

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

*На правах рукописи*



КАШФРАЗЫЕВА ЛЯЙСАН ИЛДУСОВНА

АЛЮМООКСИДНЫЕ СИСТЕМЫ С РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ  
ЭЛЕМЕНТАМИ, ПОЛУЧЕННЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ  
ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
д.х.н., доцент Петрова Е.В.

Казань, 2024

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                                                                                                   |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ .....                                                                                                                                                    | 4  |
| Глава 1 Литературный обзор.....                                                                                                                                   | 11 |
| 1.1 Электрохимическое поведение алюминия в водных растворах<br>электролитов различного ионного состава.....                                                       | 11 |
| 1.2. Электрохимическое и химическое растворение алюминия .....                                                                                                    | 18 |
| 1.3 Образование комплексов алюминия при растворении .....                                                                                                         | 26 |
| 1.4 Особенности гидродинамического режима в электролизере и его влияние<br>на электрохимические и химические процессы.....                                        | 29 |
| 1.5 Методы жидкофазного синтеза прекурсоров оксидов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$<br>(Me = Mg, Y, La, Ce, Dy, Nd).....                | 40 |
| 1.6 Структурные характеристики соединений лантаноидов и их физико-<br>химические свойства.....                                                                    | 46 |
| Заключение по литературному обзору.....                                                                                                                           | 51 |
| Глава 2 Методики получения и исследования высокодисперсных систем<br>$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ (Me = Mg, Y, La, Ce, Nd, Dy) ..... | 54 |
| 2.2 Электрохимические измерения .....                                                                                                                             | 55 |
| 2.2.1 Методы поляризационных кривых и хронопотенциограмм .....                                                                                                    | 55 |
| 2.2.2 Определение дзета-потенциала дисперсной фазы.....                                                                                                           | 57 |
| 2.3 Морфология, состав и физико-химические свойства.....                                                                                                          | 58 |
| 2.3.1 Электронно-микроскопические исследования поверхности электродов и<br>образцов.....                                                                          | 58 |
| 2.3.2 Рентгенофлуоресцентный анализ.....                                                                                                                          | 59 |
| 2.3.3 Рентгенофазовый анализ .....                                                                                                                                | 59 |
| 2.3.4 Термический анализ.....                                                                                                                                     | 60 |
| 2.3.5 Распределение частиц по размерам.....                                                                                                                       | 61 |
| 2.4 Измерение люминесцентных свойств синтезированных оксидных систем<br>.....                                                                                     | 61 |
| 2.5 Обработка результатов измерений .....                                                                                                                         | 62 |
| Глава 3 Электрохимическое поведение алюминиевого анода в водных<br>растворах электролитов различного анионного и катионного состава.....                          | 63 |

|                                                                                                                                                        |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.1 Поляризационные измерения алюминиевого анода в водных растворах электролитов различного анионного и катионного состава .....                       | 64  |
| 3.2 Электрохимические характеристики дисперсных систем .....                                                                                           | 89  |
| Глава 4 Физико-химические свойства алюмооксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--M}_x\text{O}_y$ (Me = Mg, Y, La, Ce, Nd, Dy) ..... | 99  |
| 4.1 Результаты термических исследований .....                                                                                                          | 101 |
| 4.2 Результаты рентгенофазового анализа .....                                                                                                          | 105 |
| 4.3 Результаты оценки характеристик дисперсности систем .....                                                                                          | 113 |
| Заключение .....                                                                                                                                       | 124 |
| Список условных сокращений .....                                                                                                                       | 127 |
| Список литературы .....                                                                                                                                | 128 |

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования

Постоянный интерес исследователей к металлооксидным системам, и, прежде всего тем из них, которые содержат соединения р- и d-элементов, обусловлен широким спектром функциональных и конструкционных материалов на их основе. Примером таких систем являются металлооксидные композиции, содержащие в качестве р-элемента алюминий и в качестве d-элемента – цирконий, материалы на основе которых в результате той или иной модификации приобретают улучшенные или даже принципиально новые физико-химические и механические свойства, например, высокую прочность, устойчивость к растрескиванию, каталитическую активность, люминесцирующую способность и др.

В настоящее время известно множество способов синтеза высокодисперсных оксидных материалов [1-4]. При этом продолжает увеличиваться количество как уникальных способов их создания, так и комплексных технологий, которые объединяют различные подходы. Это позволяет изменять скорость проходящих процессов и варьировать свойства формирующихся частиц, включая их химический и дисперсный состав, а также структуру и морфологию.

Ранее было показано, что электрохимические методы синтеза таких систем обладают рядом преимуществ перед традиционными методами их получения и, прежде всего, в силу отсутствия твердофазного углерода в той или иной форме в качестве примесей [5-6]. При этом обращает на себя внимание то, что систематические исследования, связанные с получением электрохимическим методом и изучением физико-химических свойств прекурсоров оксидосодержащих материалов путем введения в их состав добавок редкоземельных элементов, до сих пор не проводились. Важным аспектом получения вышеуказанных материалов на основе оксидов алюминия и циркония является стабилизация тетрагональной фазы диоксида циркония за

счет модификации оксидами иттрия, церия или других элементов (РЗЭ, Mg), что придает им такие свойства, как: твердость, трещиностойкость, износостойкость, огнеупорность, инертность по отношению к химически агрессивным средам. Известно, что наиболее важные свойства алюмооксидных материалов зависят от характеристик исходных порошков, которые напрямую связаны с методом синтеза.

**Степень разработанности темы исследования.** В настоящее время фокус исследований находится в области введения добавок соединений редкоземельных элементов в алюмооксидные системы для варьирования их физических и механических характеристик. В промышленности исходные порошки получают преимущественно механическим измельчением соответствующих оксидов. Основным недостатком такого подхода является отсутствие постоянного контроля степени помола и смешения компонентов в ходе процесса, что обуславливает неравномерное распределение стабилизирующей добавки в объеме материала.

Исследования [7-8] демонстрируют, что использование коаксиального реактора-электролизера с узкоцилиндрическим катодом позволяет достичь однородности и нанодисперсности прекурсоров сложных оксидных систем на основе оксидов алюминия и циркония. Этот метод обеспечивает электрогенерацию и быстрое смешивание реагентов, а также взаимодействие электрогенерированных реагентов с компонентами электролита.

На сегодняшний день определены оптимальные условия для стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония при комнатной температуре. Это достигается путем замещения вводимыми катионами, такими как  $Y^{3+}$  и трехзарядными катионами других РЗЭ, чьи радиусы близки к радиусам катионов замещаемых элементов [9-10].

