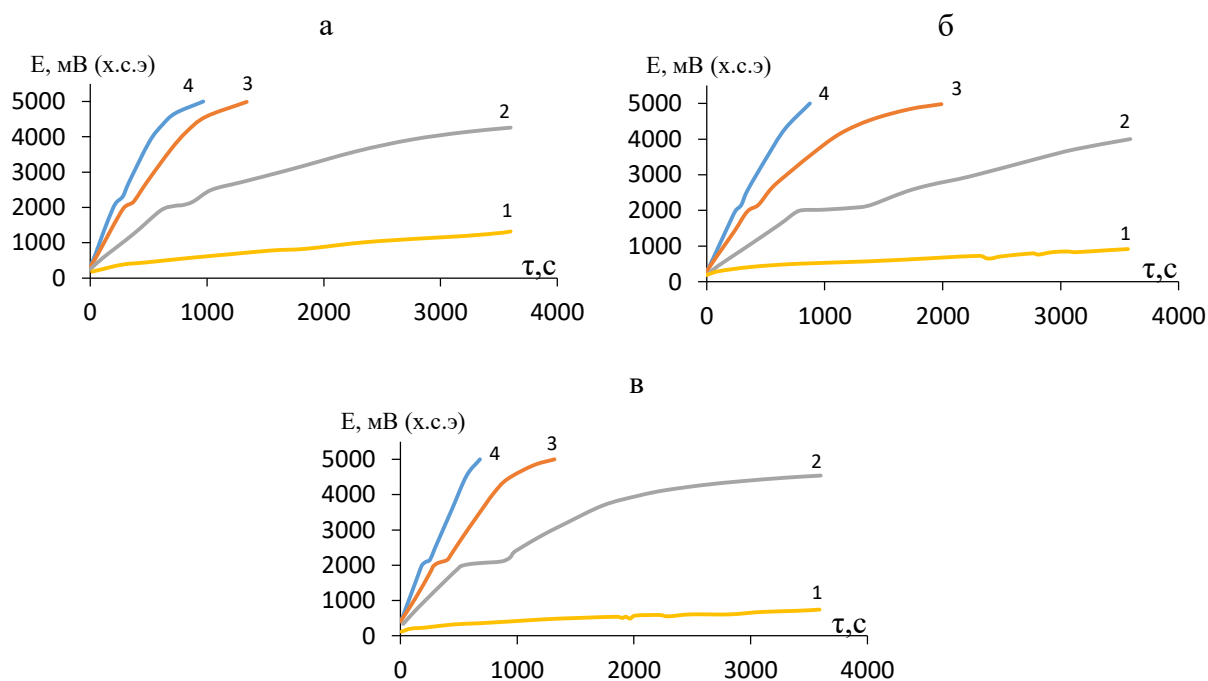


Рисунок 3.2.6.6 – Изменение потенциала титана в растворе KCl во времени, моль/л: а – 0,1; б – 0,5; в – 1,0; при величине анодного тока, мА: 1 – 0; 2 – 0,25; 3 – 0,5; 4 – 0,75

На рис 3.2.6.7 и рис 3.2.6.8 приведены зависимости изменения потенциала алюминиевого электрода от времени в растворах LiCl и KCl при концентрация

моль/л: 0,1; 0,5; 1,0. Рост тока анодной поляризации способствует более интенсивному растворению (ионизации); при этом имеет место смещение потенциала электродов в сторону более положительных значений.

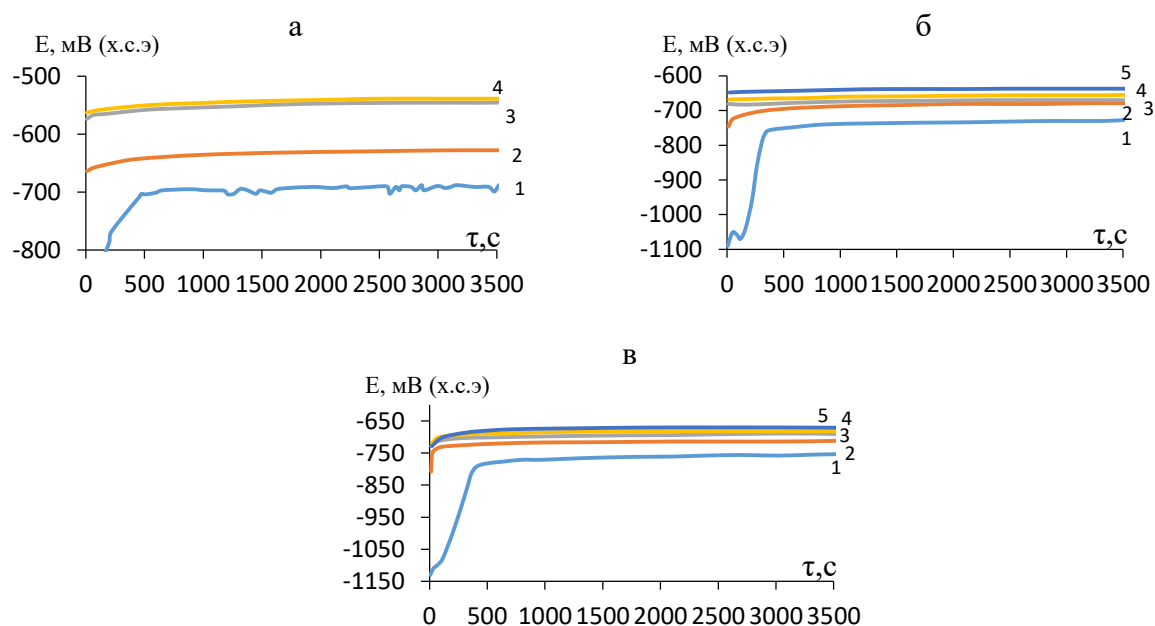


Рисунок 3.2.6.7 – Изменение потенциала алюминия в растворе LiCl, моль/л: а – 0,1; б – 0,5; в – 1,0 при величине анодного тока, мА: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40

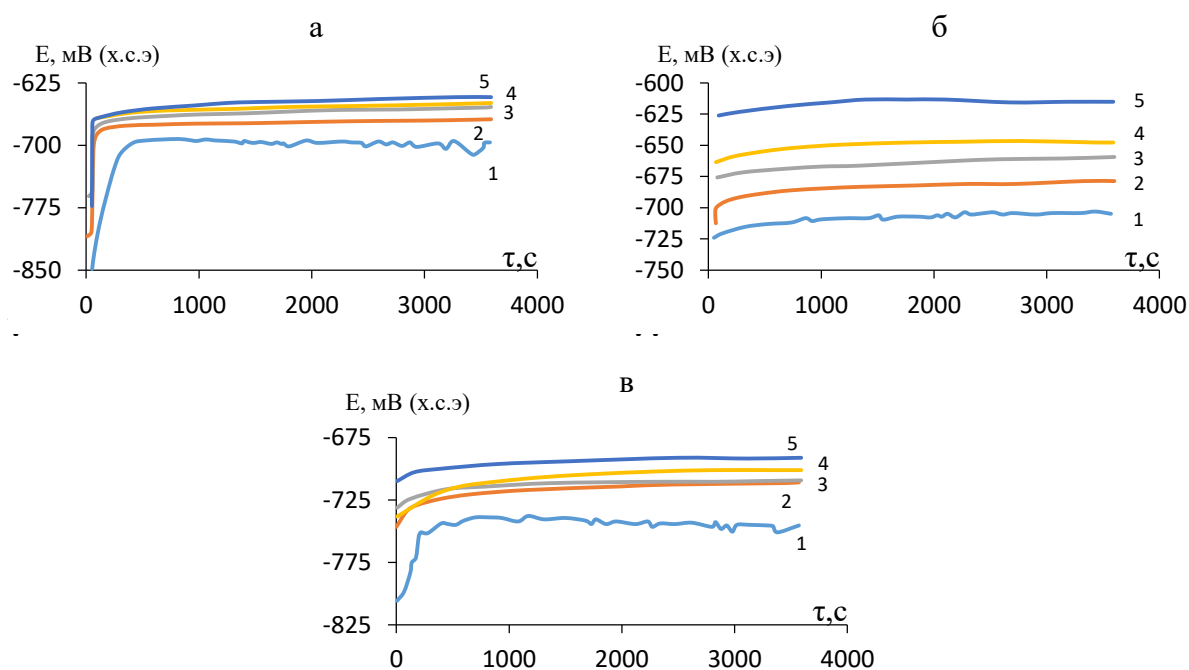


Рисунок 3.2.6.8 – Изменение потенциала алюминия в растворе KCl во времени, моль/л: а – 0,1; б – 0,5; в – 1,0; при величине тока, мА: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40

Примечательно, что разница в поведении титанового анода при использовании раствора LiCl по сравнению с раствором KCl заключается в следующем: раствор LiCl способствует прохождению большего тока; растворение анода протекает интенсивнее, а электродный потенциал сдвигается в область более положительных значений.

#### **Выводы по главе:**

С помощью модели гетерогенных равновесий, основанной на правилах произведения растворимости, молекулярной растворимости, растворимости по интермедиату и выбора приоритетной твердой фазы, смоделировали системы  $\text{Ti(IV)}\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ ,  $\text{Al(III)}\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  и  $\text{Al(III)}\text{--Ti(IV)}\text{--H}_2\text{O--OH}^-$  с учетом осаждения. Расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными результатами. Для 16 соединений, образующихся в системе, рассчитали эффективные константы равновесия, которые имеют справочный характер. Методы рентгенофазового и дифференциального термического анализов подтвердили состав осадков, полученных в области значений  $\text{pH} = -1 \div 14$ .

Комбинированные Al-Ti, Fe-Ti аноды ведут себя по-другому при анодной поляризации, чем соответствующие металлические электроды, из-за разной природы поверхностей металлов в контакте, которые находятся в растворах NaCl, KCl, LiCl.

При сравнении кривых анодного растворения алюминиевых электродов в электролитах с катионами  $\text{Li}^+$  и с катионами  $\text{K}^+$  обнаружено, что характерные формы кривых различны; они имеют тенденцию к расширению и большему смещению в область более положительных значений; плотность тока растворения анода существенно выше

Экспериментально установлено, что при равных поверхностях контактирующих металлов комбинированного электрода интенсивность анодного растворения алюминиевой части превышает интенсивность растворения титановой составляющей в 2 – 4 раза.

## ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ ТИТАНА, АЛЮМИНИЯ И ЖЕЛЕЗА ПУТЕМ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ КОМБИНИРОВАННЫХ ЭЛЕКТРОДОВ С НЕЗАВИСИМЫМ ПОДКЛЮЧЕНИЕМ

### 4.1. Синтез прекурсоров сложных оксидов титана и алюминия с применением электрогенерированных реагентов в растворе NaCl

Выявленные закономерности анодного поведения электродов были использованы в процессе получения прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем в водных растворах исследуемых хлоридов щелочных металлов [221].

Таблица 4.1.1 – Условия и результаты эксперимента с применением комбинированного анода титан-алюминий в растворе 1,0M NaCl в течение 60 мин

| № эксл.                                    | Ток (мА) |      | Масса Ti (г) | Масса Al (г) | Температура (°C) | Масса высушенного осадка (г) | Химический состав высушенного осадка в пересчете на оксиды (% масс)                                                                                |
|--------------------------------------------|----------|------|--------------|--------------|------------------|------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                            | Ti       | Al   | Δm           | Δm           |                  |                              |                                                                                                                                                    |
| 1                                          | 250      | 50   | 0,01         | 0,01         | 80               |                              |                                                                                                                                                    |
| 2                                          | 1500     | 600  | 0,80         | 0,23         |                  | 3,18                         | TiO <sub>2</sub> : 40,611<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 25,403<br>Σ(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +S): 0,912 |
| 3                                          | 600      | 200  | 0,26         | 0,06         |                  | 1,11                         | TiO <sub>2</sub> : 42,45<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24,552<br>Σ(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +S): 0,578  |
| 4                                          | 1200     | 400  | 0,54         | 0,17         |                  | 2,26                         | TiO <sub>2</sub> : 40,703<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 24,467<br>Σ(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +S): 0,574 |
| 5                                          | 1000     | 1000 | 0,40         | 0,40         |                  | 2,96                         | TiO <sub>2</sub> : 25,486<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 33,167<br>Σ(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +S): 0,735 |
| 6                                          | 1500     | 1000 | 0,64         | 0,44         |                  | 5,88                         | TiO <sub>2</sub> : 27,762<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 32,878<br>Σ(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +S): 0,679 |
| 7                                          | 500      | 1000 | 0,22         | 0,41         |                  | 2,15                         | TiO <sub>2</sub> : 17,751<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 33,115<br>Σ(Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +S): 0,799 |
| 2' и 6'                                    |          |      |              |              | 550              |                              |                                                                                                                                                    |
| *Δm : m <sub>после</sub> - m <sub>до</sub> |          |      |              |              |                  |                              |                                                                                                                                                    |

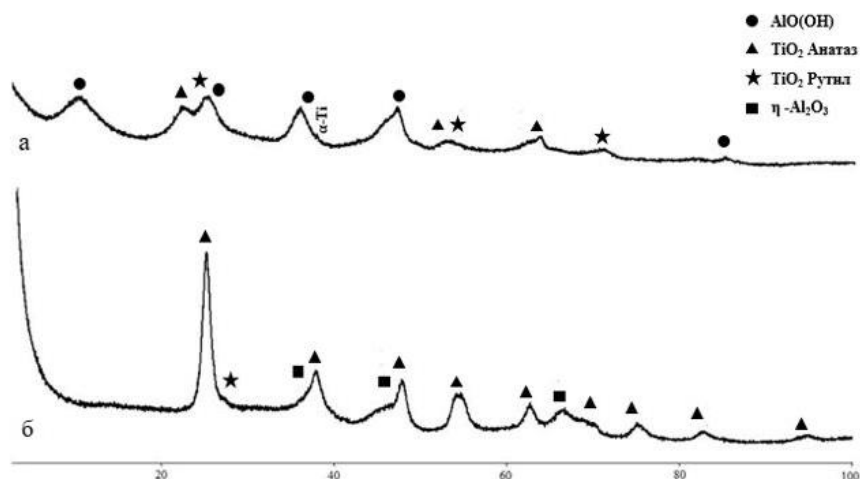


Рисунок 4.1.2 – Рентгеновские дифрактограммы образцов 2 (а) и 2' (б) с отмеченными на них дифракционными пиками. Номера исходных образцов соответствуют номерам экспериментов в таблице 4.1.1

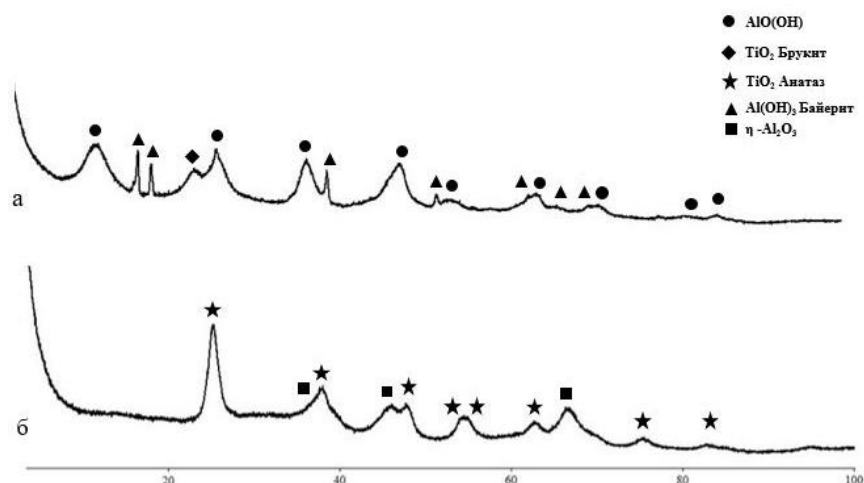
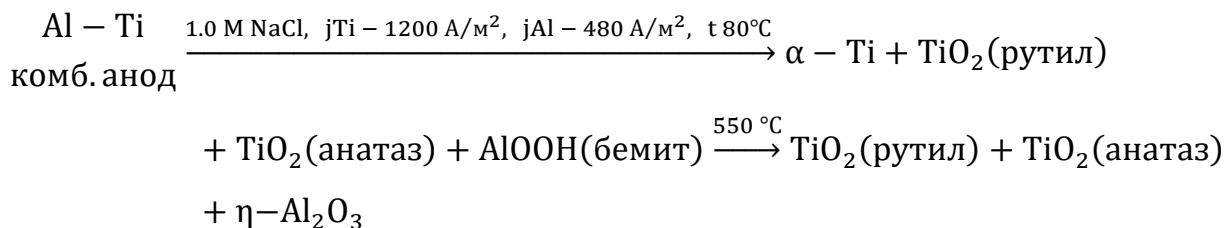


Рисунок 4.1.3 – Рентгеновские дифрактограммы образцов 6 (а) и 6' (б) с отмеченными на них дифракционными пиками. Номера исходных образцов соответствуют номерам экспериментов в таблице 4.1.1

При электрохимическом получении предшественников оксидов алюминия и титана при равных площадях рабочих поверхностей контактирующих металлов  $S_{Al}:S_{Ti} = 1 : 1$ , в водном растворе хлорида натрия (1,0 моль/л) при плотности тока 1200 А/м<sup>2</sup> на титане и 480 А/м<sup>2</sup> на алюминии, установлено, что состав осадка в пересчёте на оксиды титана и алюминия следующий: 20 % α-титан, 22 % рутил, 9 % анатаз и 49 % бемит. После отделения и сушки осадка (при 80 °С) получали порошок белого цвета (рис. 4.1.2а, табл. 4.1.1). После термической обработки

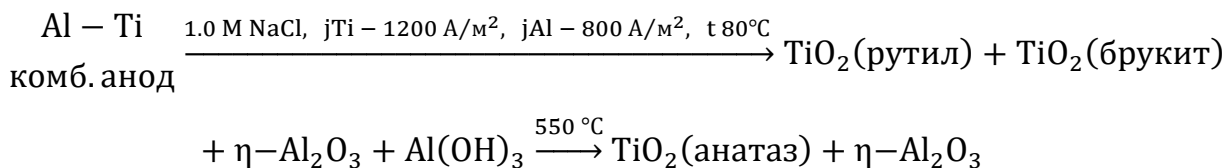
осадка (550 °C) получили порошок белого цвета (рис. 4.1.2б, табл. 4.1.1), фазовый состав которого: 49 % анатаз, 46 %  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 5 % рутил.

При плотности тока на 1200 А/м<sup>2</sup> на титане и 480 А/м<sup>2</sup> на алюминии и соответствующих температурах протекает процессы:



При электрохимическом получении предшественников оксидов алюминия и титана при равных площадях рабочих поверхностей контактирующих металлов  $S_{\text{Al}} : S_{\text{Ti}} = 1 : 1$ , в водном растворе хлорида натрия (1,0 моль/л) при плотности тока 1200 А/м<sup>2</sup> на титане и 800 А/м<sup>2</sup> на алюминии, установлено, что состав осадка в пересчёте на оксиды титана и алюминия: 48 % бемит, 39 % брукит, 7 % байерит и 6 % рутил. После отделения и сушки осадка (при 80 °C) получили продукт белого цвета (рис. 4.1.3а, табл. 4.1.1). После термической обработки осадка (при 550 °C) получили порошок белого цвета (рис. 4.1.3б, табл. 4.1.1), фазовый состав которого: 50 % анатаз, 50 %  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При плотности тока на 1200 А/м<sup>2</sup> на титане и 800 А/м<sup>2</sup> на алюминии и соответствующих температурах протекают процессы, описанные схемой:



Соотношением рабочих площадей поверхности контактирующих металлов комбинированного электрода и приложенным током определяется скорость анодного растворения металлов в исследуемом электролите. Меняя режимы поляризации в растворе NaCl, можно выбрать эффективные условия растворения комбинированного анода и добиться растворения с похожими скоростями обоих металлов анода, или преимущественного растворения одного металла. Такой подход позволяет контролировать процесс анодного растворения комбинированного электрода.

По данным рентгенофазово структурного анализа продукта (рис. 4.1.4а), полученного в этих условиях, образуется гидроксид алюминия с бемитной структурой (100 %).

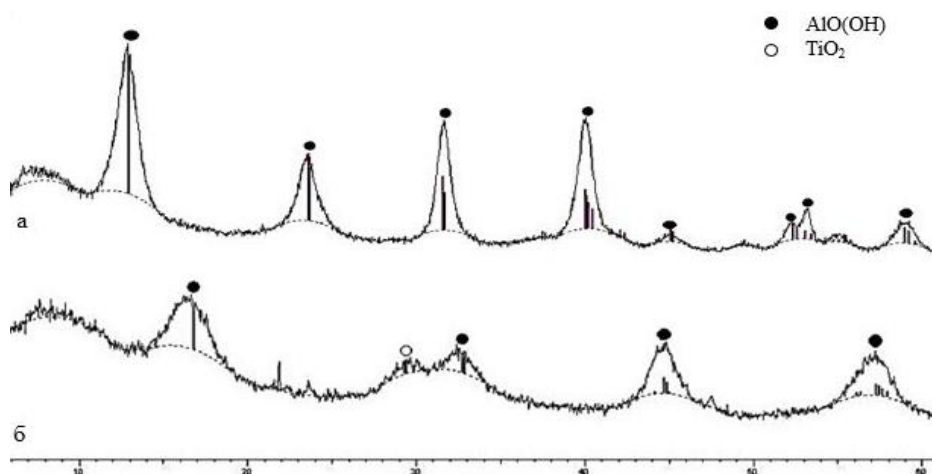


Рисунок 4.1.4 – Рентгеновская дифрактограмма продукта окисления металлов комбинированного анода, полученного электролизом в 1,0 М NaCl с добавкой 0,01 М HF (а) и 0,05 М HF (б) и термообработанного при 80°C.

Соотношение поверхностей –  $S_{Al} : S_{Ti} = 2:1$

Данные рентгенофазово структурного анализа в соответствии с условиями электролиза с использованием комбинированного Al-Ti анода представлены в табл. 4.1.2.