При выборе условий стабилизации тетрагональной фазы диоксида циркония ключевым аспектом является использование относительно простых и экономичных методов производства оксидных систем. Эти методы должны

обеспечивать однородность фазового состава и мелкозернистость структуры, которые в основном зависят от химического и фазового состава прекурсора.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» Казанского национального исследовательского технологического университета в рамках государственного задания № 075-00315-20-01 «Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии» на 2020–2022 гг. при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания от 29.12.2022 г. № 075-01508-23-00 «Создание научных основ получения новых multifunctional материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008).

**Цель работы:** Установление закономерностей формирования дисперсных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Dy}$ ) в условиях контролируемого соосаждения с применением электрогенерированных реагентов.

**Задачи работы:**

- выявление особенностей анодного растворения алюминия (электрогенерирование ионов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{OH}^-$ ) в хлорид- и нитрат- содержащих средах в присутствии катионов:  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ;
- выявление специфики и условий эффективного электрохимического синтеза прекурсоров сложных оксидных систем на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , допированных оксидами редкоземельных элементов при воздействии внешнего электрического поля.
- оценка морфологии, дисперсного и фазового состава синтезированных образцов прекурсоров оксидных систем.
- выявление влияния условий процесса (плотность анодного тока, состав электролита, температура) на закономерности формирования физико-химических свойства дисперсных оксидных систем.

**Научная новизна работы.** Предложен новый подход к получению прекурсоров сложных оксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Dy}, \text{Nd}$ ), допированных РЗЭ, основанный на электрогенерировании и взаимодействии реагентов с компонентами электролита в условиях специфического гидродинамического режима в коаксиальном реакторе-электролизере с существенно различающимися площадями электродов, который обеспечивает гомогенизацию суспензии за счет турбулентности, возникающей в результате интенсивного перемещения в замкнутом пространстве вихревых потоков пузырьков газа и жидкости по направлению, противоположному центральному электроду.

Установлено, что введение катионов металлов ( $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ) и нитрат-аниона в исходный раствор электролита в пределах 0,030-0,0115 моль/л приводит к росту плотности поляризующего тока (примерно в три раза) по сравнению с исходным раствором 0,5 М хлорида натрия и составляет порядка  $\sim 6 \text{ кА/м}^2$ , при этом анодные процессы на алюминиевом электроде протекают в условиях пробоя оксидной пленки и обеспечивают режим интенсивного локального растворения поверхности электрода.

Показано, что использование электрохимического синтеза позволяет получать прекурсоры алюмоцирконий-оксидных систем, которые после термообработки при 1100 °С состоят из оксида алюминия и стабилизированного тетрагонального диоксида циркония, с весьма малым содержанием кристаллических оксидов РЗЭ; при этом Nd и Dy не образуют собственных оксидов, а встраиваются в решетку диоксида циркония.

Установлено, что все полученные системы при возбуждении ультрафиолетовым излучением при длине волны 250 нм демонстрируют спектры люминесценции с максимумами пиков при длинах волн 435, 486 и 520 нм. Оксидная система, модифицированная неодимом, демонстрирует максимумы люминесценции в ИК- области при длинах волн 1070 и 1340 нм.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Теоретическая значимость работы связана с установлением закономерностей формирования прекурсоров сложных систем на основе оксидов алюминия, циркония и РЗЭ, полученных электрохимическим методом, а также их фазовых переходов. Практическая значимость работы обусловлена востребованностью функциональных материалов на основе оксидов алюминия, модифицированных РЗЭ.

**Методология и методы диссертационного исследования.** Предложенные в диссертационной работе подходы включают получение сложных оксидов алюминия, модифицированных ионами  $Zr^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  в условиях электрогенерирования реагентов. В соответствии с целью и задачами анодное поведение алюминия исследовали с помощью поляризационных измерений и хронопотенциограмм (потенциостат P-30IM, Ellins). Дзета-потенциал измеряли с помощью анализатора Zetasizer Nano ZS (Malvern). Морфологию поверхности дисперсных образцов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа AURIGA Cross Beam с энергодисперсионным спектрометром INCA X-MAX. Элементный анализ синтезированных образцов осуществляли с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 TITAN (Bruker). Термический анализ (ТГ-ДТГ, ДТА) проводили с использованием синхронного термоанализатора STA 6000. Определение фазового состава синтезированных образцов проводили на рентгеновских дифрактометрах D2 PHASER (Bruker) и Rigaku Smart Lab. Для определения распределения частиц по размерам использовали анализатор Mastersizer 2000 (Malvern). Спектры люминесценции в видимой области снимали на сканирующем спектрофлуориметре «Cary Eclipse» (Varian). Для получения ИК-спектров применяли компактный спектрометр ближнего инфракрасного диапазона Avantes AvaSpec-Mini-NIR256-1.7.

**Степень достоверности результатов проведенных исследований** подтверждается использованием комплекса современных физико-химических

методов исследования с применением поверенного высокотехнологичного оборудования. Полученные в работе результаты согласуются с независимыми литературными данными, опубликованными в рецензируемых научных изданиях.

**На защиту выносятся:**

1. Особенности анодного поведения алюминия в водных растворах нитратов и хлоридов, содержащих ионы металлов:  $Zr^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ .
2. Закономерности формирования прекурсоров алюмооксидных систем  $Al_2O_3-ZrO_2-M_xO_y$  ( $M = Mg, Y, La, Ce, Dy, Nd$ ) в объеме электролита в условиях электрогенерирования реагентов в коаксиальном бездиафрагменном реакторе – электролизере.
3. Последовательности фазовых превращений прекурсоров оксидных систем в условиях воздействия электрических и тепловых полей, вплоть до температуры 1100 °С.
4. Физико-химические и люминесцентные свойства прекурсоров оксидных систем, синтезированных электролизом с растворимым алюминиевым анодом и подвергнутых термической обработке.

**Апробация работы.**

Результаты исследований докладывались на 7 международных и всероссийских научно-практических конференциях:

1. Третий международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2024 (г. Санкт-Петербург, 2024);
2. I Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (г. Казань, 2023);
3. I Всероссийская конференция с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Материаловедение–2023) (г. Казань, 2023);

4. Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2021 (г. Санкт-Петербург, 2021);

5. Всероссийская школа молодых ученых «Научные школы большой химической физики» (г. Черноголовка, 2021);

6. Материалы международной научно-технической конференции «Современные электрохимические технологии и оборудование–2021» (г. Минск, 2021);

7. IV Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием «Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы» (г. Улан-Удэ, 2020);

**Публикации.** Результаты диссертационного исследования опубликованы в 17 научных работах, из них: 9 статей в рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК, в т.ч. 2 статьи в изданиях, индексируемых в базах Scopus и Web of Science, 1 патент на изобретение и 7 тезисов в сборниках докладов международных и всероссийских конференций.