Таблица 4.1.2 – Фазовый состав образцов, полученных путем электролиза с использованием комбинированного анода Al-Ti и термически обработанных

| Номер образца | % масс       |                           |                            |                            |                  |                                |                                        |
|---------------|--------------|---------------------------|----------------------------|----------------------------|------------------|--------------------------------|----------------------------------------|
|               | $\alpha$ -Ti | TiO <sub>2</sub><br>Рутил | TiO <sub>2</sub><br>Анализ | TiO <sub>2</sub><br>Брукит | AlO(OH)<br>Бемит | Al(OH) <sub>3</sub><br>Байерит | $\eta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 2             | 20           | 22                        | 9                          | -                          | 49               | -                              | -                                      |
| 2'            | -            | 5                         | 49                         | -                          | -                | -                              | 46                                     |
| 6             | -            | 6                         | -                          | 39                         | 48               | 7                              | -                                      |
| 6'            | -            | -                         | 50                         | -                          | -                | -                              | 50                                     |

При увеличении площади поверхности алюминия в пять раз по сравнению с площадью титана при неизменных условиях, в продукте находят гидроксид алюминия (табл. 4.1.3, № 4, 5). Но при больших концентрациях HF рост площади алюминия в пять и десять раз относительно площади другой части не мешает сильному растворению последней, что подтверждает наличие в продукте оксида титана.

Для исследуемого образца (табл. 4.1.3, №3) алюминий полностью растворяется за 45 минут. При термообработке малорастворимого продукта электролиза при 80 °С образуются бемит  $\gamma\text{-AlOOH}$  и анатаз как механическая смесь кристаллитов. Агрегаты частиц имеют размеры около 25 мкм ( $d_{0,5}$ ). Прокаливание продукта при 550 °С в течение двух часов приводит к превращению бемита в  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (табл. 4.1.4). Кристаллическая структура оксида титана не меняется, но его количество сильно растет: с 26 до 60 % мас. При прокаливании осадка при 1100 °С  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  переходит в высокотемпературную модификацию –  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Анатаз превращается в рутил при температуре выше 650 °С. При этом размеры агрегатов частиц уменьшаются и составляют около 18 мкм ( $d_{0,5}$ ).

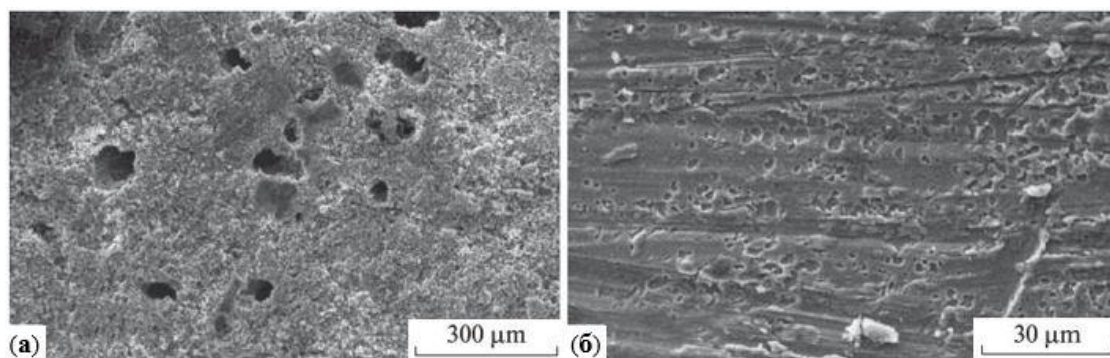
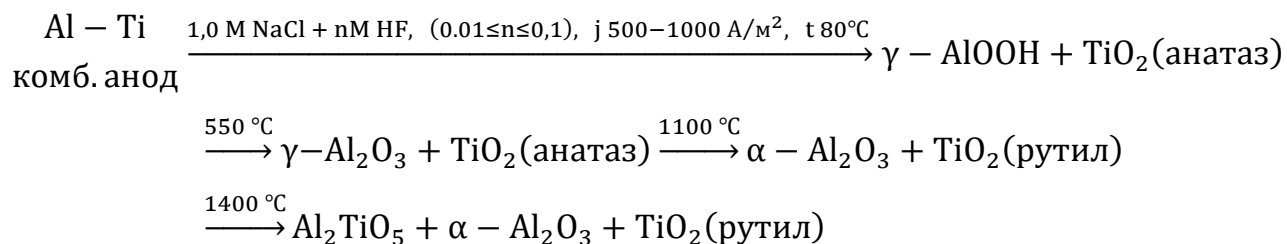


Рисунок 4.1.5 – Микрофотографии поверхности алюминия (а) и титана (в) в составе комбинированного электрода после электролиза ( $j = 100 \text{ мА/см}^2$ ,  $\tau = 80$  мин,  $S_{\text{Al}} : S_{\text{Ti}} = 2:1$ ) в растворе 1,0 М NaCl + 0,05 М HF

При увеличении температуры прокаливания образца № 3 до 1400 °С образуется  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  в количестве  $\geq 50\text{-}55\%$  масс, а также фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\geq 43\%$ ) и небольшие количества рутила (до 3 %) (табл. 4.1.3). Это соответствует фазовой диаграмме системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (рис. 4.1.6).

Фазовые превращения в этой системе идут по схеме

1) При низких концентрациях HF ( $\leq 0,1$  моль/л):



2) При относительно высоких концентрациях HF ( $\geq 0,5$  моль/л):

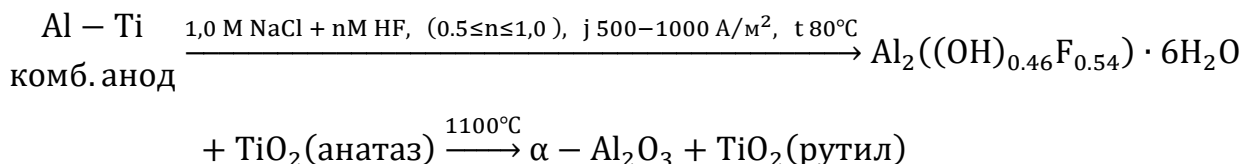


Таблица 4.1.3 – Фазовый состав образца продукта растворения комбинированного Ti – Al анода, прокаленного при различных температурных режимах

| t, °C | Фазовый состав, % масс. |                                          |                                                      |                              |                             |                                  |
|-------|-------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|----------------------------------|
|       | AlOOH<br>(бемит)        | $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>(корунд) | TiO <sub>2</sub><br>(анатаз) | TiO <sub>2</sub><br>(рутил) | Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> |
| 80    | 92,3                    | -                                        | -                                                    | 7,7                          | -                           | -                                |
| 550   | -                       | 45,6                                     | -                                                    | 54,4                         | -                           | -                                |
| 1100  | -                       | -                                        | 76,7                                                 | -                            | 23,3                        | -                                |
| 1400  | -                       | -                                        | 43                                                   | -                            | 3                           | 54                               |

Микроизображение этого образца (рис. 4.1.6) показывает его сложную поверхность, особую морфологию и размеры частиц 50 – 100 нм. Исследуемый образец состоит из агрегатов частиц разной величины и формы.

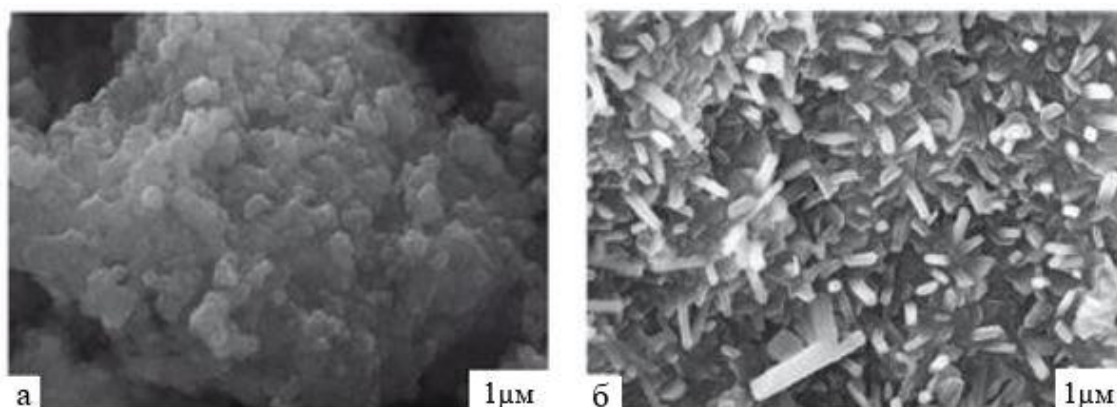


Рисунок 4.1.6 – Микроизображение поверхности продукта растворения комбинированного Al-Ti анода (образец № 3, таблица 4.1.3), высушенного при а – 80 °C и б – 1100 °C

Частицы продукта, выдержанного при температуре 1100°C, имеет вид плоских шестигранников и игл. Гексагональная форма кристалла относится к оксиду алюминия, игольчатая - к оксиду титана. Имеются кристаллы-двойники, представляющие собой сросшиеся иглы, либо сопряжение кристаллов гексагональной структуры с игольчатой. Это может свидетельствовать о прорастании кристаллических форм одного оксида в кристаллы другого оксида.

## 4.2. Прекурсоры сложных оксидов титана и алюминия в растворах LiCl и их электрохимический синтез

Исследования проводили при независимой поляризации алюминиевого и титанового анодов постоянным током.

Таблица 4.2.1 – Условия и результаты эксперимента с одновременным электролитическим растворением титанового и алюминиевого анодов в растворе 1,0 M LiCl в течение 90 мин

| №<br>эксп.                                 | Ток (мА) |      | Масса<br>Ti (г) | Масса<br>Al (г) | Температура<br>(°C) | Масса<br>высушенного<br>осадка (г) | Химический состав<br>высушенного осадка<br>пересчете на оксиды, (%<br>мас.)                              |
|--------------------------------------------|----------|------|-----------------|-----------------|---------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                                            | Ti       | Al   | Δm              | Δm              |                     |                                    |                                                                                                          |
| 1                                          | 2500     | 250  | 1,29            | 0,09            | 80                  | 4,09                               | Ti: 55,324<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :6,230<br>Σ(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CaO+Fe): 0,813   |
| 2                                          |          |      |                 |                 | 1100                |                                    | Ti: 61,238<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :6,145<br>Σ(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CaO+Fe): 0,533   |
| 3                                          |          |      |                 |                 | 1200                |                                    | Ti: 48,448<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :7,153<br>Σ(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CaO+Fe): 0,994   |
| 4                                          | 2500     | 500  | 0,96            | 0,14            | 80                  | 4,68                               | Ti: 54,272<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :7,474<br>Σ(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CaO+Fe): 0,789   |
| 5                                          |          |      |                 |                 | 1100                |                                    | Ti: 60,153<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :9,645<br>Σ(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CaO+Fe): 0,885   |
| 6                                          |          |      |                 |                 | 1200                |                                    | Ti: 44,975<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :6,629<br>Σ(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CaO+Fe): 0,473   |
| 7                                          | 2500     | 1000 | 1,33            | 0,42            | 80                  | 5,60                               | Ti: 40,893<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :12,260<br>Σ(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CaO+Fe): 0,777  |
| 8                                          |          |      |                 |                 | 1100                |                                    | Ti: 46,597<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :15,342<br>Σ(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CaO+Fe): 0,777  |
| 9                                          |          |      |                 |                 | 1200                |                                    | Ti: 42,397<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 12,594<br>Σ(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CaO+Fe): 0,606 |
| 10                                         | 2500     | 2500 | 1,20            | 1,47            | 80                  | 8,91                               | Ti: 23,433<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :19,113<br>Σ(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CaO+Fe): 0,757  |
| 11                                         |          |      |                 |                 | 1100                |                                    | Ti: 29,067<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :25,310<br>Σ(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CaO+Fe): 0,717  |
| 12                                         |          |      |                 |                 | 1200                |                                    | Ti: 18,659<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> :15,742<br>Σ(P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> +CaO+Fe): 0,628  |
| *Δm : m <sub>после</sub> - m <sub>до</sub> |          |      |                 |                 |                     |                                    |                                                                                                          |

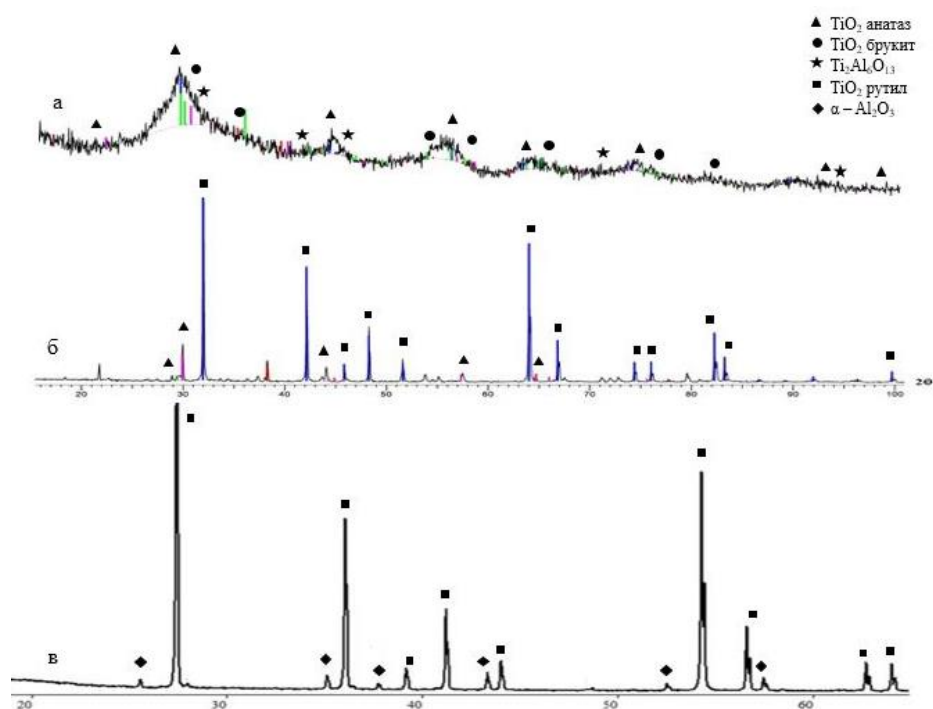


Рисунок 4.2.1 – Рентгеновские дифрактограммы образцов 1 (рис. 4.2.1а), 2 (рис. 4.2.1б) и 3 (рис. 4.2.1в) с отмеченными на них дифракционными пиками. Номера исходных образцов соответствуют номерам экспериментов в таблице 4.2.2

При электрохимическом получении предшественников сложных оксидов алюминия и титана при равных площадях рабочих поверхностей контактирующих металлов  $S_{Al} : S_{Ti} = 1 : 1$ , в водном растворе хлорида лития (1,0 моль/л) при плотности тока  $1000 \text{ А/м}^2$  на титане и  $100 \text{ А/м}^2$  на алюминии, установлено, что состав осадка в пересчёте на оксиды титана и алюминия следующий (% масс.): 23 % анатаз, 43 % брукит, 33 %  $Ti_2Al_6O_{13}$  и 2 % бемит. После отделения и сушки осадка (при  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ) получили дисперсный продукт белого цвета (рис. 4.2.1а, табл. 4.2.2). После прокаливания этого продукта при температуре  $1100 \text{ }^\circ\text{C}$  получили порошок белого цвета (рис. 4.2.1б, табл. 4.2.2), фазовый состав которого: 80 % рутил, 6 % анатаз. После повторного прокаливания продукта (при  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ ) также получили порошок белого цвета (рис. 4.2.1в, табл. 4.2.2) с фазовым составом: 82 % рутил, 17 %  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Таблица 4.2.2 – Фазовый состав образцов сложных оксидных систем Al-Ti, полученных путем электролиза раствора 1,0 М LiCl и термически обработанных.

| №  | j, A/м <sup>2</sup> |      | Температура °C | Фазовый состав, % масс     |                            |                           |                                    |                 |                                                 |
|----|---------------------|------|----------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|------------------------------------|-----------------|-------------------------------------------------|
|    | Ti                  | Al   |                | TiO <sub>2</sub><br>Анализ | TiO <sub>2</sub><br>Брукит | TiO <sub>2</sub><br>Рутил | α – Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Бемит<br>Al(OH) | Ti <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>13</sub> |
| 1  | 1000                | 100  | 80             | 23                         | -                          | 43                        | -                                  | 2               | 33                                              |
| 2  |                     |      | 1100           | 6                          | -                          | 80                        | -                                  | -               | -                                               |
| 3  |                     |      | 1200           | -                          | -                          | 82                        | 17                                 | -               | -                                               |
| 4  |                     | 200  | 80             | 23                         | 23                         | -                         | -                                  | -               | 22                                              |
| 5  |                     |      | 1100           | 6                          | -                          | 79                        | 1                                  | -               | -                                               |
| 6  |                     |      | 1200           | 18                         | -                          | 78                        | -                                  | -               | -                                               |
| 7  |                     | 400  | 80             | 18                         | 55                         | -                         | -                                  | 1               | 27                                              |
| 8  |                     |      | 1100           | 2                          | -                          | 84                        | 1                                  | -               | -                                               |
| 9  |                     |      | 1200           | 2                          | -                          | 97                        | -                                  | -               | -                                               |
| 10 |                     | 1000 | 80             | 24                         | 36                         | -                         | -                                  | 15              | 16                                              |
| 11 |                     |      | 1100           | 3                          | -                          | 54                        | 28                                 | -               | -                                               |
| 12 |                     |      | 1200           | 2                          | -                          | 57                        | 26                                 | -               | -                                               |

При плотности тока на титане 1000 А/м<sup>2</sup> и на алюминии 100 А/м<sup>2</sup>, дальнейшей термообработке продуктов растворения, можно представить протекающие процессы в виде условной схемы:

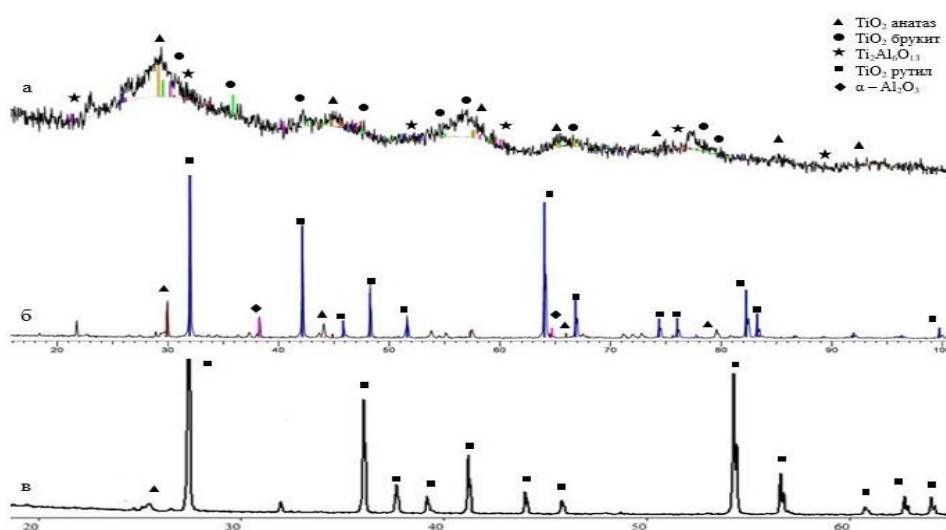
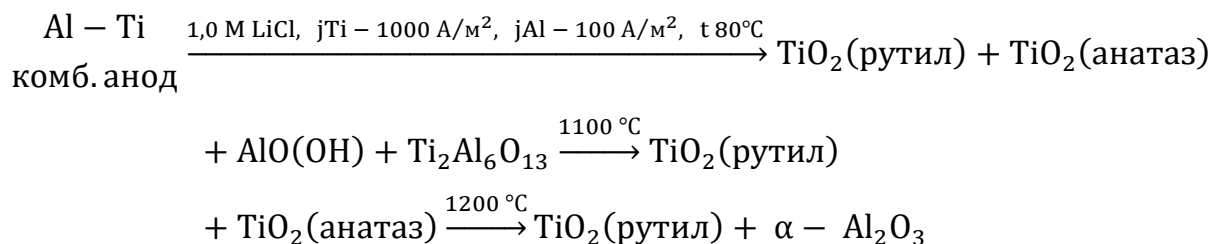
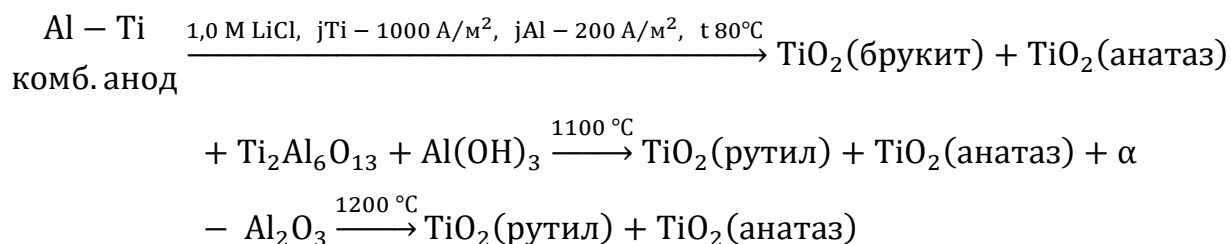


Рисунок 4.2.2 – Рентгеновские дифрактограммы образцов 4 (рис. 4.2.2а), 5 (рис. 4.2.2б) и 6 (рис. 4.2.2в) с отмеченными на них дифракционными пиками. Номера исходных образцов соответствуют номерам экспериментов в таблице 4.2.2

При электрохимическом получении предшественников оксидов алюминия и титана при равных площадях рабочих поверхностей контактирующих металлов  $S_{Al} : S_{Ti} = 1 : 1$ , в водном растворе хлорида лития (1,0 моль/л) при плотности тока 1000 А/м<sup>2</sup> на титане и 200 А/м<sup>2</sup> на алюминии, установлено, что состав осадка в пересчёте на оксиды титана и алюминия таков: 23 % анатаз, 23 % брукит, 22 %  $Ti_2Al_6O_{13}$ , 1 % бемит, 22 % байерит  $Al(OH)_3$ . После фильтрования и высушивания осадка (при 80 °С) получили продукт белого цвета (рис. 4.2.2, табл. 4.2.2). После прокаливания осадка (при 1100 °С) получили порошок белого цвета (рис. 4.2.2б, табл. 4.2.2), фазовый состав которого: 79 % рутил, 6 % анатаз, 1 %  $\alpha-Al_2O_3$ . После прокаливания при более высокой температуре (при 1200 °С) также получали порошок белого цвета (рис. 4.2.2в, табл. 4.2.2), фазовый состав которого: 78 % рутил, 18 % анатаз.