**Личный вклад автора включает:** постановку проблем; выдвижение научных идей; разработку плана исследования; проведение комплекса экспериментальных исследований; анализ и интерпретацию полученных в ходе исследования результатов, их обобщение и формулирование выводов по работе; участие в подготовке публикаций по теме диссертации.

**Структура и объем диссертации.** Работа выполнена на 151 страницах машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, общих выводов, заключения, списка обозначений и сокращений, списка литературы (215 наименований), содержит 51 рисунок и 10 таблиц.

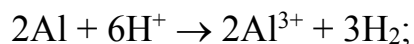
## Глава 1 Литературный обзор

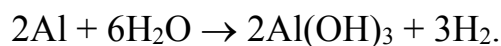
### 1.1 Электрохимическое поведение алюминия в водных растворах электролитов различного ионного состава

Алюминий и его сплавы обладают способностью к самовосстановлению, формируя на своей поверхности защитный слой оксида, известный как пассивная пленка. Этот слой формируется в результате взаимодействия алюминия с воздухом или водой [11-12]. Коррозионная стойкость алюминия во многом зависит от образования на его поверхности естественной оксидной пленки. Пленка оксида алюминия относительно химически инертна и обуславливает пассивное поведение алюминия. Образование пассивной пленки, которая обладает высокой адгезией к поверхности анода, предотвращает растворение алюминия и ограничивает перенос заряда между раствором и электродом.

Наличие примесей металлов и pH раствора оказывают существенное влияние на состав и свойства оксидной пленки, но даже в этом случае алюминий подвержен коррозионному воздействию. При  $\text{pH} < 7$  в качестве продуктов коррозии образуются  $\text{Al(III)}$ , а в сильно щелочной среде – алюминаты. Существенно медленнее коррозия протекает в нейтральной среде, так как соксидно-гидроксидно-солевой состав пленки значительно замедляет процесс коррозии. Питтинговый характер процесса коррозии подтверждается локальным характером разрушений на поверхности металла. При коррозионных процессах на поверхности алюминия отмечается смещение стационарного потенциала в сторону положительных значений ~ на 1 В [13]. Введение в раствор электролита хлорид – ионов способствует активации коррозионного процесса, потенциал при этом смещается в отрицательную сторону, и наблюдается интенсивное газовыделение и разогрев.

Процессы коррозии алюминия в кислых и щелочных растворах можно условно описать уравнениями:





Для алюминия наблюдается отрицательный дифференциальный эффект: при сдвиге потенциала в анодную область и протекании суммарного анодного тока происходит ускорение катодного процесса выделения водорода [13].

Активные центры на поверхности оксида алюминия во многом определяют, наряду с гидроксидами, его физико-химические и каталитические свойства. Исследованию активных центров на поверхности оксида алюминия посвящено значительное количество работ [14-16].

Исследование влияния анионного и катионного состава электролита на процесс растворения алюминиевого анода и выход алюминия по току выявило ряд закономерностей. В присутствии ионов  $\text{Cl}^-$  алюминиевый анод находится в активном состоянии. При этом наблюдается не только электрохимическое, но и химическое растворение алюминия. Хлорид-ионы выступают в роли специфических депассиваторов, предотвращая формирование кислородного барьера. Этот эффект обусловлен высокой растворимостью хлорида алюминия, что поддерживает непрерывность процесса растворения металла. Сульфат-ионы демонстрируют умеренное ингибирующее воздействие на анодное растворение алюминия. Однако особый интерес представляют бикарбонат-ионы, которые проявляют наиболее выраженный тормозящий эффект на этот процесс. Таким образом, состав электролита играет ключевую роль в процессе растворения алюминиевого анода, причем различные ионы могут как способствовать, так и препятствовать этому процессу.

Скорость коррозии алюминиевых анодов зависит главным образом от двух механизмов: образования и наращивания пассивного слоя оксида алюминия и последующего частичного разрушения этого слоя вследствие питтинговой коррозии [17-22]. Алюминий гораздо более подвержен питтинговой коррозии, чем другие металлы, а различные анионы, которые могут присутствовать в растворе, вызывают образование язв. В большинстве практических ситуаций коррозии алюминия химическая реакция адсорбированных на поверхности оксидной пленки анионов с катионами  $\text{Al}$  в

кристаллической структуре оксида оказывает существенное влияние на общий процесс растворения алюминия. Он вызывает местное разрушение пассивной оксидной пленки, за которым часто следует питтинговая коррозия [21-23].

В ряде работ [24-32] исследователи предложили добавлять агрессивные электролиты, такие как NaCl, чтобы уменьшить пассивацию рабочих электродов и увеличить проводимость среды.

На рисунке 1.1 показаны анодная и катодная потенциодинамические поляризационные кривые, полученные на пластинах чистого Al при скорости развертки потенциала 0,5 мВ/с в аэрированном водном растворе без фонового электролита.

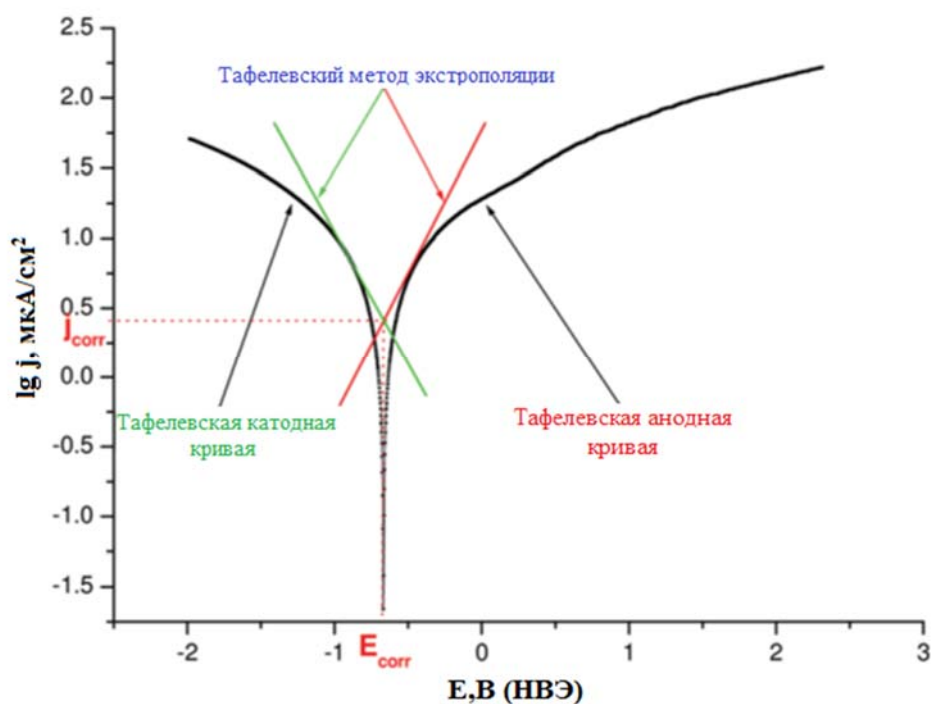


Рисунок 1.1 – Потенциодинамическая поляризационная диаграмма алюминия в аэрированной деионизированной воде и экстраполяция методом Тафеля. Условия: анод – чистый Al (99.9%, 1 см<sup>2</sup>); катод – Pt-проволока; хлорсеребряный электрод сравнения; pH = 7; скорость сканирования: 0,5 мВ/с; T = 25 °C [32]

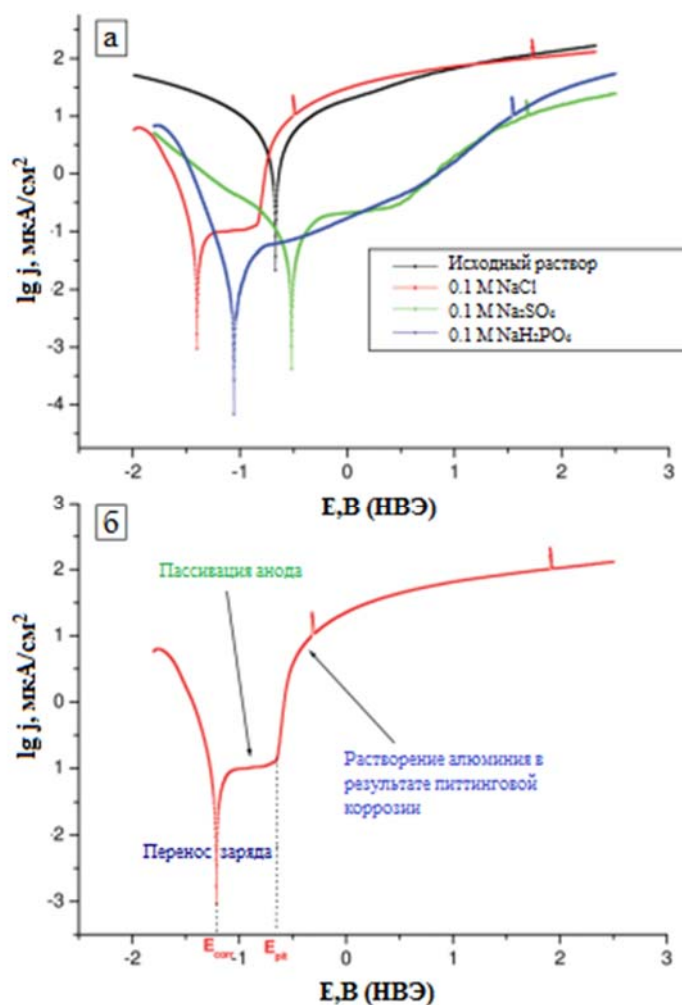


Рисунок 1.2 – (а) Потенциодинамические поляризационные диаграммы алюминия в аэрированных водных растворах, содержащих различные фоновые электролиты. (б) Различные участки поляризационной кривой: перенос заряда, анодная пассивация и питтинговая коррозия. Условия: анод – чистый Al (99.9%, 1  $\text{cm}^2$ ); катод: Pt-проволока; хлорсеребряный электрод сравнения; pH = 9; концентрация NaCl 0,1 M; скорость сканирования: 0,5 мВ/с; T = 25 °C [32]

Как видно из рисунка 1.2, анодная и катодная поляризационные кривые демонстрируют характерное тафелевское поведение. Точные значения потенциала коррозии ( $E_{\text{ср}}$ ) и плотности коррозионного тока ( $j_{\text{ср}}$ ) были определены методом Тафелевских кривых [33, 34]. Анодная поляризационная кривая отражает активное растворение алюминия с последующим

замедлением процесса при высоких плотностях тока. При коррозионном потенциале ( $E_{\text{corr}}$ ) алюминия ток коррозии ( $j_{\text{corr}}$ ) равен 2,6 мкА/см<sup>2</sup>.

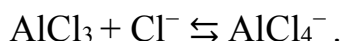
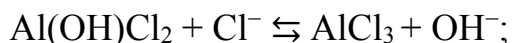
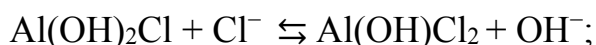
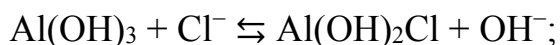
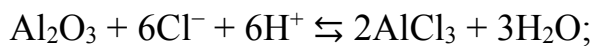
Искривление анодной ветви авторы [32] объясняют выделением продуктов коррозии на поверхности алюминия с образованием незапассивированной поверхностной пленки. Алюминий демонстрирует классическую пассивную область, в которой ток практически не зависит от изменения приложенного потенциала. Отмечено, что плотность тока резко возрастает после достижения определенного значения потенциала питтинговогообразования ( $E_{\text{pit}}$ ). Питтинговой коррозии предшествует равномерное утончение гидроксидно-оксидной защитной пленки до достижения потенциала питтингообразования. После достижения  $E_{\text{pit}}$  плотность тока продолжает незначительно увеличиваться с ростом потенциала. Как можно заметить, природа электролита сильно влияет на плотность тока коррозии и потенциал коррозии.

Потенциал коррозии, смещенный в сторону более отрицательных значений указывает на то, что коррозия алюминия интенсифицируется NaCl или Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Напротив, присутствие NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> увеличивает потенциал коррозии, что указывает на то, что NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> ингибирует коррозию алюминия.

Питтинговая коррозия во многом зависит от природы фонового электролита, поскольку значение потенциала  $E_{\text{pit}}$  варьируется в зависимости от разных электролитов. В присутствии NaCl питтинговая коррозия протекает при значительно более низком потенциале, чем в присутствии электролитов Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>. Скорее всего, это связано с размером хлорид-ионов, которые относительно меньше таковых у ионов сульфата и фосфата.

Повышение концентрации хлорид-ионов интенсифицирует питтинговую коррозию чистого алюминия. Данные ионы обладают способностью проникать через пленку Al(OH)<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образуя растворимые комплексы [14-15]. Повышение концентрации хлоридов еще больше снижает коррозионный потенциал и минимизирует разницу между потенциалом питтингообразования и потенциалом коррозии.