При плотности тока на титане 1000 А/м<sup>2</sup> и на алюминии 200 А/м<sup>2</sup> с учетом последующего нагрева полученных образцов можно предложить условную схему фазовых превращений:



При электрохимическом получении предшественников оксидов алюминия и титана при равных площадях рабочих поверхностей контактирующих металлов  $S_{Al} : S_{Ti} = 1 : 1$ , в водном растворе 1,0 моль/л хлорида лития при плотности тока 1000 А/м<sup>2</sup> на титане и 400 А/м<sup>2</sup> на алюминии, установлено, что состав осадка в пересчёте на оксиды титана и алюминия: 18% анатаз, 55% брукит, 27%  $Ti_2Al_6O_{13}$ . После фильтрования и высушивания осадка (80°С) получали продукт белого цвета (рис. 4.2.3а, табл. 4.2.2). После прокаливания осадка (1100°С) получали порошок белого цвета (рис. 4.2.3б, табл. 4.2.2) фазовый состав которого таков: 84% рутил, 2% анатаз, 1%  $\alpha - Al_2O_3$ . После повторного прокаливания осадка (1200°С) также получали порошок белого цвета (рис. 4.2.3в, табл. 4.2.2) с фазовым составом: 97% рутил, 2% анатаз.

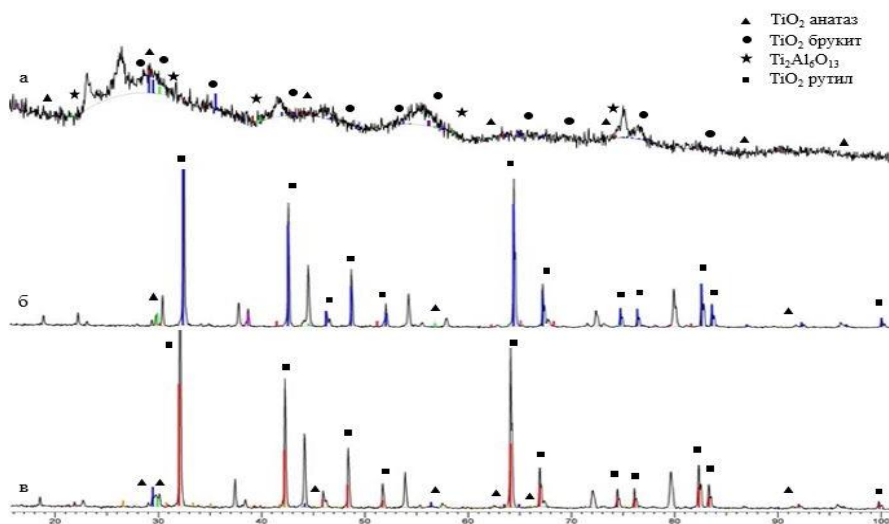
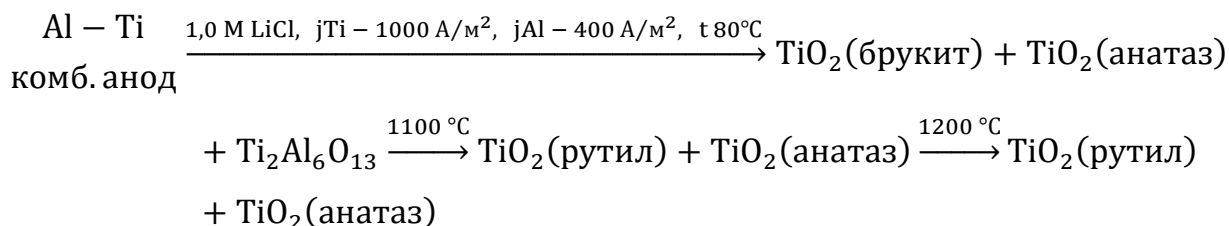


Рисунок 4.2.3 – Рентгеновские дифрактограммы образцов 7 (рис. 4.2.3а), 8 (рис. 4.2.3б) и 9 (рис. 4.2.3в) с отмеченными на них дифракционными пиками. Номера исходных образцов соответствуют номерам экспериментов в таблице 4.2.2

При плотности тока на  $1000 \text{ А/м}^2$  на титане и  $400 \text{ А/м}^2$  на алюминии зафиксированные фазовые превращения можно отобразить условной схемой:



При электрохимическом получении предшественников оксидов алюминия и титана при равных площадях рабочих поверхностей контактирующих металлов  $S_{\text{Al}} : S_{\text{Ti}} = 1 : 1$ , в водном растворе хлорида лития ( $1,0 \text{ моль/л}$ ) при плотности тока  $1000 \text{ А/м}^2$  на титане и алюминии, установлено, что состав осадка в пересчёте на оксиды титана и алюминия таков: 24% анатаз, 36% брукит, 15%  $\text{Ti}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ , 16% бемит. После фильтрования и высушивания осадка ( $80^\circ\text{C}$ ) получали продукт белого цвета. (рис. 4.2.4а, табл. 4.2.2). После прокаливания осадка ( $1100^\circ\text{C}$ ) получили порошок белого цвета (рис. 4.2.4б, табл. 4.2.2), фазовый состав которого: 54% рутил, 3% анатаз, 28%  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ . После повторного прокаливания осадка ( $1200^\circ\text{C}$ ) получали порошок белого цвета (рис. 4.2.4в, табл. 4.2.2), фазовый состав которого: 57% рутила, 2% анатаза, 26%  $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ .

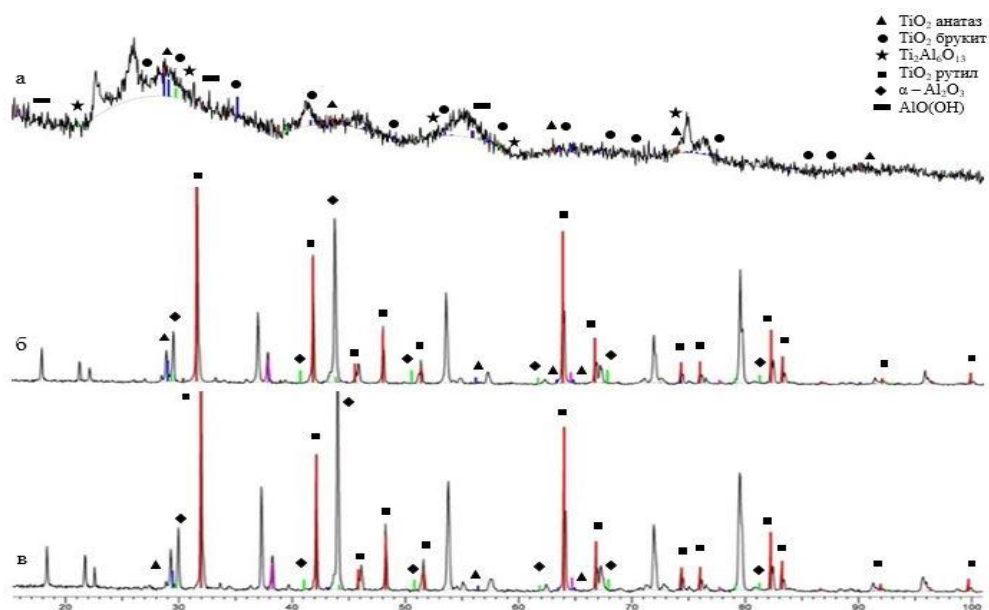
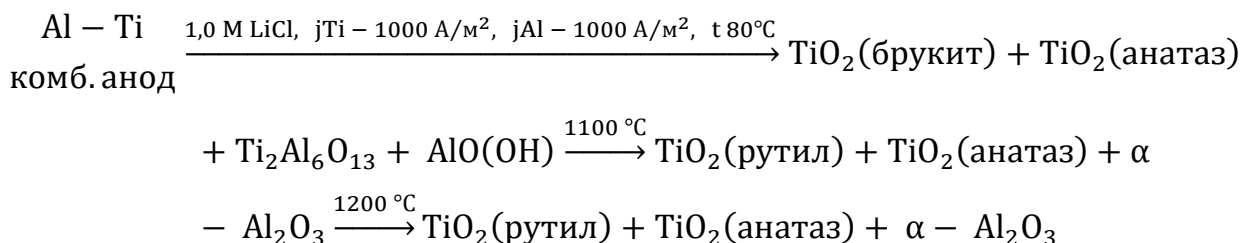


Рисунок 4.2.4 – Рентгеновские дифрактограммы образцов 10 (рис. 4.2.4а), 11 (рис. 4.2.4б) и 12 (рис. 4.2.4в) с отмеченными на них дифракционными пиками. Номера исходных образцов соответствуют номерам экспериментов в таблице 4.2.2

С учетом поляризации комбинированного анода током плотностью  $1000 \text{ A/m}^2$  на титане и  $1000 \text{ A/m}^2$  на алюминии, протекающие процессы можно отобразить условной схемой:



По данным рентгеновской дифракции (рис. 4.2.1 – 4.2.4), при сушке продуктов электролиза при  $80^\circ\text{C}$  образуются анатаз и брукит, сложный оксид алюминия и титана с структурой  $\text{Ti}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ . Фазовый состав продукта после прокаливания при  $1100$  и  $1200^\circ\text{C}$  свидетельствует о присутствии  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  (рутил).

Фазовый состав осадка почти не меняется при изменении параметров электролиза, например, плотности тока (табл. 4.2.2). При росте плотности тока доля фазы в высушенном при  $80^\circ\text{C}$  осадке увеличивается с 16 до 33 % мас. (рис. 4.2.5).

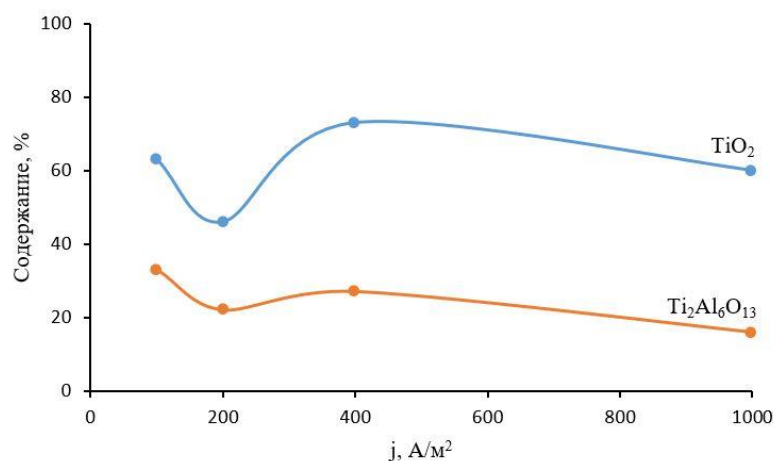


Рисунок 4.2.5 – Зависимость содержания фаз в осадке, высушенном при 80 °С, от плотности анодного тока (табл. 4.2.2)

Результаты термогравиметрии косвенно подтверждают фазовые превращения образцов, имеющие место при росте температуры (рис. 4.2.6).

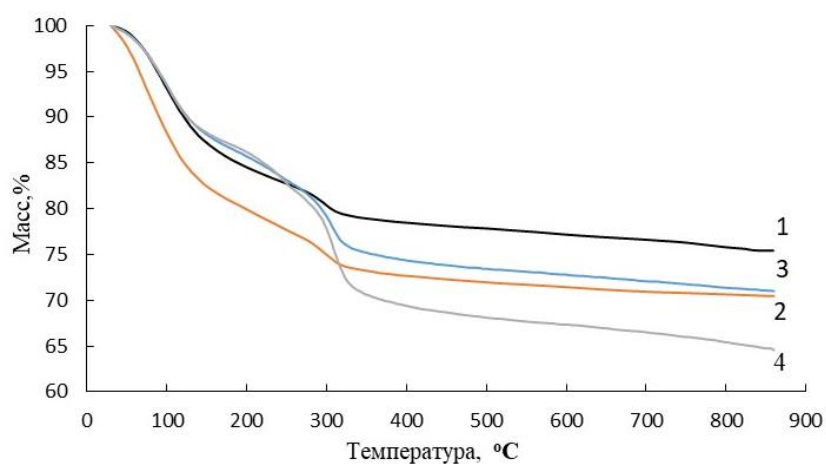


Рисунок 4.2.6 – Термоаналитические кривые ТГ-ДТГ и ДТА (номер на табл. 4.2.3) предшественников оксидов, полученных в растворах 1,0 М LiCl

Как следует из результатов термического анализа основные фазовые превращения для всех образцов оксидных систем на основе титана и алюминия происходят вплоть до температуры 30-860 °С, что продемонстрировано в таблице 4.2.3.

Таблица 4.2.3 – Результаты исследования ТГ И ДСК систем, полученных при титровании системы Ti-Al в растворе 1,0 М LiCl при температуре 80 °С

| №<br>пп | Название<br>образца | j, A/m <sup>2</sup> |      | Интервал температур (максимум эффекта), °C |                                    |                            | Δm,<br>масс. % |
|---------|---------------------|---------------------|------|--------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------|----------------|
|         |                     | Ti                  | Al   | Изменение массы, масс. %                   |                                    |                            |                |
| 1       | Система<br>Ti – Al  | 1000                | 100  | <u>30-240 (96)</u><br>16,88                | <u>240-370 (298)</u><br>4,36       | <u>370-860 (-)</u><br>3,40 | 24,68          |
| 2       |                     |                     | 200  | <u>30-260 (75)</u><br>22,5                 | <u>260-370 (300)</u><br>4,26       | <u>370-860 (-)</u><br>2,50 | 29,26          |
| 3       |                     |                     | 400  | <u>30-190 (97)</u><br>13,84                | <u>190-380 (238; 306)</u><br>11,50 | <u>380-860 (-)</u><br>3,64 | 28,98          |
| 4       |                     |                     | 1000 | <u>30-175 (100)</u><br>12,72               | <u>175-400 (246; 310)</u><br>17,77 | <u>400-860 (-)</u><br>4,78 | 35,27          |

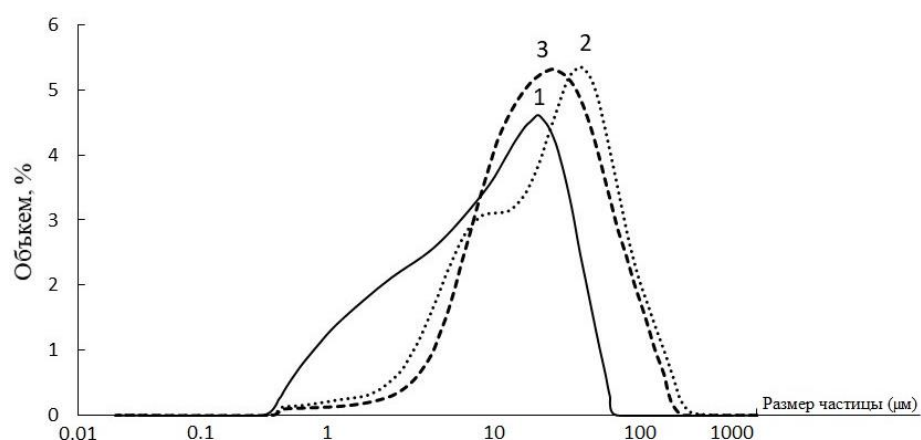


Рисунок 4.2.7 – Размер частиц оксидной системы Ti – Al, полученной в растворе 1,0 М LiCl и прокаленной при температуре 1 – 80°С, 2– 1100°С, 3– 1200°С.

Анодный ток на Ti и Al: 2500 : 2500 мА

Таблица 4.2.4 – Размеры частиц оксидной системы Ti-Al, сформированных в процессе электролиза с комбинированным анодом в 1,0 М LiCl и термически обработанных

| № | j <sub>Ti/Al</sub> , А/м <sup>2</sup> | Температура,<br>°С | Размер частиц Ti-Al на раствора<br>LiCl, мкм |                  |                  | S <sub>v</sub> , м <sup>2</sup> /г |
|---|---------------------------------------|--------------------|----------------------------------------------|------------------|------------------|------------------------------------|
|   |                                       |                    | d <sub>0,1</sub>                             | d <sub>0,5</sub> | d <sub>0,9</sub> |                                    |
| 1 | 1000 : 100                            | 80                 | 3,013                                        | 21,174           | 73,111           | 0,981                              |
|   |                                       | 1100               | 8,535                                        | 31,538           | 119,285          | 0,43                               |
|   |                                       | 1200               | -                                            | -                | -                |                                    |
| 2 | 1000 : 200                            | 80                 | 2,038                                        | 18,596           | 57,000           | 1,15                               |
|   |                                       | 1100               | 7,104                                        | 24,438           | 84,752           | 0,468                              |
|   |                                       | 1200               | -                                            | -                | -                |                                    |
| 3 | 1000 : 400                            | 80                 | 1,274                                        | 16,566           | 70,278           | 1,53                               |
|   |                                       | 1100               | -                                            | -                | -                |                                    |
|   |                                       | 1200               | -                                            | -                | -                |                                    |
| 4 | 1000 : 1000                           | 80                 | 1,545                                        | 16,418           | 67,838           | 1,35                               |
|   |                                       | 1100               | 7,278                                        | 51,098           | 189,978          | 0,409                              |
|   |                                       | 1200               | 10,172                                       | 44,237           | 168,800          | 0,332                              |

### 4.3. Синтез прекурсоров сложных оксидов титана и алюминия электрохимическим способом в растворах KCl

Можно отметить, что химический состав электролита оказывает существенное влияние на состав осадков и последующие фазовые превращения (табл. 4.3.1).

Таблица 4.3.1 – Условия и результаты эксперимента с одновременным электролитическим растворением титанового и алюминиевого анодов в растворе 1,0 М KCl в течение 90 мин

| № эксп. | Ток (мА) |      | Масса Ti (г) | Масса Al(г) | Температура, °C | Масса высушенного осадка (г) | Химический состав высушенного осадка пересчете на оксиды, (% мас.)                        |
|---------|----------|------|--------------|-------------|-----------------|------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|
|         | Ti       | Al   | $\Delta m$   | $\Delta m$  |                 |                              |                                                                                           |
| 1       | 2500     | 250  | 1.2          | 0.10        | 80              | 3.85                         | Ti 62.031<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 5.182<br>$\Sigma(P_2O_5 + CaO + Fe) = 0.657$  |
| 2       |          |      |              |             | 1100            |                              | Ti 65.350<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6.023<br>$\Sigma(P_2O_5 + CaO + Fe) = 0.718$  |
| 3       |          |      |              |             | 1200            |                              | Ti 54.538<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4.152<br>$\Sigma(P_2O_5 + CaO + Fe) = 0.466$  |
| 4       |          | 500  | 1.3          | 0.23        | 80              | 4.97                         | Ti 43.891<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6.566<br>$\Sigma(P_2O_5 + CaO + Fe) = 0.825$  |
| 5       |          |      |              |             | 1100            |                              | Ti 59.416<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 9.624<br>$\Sigma(P_2O_5 + CaO + Fe) = 0.807$  |
| 6       |          |      |              |             | 1200            |                              | Ti 56.714<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 8.692<br>$\Sigma(P_2O_5 + CaO + Fe) = 0.813$  |
| 7       |          | 1000 | 1.2          | 0.61        | 80              | 5.40                         | Ti 35.557<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 12.026<br>$\Sigma(P_2O_5 + CaO + Fe) = 0.775$ |
| 8       |          |      |              |             | 1100            |                              | Ti 43.276<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15.785<br>$\Sigma(P_2O_5 + CaO + Fe) = 0.396$ |
| 9       |          |      |              |             | 1200            |                              | Ti 45.909<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 15.729<br>$\Sigma(P_2O_5 + CaO + Fe) = 0.686$ |
| 10      |          | 2500 | 1.11         | 1.55        | 80              | 7.01                         | Ti 27.936<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 24.560<br>$\Sigma(P_2O_5 + CaO + Fe) = 0.838$ |
| 11      |          |      |              |             | 1100            |                              | Ti 27.758<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 28.728<br>$\Sigma(P_2O_5 + CaO + Fe) = 0.836$ |
| 12      |          |      |              |             | 1200            |                              | Ti 27.113<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 28.381<br>$\Sigma(P_2O_5 + CaO + Fe) = 0.895$ |

\* $\Delta m : m_{\text{после}} - m_{\text{до}}$

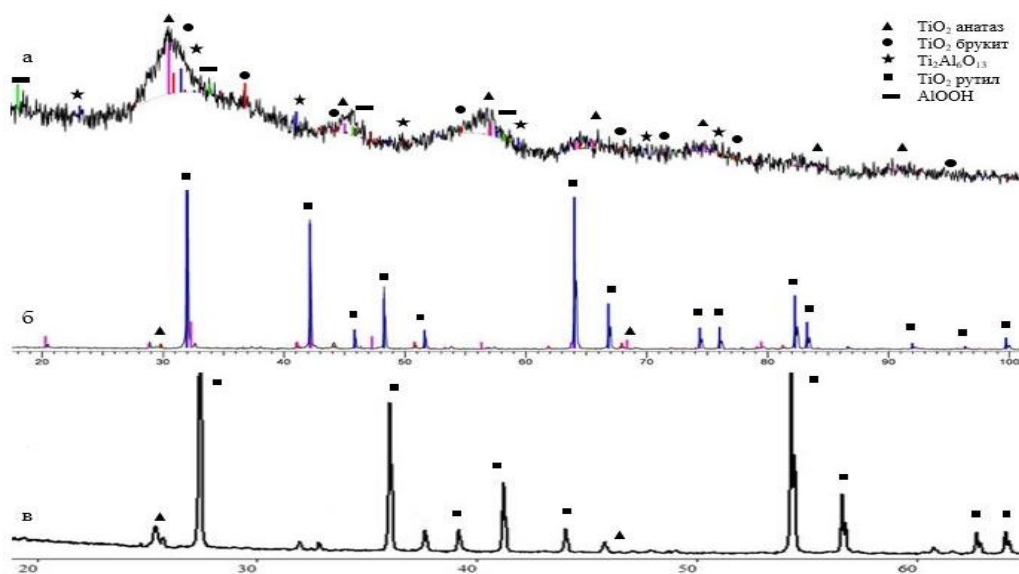


Рисунок 4.3.1 – Рентгеновские дифрактограммы образцов 1 (рис. 4.3.1а), 2 (рис. 4.3.1б) и 3 (рис. 4.3.1в) с отмеченными на них дифракционными пиками. Номера исходных образцов соответствуют номерам экспериментов в таблице 4.3.2

При электрохимическом синтезе предшественников оксидов алюминия и титана в водном растворе хлорида калия (1,0 моль/л) при соотношении площади рабочих поверхностей алюминиевого и титанового анодов:  $S_{Al} : S_{Ti} = 1 : 1$  и плотности тока на титане  $1000 \text{ А/м}^2$  и на алюминии  $100 \text{ А/м}^2$  обнаружили, что количественный состав осадка в пересчёте на оксиды титана и алюминия таков: 25% анатаз, 59% брукит, 43%  $Ti_2Al_6O_{13}$  и 3% бемит. После фильтрования и высушивания осадка ( $80^\circ\text{C}$ ) получали продукт белого цвета (рис. 4.3.1а, табл. 4.3.2). После прокаливания осадка ( $1100^\circ\text{C}$ ) получали порошок белого цвета (рис. 4.3.1б, табл. 4.3.2), фазовый состав которого: 98% рутил, 1% анатаз. После прокаливания осадка ( $1200^\circ\text{C}$ ) получали порошок белого цвета (рис. 4.3.1в, табл. 4.2.2), фазовый состав которого: 75% рутил, 8%  $\alpha - Al_2O_3$ .