При потенциале, близком к  $E_{\text{pit}}$ , ионы  $\text{Cl}^-$  сильно адсорбируются, и на поляризационных кривых наблюдается рост плотности тока. Это указывает на усиление гидратации пассивной пленки и, следовательно, на ее деградацию, что описывается реакциями:



Сдвиг потенциала коррозии наблюдали при изменении pH от нейтрального до кислого или щелочного значения, т.е. потенциал коррозии  $E_{\text{corr}}$  в нейтральном растворе наиболее низкий и совпадает с потенциалом питтинговой коррозии  $E_{\text{pit}}$ . Колебания потенциала вызваны изменениями pH вблизи поверхности Al-электрода. На основании этих результатов можно определить значение потенциала коррозии ( $E_{\text{corr}}$ )  $-670 \pm 5$  мВ (ХСЭ) для чистого Al в азрированных водных растворах. Это значение близко к величинам, приведенным в работах [14, 35].

Предположительно основным механизмом разрушения металлов в азрированных водных растворах 0,1 М NaCl со значениями pH 2, 5 и 7 является питтинговая коррозия, а потенциал питтингообразования не зависит от характера среды. Напротив, в случае щелочных растворов (значения pH 9 и 11) наблюдается снижение значений потенциала коррозии  $E_{\text{corr}}$  до более отрицательных значений без изменения потенциала питтингообразования. Кроме того, снижение значений коррозионного потенциала  $E_{\text{corr}}$  по сравнению со значениями в кислом и нейтральном растворах указывает на потерю алюминием пассивности, либо вследствие истончения поверхностного оксидного слоя под воздействием гидроксид-ионов ( $\text{OH}^-$ ) (химическое растворение), либо из-за отсутствия первичной оксидной пленки [15, 27].

Сульфат-ионы вызывают значительно меньшую питтинговую коррозию алюминия по сравнению с хлорид-ионами. В растворах, содержащих сульфат-

ионы, происходит частичное растворение пассивной пленки  $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это приводит к снижению скорости электрохимической коррозии алюминия. В противоположность этому, фосфат-ионы полностью предотвращают питтинговую коррозию. Это происходит благодаря образованию нерастворимых соединений, таких как  $\text{AlPO}_4$ . Эти соединения выступают в роли дополнительного ингибитора коррозии алюминия [16, 36-38].

Формы диаграмм Найквиста [32], соответствующие чистому алюминию в водных растворах, содержащих 0,1 М  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , включают один небольшой полукруг в области высоких частот, один вдавленный полукруг и диффузионный «хвост», который кажется наклоненным к оси реального импеданса под углом 45 градусов в области низких частот.

Диффузионный «хвост» на графике импеданса указывает на начало метастабильного питтинга. Кроме того, вдавленный полукруг мог быть обусловлен микроскопической шероховатостью поверхности и наличием пористой пленки продуктов коррозии. Диаметр полукруга в присутствии  $\text{NaCl}$  меньше, чем в присутствии  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , что позволяет предположить, что пассивная пленка, образующаяся на чистом алюминии в присутствии  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , в большей степени защищает металл от коррозии.

Добавление фонового электролита увеличивает ионную проводимость раствора, что является определяющим фактором в любом электрохимическом процессе. Повышение проводимости оказывает существенное влияние на кинетические параметры электрохимических реакций и увеличивает скорость коррозии алюминия.

В щелочной среде коррозия алюминия приводит к формированию на анодной поверхности пористого слоя, состоящего из аморфного гидроксида и кристаллического оксида алюминия [15, 27, 39]. Данный пористый слой характеризуется неоднородной структурой и неравномерным распределением пор, что существенно замедляет коррозию алюминия, но не обеспечивает полной защиты поверхности. Увеличение анодного потенциала разрушает

этот слой за счет диффузии анионов. Протекают также реакции анионного обмена между гидроксид-ионами и анионами фонового электролита с образованием растворимых комплексов алюминия. Этот обмен также вызывает прямое растворение пассивного слоя. Эти явления обуславливают питтинговую коррозию алюминия.

В среде  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  наблюдается равномерно распределенная питтинговая коррозия. Алюминиевая пластина, поляризованная в присутствии  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , полностью покрывается белым пористым слоем, который предположительно является малорастворимым соединением  $\text{AlPO}_4$ . Замечено, что коррозия алюминия более интенсивна в присутствии  $\text{Cl}^-$  - ионов, чем в присутствии  $\text{SO}_4^{2-}$  или  $\text{PO}_4^{3-}$ . Фосфат-ионы ингибируют коррозию алюминия за счет образования защитного слоя фосфата алюминия (фосфатирования) [32].

Таким образом, электрохимическое поведение алюминия в водных растворах электролитов в значительной мере зависит от анионного состава. При этом следует отметить, что практически нет исследований, посвященных оценке влияния катионного состава на процессы анодного растворения алюминия.

## **1.2. Электрохимическое и химическое растворение алюминия**

В обзоре [40] локализованную коррозию алюминиевых сплавов представляют, как многоэтапный процесс, инициируемый хемосорбцией на поверхности оксидного слоя, за которой следует его пробой и последующая ионизация металлической матрицы.

Процесс растворения металлов характеризуется одновременным протеканием электрохимического и химического механизмов растворения. Кинетика этих процессов демонстрирует высокую чувствительность к ряду факторов, включая электродный потенциал, ионный состав электролита и температурный режим [41-42]. Особый интерес представляет влияние анионного состава: скорость растворения регулируется не только природой анионов, но и их относительными концентрациями (например,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,

$\text{Cl}^-$ ), а также общей ионной силой раствора [42]. Среди анионов-активаторов хлорид-ионы занимают лидирующую позицию по эффективности.

Исследование [43] рассматривает совместное влияние  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Cl}^-$  на ионизацию алюминиевого анода. Авторы показали, как электродный потенциал влияет на характер химико-электрохимического механизма анодной поляризации, а также продемонстрировали зависимость скорости растворения алюминиевого сплава от состава электролита и температурного режима. Установлено, что в условиях доминирования электрохимического растворения, изменение pH среды оказывает минимальное влияние на кинетику процесса, которая определяется преимущественно концентрацией галогенид-ионов.

Хроноамперометрические исследования [44] выявляют поведение Al в нейтральных растворах, содержащих  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ -ионы: металл демонстрирует устойчивое пассивное состояние. При этом сульфатная среда способствует формированию более резистентной пассивной пленки по сравнению с нитрат-ионами.

Анодная поляризация алюминия в хлоридсодержащих растворах инициирует иное поведение металла. В этих условиях наблюдается явление локальной активации алюминия [45], что находит отражение в трансформации формы анодных поляризационных кривых (АПК) при увеличении концентрации активирующих ионов (рис. 1.3 и 1.4).