При плотности тока  $1000 \text{ А/м}^2$  на титане и  $100 \text{ А/м}^2$  на алюминии и повышенной температуре протекают фазовые превращения:

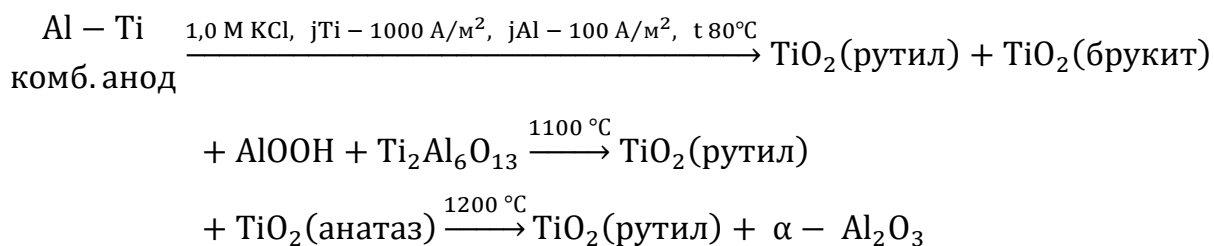


Таблица 4.3.2 – Фазовый состав образцов оксидов Al-Ti, полученных путем электролиза раствора KCl и термически обработанных

| №  | j, А/м <sup>2</sup> |      | Темпера-<br>тура, °С | Фазовый состав, % масс     |                            |                           |                                      |                |                                                 |
|----|---------------------|------|----------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|--------------------------------------|----------------|-------------------------------------------------|
|    | Ti                  | Al   |                      | TiO <sub>2</sub><br>Анализ | TiO <sub>2</sub><br>Брукит | TiO <sub>2</sub><br>Рутил | α-<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | AlOOH<br>Бемит | Ti <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>13</sub> |
| 1  | 1000                | 100  | 80                   | 25                         | 59                         | -                         | -                                    | 3              | 43                                              |
| 2  |                     |      | 1100                 | 1                          | -                          | 98                        | -                                    | -              | -                                               |
| 3  |                     |      | 1200                 | 8                          | -                          | 75                        | -                                    | -              | -                                               |
| 4  |                     | 200  | 80                   | 31                         | 37                         | -                         | -                                    | 3              | 12                                              |
| 5  |                     |      | 1100                 | 1                          | -                          | 94                        | 4                                    | -              | -                                               |
| 6  |                     |      | 1200                 | -                          | -                          | 65                        | 16                                   | -              | -                                               |
| 7  |                     | 400  | 80                   | 15                         | 30                         | -                         | -                                    | 11             | 3                                               |
| 8  |                     |      | 1100                 | 2                          | -                          | 76                        | 3                                    | -              | -                                               |
| 9  |                     |      | 1200                 | -                          | -                          | 56                        | 38                                   | -              | -                                               |
| 10 |                     | 1000 | 80                   | 8                          | 16                         | -                         | -                                    | 54             | 20                                              |
| 11 |                     |      | 1100                 | 2                          | -                          | 54                        | 41                                   | -              | -                                               |
| 12 |                     |      | 1200                 | 1                          | -                          | 50                        | 48                                   | -              | -                                               |

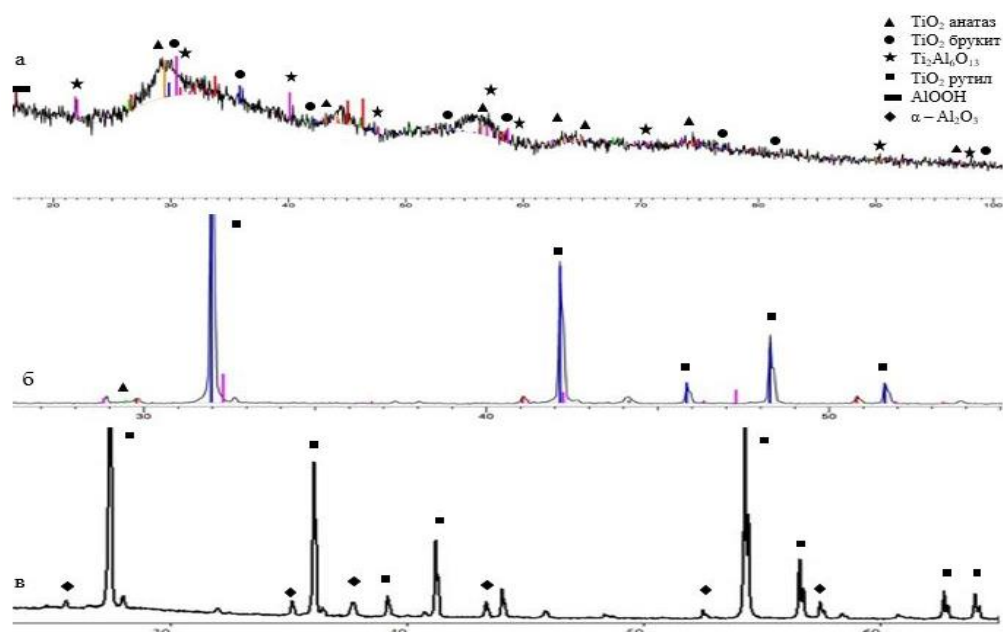


Рисунок 4.3.2 – Рентгеновские дифрактограммы образцов 4 (рис. 4.3.2а), 5 (рис. 4.3.2б) и 6 (рис. 4.3.2в) с отмеченными на них дифракционными пиками. Номера исходных образцов соответствуют номерам экспериментов в таблице 4.3.2

При получении предшественников оксидов алюминия и титана электрохимическим способом в водном растворе хлорида калия (1,0 моль/л) при равных площадях анодных поверхностей  $S_{Al} : S_{Ti} = 1 : 1$  и разных плотностях тока 1000 А/м<sup>2</sup> на титане и 200 А/м<sup>2</sup> на алюминии было обнаружено, что состав осадка в пересчёте на оксиды титана и алюминия таковы: 31% анатаз, 37% брукит, 12% Ti<sub>2</sub>Al<sub>6</sub>O<sub>13</sub>, 3% бемит. После фильтрования и высушивания осадка (80 °С) получали

осадок белого цвета. (рис. 4.3.2а, табл. 4.3.2). После прокаливания и осадка (1100 °С) получали порошок белого цвета (рис. 4.3.2б, табл. 4.3.2), фазовый состав которого: 94% рутил, 1% анатаз, 4%  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . После прокаливания осадка (1200 °С) также получали порошок белого цвета (рис. 4.3.2в, табл. 4.3.2), фазовый состав которого: 65% рутил, 16%  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При плотности тока 1000 А/м<sup>2</sup> на титане и 200 А/м<sup>2</sup> на алюминии:

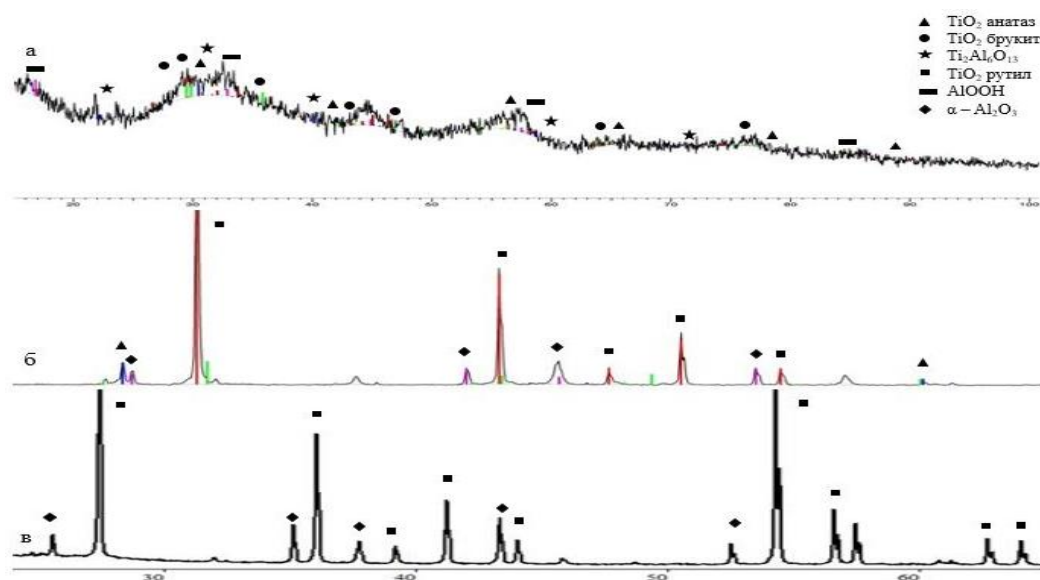
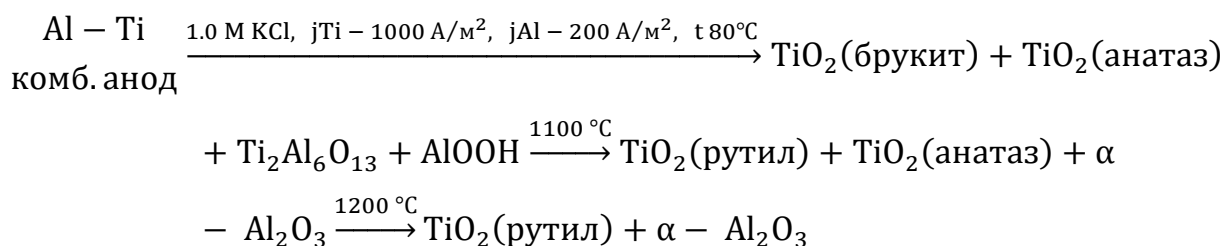


Рисунок 4.3.3 – Рентгеновские дифрактограммы образцов 7 (рис. 4.3.3а), 8 (рис. 4.3.3б) и 9 (рис. 4.3.3в) с отмеченными на них дифракционными пиками. Номера исходных образцов соответствуют номерам экспериментов в таблице 4.3.2

При получении предшественников оксидов алюминия и титана электрохимическим методом в водном растворе хлорида калия (1,0 моль/л) при одинаковых площадях анодных поверхностей  $S_{\text{Al}} : S_{\text{Ti}} = 1 : 1$  и различных плотностях тока 1000 А/м<sup>2</sup> на титане и 400 А/м<sup>2</sup> на алюминии было выявлено, что состав осадка в пересчёте на оксиды титана и алюминия таков: 15% анатаз, 30% брукит, 3%  $\text{Ti}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$  и 11% бемит. После фильтрования и высушивания осадка (80 °С) получали продукт белого цвета (рис. 4.3.3а, табл. 4.3.2). После прокаливания

осадка (1100 °С) получали порошок белого цвета (рис. 4.3.3б, табл. 4.3.2) фазовый состав которого: 76% рутил, 2% анатаз, 3%  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . После повторного прокаливания осадка (1200 °С) получали порошок белого цвета (рис. 4.3.3в, табл. 4.3.2) фазовый состав которого: 56% рутил, 38%  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При плотности тока 1000 А/м<sup>2</sup> на титане и 400 А/м<sup>2</sup> на алюминии, последующем нагревании продукта протекающие процессы можно отразить схемой:

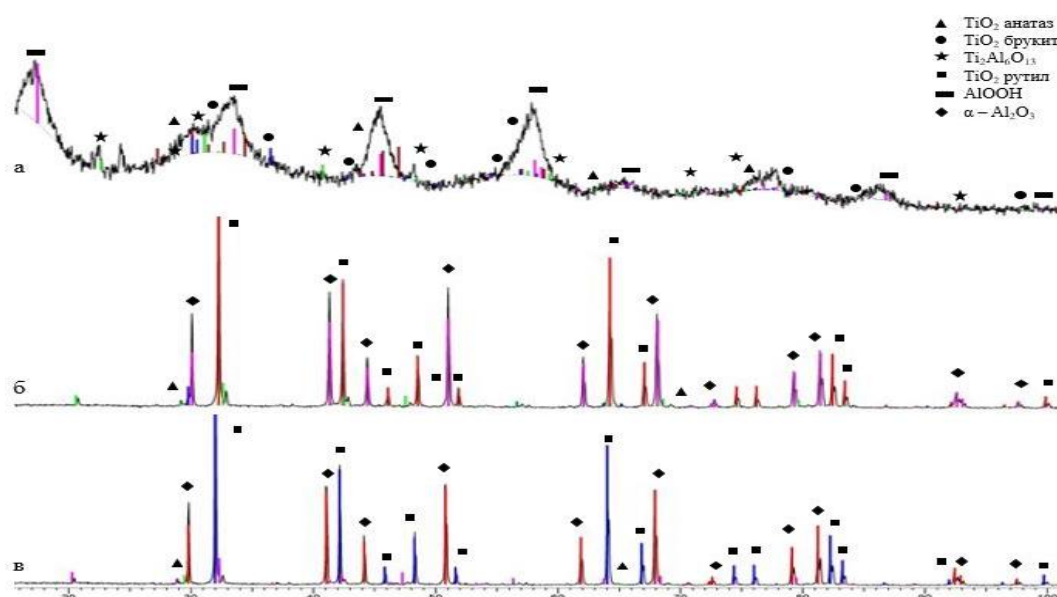
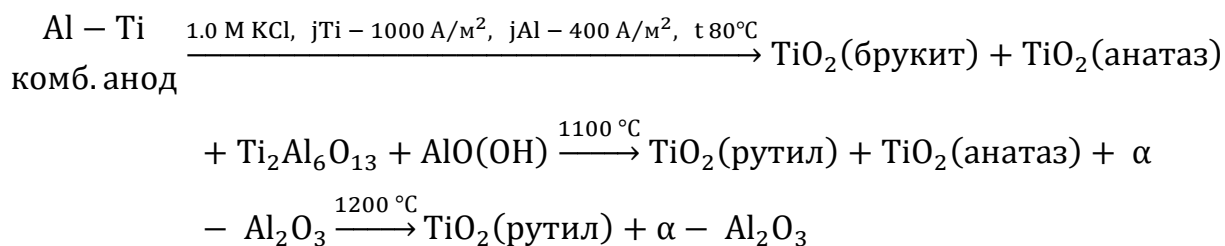
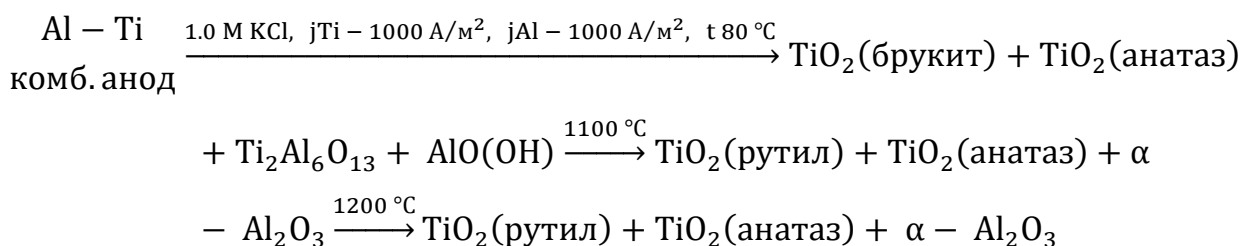


Рисунок 4.3.4 – Рентгеновские дифрактограммы образцов 10 (рис. 4.3.4а), 11 (рис. 4.3.4б) и 12 (рис. 4.3.4в) с отмеченными на них дифракционными пиками. Номера исходных образцов соответствуют номерам экспериментов в таблице 4.3.2

При получении предшественников оксидов алюминия и титана электрохимическим путем в водном растворе хлорида калия (1,0 моль/л) при равенстве площадей анодных поверхностей из алюминия и титана:  $S_{\text{Al}} : S_{\text{Ti}} = 1 : 1$  и одинаковых плотностях тока на титане и на алюминии (1000 А/м<sup>2</sup>) было выявлено, что состав осадка в пересчёте на оксиды титана и алюминия таков: 8% анатаз, 16% брукит, 20%  $\text{Ti}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ , 54% бемит. После фильтрования и высушивания осадка (80

°C) получали продукт белого цвета (рис. 4.3.4а, табл. 4.3.2). После прокаливания осадка (1100 °C) получали порошок белого цвета (рис. 4.3.4б, табл. 4.3.2) фазовый состав которого: 54% рутил, 2% анатаз, 41%  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . После повторного прокаливания осадка (1200 °C) получали порошок белого цвета (рис. 4.3.4в, табл. 4.3.2) фазовый состав которого: 50% рутил, 1% анатаз, 48%  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

При плотности тока 1000 А/см<sup>2</sup> на титане и 1000 А/см<sup>2</sup> на алюминии



Также можно заметить, что по данным рентгеновской дифракции (рис.4.3.1-4.3.4), при высушивании продуктов электролиза при 80 °C образуются диоксид титана с анатазной и брукитной структурами, сложный оксид алюминия и титана с структурой  $\text{Ti}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ . При количественном фазовом анализе продукта после прокаливания при 1100 и 1200 °C обнаруживается наличие  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  (рутил).

Фазовый состав осадка (табл. 4.3.2) в меньшей мере зависит от параметров электролиза, таких как плотность тока. Доля фаз в осадке, высушенном при 80 °C, возрастает с 3 до 43 мас.% при увеличении плотности тока (рис. 4.3.5).

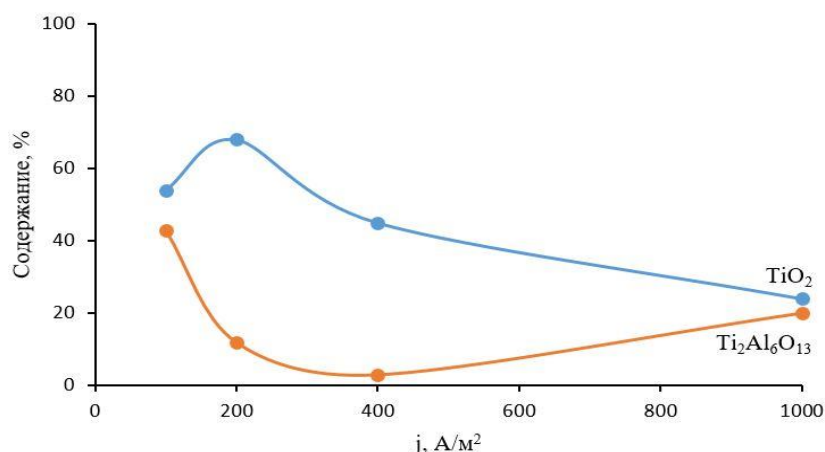


Рисунок 4.3.5 – Зависимость содержания фаз (% масс.) в осадке, высушенном при 80°C, от плотности тока (табл. 4.3.2)

Фазовые превращения образцов, происходящие при повышении температуры, косвенно подтверждены результатами термогравиметрии (рис.4.3.6).

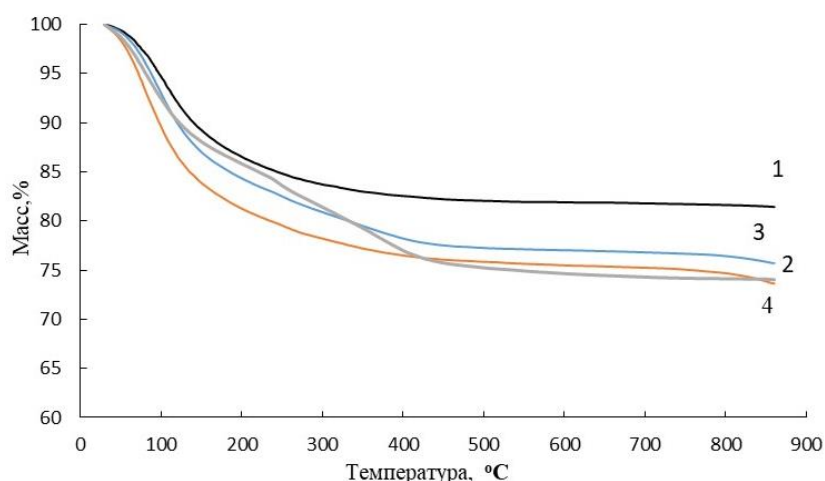


Рисунок 4.3.6 – Термоаналитические кривые ТГ-ДТГ и ДТА (номер на табл. 4.3.3) предшественников оксидов, полученных в растворах 1,0 М KCl

Как следует из результатов термического анализа основные фазовые превращения для всех образцов оксидных систем на основе титана и алюминия происходят в интервале значений температуры 30-860 °С (таблица 4.3.3).

Таблица 4.3.3 – Результаты исследования ТГ И ДСК систем, полученных при титровании системы Ti-Al в растворе KCl при температуре 80 °С

| №<br>пп | Название<br>образца | j, А/м <sup>2</sup> |      | Интервал температур (максимум эффекта), °С |                                   |                            | Δm,<br>масс. % |
|---------|---------------------|---------------------|------|--------------------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|----------------|
|         |                     | Ti                  | Al   | Изменение массы, масс. %                   |                                   |                            |                |
| 1       | Система<br>Ti-Al    | 1000                | 100  | <u>30-220 (102)</u><br>14,18               | <u>220-370 (250)</u><br>2,96      | <u>370-860 (-)</u><br>1,38 | 18,52          |
| 2       |                     |                     | 200  | <u>30-230 (83)</u><br>16,63                | <u>230-430 (252)</u><br>3,97      | <u>430-860 (-)</u><br>2,50 | 26,21          |
| 3       |                     |                     | 400  | <u>30-230 (98)</u><br>16,72                | <u>230-470 (255; 356)</u><br>5,83 | <u>470-860 (-)</u><br>1,72 | 24,29          |
| 4       |                     |                     | 1000 | <u>30-210 (83)</u><br>14,47                | <u>210-480 (249; 373)</u><br>9,98 | <u>480-860 (-)</u><br>1,38 | 25,83          |

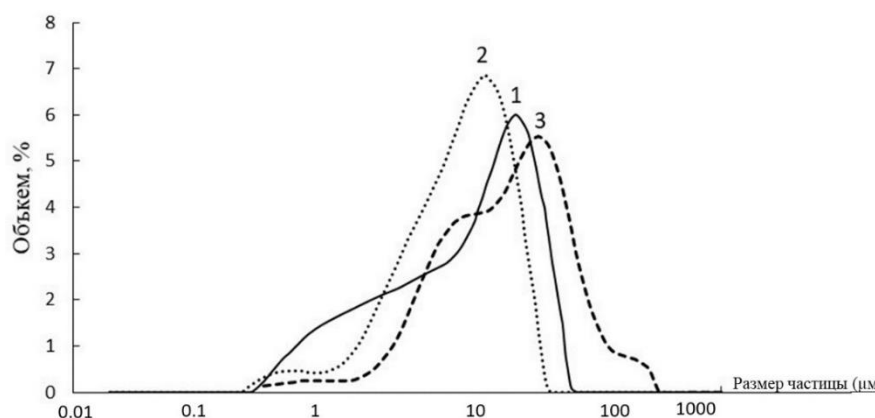


Рисунок 4.3.7 – Размер частиц оксидной системы Ti-Al, полученной в растворе 1,0 М KCl и прокаленной при температуре: 1 – 80 °С, 2 – 1100 °С, 3 – 1200 °С. Анодный ток на Ti и Al: 2500 : 2500 мА

Таблица 4.3.4 – Размер частиц оксидов Ti-Al, сформированных в растворе 1,0М KCl

| № | $j_{Ti/Al}$ , А/м <sup>2</sup> | Температура, °С | Размер частиц оксидных систем Ti-Al, мкм |           |           | $S_v$ , м <sup>2</sup> /г |
|---|--------------------------------|-----------------|------------------------------------------|-----------|-----------|---------------------------|
|   |                                |                 | $d_{0,1}$                                | $d_{0,5}$ | $d_{0,9}$ |                           |
| 1 | 1000 : 100                     | 80              | 3,910                                    | 22,756    | 88,783    | 0,853                     |
|   |                                | 1100            | 6,211                                    | 22,818    | 113,887   | 0,524                     |
|   |                                | 1200            | -                                        | -         | -         |                           |
| 2 | 1000 : 200                     | 80              | 4,139                                    | 21,058    | 69,794    | 0,867                     |
|   |                                | 1100            | 4,391                                    | 17,129    | 91,397    | 0,707                     |
|   |                                | 1200            | -                                        | -         | -         |                           |
| 3 | 1000 : 400                     | 80              | 2,575                                    | 23,250    | 106,187   | 0,979                     |
|   |                                | 1100            | -                                        | -         | -         |                           |
|   |                                | 1200            | -                                        | -         | -         |                           |
| 4 | 1000 : 1000                    | 80              | 1,535                                    | 19,506    | 63,545    | 1,32                      |
|   |                                | 1100            | 3,338                                    | 15,830    | 41,650    | 0,973                     |
|   |                                | 1200            | 7,085                                    | 38,594    | 139,890   | 0,457                     |

Можно заметить, что все электрические режимы (режимы поляризации) приводят к получению частиц микронного размера, представляющих собой агрегаты частиц более низких размеров (субмикронные частицы). Таким образом, размерами частиц можно управлять, меняя соотношения плотности тока на алюминиевом и титановом анодах, а также состав электролита. Кроме того, очевидным является факт увеличения размеров частиц с ростом температуры обработки синтезированных дисперсных систем.

Сложные оксигидроксиды и оксиды с различным количественным соотношением титана и алюминия (рис. 4.2.1, табл. 4.3.5) можно синтезировать путем варьирования соотношения площадей алюминиевой и титановой частей комбинированного анода, а также общей плотности анодного тока. Такой метод позволяет получать предшественники титанатов алюминия определенного состава и структуры.

Установлено, что при температуре 80 °С формируются продукт, включающий дисперсные гидроксиды и оксиды: байерит, бемит, анатаз, брукит, рутил. При высокой температуре (1100 °С – 1200 °С) в синтезированных образцах протекают процессы превращения гидроксидов и оксигидроксидов алюминия и титана в оксиды –  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> (рутил).

Выявлено, что увеличение плотности тока анодного растворения комбинированного Al-Ti электрода с 100 до 1000 А/м<sup>2</sup> ведет к увеличению доли псевдобрукита в итоговом продукте примерно вдвое.

Обнаружено, что при анодном растворении титан-алюминиевого электрода в электролитах с галогенидами образуется малорастворимый дисперсный продукт, включающий бемит и анатаз, брукит и рутил.

Выявлено, что образование (мас.%):  $\leq 72$  корунда и  $\geq 23$  рутила происходит при прокаливании системы бемит-анатаз, полученной с помощью электрогенерированных реагентов. При более высокой температуре ( $> 1200$  °C) из этого продукта образуется  $TiAl_2O_5$ .

Обнаружено, что при нагревании до 80 °C системы бемит-анатаз, полученной с помощью электрогенерированных реагентов в растворах 1,0 М LiCl, KCl, синтезируются стабильные формы оксидов: анатаз, рутил и титанат алюминия  $Ti_2Al_6O_{13}$ .

Таблица 4.3.5 – Условия и результаты эксперимента с одновременным электролитическим растворением титанового и алюминиевого анодов в растворе 1,0 М LiCl и 1,0 М KCl в течение 90 мин

| № | j(Ti),<br>А/м <sup>2</sup> | j(Al),<br>А/м <sup>2</sup> | C(LiCl),<br>моль/л | C(KCl),<br>моль/л | Состав образцов в пересчете на оксиды, ω,<br>% масс. |                            |                |                  |                               |                                                 |
|---|----------------------------|----------------------------|--------------------|-------------------|------------------------------------------------------|----------------------------|----------------|------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------|
|   |                            |                            |                    |                   | TiO <sub>2</sub><br>Анатаз                           | TiO <sub>2</sub><br>Брукит | AlOOH<br>Бемит | LiO <sub>2</sub> | K <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | Ti <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>13</sub> |
| 1 | 1000                       | 100                        | 1,0                | -                 | 23                                                   | 43                         | 2              | 1                | -                             | 33                                              |
| 2 |                            | 100                        | -                  | 1,0               | 25                                                   | 29                         | 3              | -                | 1                             | 43                                              |
| 3 |                            | 200                        | 1,0                | -                 | 23                                                   | 23                         | 1              | 9                | -                             | 22                                              |
| 4 |                            | 200                        | -                  | 1,0               | 31                                                   | 37                         | 3              | -                | 9                             | 12                                              |
| 5 |                            | 400                        | 1,0                | -                 | 18                                                   | 55                         | 1              | 1                | -                             | 27                                              |
| 6 |                            | 400                        | -                  | 1,0               | 15                                                   | 30                         | 11             | -                | 13                            | 3                                               |
| 7 |                            | 1000                       | 1,0                | -                 | 24                                                   | 36                         | 15             | 9                | -                             | 16                                              |
| 8 |                            | 1000                       | -                  | 1,0               | 8                                                    | 16                         | 54             | -                | 2                             | 20                                              |

Фазовые превращения кристаллических гидроксидов при нагревании связаны со стадиями выделения физически связанной воды и образованием кристаллической структуры гидроксида, оксигидроксида или оксида. Этот процесс включает в себя перестройку кислородного каркаса и миграцию катионов. Положение пиков на кривых соответствует температурным диапазонам, в которых

происходит интенсивная потеря массы, значение которых приведены в таблицах 4.2.3 и 4.3.3.

Согласно данным термического анализа во всех синтезированных системах основным компонентом является диоксид титана и алюминия (табл. 4.3.5), а, следовательно, эндоэффекту в интервале температур 30 – 230 °С соответствуют процессы удаления (десорбции) физически связанной воды.

При получении предшественников сложных оксидных систем  $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Li}_2\text{O}$  и  $\text{TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O}$  в интервале температур 230 – 550 °С происходит атомная реорганизация, которая включает фазовые изменения, претерпеваемые оксидом титана при переходе из аморфного состояния в его первую фазу кристаллизации – анатаз. При температуре выше 550 °С характерна полная кристаллизация, оксид титана находится в фазе анатаза, брукита рутила или смеси того и другого, что будет зависеть от температуры термической обработки. Последнее согласуется с литературными данными, согласно которым полиморфные изменения диоксида титана, в отличие от большинства других оксидов, инициируются лишь после 300 °С, а полные фазовые превращения, как правило, завершаются при температурах выше 500 °С.

Стоит заметить, что для сложной оксидной системы эндоэффекты в интервале температур 190 – 500 °С обусловлены также формированием фазы бемита.

Можно также отметить, что интенсификация анодного растворения металла в растворе 1,0 М LiCl, способствует увеличению содержанию воды в образцах прекурсоров сложных оксидных систем примерно в ~1,5 раза по сравнению с раствором 1,0 М KCl.

Как следует из результатов термического анализа основные фазовые превращения для всех образцов оксидных систем на основе титана и алюминия происходят вплоть до температуры 860 °С.

#### **4.4. Получение предшественников сложных оксидов титана и железа с помощью электрогенерированных реагентов в растворах 1,0 М NaCl + xМ HF (x = 0,1; 0,5; 1)**

При относительно низких концентрациях фтороводородной кислоты (0,1 – 0,5 моль/л) большая часть анодного тока идет через поверхность железной составляющей комбинированного электрода, и ее доля не меняется с ростом поляризации. При более высокой концентрации HF (1,0 моль/л и более) ситуация меняется. При небольшой поляризации и ее увеличении до 500 мА ток протекает в основном по поверхности титана. При достижении значения в 500 мА распределение тока по поверхности комбинированного электрода равномерно. Дальнейшее увеличение анодной поляризации приводит к пассивации поверхности титановой составляющей комбинированного электрода и весь анодный ток идет по поверхности железа. Возможно, это связано с активирующим действием фторид-ионов, что вызывает интенсивное растворение титана. В результате интенсивного выделения водорода на катоде коаксиального бездиафрагменного электролизера и последующего подщелачивания среды поверхность титана переходит в пассивное состояние, при этом доля тока, протекающая по его поверхности, снижается.

Результаты рентгеноструктурного анализа продуктов растворения комбинированного анода Fe-Ti, подвергнутых созреванию в маточном демонстрируют наличие сложных оксидов, например,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$ , оксигидроксидов  $\text{FeOOH}$ .

Режимы и условия анодного растворения, фазовый состав этих продуктов, подвергнутых прокаливанию при 1100 °С, представлены в таблице 4.4.1.

При получении предшественников сложных оксидов титана и железа электрохимическим способом при соотношении площадей железной и титановой частей анода 2 : 1 (табл. 4.4.1, п.1), окисление металла с последующим осаждением в объеме раствора происходит только на железной части комбинированного электрода. Продукт растворения представлен фазами магнетита и гетита. При прокаливании данные фазы претерпевают термические превращения с образованием хорошо окристаллизованного гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Таблица 4.4.1 – Результаты рентгенофазового анализа образцов, полученных в коаксиальном электролизере с комбинированным анодом Fe-Ti, после обработки при 1100 °С. Раствор 1,0 М NaCl + xM HF

| № | x   | S <sub>Fe</sub> :S <sub>Ti</sub> | j, мА/см <sup>2</sup> | t, мин | Результаты рентгенофазового анализа образцов<br>после обработки при 1100 °С |       |        |
|---|-----|----------------------------------|-----------------------|--------|-----------------------------------------------------------------------------|-------|--------|
|   |     |                                  |                       |        | фаза                                                                        | % мас | ОКР, Å |
| 1 | 0,1 | 2:1                              | 100                   | 150    | $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                    | 100   | 785    |
| 2 | 0,5 | 5:1                              | 100                   | 60     | $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                    | 92    | 820    |
|   |     |                                  |                       |        | Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>                                            | 8     | 650    |
| 3 |     |                                  | 150                   |        | $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                    | 92,4  | 837    |
|   |     |                                  |                       |        | Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>                                            | 7,6   | 682    |
| 4 | 1,0 | 5:1                              | 200                   | 60     | $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                    | 83,2  | 935    |
|   |     |                                  |                       |        | Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>                                            | 16,8  | 600    |
| 5 | 1,0 | 5:1                              | 100                   | 60     | $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                    | 33,3  | 832    |
|   |     |                                  |                       |        | Fe <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub>                                            | 62,5  | 541    |
|   |     |                                  |                       |        | NaF                                                                         | 4,5   | 683    |

В дальнейших экспериментах, для усиления растворения титановой составляющей комбинированного анода, повышали концентрацию HF в электролите до 1,0 моль/л. В результате совместного растворения титана и железа, в продукте при 80 °С образуются сложный оксид железа и титана со структурой ульвошпинели Fe<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> и гидроксид железа со структурой гетита  $\alpha$ -FeOOH. При высокотемпературной обработке (1100 °С) продукта электролиза гидроксид железа переходит в устойчивую фазу оксида со структурой гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а ульвошпинель – в фазу псевдобрукита Fe<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>. Результаты термогравиметрии косвенно подтверждают фазовые превращения образцов, имеющие место при росте температуры (рис. 4.4.1). В интервале значений 140 – 370 °С наблюдается максимальный эффект потери массы образца (около 9%), что можно соотнести с переходом фазы гетита  $\alpha$ -FeOOH в устойчивую, окристаллизованную фазу гематита  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [220].

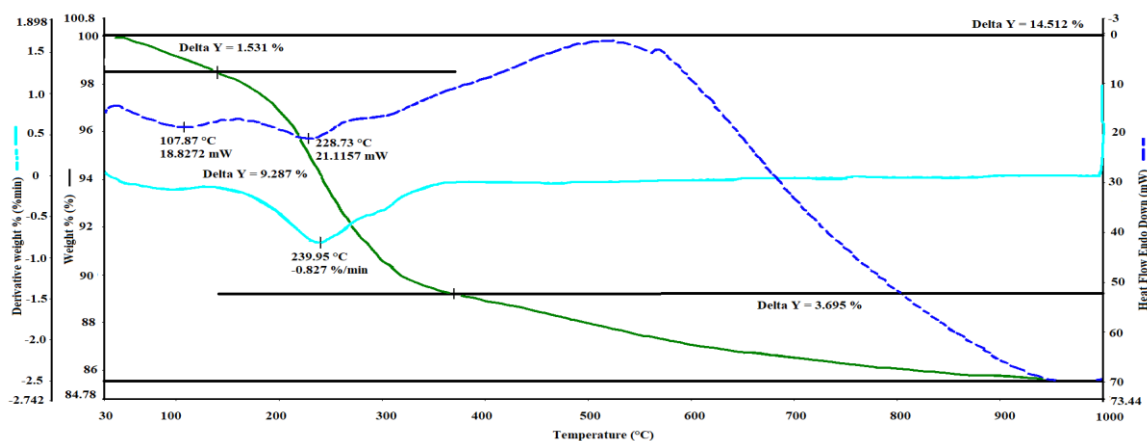


Рисунок 4.4.1 – Термоаналитические кривые ТГ-ДТГ и ДТА образца № 2 (табл. 4.4.1)

Согласно полученным изотермам адсорбции, продукт электролиза – осадок, состоящий из оксигидроксида железа и сложного оксида титана и железа ( $\alpha$ -FeOOH – 93,4 %,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_4$  – 6,6 %), имеет достаточно развитую поверхность, достигающую 34 м<sup>2</sup>/г. Однако при термообработке данной системы при 1100 °С значение удельной поверхности образца существенно уменьшается (примерно на два порядка), что может быть связано со структурными изменениями, а также с объединением частиц в процессе нагревания.

Как показывают результаты исследований, концентрация фтороводородной кислоты оказывает наибольшее влияние на процесс образования сложных оксидов железа и титана путем сопряженного анодного растворения соответствующих металлов (рис. 4.4.2а). С увеличением ее значения растет доля титаната железа  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  (псевдобрукита) в итоговом продукте (рис. 4.4.2а).

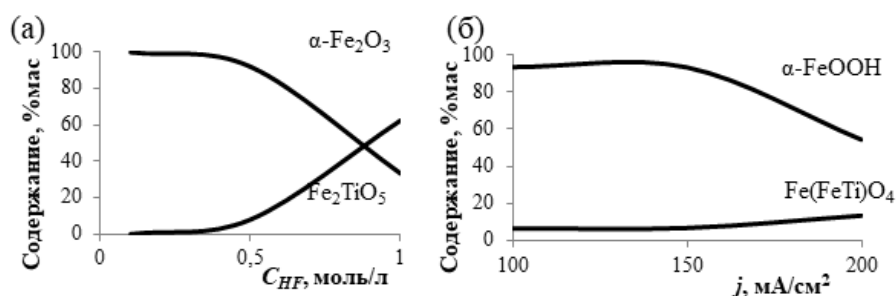
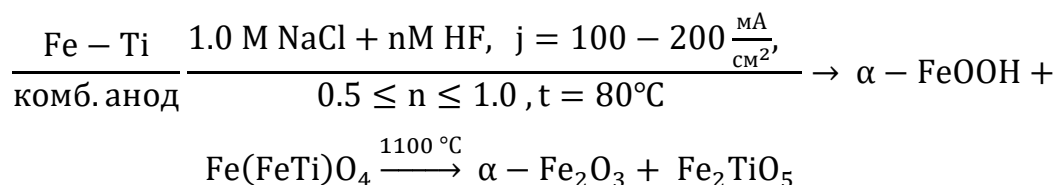


Рисунок 4.4.2 – а) Зависимость содержания фаз в продукте электролиза, термообработанном при 1100 °С, от концентрации HF в электролите 1.0 М NaCl ( $j = 100$  мА/см<sup>2</sup>,  $S_{\text{Fe}} : S_{\text{Ti}} = 5:1$ ,  $t = 60$  мин); б) Зависимость содержания фаз в продукте электролиза при 80 °С от плотности тока (1,0 М NaCl + 0,5 М HF,  $S_{\text{Fe}} : S_{\text{Ti}} = 5 : 1$ ,  $t = 60$  мин)

Условная схема фазообразования сложных оксидов титана и железа при электролизе с использованием комбинированного анода Fe-Ti и последующих высокотемпературных превращениях имеет вид:



Фазовый состав осадка (рис. 4.4.2б) в большей степени зависит от концентрации фтороводородной кислоты, чем от кажущейся плотности тока, которая является характеристикой режима электролиза. Содержание фазы ульвошпинели в осадке, высушенном при 80 °С, возрастает примерно в два раза (с 6 до 13%) с увеличением плотности тока. Однако, в осадках, сформированных в процессе электролиза при 80 °С, при повышении плотности тока ( $\geq 100 \text{ mA/cm}^2$ ) обнаруживаются побочные продукты, такие как гексафторферраты ( $\text{Na}_3\text{FeF}_6$ ) и гексафтортитанаты ( $\text{Na}_3\text{TiF}_6$ ) натрия. Эти примеси, вероятно, разлагаются при термическом воздействии, что подтверждается отсутствием рефлексов фторсодержащих соединений на рентгеновских дифрактограммах продуктов, подвергнутых высокотемпературной обработке. Содержание псевдобрукита в конечном продукте также растет с увеличением поверхности железной составляющей комбинированного электрода по сравнению с титановой.

Без внешней поляризации комбинированный анод является короткозамкнутым элементом, поверхность которого почти эквипотенциальна и имеет потенциал, лежащий между коррозионными потенциалами титанового и железного электродов из-за относительно высокой проводимости электролита и небольших размеров электрода. При внешней поляризации потенциалы поверхности титановой и железной частей комбинированного анода разные; эта разница увеличивается с ростом внешнего тока. Распределение тока также зависит от концентрации фтороводородной кислоты: ее увеличение увеличивает долю анодного тока на титановой части.

#### 4.5. Получение компактных образцов керамики с использованием прекурсоров сложных оксидных систем Al-Ti, синтезированных с использованием электрохимически генерированных реагентов

Керамический композит (смесь глины, полевого шпата, кварца, оксид кремния) был измельчен до тонкости 325 меш. Синтезированные системы - порошки Ti-Al, полученные из растворов 1,0 М NaCl, 1,0 М LiCl, 1,0 М KCl использовали в качестве модифицирующей добавки. Для приготовления брали смесь композита с добавлением 1% порошка Ti-Al (3 г), который смешивали с 297г керамического композита с помощью сверхскоростной шаровой мельницы течение 3 минут. (мелющие шары из корунда). Далее распыляли воду на приготовленную смесь для обеспечения влажности шихты 6 – 7 %. Образцы выдерживали в герметичных пластиковых пакетах не менее 12 часов. Порошок прессовали при давлении 50 МПа. Исследуемый образец формировался в виде диска диаметром 5 см и толщиной 5 мм (рис. 4.5.1).

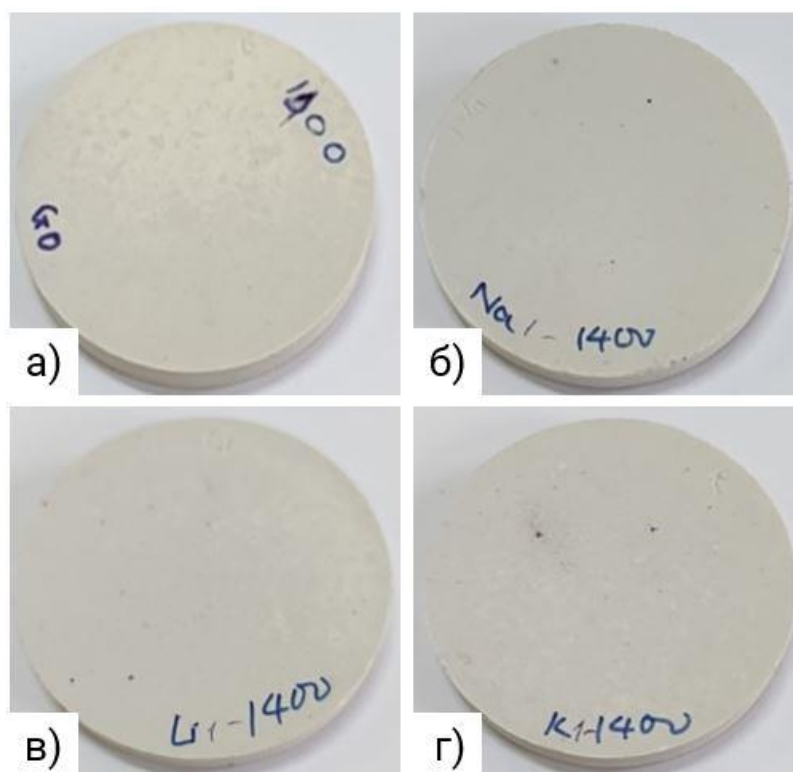


Рис 4.5.1 – Образцы керамики, в том числе, с добавлением системы Ti-Al, полученной из растворов 1,0 моль/л: (а) без добавки; (б) NaCl; (в) LiCl; (г) KCl.

Испытания на сжатие проводили с использованием круглого цилиндра, диаметром 2,5 см. Образец высушивали при 105 °С, прокаливали при температуре 1300, 1350, 1400 °С со скоростью нагрева 2,5 °С/мин, выдерживали при самой высокой температуре в течение 60 минут. После этого образцы охлаждали естественным путем до комнатной температуры. Рентгенофазовый анализ проводили при описанных в главе 2 режимах. Результаты исследований фазового состава представлены на рис. 4.5.2. и сведены в таблицу 4.5.1.