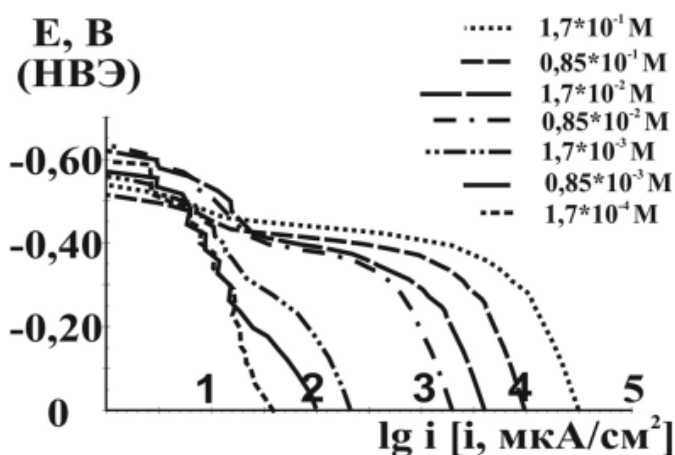


Рисунок 1.3 – АПК алюминия в растворах  $1,7 \cdot 10^{-1}$  –  $1,7 \cdot 10^{-4}$  М NaCl ( $v_p = 3$  мВ/с,  $t = 20$  °С) [45]

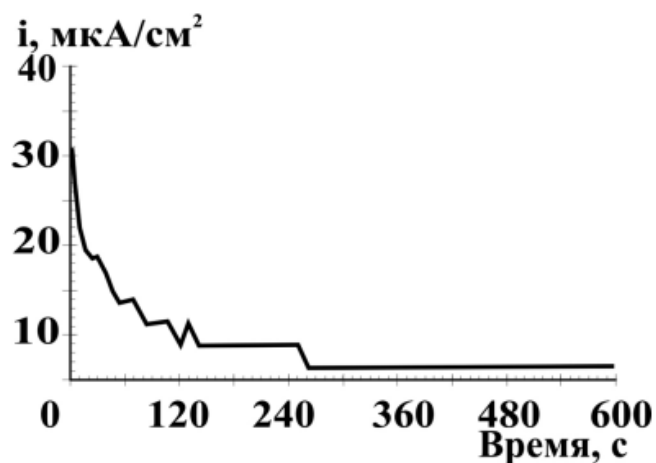


Рисунок 1.4 – Хроноамперограмма алюминия  $1,7 \cdot 10^{-1}$  М растворе NaCl (при  $E = -0,50$ В) [45]

При низких концентрациях  $\text{Cl}^-$  (менее  $8,5 \cdot 10^{-3}$  М) процесс локальной активации характеризуется колебаниями анодного тока. Это явление может быть объяснено циклическими переходами электрода между активным и пассивным состояниями, вызванными формированием и растворением пассивной пленки [46].

Анодная поляризация алюминия в растворах с концентрацией хлорид-ионов от  $1,7 \cdot 10^{-4}$  М до  $1,7 \cdot 10^{-1}$  М приводит к локальной активации металла. В этих условиях потенциал локальной активации ( $E_{\text{ла}}$ ) варьируется от  $-0,15$  до

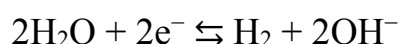
-0,52 В, а потенциал коррозии ( $E_{кор}$ ) - от -0,52 до -0,64 В, причем эти значения смещаются по мере увеличения концентрации хлорид-ионов.

При достижении  $E_{ла}$  наблюдается резкий рост анодного тока, и электрод становится практически неполяризуемым. Это связано с усилением адсорбционной способности  $Cl^-$ -ионов и может быть интерпретировано с точки зрения теорий конкурентной адсорбции и нуклеофильного замещения, согласно исследованиям [46-48].

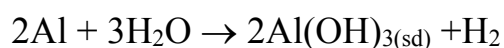
Как теоретически, так и экспериментально определенное количество алюминия при плотности тока  $10 \text{ мА/см}^2$  линейно возрастает с увеличением удельного электрического заряда при  $Q_3 \leq 2,5 \text{ А} \cdot \text{ч/л}$ . В начале гальваностатического электролиза измеренные концентрации алюминия хорошо коррелируют с теоретически рассчитанными концентрациями. Однако, для удельного электрического заряда более  $0,5 \text{ А} \cdot \text{ч/л}$  экспериментальные значения превышали теоретические значения, и разрыв между ними расширялся с ростом удельного электрического заряда. Следует отметить, что аналогичные результаты были получены и другими авторами [49-52]. В работах [49-52] измеряли количество алюминия при различных плотностях тока после потребления одинакового количества удельного электрического заряда. Это объяснено тем, что увеличение плотности тока приводит к протеканию вторичных реакций, которые могут идти параллельно с анодным растворением металла, таких как выделение кислорода и образование гипохлорит-ионов при анодном окислении хлорид-ионов [53-55]. Побочные реакции снижают эффективность анодного растворения алюминия. Кроме того [32], увеличение плотности тока приводит к росту скорости выделения водорода и уменьшению размера пузырьков  $H_2$ , образующихся на катодных участках, а ионы  $Al^{3+}$  реагируют с гидроксид-ионами ( $OH^-$ ) с образованием  $Al(OH)_3$ .

Динамику изменения концентрации алюминия исследовали с помощью гравиметрического анализа. Эксперимент проводился путем погружения идентичных алюминиевых пластин площадью  $24 \text{ см}^2$  в  $0,1 \text{ М}$  водные растворы

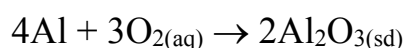
NaCl с pH 9. Исследователи интерпретировали полученные результаты в контексте анодного поведения и объяснили их формированием защитного слоя на поверхности алюминиевого электрода. Этот слой, состоящий из гидроксида и оксида алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), препятствует дальнейшему химическому растворению алюминия, что подтверждается в работах [56-59]. Процесс образования защитного слоя на алюминии в растворах может быть описан следующими химическими реакциями:



Общая химическая реакция:



Кроме того, в присутствии растворенного кислорода алюминий может напрямую окисляться до оксида алюминия:



Исследования подтверждают возможность химического растворения алюминия. Однако, количество алюминия, растворенного путем химического окисления растворенным кислородом при pH 9, оказывается незначительным в сравнении с количеством, растворенным при анодном окислении. Химическое растворение в данных условиях не может полностью объяснить наблюдаемое расхождение. Это несоответствие можно объяснить тем, что условия химического растворения алюминия отличаются от реальных условий и pH вблизи алюминиевых электродов при гальваностатическом электролизе. В частности, среда около катодных участков становится сильнощелочной вследствие восстановления воды до  $\text{H}_2$  и формирования ионов  $\text{OH}^-$ .

В средах с pH ниже 10 химическое растворение алюминия незначительно. Однако при более высоких значениях pH наблюдается увеличение концентрации растворенного алюминия в водных средах [32]. Эти данные указывают на значительную зависимость химического растворения алюминия от pH приэлектродного пространства. Тем не менее, точное измерение pH у поверхности электродов представляет сложности, что

затрудняет точное определение количества химически растворенного алюминия. Избыточное количество растворенного алюминия по отношению к закону Фарадея связано, главным образом, с химическим растворением алюминия, которое становится более выраженным при pH выше 11. В работах [49-52] указывается, что скорость химического растворения алюминия в воде зависит от pH при значениях, превышающих 12.

На основании данных [56-61] плотность тока и природа фонового электролита являются основными параметрами, которые могут вызывать изменения pH во время гальваностатического электролиза.

Для растворов с начальным  $\text{pH} > 9$ , последующее его снижение можно объяснить усиленным потреблением ионов  $\text{OH}^-$  при формировании анионных гидроксокомплексов  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  и  $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ . Важно отметить, что в сильнощелочных условиях количество ионов  $\text{Al}^{3+}$ , образующихся при химическом растворении, играет существенную роль в общем количестве ионов алюминия, генерируемых *in situ*. Чем ближе начальное значение pH к 9, тем быстрее происходит стабилизация pH, что можно объяснить буферным эффектом гидроксокомплексов алюминия, которые уравнивают квазистатическое изменение концентрации гидроксильных ионов за счет образования мономерных и полимерных комплексов алюминия. В среде могут образовываться несколько пар кислотных оснований, которые буферируют до  $\text{pH} \approx 9$ .

Примечательно, что в присутствии  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  или  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  pH раствора стабилизируется на значении, превышающем pH 10, что облегчает растворение  $\text{Al}(\text{OH})_3$  с образованием анионных гидроксоалюминиевых соединений, таких как  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  и  $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ . Образование этих частиц затрудняет флокуляцию и электроосаждение, в то время, как в случае с  $\text{NaCl}$  pH на протяжении всего эксперимента остается в пределах 8,3–9,3. В этом диапазоне pH осаждается аморфный гидроксид алюминия ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ), который имеет большую площадь поверхности [52, 56-61].

В исходных условиях при  $\text{pH} < 7$  в ходе электролиза  $\text{pH}$  возрастает; однако он уменьшается в растворах с исходным  $\text{pH} > 9$ . Эти результаты могут быть связаны с природой гидроксоалюминиевых комплексов, образующихся при анодном растворении алюминия. В кислых и нейтральных средах ионы гидроксида, образующиеся на катодных участках, практически не участвуют в формировании катионных и нейтральных гидроксокомплексов алюминия. Избыток ионов  $\text{OH}^-$  в данных условиях приводит к повышению  $\text{pH}$  среды.

Раствор в области локального коррозионного очага (активного питтинга) отличается высокой концентрацией металлической соли с активирующим анионом и низким уровнем свободной воды. Это соотношение поддерживается благодаря точному балансу миграционных и диффузионных потоков в питтинг и из него. Анионы-активаторы накапливаются в полости питтинга из-за их участия в электрохимическом анодном процессе через образование промежуточных комплексов. Гидролиз этих комплексов около устья питтинга способствует их регенерации.

Для алюминия активирующая способность анионов может быть представлена в виде убывающего ряда [62, 63-65]:



Образовавшиеся в химической стадии ионы металла конечной степени окисления могут играть роль катодного деполяризатора - коррозия происходит с такой скоростью, с какой окислитель доставляется диффузией в зону реакции. Анионы  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  и  $\text{I}^-$  являются депассиваторами, которые адсорбционно вытесняют или частично замещают пассивирующий кислород на поверхности металла, образуя поверхностный комплекс, способный затем переходить в раствор [66]. Эта реакция происходит только при определенном потенциале и на участках поверхности, где концентрация галогенид-ионов достигает критического уровня, и зависит от природы металла и состава раствора [41].

При анодной поляризации алюминия и его сплавов в водных растворах галогенидов обнаруживается следующее явление: с увеличением анодной

плотности тока возрастает скорость выделения водорода, а потери металла превышают ожидаемые значения, полученные при кулонометрических измерениях. Это явление, известное как отрицательный дифференц-эффект (ОДЭ) [67], привлекло внимание многих исследователей, и его природа обсуждается в ряде научных работ [64, 67-74].

Для объяснения ОДЭ предложены три основные теории: пленочная, дезинтеграции металлов и образования ионов промежуточной степени окисления.

Приверженцы пленочной теории [67-74] утверждают, что ОДЭ возникает из-за частичного разрушения оксидных пленок на поверхности металла при прохождении анодного тока. Это приводит к прямому контакту атомов металла с молекулами воды, что сопровождается выделением водорода.

Альтернативная точка зрения, предложенная другими учеными [75, 76], связывает ОДЭ с взаимодействием ионов алюминия низшей валентности, образующихся при анодном окислении металла, или субмикроскопических частиц металла, диспергированных в растворе, с водой.

На проявление отрицательного дифференц-эффекта влияют различные факторы, включая плотность тока, анионный состав раствора, pH, температуру и физико-химические свойства металла, которые учитываются константой "а" в уравнении Тафеля. Исследования Е. Г. Иванова и его коллег [68, 73, 77] показали, что кинетика процесса выделения водорода существенно зависит от изменений физико-химических свойств металла, отраженных в константе "а" уравнения Тафеля, а также от состояния поверхности, в частности, от структуры двойного электрического слоя (ДЭС).

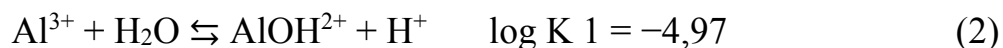
В итоге, анодная поляризация алюминия в водных растворах галогенидов сопровождается явлением ОДЭ, которое приводит к увеличению общего количества растворенного алюминия. В результате этого эффекта выход по току превышает теоретически ожидаемый на 30-40 % [78].

### 1.3 Образование комплексов алюминия при растворении

Растворение алюминия приводит к образованию ряда его соединений, которые зависят от pH, концентрации, температуры и времени. Если «голую», свободную от оксидов поверхность алюминия подвергнуть воздействию водного электролита, ионизация элементного алюминия происходит быстро, с постоянной времени  $< 10^{-5}$  с [62]:

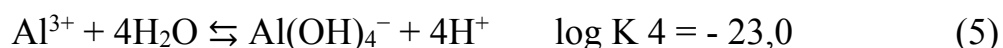
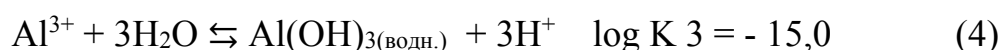
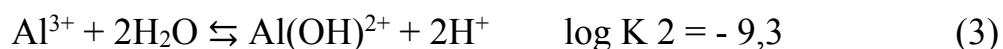


В электролите с  $\text{pH} > 3$  [79] ион  $\text{Al}^{3+}$  гидратируется с координационным числом 6, а равновесие достигается примерно за 1 мкс [80]. Гидратированный ион  $\text{Al}^{3+}$  подвергается очень быстрой реакции гидролиза:



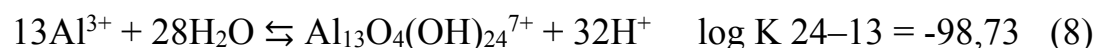
с константами скорости прямой и обратной реакций при 25 °С, определенными экспериментально в [81-82].