Таблица 4.5.1 – Фазовый состав образцов керамики, термообработанных при 1400 °С с добавкой порошка Ti-Al, полученного в 1,0 М NaCl

| Номер образца                                                                                       | % Масс                                            |                                                   |                         |                           |                                    |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|---------------------------------------------------|-------------------------|---------------------------|------------------------------------|
|                                                                                                     | $\text{Al}_{4,68}\text{Si}_{1,32}\text{O}_{9,66}$ | $\text{Al}_{0,83}\text{Si}_{1,08}\text{O}_{4,85}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ | Неидентифицированная аморфная фаза |
| 1 - Керамический композит                                                                           | -                                                 | 40                                                | 20                      | -                         | 40                                 |
| 2 - Керамический композит с добавлением прекурсора оксидной системы Ti-Al, полученного в 1,0 М NaCl | 42                                                | -                                                 | 16                      | 2                         | 40                                 |

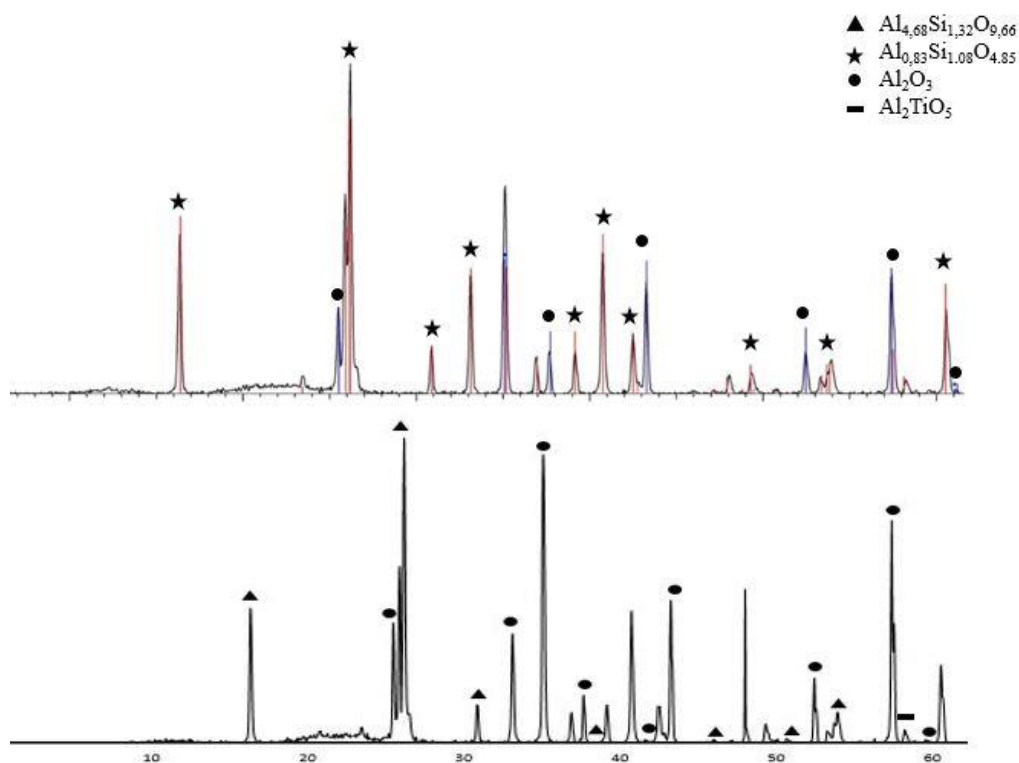


Рисунок 4.5.2 – Рентгеновские дифрактограммы продукта, термообработанного при 1400°С: а – исходный керамический композит, б – керамический композит с добавкой оксидной системы Ti-Al, полученной при использовании электролиза с комбинированным анодом в 1,0 М NaCl

Методами синхронного термического анализа (ТГ-ДТГ, ДТА) исследовали полученные образцы на термоанализаторе LINSEISSTA PT 1600 в интервале температур 0 – 1500 °С со скоростью 10 °С/мин в инертной среде (азот). Исследуемый образец и стандартные образцы анализируют в виде тонко дисперсного порошка. Результаты термогравиметрических измерений косвенно подтверждают фазовые превращения образцов, имеющие место при росте температуры (рис. 4.5.3). Очевидно, что наибольшая потеря массы наблюдается в случае образца предшественника сложной оксидной системы Ti-Al, полученного из раствора LiCl. Возможно, конечной фазой является титанат лития.

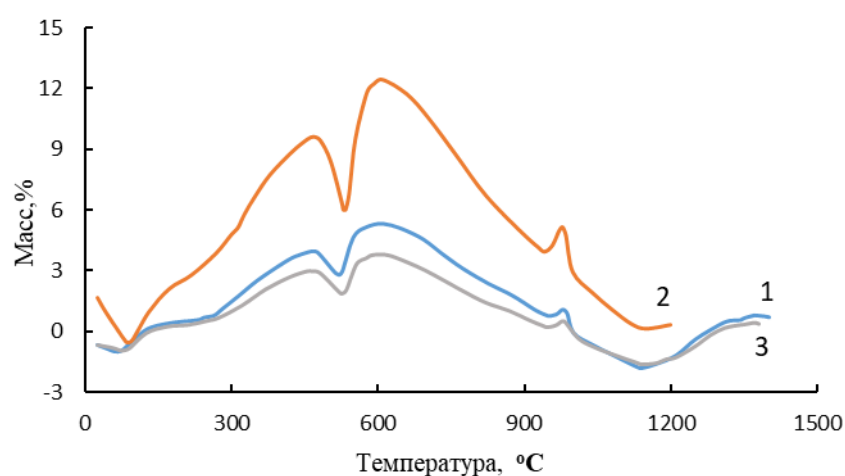


Рисунок 4.5.3 – Результаты термического анализа керамического образца при добавлении предшественников оксидов Ti-Al, полученных в растворах:  
1 – 1,0 М NaCl, 2 – 1,0 М LiCl, 3 – 1,0 М KCl

**Результаты физико-механических испытаний компактных керамических образцов.** Испытания на сжатие проводили с помощью установки 17H0213/ex1 - Protі в диапазоне 0 – 1500 кН; точность измерений – 0,01 кН. Скорость нагрузки при сжатии была равномерной и не превышала 1,0 Н/мм,  $S \pm 0,1$  Н/мм<sup>2</sup>. Предел прочности при сжатии образца определяли по формуле:  $R_n = \frac{P}{F}$ , где  $R_n$  – предел прочности, н/мм<sup>2</sup> или МПа;  $P$  – нагрузка, разрушающая образец, Н;  $F$  – горизонтальное поперечное сечение образца, мм<sup>2</sup>.

Результаты испытаний прочности при сжатии образцов керамики без добавки и с добавкой порошка прекурсора оксидной системы Ti-Al, сведены в таблицу 4.5.2.

Можно констатировать факт роста предела прочности при сжатии керамических образцов по сравнению с контрольным образцом (без добавки) в случае применения прекурсоров сложной оксидной системы Ti-Al, полученных в 1,0 М KCl и 1,0 М LiCl. В последнем случае прирост прочности достигает 23,3 %.

Таблица 4.5.2 – Результаты испытаний прочности при сжатии образцов керамики с добавкой порошка прекурсора оксидной системы Ti-Al

| № п/п | Образец                                                                          | Температура, °С | Предел прочности при сжатии, МПа |
|-------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------------------|
| 1     | Керамика на основе спеченной смеси глины, полевого шпата, кварца, оксида кремния | 1300            | 42.62                            |
| 2     |                                                                                  | 1350            | 56.51                            |
| 3     |                                                                                  | 1400            | <b>69.85</b>                     |
| 4     | Керамика с добавкой прекурсора оксидной системы Ti-Al, полученного в 1,0 М NaCl  | 1300            | 43.93                            |
| 5     |                                                                                  | 1350            | 57.52                            |
| 6     |                                                                                  | 1400            | 68.50                            |
| 7     | Керамика с добавкой прекурсора оксидной системы Ti-Al, полученного в 1,0 М KCl   | 1300            | 43.87                            |
| 8     |                                                                                  | 1350            | 58.32                            |
| 9     |                                                                                  | 1400            | 71.52                            |
| 10    | Керамика с добавкой прекурсора оксидной системы Ti-Al, полученного в 1,0 М LiCl  | 1300            | 58.44                            |
| 11    |                                                                                  | 1350            | 76.26                            |
| 12    |                                                                                  | 1400            | <b>86.11</b>                     |

При прокаливании материалов на основе предложенных смесей в диапазоне 1300 – 1400 °С кристаллический титанат алюминия, вероятно, образуется при более низких температурах, чем в известных примерах, что способствует снижению энергозатрат и получению образцов керамики, характеризующихся повышенной механической прочностью и возможно низким значением термического коэффициента линейного расширения.

#### **Выводы по главе 4:**

Установлено, что анодное растворение комбинированного железотитанового электрода в растворах с NaCl и HF с термообработкой осадка дает продукты с разным фазовым составом: при концентрации плавиковой кислоты до 1,0 моль/л и температуре: 80 °C образуются гетит и ульвошпинель; 1100 °C – гематит и псевдобрукит.

Показано, что количество псевдобрукита в продукте анодного растворения комбинированного Fe-Ti электрода увеличивается более чем в два раза при увеличении плотности тока со 100 до 200 мА/см<sup>2</sup>. Содержание псевдобрукита немного снижается при десятикратном увеличении поверхности железной составляющей комбинированного электрода по сравнению с поверхностью титановой составляющей.

Установлено, что повышение концентрации плавиковой кислоты в рабочем растворе с 0,05 до 0,5 моль/л и поляризация высокими плотностями тока, приводят к росту содержания анатаза в конечном продукте почти в три раза.

Обнаружено, что при анодном растворении титан-алюминиевого комбинированного электрода в растворе 1,0 М NaCl образуются дисперсные системы с фазами бемита и анатаза, а в 1,0 М KCl и 1,0 М LiCl –  $\text{Ti}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$

Продemonстрировано, что при высокотемпературной термической обработке (1100 °C) системы бемит-анатаз, полученной с использованием электрогенерированных реагентов, формируются фазы, устойчивые к высокой температуре, мас. %: корунд  $\leq 72$  и рутил  $\geq 23$ , а при дальнейшем повышении температуры  $> 1200$  °C –  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ . Эту закономерность применяли при использовании прекурсоров сложных оксидов Ti-Al в качестве модифицирующей добавки традиционной керамики для ее упрочнения.

Введение синтезированной электрохимическим способом дисперсной системы Ti-Al в керамический композиционный материал в количестве 1% масс. позволило повысить прочность компактного образца при сжатии более, чем на 23%.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показано, что изменение размера поверхности металлов комбинированного электрода и условий его анодной поляризации в галогенид-содержащих растворах, позволяет установить режим растворения с требуемыми скоростями растворения обеих электродных составляющих, регулируя химический и фазовый состав продукта. Растворение металлов комбинированного Fe-Ti анода при условиях:  $S_{\text{Fe}}:S_{\text{Ti}} = 5:1$ ,  $j = 5-8 \text{ мА/см}^2$ ;  $1,0 \text{ М NaCl} + 0,1 \text{ М HF}$ , протекает с одинаковыми скоростями, а при  $S_{\text{Fe}}:S_{\text{Ti}} = 1:1$  – скорость растворения Fe превышает скорость растворения Ti в 15 раз.

2. При поляризации комбинированного анода в хлоридно-натриевом растворе поверхностные потенциалы его алюминиевой и титановой составляющих разные: разница увеличивается с ростом внешнего тока, при этом алюминий поляризуется в меньшей степени, чем титан. При низкой концентрации фторид-ионов, практически весь анодный ток протекает через поверхность алюминиевого компонента комбинированного электрода; при увеличении концентрации HF в растворе до  $0,5 \text{ М}$ , доля тока, протекающего через различные компоненты анода, нивелируется. При росте поляризующего тока до значительных величин, поляризация титановой составляющей электрода снова увеличивается. Эта зависимость является сложной, так как оба металла имеют достаточно плотную пассивную пленку; поверхность титанового электрода запассивирована, поэтому его потенциал резко смещается в область более положительных значений.

3. Предлагаемый подход позволяет контролировать скорости анодного растворения титана и алюминия при их совместном окислении с образованием прекурсоров оксидов металлов (включая сложные оксиды) заданного фазового состава путем изменения соотношения площадей компонентов комбинированного электрода или плотности тока составляющих анода при их независимом подключении.

4. В системе  $\text{Ti(IV)}\text{--Al(III)}\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ , взятой в качестве модельной, имитирующей состав раствора в процессе электролиза с комбинированным анодом Al-Ti, исследованной с использованием данных потенциометрического

титрования, а также путем сопоставления этих результатов с ранее полученными данными титрования растворов, содержащих  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{ZrCl}_4$ ,  $\text{AlCl}_3 + \text{ZrCl}_4$ ,  $\text{CrCl}_3$  и  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{CrCl}_3$ , доказано образование смешанных полиядерных гидроксоаквакомплексов  $\text{Ti(IV)}$  и  $\text{Al(III)}$ . На основе анализа литературных данных и данных эксперимента, полученных методами потенциометрического титрования, остаточной концентрации, рентгенофлуоресцентного анализа, показана возможность математического моделирования равновесий в системе  $\text{Ti(IV)}-\text{Al(III)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$  с учетом образования в растворе полиядерных гидроксоаквакомплексов, содержащих ионы  $\text{Ti(IV)}$  и  $\text{Al(III)}$ , а также твердой фазы. Установлено, что при низких значениях pH -1,9 – 0,1 в растворе образуется полиядерное соединение  $[\text{TiAl}(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{+7}$ .

5. Установлено, что анодное растворение комбинированного  $\text{Al-Ti}$  электрода в растворе 1,0 М  $\text{NaCl}$  приводит к образованию системы  $\text{AlOOH-TiO}_2$  с размером частиц 50–100 нм. Повышение температуры  $> 1200^\circ\text{C}$  приводит к формированию  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  с его содержанием в конечном продукте  $> 60\%$  масс.

6. Показано, что при электролизе растворов 1,0 М  $\text{LiCl}$ ,  $\text{KCl}$  с независимо поляризуемыми составляющими  $\text{Al-Ti}$  анода в объеме электролита формируются частицы бемита, стабильных форм оксидов титана: брукита, анатаза, рутила и  $\text{Ti}_2\text{Al}_6\text{O}_{13}$ .

7. Установлено, что анодное растворение  $\text{Fe-Ti}$  комбинированного электрода в  $\text{Cl}^-$  и  $\text{F}^-$  - содержащих растворах при различных условиях электролиза с последующей термообработкой осадка, позволяет получать  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  со структурой псевдобрукита и содержанием в конечном продукте  $\geq 60\%$  масс.

Установленные закономерности анодного растворения металлов комбинированного электрода при униполярном и независимом их подключении к источнику постоянного тока, могут быть применены при проектировании процессов электрохимического получения сложных оксидов и оксидных систем.

Синтезированные сложные оксиды являются основой керамики со специальными свойствами, обусловленными чрезвычайно высокой стойкостью титаната алюминия к тепловому удару (низкое значение коэффициента теплового

расширения), а также устойчивостью в расплавах алюминия и его сплавов,  $\text{Fe}_2\text{TiO}_5$  – используется в качестве материала экранов и поглотителей электромагнитного излучения, а также является эффективным фотокатализатором разложения органических соединений.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Румянцев, Е.М. Технология электрохимической обработки металлов / Е.М. Румянцев, А.Д. Давыдов.—М.: Высшая школа, 1984. —159 с.
2. Строшков В.П. Электрохимическое формообразование инструмента, литейной оснастки, деталей машин: учебное пособие / В.П. Строшков, Ю.И. Категоренко. – Екатеринбург: Изд-во Рос. гос. проф.-пед. ун-та, 2016. – С. 37-41.
3. Ротинян А.Л. Теоретическая электрохимия / А.Л. Ротинян, К.И. Тихонов, И.А. Шошина. - Л.: Химия, Ленинградское отделение, 1981. – С.234-237.
4. Кабанов Б.Н. Электрохимия металлов и адсорбция / Б.Н. Кабанов. - М.: Наука, 1966.— 224 с.
5. Бурштейн Р.Х. Влияние адсорбированных галоидов на работу выхода электрона из железа / Р.Х. Бурштейн, Г.М. Попова, Н.А. Шурмовская // Докл. АН СССР, 137:4 (1961) –С. 904–907.
6. Фрумкин А.Н. Основные вопросы современной теоретической электрохимии / А.Н.Фрумкин. - М., Мир, 1965.— 500 с.
7. Wolfgang J.L. Chemical Industries / J.L. Wolfgang, H.E. Konrad // Corrosion Mechanism, 1987. – Vol. 28, – P. 1.
8. Зытнер Я.Д. Электрохимическое поведение железа в сернокислых растворах / Зытнер Я. Д., Ротинян А.Л // Электрохимия, 1966. –Т. 2. – №12. – С. 1371-1382.
9. Флорианович Г.М. О пассивационных характеристиках сплавов на основе железа / Г.М. Флорианович, Я.М. Колотыркин, Докл. АН СССР, 151:1,1963.—С. 144–147.
10. Флорианович Г.М. О механизме активного растворения железа в кислых растворах / Г.М. Флорианович, Л.А. Соколова, Я.М. Колотыркин // Электрохимия, 1967.— Т. 3.— № 9.— С. 1027-1033.
11. Каспарова О.В. Влияние дефектов кристаллической решетки на коррозионно-электрохимическое поведение металлов и сплавов / О.В

- Каспарова, Я.М Колотыркин // Итоги науки и техники. Сер. Коррозия и защита от коррозии, 1981. –Т. 8. –С. 51-101.
12. Новаковский В.М. К стандартной научной системе коррозионно-электрохимических понятий и терминов / В.М Новаковский // Защита металлов, 1983. – Т. 19, –№ 1. – С. 3-17.
  13. Акимов А.Г. Электронная спектроскопия и исследование химических реакций на поверхности металлов / А.Г. Акимов, Л.П. Казанский // Успехи химии, 1981. –Т. 50, –№ 10. –С. 3-23.
  14. Томашов Н. Д. Коррозия и защита металлов / Проф. д-р Н. Д Томашов, Под общ. ред. чл.-кор. АН СССР заслуж. деятеля науки и техники Н. А. Изгарышева ; Обществ. ун-т Всесоюз. совета науч.-техн. Обществ "ВСНИТО". – М.: Металлургиздат, 1952. –199 с.
  15. Жук А.З. Температурная зависимость поляризационных и коррозионных характеристик различных сплавов алюминия в щелочном электролите / А.З. Жук [и др.] // Электрохимическая энергетика, 2013. – Т.13, –№2. – С.83-89.
  16. Атанасянц А.Г. Анодное поведение металлов / А.Г. Атанасянц. М.: Металлургия, 1989. –151 с.
  17. Ивановская Ф.Н. Обрабатываемость нержавеющей стали марки X18H9T / Ф.Н. Ивановская, Г.Г. Иванова, Г.А. Гейко // Электрофизические и электрохимические методы обработки. 1983. –№ 11. –С. 2–5.
  18. Давыдов А.Д. Исследование анодного растворения титановых сплавов в растворах солей / А.Д. Давыдов [и др.] // Электронная обработка материалов, 1979. –№ 6. –С. 12–15.
  19. Семенова И.В. Коррозия и защита от коррозии. / И.В. Семенова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
  20. Ghali E. Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing / E. Ghali. – A John and Wiley & sons, inc. publication, 2010. – 718 p.

21. Жук А.З. Температурная зависимость поляризационных и коррозионных характеристик различных сплавов алюминия в щелочном электролите / А.З. Жук [и др.] // Электрохимическая энергетика. – 2013. – Т.13, №2. – С.83-89.
22. Колотыркин Я.М. Влияние анионов на кинетику растворения металлов / Я.М Колотыркин // Журнал успехи химии. – 1962. – Т.31, №3. – С. 322-335.
23. Takeno N. Atlas of Eh-pH diagrams. Intercomparison of thermodynamic databases / N. Takeno. – 2005. – 285 p.
24. Попов Ю.А. Анализ принципов теории растворения металлов в электролитах в анодной области/ Ю.А Попов // Журнал физической химии. – 2007. – Т.81, №8. – С.1502-1510.
25. Попов Ю.А. Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой. / Ю.А. Попов. – М.: Наука, 1995. – 200 с.
26. Попов Ю.А. Основные аспекты современной теории пассивного состояния металлов / Ю.А. Попов // Успехи химии, 2005. – Т.74, –№5. – С.435-451.
27. Колотыркин Я.М. Аномальные явления при растворении металлов / Я.М. Колотыркин, Г.М. Флорианович// Итоги науки и техники. Электрохимия, 1971. – Т.7.– С. 5-64.
28. Улиг Г.Г. Введение в коррозионную науку и технику / Г.Г. Улиг, Р.У. Реми.- Л.: Машиностроение, 1989.–150 с.
29. Бондарева С.В. Влияние термообработки на состав и электрические свойства анодного оксида алюминия / С.ВБондарева // Химия и химическая технология, 1980.– № 6.– С. 736-738.
30. Грызлов В.Н. Получение и свойства анодных оксидных пленок на алюминии, полученных из карбонатных растворов / В.Н. Грызлов [и др.] // Химия и химическая технология, 1987. –№ 7. –С. 72-74.
31. Соколов В.А. Особенности формирования анодных оксидных пленок на алюминии, содержащем редкоземельные элементы / В.А. Соколов [и др.] // Вести АН УССР. Сер. Физика, 1988. – №4. – С. 106-110.

32. Кодомской Л.Н. Кинетика формирования и структура анодных оксидных пленок на алюминии в присутствии поверхностно-активного вещества / Л.Н. Кодомской // Журнал прикладной химии, 1988. – №8. – С. 1750-1754.
33. Акимов А.Г. О закономерностях образования защитных оксидных слоев в системах металл (сплав) – среда / А.Г Акимов // Защита металлов, 1986. – №6. – С. 879-886.
34. Schmuki P. From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys / P. Schmuki // J. Solid State Electrochem, 2002. – Vol.6. – P.145-164.
35. Самсонов Г.В. Физико-химические свойства окислов / Г.В. Самсонов // М.: Металлургия, 1969. – 455с.
36. Macdonald D.D. Applications of Kramers—Kronig transforms in the analysis of electrochemical impedance data—III. Stability and linearity // D.D. Macdonald and M. Urquidi-Macdonald, J. Electrochem. Soc, 1990. – Vol. 35. – No, 10. –P. 1559-1566.
37. Macdonald D.D. Steady-state passive films: Interfacial kinetic effects and diagnostic criteria / D.D. Macdonald, S.R. Biaggio, and H. Song // J. Electrochem. Soc, 1992. – Vol. 139. – No. 1. – P. 170.
38. Quarto F. D. Kinetics of Growth of Amorphous  $\text{WO}_3$  Anodic Films on Tungsten / F. D Quarto, A. D Paola and C. Sunseri // J. Electrochem. Soc, 1980. – Vol. 127. – No. 5. – P. 1016.
39. Schneider M. Micro-EIS of anodic thin oxide films on titanium for capacitor applications / M. Schneider, S. Schroth, J. Schilm, A. Michaelis // Electrochim. Acta, 2009. – Vol. 54. – No. 9. – P. 2663-2671.
40. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / В. Латимер. – М.: ИЛ, 1954. – 398 с.
41. Жук Н.П. Коррозия и защита металлов/ Н.П. Жук. Расчеты. – М.: Машгиз, 1957. – 332 с.
42. Томашов Н.Д. Титан и коррозионностойкие сплавы на его основе / Н.Д. Томашов – М.: Металлургия, 1985. – 80 с.

43. Томашов Н.Д. Коррозия и коррозионностойкие сплавы / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова – М.: Металлургия, 1973. – 232 с.
44. Томашов Н.Д. Коррозия и защита титана / Н.Д. Томашов, Р.М. Альтовский - М.: Машгиз, 1963. – 250 с.
45. Muñoz-Portero M.J. Pourbaix diagrams for titanium in concentrated aqueous lithium bromide solutions at 25 °C / M.J. Muñoz-Portero [et al] // Corrosion Science. – 2011. – Vol.53. – P. 1440-1450.
46. Y.Li et al. From titanium sesquioxide to titanium dioxide: Oxidation-induced structural, phase, and property evolution / Y.Li et al // Chemistry of Materials, 2018. – Vol. 30, –№ 13. – P. 4383–4392.
47. Томашов Н.Д. Пассивность и защита металлов от коррозии / Н.Д. Томашов, Г.П. Чернова. – М.: Наука, 1965. – 209с.
48. Мирзоев Р.А. Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов : учеб. пособие / Р.А. Мирзоев, А.Д. Давыдов. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – 382 с.
49. А.М. Сухотин. Справочник по электрохимии / Сухотин А.М // Химия, Л.,1981. – 488 с.
50. Баешов А.Б. Электрохимическое поведение предварительно поляризованного титана в сернокислом растворе / А.Б. Баешов, Н.С. Иванов, М.Ж. Журинов // Доклады национальной академии наук республики Казахстан, 2009. – №5. – С.20-24.
51. Божко П.В. Электрохимическое поведение пластически деформированного титана в растворах серной кислоты / Божко П.В. [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2011. – Т.319, – №3. – С. 17-23.
52. Баешов А.Б. Влияние предварительной поляризации на электрохимическое поведение титана в солянокислых растворах / А.Б. Баешов, Н.С. Иванов, М.Ж. Журинов // Доклады национальной академии наук республики Казахстан, 2010. – №4. – С. 60-64.

53. Vaughan J. Corrosion of Titanium and Its Alloys in Sulfuric Acid in the Presence of Chlorides / J. Vaughan, A. Alfantazi // Journal of the Electrochemical society. – 2006. – Vol.153, – № 1. – P. 6-12.
54. Beukenkamp J. Ion-exchange investigation of the nature of titanium (IV) in sulphuric and perchloric acid / J. Beukenkamp, K.J. Herrington // Am. Chem. Soc, 1960. –Vol. 82.–P. 3025-3031.
55. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб / Н.С. Ахметов. – М.: Высшая школа, 2001. – 743 с.
56. Коттон, Ф. Основы неорганической химии / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир, 1979. – 679 с.
57. Comba P. The titanyl question revisited / P. Comba, A. Merbach // Inorg. Chem. – 1987. – Vol. 26, –№ 8. – P. 1315-1323.
58. Dwyer P.N. Molecular stereochemistry of (alpha, gamma –dimethyl -.alpha, gamma-dihydrooctaethylporphinato) oxotitanium(IV) / P.N. Dwyer, L. Puppe, J.W. Buchler, W.R. Scheidt // Inorg. Chem, 1975. – Vol. 14, № 8. – P. 1782-1785.
59. Block B.P. Thechemistry of dichloro [phthalocyaninato(2-)] titanium(IV) / B.P. Block, E.G. Meloni // Inorg. Chem. – 1965. – Vol. 4, –№ 1. – P. 111-112.
60. Davies D.L. The synthesis of oxotitanium (IV), oxochromium (IV) and dioxomolybdenum (VI) complexes with 7,16-disubstituted dibenzo – and dipyridotetraazaannulenes / D.L. Davies, A.J. Grist // Inorg. Chim. Acta, 1995 – Vol. 236, № 1. – P. 89 – 93.
61. Laptash N.M. Ammonium oxofluorotitanates / N.M. Laptash, I.G. Maslennikova, T.A. Kaidalova // J. Fluor. Chem, 1999. – Vol. 99, №2. – P. 133-137.
62. Beukenkamp J. Ion-exchange investigation of the nature of titanium (IV) in sulfuric acid and perchloric acid / J. Beukenkamp, K.D. Herrington // J. Am. Chem. Soc, 1960. – Vol. 82, № 12. – P. 3025-3031.
63. Caglioti V. Complexity of titanium (IV) fluoride solutions / V. Caglioti, L. Ciavatta, A. Liberti // J. Inorg. Nucl. Chem, 1960. – Vol. 15, № 1. – P. 115-124.

64. Nabivanets B.I. Adsorption of titanium (IV) ions on ion-exchange resins // Russ. J. Inorg. Chem, 1962. – Vol. 7, № 2. – P. 212-215.
65. Горощенко Я.Г. Исследование дигидрата сульфата титанила, образующегося при испарении водного раствора / Я.Г. Горощенко, Р.В. Куприна, Г.С. Семенова, А.М. Калиниченко // Журн. неорган. химии, 1974. – Т. 19. – Вып. 2. – С. 370-373.
66. Ahmed M. Syntheses and crystal structures of titanium oxide sulfates / M. Ahmed, H. Fjellvag, A. Kjekshus // Acta Chem. Scand, 1996. – Vol. 50, №3. – P. 275-283.
67. Dehnicke K. Existence of the  $\text{VO}_2^+$ ,  $\text{TiO}_2^+$  and  $\text{ZrO}_2^+$  cations / K. Dehnicke, J. Weidlein // Angew. Chem. Int. Ed, 1996. – Vol. 5, № 12. – P. 1041.
68. Малёткина Т.Ю. Электрохимическое поведение наноструктурного и крупнокристаллического титана / Т.Ю. Малёткина, О.И. Налесник, В.И. Итин, Ю.Р. Колобов // Защита металлов, 2003. – Т. 39, № 5. – С. 508–510.
69. Kumar S., Narayanan S., Raman S., Seshadri S.K. Thermal oxidation of CP Ti – an electrochemical and structural characterization / S. Kumar, S. Narayanan, S. Raman, S.K. Seshadri // Materials Characterization, 2010. – Vol. 61, № 6. – P. 589–597.
70. Drazic D.M. Anodic processes on an iron electrode in neutral electrolytes / D.M. Drazic, C.S. Mao // Гласник хемиског друштва Београд, 1982. – Т. 47, № 11. – С. 649-659.
71. Фрейман Л.И. Исследование влияния анионов на пассивацию железа в нейтральных растворах / Л.И. Фрейман, Я.М. Колотыркин // Защита металлов, 1965. – Т. 1, № 2. – С. 161-167.
72. Вигдорович В.И. Анодное растворение металлов группы железа в широком интервале концентраций  $\text{HCl}$  / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Коррозия: материалы, защита, 2007. – № 9. – С. 1-7.
73. Разыграев В.П. Об ингибировании реакции активного растворения железа ионами галоидов / В.П. Разыграев, М.В. Лебедева // Коррозия: материалы, защита, 2009. – № 6. – С. 26-29.

74. Барышникова Е.А. Адсорбция  $\text{Cl}^-$  – ионов на оксиде  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  из нитратных растворов / Е.А. Барышникова, В.В. Батраков, В.В. Егоров // Электрохимия, 2009. – Т. 45, №8. – С. 820-826.
75. Алексанян А.Ю. Анодное растворение железа в нейтральных и близких к нейтральным водных растворах / А.Ю. Алексанян // Автореф. дисс. канд. хим. наук. М.: – 2007. – 23 с.
76. Алексанян А.Ю. Влияние хлорид и сульфат-анионов на скорость растворения железа в нейтральных и близких к ним средах / А.Ю. Алексанян, И.И. Реформаторская, А.Н. Подобаев // Защита металлов, 2007. – Т. 43, №2. – С.135-138.
77. Михеева Ф.М. Новый метод коррозионно-электрохимических исследований на металлах с непрерывно обновляемой поверхностью / Ф.М. Михеева [и др.] // Защита металлов, 1987. – Т.23, №6. – С.915-921.
78. Lerenz W.J. Zum electrochemischen verhalten des Eisen in salzsauerem Losungen. / W.J. Lerenz, H. Yamaoka, H. Fisher // Ber. Bunsenger, 1963. – Vol. 69, № 9/10. – P. 932-943.
79. El Miligy A.A. A theoretical treatment of the kinetics of iron dissolution and passivation / A.A. El Miligy, D. Geana, W.I. Lorenz // Electrochim. Acta, 1975. – Vol.20. – P. 273-281.
80. Вигдорович В.И. К использованию изотермы Темкина для анализа механизма анодного растворения железа / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова // Журнал физической химии, 1978. – Т. 12, №4. – С. 1003-1007.
81. Флорианович Г.М. О механизме активного растворения железа в кислых растворах / Г.М. Флорианович, Л.А. Соколова, Я.М. Колотыркин // Электрохимия, 1967. – Т. 3, №9. – С. 1027-1033.
82. Кузнецов Ю.И. Влияние анионов на кинетику анодного растворения и начальных стадий пассивации железа в нейтральных растворах. Бораты. / Ю.И. Кузнецов, М.Е. Гарманов // Электрохимия, 1987. – Т. 23, №3. – С. 381-387.

83. Кабанов Б.Н. Kinetics of electrode process on the iron electrode / Б.Н. Кабанов, Р.Х. Бурштейн // Dis. Faraday Soc, 1947. – Vol.1. – P. 259-269.
84. Подобаев Н.И. Влияние кислорода на ионизацию железа в хлоридном и ацетатном растворе и тормозящее действие ингибиторов карбоксилатов / Н.И. Подобаев, В.А. Ларионов // Защита металлов, 1995. – Т.31, №5. – С.506-510.
85. Кабанов Б. Н. Растворение и пассивация железа в щелочных растворах / Б.Н. Кабанов, Д.И. Лейкис // Докл. АН СССР, 1947. – Т.58, №8. – С. 1685-1688.
86. Кузнецов В.А. О механизме действия ингибиторов при растворении железа в кислотах / В.А. Кузнецов, З.А. Иофа // Журнал физической химии, 1947. – Т. 21, №2. – С. 201-214.
87. Bonhoeffer K.F. Abhangigkeit der anodischen Eisen auflosung von der Saurekonzentration. / K.F. Bonhoeffer, K.E. Heusler // Z. phys. Chem. N. F, 1956. – Vol.8, № 5/6. – P.390-393.
88. Stern M. Anodic behavior of iron in acid solutions / M. Stern, R. Roth // J. Electrochem. Soc, 1957. – Vol.104. – P.390-392.
89. Bonhoeffer K. F. Bemerkung uber die anodische Auflosung von Eisen / K. F. Bonhoeffer, K. E. Heusler // Z. Electrochem, 1957. –Vol. 61, № 1. – P. 122-123.
90. Heusler K.E. Der Einfluss der wasserstoffionenkonzentration auf das elektrochemische ver halten des active Eisens in sauren Losungen. Der Mechenismus der Reaction  $Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2\bar{e}$ . // Z. Electrochem, 1953.– Vol. 62. – P. 582-587.
91. Kaeche H. Electroden von Eisen in perchlorsauren Losungen von Pheniltoiharnstoff / H. Kaeche // Z. Electrochem, 1959. –Vol. 63, №4.– P. 492-500.
92. Lerenz W.J. Zum electrochemichen verhalten des Eisen in salzsauem Losungen / W.J. Lerenz, H. Yamaoka, H. Fisher // Ber. Bunsenger, 1963. – Vol. 69, № 9/10. – P. 932-943.

93. Bockris J.O'M. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron / J.O'M. Bockris, D. Drazic, A.R. Desic // *Elektrochim. Acta*, 1961. – Vol. 4, № 2-4. – P. 325-361.
94. Hurler T. Corrosion of iron. Effect of pH and ferrous ion activity / T. Hurler // *Acta chem. Scand*, 1960. – Vol. 14, № 7. – P. 1555-1563.
95. Podesta J.J. Kinetics of the anodic dissolution of iron in concentrated ionic media: galvanostatic and potentiostatic measurements / J.J. Podesta, A.J. Arvia // *Electrochem. Acta*, 1965. – Vol. 10, № 2. – P. 171-182.
96. Вишневская Ю.И. О тафелевских наклонах при анодном растворении железа в сернокислотных электролитах / Ю.И. Вишневская [и др.] // *Защита металлов*, 2007. – Т. 43, № 5. – С. 540-542.
97. Браутманс Л. Современные композиционные материалы / Л. Браутманс // – М.: Мир, 1970. – 670 с.
98. Eichhorn S. Handbook of textile fibre structure: Natural, regenerated, inorganic and specialist fibres / S. Eichhorn, J. W. S. Hearle, M. Jaffe, T. Kikutani // Cambridge: Elsevier, 2009. – 531 p.
99. Афанасов И.М. Высокотемпературные керамические волокна: учебное пособие / И. М. Афанасов, Б. И. Лазорьяк // – М.: Изд-во МГУ, 2010. – 51 с.
100. Krenkel W. Ceramic matrix composites: fiber reinforced ceramics and their applications / W. Krenkel // Bayreuth: John Wiley & Sons, 2008. – 440 p.
101. Schawaller D. Ceramic filament fibers—a review / D. Schawaller, B. Clauß, M. R. Buchmeiser // *Macromolecular Materials and Engineering*, 2012. – V. 297. – № 6. – P. 502–522.
102. Pysher D.J. Strengths of ceramic fibers at elevated temperatures / D.J. Pysher, K.C. Goretti, R.S. Hodder, R.E. Tressler // *Journal of the American Ceramic Society*, 1989. – Vol. 72. – № 2. – P. 284-288
103. Ceramic Fibers. Advanced Materials for the Twenty-First Century / Ceramic Fibers and Coatings // National Research Council. – Washington: The National Academies Press, 1998. – 112 p.

104. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций/ Г. Д. Чукин. – М.: Паладин, 2010. – 288 с.
105. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов: введение в теорию и практику / Н.А. Пахомов. – Новосибирск: НГУ, 2011. – 262 с.
106. Дзисько В.А. Физико–химические основы синтеза окисных катализаторов / В.А. Дзисько, А.П. Карнаухов, Д.В. Тарасова – Новосибирск: Наука, 1978. – 384 с.
107. Гейтс Б. Химия каталитических процессов. / Б. Гейтс, Дж. Кетцир, Д. Шуйт. – М.: Мир, 1981. – 342 с.
108. Линсен, Б.Г. Строение и свойства адсорбентов и катализаторов / Б.Г. Линсен. – М.: Мир, 1973. – 653 с.
109. Levin I. Metastable alumina polymorphs: crystal structures and transition sequences / I. Levin, D. Brandon // Journal of the American Ceramic Socie, 1998. – V. 81. – №8. – P. 1995–2012.
110. Ptáček P. Strontium Aluminate – Cement Fundamentals, Manufacturing, Hydration, Setting Behaviour and Applications / P. Ptáček. – Rijeka: In Tech, 2014. – 350 p.
111. Витязь П.А. Функциональные материалы на основе наноструктурированных порошков гидроксида алюминия / П.А. Витязь, А.Ф. Ильющенко, Л.В. Судник, Ю.А. Мазалов, А.В. Берш. – Минск: Белорусская наука, 2010. – 184 с.
112. Liu Q. Synthesis, characterization and catalytic applications of mesoporous  $\gamma$ -alumina from boehmite sol / Q. Liu, A. Wang, X. Wang, P. Gao, X. Wang, T. Zhang // Microporous and Mesoporous Materials, 2008. – Vol. 111. – № 1. – P. 323–333.
113. Петрова Е.В. Наноразмерные гидроксид и оксид алюминия, полученные электрохимическим способом и их использование / Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, М.А. Цыганова, Ю.Н. Хакимуллин, Р.И.

- Зарипов // Вестник Казанского технологического университета, 2009. – № 2. – С. 115–119.
114. Ляникова А.В. Формирование наноструктурированных биоконпозиционных покрытий электроплазменным напылением в мощном ультразвуковом поле / А.В. Ляникова, С. А. М. Фаиз // Вестник Саратовского государственного технического университета, 2007. – Т. 1. – № 2. – С. 107–112.
115. Sakka S. Handbook of sol-gel science and technology / S. Sakka // New York: Kluwer Academic Publishers, 2005. – Vol. 3. – 1986 p.
116. Mistry A.S. In vivo bone biocompatibility and degradation of porous fumarate-based polymer/alumoxane nanocomposites for bone tissue engineering / A.S. Mistry, Q.P. Pham, C. Schouten, T. Yeh, E.M. Christenson, A.G. Mikos, J.A. Jansen // Journal of Biomedical Materials Research. Part A, 2010. – Vol. 92. – № 2. – P. 451-462.
117. Парникова А.Г. Влияние наноструктурных оксидов алюминия и магния на закономерности формирования структуры ПМК на основе ПТФЭ / А.Г. Парникова, А.А. Охлопкова // Вестник Северо-Восточного федерального университета им. М. К. Аммосова, 2010. – № 4. – С. 47-52.
118. Ульянова Т.М. Функциональный нанопористый материал на основе волокнистого оксида алюминия / Т.М. Ульянова, Л.В. Титова // Перспект. материалы, 2005. – № 2. – С. 28-33.
119. Ul'yanova T.M. A thermostable composite ceramic based on cordierite / T.M. Ul'yanova, N.P. Krut'ko, Y.V. Matrunchik, E.M. Dyatlova, E.S. Paemurd // Glass and Ceramics, 2006. – Vol. 63. – № 11–12. – P. 411-414.
120. Cheng H. Hydrothermal preparation of uniform nanosize rutile and anatase particles / H. Cheng, Ma J, Zhao Z, Qi L. // Chemistry of Materials, 1995. – Vol. 7. – № 4. – P. 663–671.
121. Zhang H. Thermodynamic analysis of phase stability of nanocrystalline titania / H. Zhang, J.F. Banfield // J. Mater. Chem, 1998. – Vol. 8. – P. 2073-2076

122. Zhang H. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from  $\text{TiO}_2$  / H. Zhang, J.F. Banfield // J. Phys. Chem. B, 2000. – Vol. 104. – № 15. – P. 3481-3487
123. Hwu Y. X-ray absorption of nanocrystal  $\text{TiO}_2$  / Y. Hwu, Y.D. Yao, N. F. Cheng, C.Y. Tung, H.M. Lin // Nanostruct. Mater, 1997. – Vol. 9. – № 1–8. – P. 355-358.
124. Gribb A.A. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  / A.A. Gribb, J.F. Banfield // Am. Mineral, 1997. – Vol. 82. – № 7–8. – P. 717-728.
125. Li Y. Influence of acid type and concentration on the synthesis of nanostructured titanium dioxide photocatalysts from titanium-bearing electric arc furnace molten slag / Y. Li, Y. Yang, M. Guo, M. Zhang // RSC Advances, 2015. – Vol. 5. – № 18. – P. 13478-13487.
126. Kominami H. Synthesis of brookite-type titanium oxide nano-crystals in organic media / H. Kominami, M. Kohno, Y. Kera // J. Mater. Chem, 2000. – Vol. 10. – P. 1151-1156.
127. Kim D.H. Effect of ultrasonic treatment and temperature on nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  / D. H. Kim, H.W. Ryu, J.H. Moon, J. Kim // J. Power Sources, 2006. – Vol. 163. – № 1. – P. 196-200.
128. Бессуднова Е.В. Синтез исследование наноразмерных частиц диоксида титана для применения в катализе и нанобиотехнологиях: дис. канд. хим. наук: 02.00.04 / Бессуднова Елена Владимировна // Новосибирск, 2014. – 145 с.
129. Kafizas A. Where Do Photogenerated Holes Go in Anatase: Rutile  $\text{TiO}_2$ ? A Transient Absorption Spectroscopy Study of Charge Transfer and Lifetime / A. Kafizas, X. Wang, S.R. Pendlebury, P. Barnes, M. Ling, C. Sotelo-Vazquez, J.R. Durrant // The Journal of Physical Chemistry A, 2016. – Vol. 120. – № 5. – P. 715–723.
130. Su R. How the anatase – to –rutile ratio influences the photoreactivity of  $\text{TiO}_2$  / R. Su, R. Bechstein, L. Sør, R.T. Vang, M. Sillassen, B. Esbjo, A. Palmqvist,

- F. Besenbacher // The Journal of Physical Chemistry C, 2011. – Vol. 115. – № 49. – P. 24287-24292.
131. Hurum D.C. Explaining the enhanced photocatalytic activity of Degussa P25 mixed-phase  $\text{TiO}_2$  using EPR / D.C. Hurum, A.G. Agrios, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer // The Journal of Physical Chemistry B, 2003. – Vol. 107. – №19. – P. 4545-4549.
132. Ohtani B. What is Degussa (Evonik) P25? Crystalline composition analysis, reconstruction from isolated pure particles and photocatalytic activity test / B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, D. Li, R. Abe // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2010. – Vol. 216. – № 2. – P. 179-182.
133. Березина Л.А. Каталитическое превращение метанола с целью получения водорода для топливных элементов: дис. канд. хим. наук: 02.00.13, 02.00.15 / Березина Людмила Александровна // М., 2006. – 125 с.
134. Colomban P. Relations conductivité/microstructure dans des céramiques composites superconducteur (NASICON) / verre isolant / P. Colomban // Phys. Appl. (Paris), 1987. – Vol. 22. – № 8. – P. 719-727.
135. Pachecomalagon G.  $\text{TiO}_2$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposites / G. Pachecomalagon, A. Garcia-Borquez, D. Coster, A. Sklyarov, S. Petit & J.J. Fripiat // Journal of Materials Research, 1995. – Vol. 10. –P. 1264–1269.
136. Kumar K.N.P. Textural stability of titania–alumina composite membranes / K.N.P. Kumar, K. Keizer, A.J. Burggraaf // Journal of Materials Chemistry, 1993. – Vol. 3. –P. 917-922.
137. Kumar K.N.P. Porous nanocomposites as catalyst supports: Part I. ‘second phase stabilization’, thermal stability and anatase-to-rutile transformation in titania-alumina nanocomposites / K.N.P Kumar // Applied Catalysis A: General, 1994. –Vol. 119, № 1. – P. 163-183.
138. Ramirez J. Characterization and Hydrodesulfurization Activity of W–Based Catalysts Supported on  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –  $\text{TiO}_2$  Mixed Oxides // J. Ramirez, A.G. Alexandre // Journal of Catalysis, 1997. – Vol. 170, № 1. – P. 108-122.

139. Linacero R. Influence of the synthesis methods on the physical and structural characteristics of  $0.6\text{TiO}_2 \cdot 0.4\text{Al}_2\text{O}_3$  catalytic supports / R. Linacero, M.L. Rojas-Cervantes & J. De D. López-González // Journal of Materials Science, 2000. – Vol. 35. – P. 3269-3278.
140. Lee H.L. Preparation of  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  nanocomposite powder / H.L. Lee, H.S. Lee // Journal of Materials Science Letters, 1994. – Vol. 13. – P. 316-318.
141. Toba M. Effect of preparation methods on properties of alumina / titanias / M. Toba, F. Mizukami, S. Niwa, Y. Kiyozumi, K. Maede, A. Annala, V. Komppa // Journal of Materials Chemistry, 1994. – Vol. 4. – P. 585-589
142. Montoya J.A. Solid state  $^{29}\text{Si}$  and  $^{31}\text{P}$  NMR study of gel derived phosphosilicate glasses / J.A. Montoya, P. delangel, T. Viveros // Journal of Materials Chemistry, 2001. – Vol. 11. – P. 936-943.
143. Lowel S. Powder surface area and porosity / S. Lowe, J.E. Shields // Chapman and Hall, London, 1984. – 248 c.
144. Padmaji P. Adsorption Isotherm and Pore Characteristics of Nano Alumina Derived from Sol–Gel Boehmite / P. Padmaja, P.P. Krishna, K.G.K. Warriar, M. Padmanabhan M // Journal of Porous Materials, 2004. – Vol. 11. – P. 147-155.
145. Ik Jin Kim. Thermal stability of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  ceramics for new diesel particulate filter applications a literature review/ Kim Jin Ik // Journal of Ceramic Processing Research, 2010. – Vol. 11, № 4, – P. 411-418.
146. Melih Özçatal. The Effect of  $\text{SiO}_2$  Addition on Physical Properties of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  Ceramics / Özçatal Melih, M. Serhat Baspinar // Pamukkale University Journal of Engineering Sciences, 2020. – Vol 26. – P. 594-598.
147. Ishitsuka M. Synthesis and Thermal Stability of Aluminium Titanate Solid Solutions/ M. Ishitsuka, T. Sao, T. Endo, M. Shimada // J. Am. Ceram. Soc., 1987. – Vol. 70. – P. 69-71.
148. Epicier T. High Resolution Electron Microscopy of the Cationic Disorder in  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  / T. Epicier, G. Thomas, H. Wohlfrohm, J. Moya // J. Mater. Res., 1991. – Vol. 6. – P. 138-145.

149. Tilloca G. Thermal Stabilization of Aluminium Titanate and Properties of Aluminium Solid Solutions / G. Tilloca // J. Mater. Sci., 1991. – Vol. 26. – P. 2809-2814.
150. Brown I. Effect of Iron Oxides Additives on  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  Formation / I. Brown, D. Mc Gavin // Fourth Euroceramics, 1994. – Vol 4. – P. 487-492.
151. Morishima H.; Kato, Z.; Uematsu, K.; Saito, K.; Yano, T.; Ootsuka, N. (1987) “Synthesis of Aluminium Titanate - Mullite Composite having High Thermal Shock Resistance / H. Morishima, Z. Kato, K. Uematsu, K. Saito, T. Yano, N. Ootsuka // J. Mater. Sci. Lett, 1987. – Vol. 6. – P. 389-390.
152. Holcombe C. E. Calculated X-Ray Powder Diffraction Data for  $\beta\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  / C.E Holcombe, A.L Coffey // J. Am. Ceram. Soc, 1973. – Vol.56. – P. 220-221.
153. Stingl P. Proceedings of the 2nd International Symposium of ceramic Materials and Component Engines, Lübeck - Travemünde (FRG) / P. Stingl, J. Heinrich, J. Huber // Edited by W. Bunk and H. Hausner. DKG Bad Honned, 1986. –P. 369.
154. Milosevski M. Thermal Expansion and Mechanical Properties of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  –  $\text{SiO}_2$  System Ceramics Charting The Future / M Milosevski, O. Ondracek, R. Milisevska, D. Spaseska, A. Dimeska // Edit. P. Vicenzini, Techna Srl, 1995. – P.1875-1882.
155. Lang S. The System Berillia-Alumina-Titania: Phase Relations and General Physical Properties of Three Components Porcelains / S. Lang, C. Fillmore, L. Maxwell J. // Res. Natl. Bur. Stand, 1952. – Vol. 48. – P. 301-321.
156. Cleveland J.J. Grain Size Microcracking Relation for Pseudobrookite Oxides / J.J. Cleveland, R.C. Bradt // J. Am. Ceram. Soc, 1978. – Vol. 61. № 11-12. – P. 478-481.
157. Milosevski M. Thermal Diffusivity of  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ,  $\text{CaTiO}_3$  and  $\text{BaTiO}_3$  / M. Milosevski // Science of Sintering, 1997. – Vol. 29, № 2. – P. 105-112.
158. I. Ganesh P.P. Kumar, A.K. Gupta, P.S.C. Sekhar, K. Radha, G. Padmanabham, G. Sundararajan. Proc. Appl. Ceramics, 6, 21 (2012).

159. Briggs R.A. The oxidation of Ilmenite and its relationship to the FeO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–TiO<sub>2</sub> phase diagram at 1073 and 1140 K / R.A. Briggs, A. Sacco // Metallurgical and Materials Transactions A, 1993. –Vol. 24.–P. 1257-1264.
160. Afonin N.N. Interdiffusion and phase formation in the Fe – TiO<sub>2</sub> thin –film system / N.N. Afonin & V.A. Logacheva // Semiconductors, 2017. – Vol. 51. – P. 1300-1305.
161. Phonkhokong T. Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub> nanopowders for fabrication of dye sensitized solar cells / Phonkhokong T, Thongtem T, Thongtem S, Phuruangrat A, Pomnopa W // Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, 2016. – Vol. 11, № 1. – P. 81-90.
162. Zhan Changgchao. Visible light responsive sulfated rare earth doped TiO<sub>2</sub>@fumed SiO<sub>2</sub> composites with mesoporosity: Enhanced photocatalytic activity for methyl orange degradation / Changchao Zhan, Feng Chen, Jintao Yang, Daoxing Dai, Xiaohua Cao, Mingqiang Zhong // Journal of Hazardous Materials, 2014. – Vol. 267. –P. 88-97.
163. Guzenda A.S. Fluorine doped titanium dioxide films manufactured with the help of plasma enhanced chemical vapor deposition technique / Anna Sobczyk-Guzenda, Sławomir Owczarek, Agnieszka Wojciechowska, Damian Batory, Mateusz Fijalkowski, Maciej Gazicki-Lipman // Thin Solid Films, 2018. – Vol. 650. – P. 78-87.
164. Dholam R. Hydrogen production by photocatalytic water-splitting using Cr- or Fe- doped TiO<sub>2</sub> composite thin films photocatalyst / R. Dholam, N. Patel, M. Adami, A. Miotello. Int. J. Hydrogen // International Journal of Hydrogen Energy, 2009. –Vol. 34, № 13. –P. 5337-5346.
165. Hurlen T. Effect of fluoride ions on corrosion and passive behavior of aluminum // Acta Chem. Scand., 1985. – Vol. 39, №. 8. – P.545-551.
166. Radosevic J. Effect fluoride-ions on electrochemical activity of aluminium / J. Radosevic // Electroanal., 1985. – Vol.193, № 1. – P. 241.

167. Despic A.L. Dependence of electrochemical dissolution of aluminium on ion radius of halogens / A.L. Despic // J. Electroanal. Chem, 1985. – Vol. 2. – P. 401-404.
168. Kabanov B.N. Kinetics of electrode processes on the iron electrode / B.N. Kabanov, R.Kh. Burstein, A.N. Frumkin // Diss. Faraday Soc., 1947. – Vol.1, № 1. – P.259-269.
169. Seetharaman S.A. Commentary on “Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems,” L.S. Darken: Trans. AIME, 1948, vol. 175, p. 184ff / S. Seetharaman // Metallurgical and Materials Transactions A, 2010. –Vol. 41. –P 543-562.
170. Гуров К.П. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах / К.П. Гуров, Б.А. Карташкин, Ю.Э. Угасте // М., Наука, 1981. – 350 с.
171. Perkas N.A. Mesoporous Iron–Titanium Oxide Composite Prepared Sonochemically / N. Perkas, I Palchik, I Brukental, Y. Nowik, Gofer, Y Koltypin, and A. Gedanken // J. Phys. Chem. B, 2003, – Vol. 107, – P. 8772-8778.
172. Александров О.В. Диагностика накопления заряда при ионизирующем облучении МОП-транзисторов на основе кремния / О.В Александров, С.А. Высоцкая, В.С. Смирнов // Тезисы IX Международной конференции «Кремний-2012». – СПб. –С.373.
173. Abbas N. Sol–gel synthesis of  $\text{TiO}_2\text{--Fe}_2\text{O}_3$  systems: Effects of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  content and their photocatalytic properties / N. Abbas, Godlisten N. Shao, M. Salman Haider, S.M. Imran, Sung Soo Park, Hee Taik Kim // Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016. – Vol. 39. – P. 112–120.
174. Павлов П.П. Физика твердого тела / П.П. Павлов, А.Ф. Хохлов // Высшая школа // Москва, 2000. – 497 с.
175. Винтайкин Б.Е. Физика твердого тела. / Б.Е. Винтайкин - МГТУ им. Н.Э. Баумана // Москва, 2008. – 369 с.
176. Фрумкин А.Н. Электродные процессы / А.Н. Фрумкин. - Институт электрохимии им. А.Н. Фрумкина // АН СССР. – Наука, М., 1987. – 338 с.

177. Дамаскин Б.Б. Электрохимия / Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий, Г.А. Цирлина // Лань, Санкт–Петербург, 2015. – 672 с.
178. Хайруллина Л.Р. Электрохимический синтез дисперсной системы на основе оксидов алюминия и железа/ Л.Р. Хайруллина, И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников // Успехи синтеза и комплексообразования: тезисы докладов I Всероссийской молодёжной школы-конференции. Москва, РУДН, 25–28 апреля 2016 г. – М.: РУДН, 2016. – С.271.
179. Polli A.D. Crystallization behavior and microstructure evolution of (Al, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> synthesized from liquid precursors / A.D. Polli, F.E. Lange, C.G. Levi // J. Am. Ceram. Soc. – 1996. – Vol. 79. – P. 1745-1755.
180. Huang G.Y. Theoretical study of Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>, Ga<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> and Ga<sub>2</sub>(Se<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub>)<sub>3</sub>: Band-gap engineering / G.Y. Huang, N.M Abdul-Jabba, B.D Wirth // ActaMaterialia, 2014. –Vol. 71. –P. 349.
181. Huang G.Y. First-principles study of the structure and band structure of Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> / G.Y. Huang, N.M Abdul-Jabba, B.D Wirth // J. Phys.: Condens. Matter, 2013. –Vol. 25. –P. 1.
182. Campos C.E.M. Synthetic Mechanism Studies of Iron Selenides: An Emerging Class of Materials for Electrocatalysis / C.E.M. Campsos, J.C Lima, T.A Grandi et al // Sol. State Commun, 2007. –Vol. 142. –P. 270.
183. Okamoto T. Anomalous anisotropy in the absorption coefficient of vacancy-ordered Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> / T. Okamoto, M. Konagai, N. Kojima, A.Yamada, K. Takahashi, Y. Nakamura, O. Nittono // J. Electron. Mater, 1993. –Vol. 22. –P. 229-232.
184. George K. Highly Selective Chemical Vapor Deposition of Tin Diselenide Thin Films onto Patterned Substrates via Single Source Diselenoether Precursors / K George, C.H. Groot, C. Gurnani et al // Chem. Mater, 2013. –Vol. 25. –P. 1829.
185. Ng T.L. Metal–organic vapor phase epitaxial growth of cubic Gallium selenide, Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> / T.L. Ng, N. Maung, G. Fan et al. // Chem. Vap. Deposition, 1996. – Vol. 2, № 5. – P. 185.

186. Afifi M.A. Determination and analysis of optical constants for  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  films near absorption edge / M.A. Afifi, A.E. Bekheet, H.T. El-Shair, I.T. Zedan // *Physica B*, 2003. – Vol. 325. – P. 308.
187. Юсупов Р.А., Бахтеев С.А. Расчет областей выделения твердых фаз в системах ион металла – вода – комплексообразующий агент // *Журн. физ. химии*, 2009. – Т.83, №12. – С.2395-2397.
188. Гатиятуллин И. Р. Оптимизация синтеза целевых соединений и тонких пленок сульфида кадмия в системе  $\text{Cd(II)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$  - тиомочевина / И.Р. Гатиятуллин, Р.А Юсупов, С.А Бахтеев // *Вестн. КНИТУ*, 2012. – Т. 15, № 15. – С. 53.
189. Динь Т.З. Применение трех правил растворимости и правила выбора приоритетного осадка для расчета областей образования твердых фаз в водных растворах солей металлов / Т.З. Динь, С.А Бахтеев, Р.А Юсупов // *Бутлеровские сообщения*, 2014. – Т. 40, № 11. – С. 67.
190. Юсупов Р.А. Расчет областей существования осадков в системах ион металла –  $\text{H}_2\text{O}$  – комплексообразующий агент с учетом растворимости интермедиатов/ Р.А. Юсупов, С.А Бахтеев, С.Г Смердова // *Журн. физ. химии*, 2010. – Т.84, №7. – С.1391-1393.
191. Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимическое осаждение пленок: моделирование, эксперимент / В.Ф Марков, Л.Н Маскаева, П.Н Иванов // Екатеринбург: УрО РАН, 2006. –218 с.
192. Туленин С.С. Синтез жаростойких бескислородных покрытий в системе  $\text{Nb-Cr-Mo-Si-B}$  из композиций, модифицированных халькогенидными соединениями тугоплавких металлов IV–VIA групп / С.С Туленин, В.Ф. Марков, Е.А Федорова и др. // *Бутлеровские сообщения*, 2012. – Т. 30, № 4. – С. 105.
193. Федорова Е.А. Гидрохимический синтез пленок халькогенидов металлов. Часть 19. Пленки  $\text{Cu}_{2-x}\text{SE}$ : термодинамический анализ условий образования, синтез, состав, морфология / Е.А Федорова, Л.Н Маскаева, В.Ф Марков // *Бутлеровские сообщения*, 2014. –Т. 38, № 6. –С. 81.

194. Markov V.F. Calculating the boundary conditions of the formation of solid-phase metal sulfides and selenides by deposition with thio – and selenourea / V.F. Markov, L.N Maskaeva // RussJ. Phys. Chem. A, 2010. –Vol. 84, № 8. –P. 1288.
195. Федорова Е.А. Термодинамическая оценка условий образования  $\text{Ga}_2\text{Se}_3$  гидрохимическим осаждением / Е.А. Федорова, Л.Н. Маскаева, В.Ф. Марков, О.А. Мокроусова // Бутлеровские сообщения, 2015. –Т. 42, № 6. – С. 33.
196. Петрова Е.В. Физико-химические свойства прекурсоров оксидной керамики  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ , полученных электрохимическим методом / Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, М.А. Дарякенари, А.И. Хайруллина // Журнал физической химии, 2016. – Т. 90, № 5. – С. 762-767.
197. Чонг Ф.Т. Равновесия в системе  $\text{Ti(IV)–Al(III)–H}_2\text{O–OH}^-$  по данным потенциометрического титрования / Ф.Т. Чонг, С.А. Бахтеев, А.Ф. Дресвянников, Р.А. Юсупов // Вестник технологического университета, 2022. –Т.25, №6. – С. 49-53.
198. Kelkar G.P. Phase Equilibria in the  $\text{Ti–Al–O}$  System at  $945^\circ\text{C}$  and Analysis of  $\text{Ti/Al}_2\text{O}_3$  Reactions / G.P. Kelkar // J. Am. Ceram. Soc, 1995. – Vol. 78, № 3. – P. 572.
199. Jamshidi P. Photocatalyst  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{–TiO}_2$ : preparation of polyvinyl alcohol based nanocomposite by ultrasonic waves / P. Jamshidi, D. Ghanbari, and Salavati-Niasari, M., J. Mater. Sci.: Mater. Electron, 2017. – Vol. 28. – P. 8950.
200. Ewais E.M.M. Aluminum titanate based ceramics from aluminum sludge waste / Emad M.M. Ewais, Nada H.A. Basis, Adel Ahmed // Ceram. Int, 2017. – Vol. 43, № 13. – P. 10277.
201. Попов Ю.А. Теория взаимодействия металлов и сплавов коррозионно-активной средой (Theory of Interaction between Metals and Alloys and Corrosively-Active Medium) / Ю.А. Попов // Moscow: Nauka, 1995.– 204 с.
202. Pavel T. The formation of anti-corrosive structures and thin films on metal surfaces by applying EDM. Formarea structurilor anti-corrosive și a straturilor

- subțiri pe suprafețe metalice cu aplicarea descărcărilor electrice (EDM) / T. Pavel, O. Alexandr, B. Vitalie, S. Petru. – Vol. 25, № 4. – P. 21-34.
203. Amokrane S. Electrochemical influence of the nature and composition of halides on  $\text{Al}_{12}\text{Si}$  // S. Amokrane & M. A. Ladjouzi // J. Solid State Electrochem, 2007. – Vol. 11 № 12. – P. 1655.
204. Borisenkova T.A. and Kaluzhina, S.A., Kondens. Sredy Mezhfaznye Granitsy, 2009. – Vol. 11, № 2. – P. 106.
205. Dresvyannikov A.F. Features of the Anode Behavior of a Combined Titanium–Aluminum Electrode and the Physicochemical Properties of the Products of Its Dissolution /A.F. Dresvyannikov, Ya.V. Ivshina, Pham Tien Trong, and A.I. Khairullina // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, 2022. – Vol. 58, № 1. – P. 90-98.
206. Gomes J.A.G. Arsenic removal by electrocoagulation using combined Al-Fe electrode system and characterization of products / J.A.G. Gomes [et al.] // Journal of Hazardous Materials, 2007. – Vol. 139, № 2. – P. 220-231.
207. Киселев В.Г. Основные принципы модельного расчета потенциала Гальвани на границе раздела фаз двух металлов / В.Г. Киселев, С.А. Медяный // Проблемы энергетики, 2014. – №7-8. – С.89-95.
208. Коробочкин В.В. Электрохимический синтез медь-алюминиевой оксидной системы в неравновесных условиях / В.В. Коробочкин, Н.В. Усольцева, М.А. Балмашнов // Фундаментальные исследования, 2012. – № 11. – С.143-147.
209. Есенин В.Н. Контактная коррозия металлов в водных и водноорганических средах. Ч.1 / В.Н. Есенин, Л.И. Денисович // Защита металлов, 2007. – Т.43, №4. – С. 390-395.
210. Palanisamy B. Sol–gel synthesis of mesoporous mixed  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  photocatalyst: Application for degradation of 4 – chlorophenol / B. Palanisamy, C.M. Babu, B. Sundaravel, et al //Journal of Hazardous Materials. – 2013. – Vol.252–253. – P.233–242.
211. Nasirian M. Photocatalytic efficiency of  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  for the degradation of

- typical dyes in textile industries: Effects of calcination temperature and UV-assisted thermal synthesis / M. Nasirian, C.F Bustillo-Lecompte // Mehrvar M. Journal of Environmental Management, 2017. –Vol. 196. – P. 487-498.
212. Chen L. Fe-Ti oxide nano-adsorbent synthesized by co-precipitation for fluoride removal from drinking water and its adsorption mechanism / L. Chen, B.-Y He, Sh. He, T.-JWang, Ch.-LiSu, Jin. Y. // PowderTechnology, 2012. –Vol.227. –P. 3-8.
213. Попов Ю.А. Анализ принципов теории растворения металлов в электролитах в анодной области / Ю.А. Попов // Журнал физической химии, 2007. – Т.81, №8. –С.1502-1510.
214. Попов Ю.А. Основные аспекты современной теории пассивного состояния металлов. / Ю.А. Попов // Успехи химии, 2005. – Т. 74, №5. – С. 435-451
215. Мирзоев Р.А. Анодные процессы электрохимической и химической обработки металлов: учеб. пособие / Р.А. Мирзоев, А.Д. Давыдов. — СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2013. – 382 с.
216. Schmuki P. From Bacon to barriers: a review on the passivity of metals and alloys / P. Schmuki // J. Solid. St. Electrochem, 2002. – Vol. 6. – P.145-164.
217. Решетников С.М. Кинетические модели анодного растворения металлов/ С.М Решетников, М.В Рылкина // Защита металлов, 2001. – 37, № 5. – С. 517–520.
218. Давыдов А.Д., Причины анодной активации титана в растворах хлористого натрия / А.Д. Давыдов, О.В. Земскова / Электрохимия. – 1984. – Т.20. – С.722
219. Дресвянников А.Ф. Особенности анодного поведения комбинированного электрода «железо-титан» в галогенид-содержащих электролитах / А.Ф. Дресвянников, Л.Р. Салемгараева, Ф.Т. Чонг // Физикохимия поверхности и защита материалов, 2020. – Т. 56, № 3. – С. 317–322.
220. Cornell R.M. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions,

Occurrences, and Uses / R.M. Cornell, U. Schwertmann. – Weinheim, Germany: Wiley, 2003. – 703 p.

221. Дресвянников А.Ф., Ившин Я.В., Фам Тьен Чонг, Нгуен Зуи Кхань. Получение прекурсорсов бинарной оксидной системы  $Al_2O_3$ - $TiO_2$  путем совместного регулируемого расворение алюминиевого и титанового анодов / А.Ф. Дресвянников, Я.В. Ившин, Ф.Т Чонг, Н.З. Кхань // Вестник технологического университета, 2020. –Т.23, № 5. – С. 31-35.