В разбавленных растворах наблюдается образование продуктов мооядерного гидролиза в виде  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  [79]:



К сожалению, кинетические данные для прямой и обратной реакций (3)-(5) до настоящего времени не определены.

Помимо мооядерных форм, полагают [79], что при гидролизе  $\text{Al}^{3+}$  должны образовываться также следующие полиядерные формы:  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Al}_3(\text{OH})_4^{5+}$  и  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}^{7+}$ :



Небольшие полиядерные частицы  $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$  образуются гораздо быстрее, чем две другие. Для реакции (6) константа скорости прямой реакции была предсказана в работе [82, 83],  $10^{-2} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  в воде при 25 °С; константу

скорости обратной реакции можно оценить, используя константу равновесия  $10^{-6,27}$  [82], что дает примерно  $10^8 \text{ M}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$  [84].

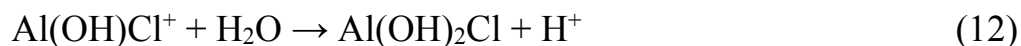
Экспериментально установлено, что раствор в углублениях и щелях алюминия имеет более низкие значения pH по сравнению с раствором в объеме [40, 85-88], обычно ниже 4.

В растворе хлоридов обе формы  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{AlOH}^{2+}$  могут реагировать с ионами  $\text{Cl}^-$  [68]:



Кинетические данные для реакций (9), (10) были определены экспериментально в работе [89]. В исследовании [90] уравнения скорости получены на основе релаксационной кинетической теории с учетом параллельного протекания реакций (9), (10), где лимитирующей стадией является реакция комплексообразования гидратированного катиона с хлоридом (10).

Обе катионные формы,  $\text{AlCl}^{2+}$  и  $\text{Al(OH)Cl}^+$ , далее реагируют с водой с образованием относительно стабильного соединения  $\text{Al(OH)}_2\text{Cl}$ , который представляет собой исходную твердую фазу, аморфный основной хлорид алюминия, с постоянной времени около 3 дней [91], что дает значение константы скорости примерно  $4 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ :



Далее выпадает в осадок переходный аморфный  $\text{Al(OH)}_3$ ,



Это может привести к образованию таких кристаллических форм, как  $\alpha$ - $\text{Al(OH)}_3$  (гиббсит) и  $\gamma$ - $\text{Al(OH)}_3$  (байерит) [79]:

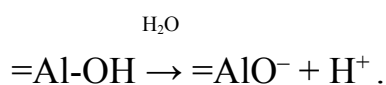
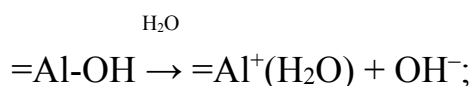


Согласно принятой теории для неорганических оксидов, заряд на поверхности возникает из-за наличия амфотерных групп, которые могут ионизироваться:

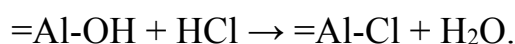


Таким образом, для подобных межфазных границ ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{OH}^-$  выступают в роли потенциалопределяющих ионов (ПОИ). Формирование поверхностных групп  $\text{AlOH}$  происходит в результате гидратации поверхности и разрушения алюмоокислородных связей  $\text{Al-O-Al}$ . Процесс диссоциативной хемосорбции молекул воды на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  носит активированный характер, следовательно, интенсивность гидроксилирования поверхности при взаимодействии с водой может быть зависима от температурного фактора.

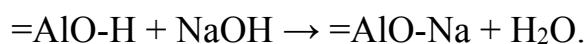
Во время процесса заряжения поверхности оксида алюминия в средах, рН которых приближается к нейтральному значению, поверхность может приобретать либо незначительный положительный, либо незначительный отрицательный заряд. Это происходит вследствие гидролиза поверхностных групп:



При взаимодействии с кислотой имеет место реакция



При взаимодействии со щелочью протекает реакция



Незначительного растворение оксида происходит не только в щелочной и кислой средах, но и в нейтральной. На основании комплекса проведенных исследований ультрадисперсного  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  полагается, что в кислых и нейтральных средах при разрыве связей  $\text{Al-O-Al}$  на поверхности частиц образуются многозарядные полиядерные катионные аква- и гидроксокомплексы алюминия, являющиеся ПОИ: в кислых средах – с составом от  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$  до  $[\text{Al}_{96}(\text{OH})_{264}]^{24+}$ , в нейтральной области рН – состава  $[\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+}$ ,  $[\text{Al}_8(\text{OH})_{22}]^{2+}$ . Отрицательный заряд поверхности оксида в щелочной области обусловлен адсорбцией  $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ .

Согласно обзору [92], при значениях pH выше изоэлектрической точки (ИЭТ) отрицательный заряд на поверхности оксидов алюминия обусловлен адсорбцией гидроксил-ионов. При  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ИЭТ}}$  наиболее вероятными ПОИ для бемита являются полиядерные катионные комплексы алюминия, формирующиеся в результате растворения бемита в дисперсионной среде и адсорбирующиеся на поверхности частиц. Наиболее устойчивым считается комплекс  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ .

На состав и выход продукта при этом существенно влияет и плотность тока. В электролизере с алюминиевым анодом различают анодную  $i_a$ , катодную  $i_k$  и среднюю  $i_{\text{ср}}$  плотности тока, связь между которыми определяется уравнением:  $\sqrt{i_a \cdot i_k}$ .

С ростом средней плотности тока выход по току алюминия увеличивается. Повышение плотности тока сопровождается ростом напряжения. Чрезмерное увеличение плотности тока может привести к разряду посторонних ионов на катоде, что будет приводить к снижению выхода по току.

Оказывает влияние и расстояние между электродами. Увеличение межэлектродного расстояния, с одной стороны, способствует росту выхода по току. Его увеличение приводит к росту падения напряжения в электролите, что связано с дополнительным расходом энергии. Поэтому при конструировании электролизёра выбирается оптимальное межэлектродное расстояние, которое обычно составляет 7- 9 см.

#### **1.4 Особенности гидродинамического режима в электролизере и его влияние на электрохимические и химические процессы**

На процесс растворения и последующие трансформации продуктов сильное влияние оказывает также гидродинамический режим. Растворение можно охарактеризовать как многоступенчатый процесс, состоящий из нескольких последовательных этапов. Первоначально происходит переход вещества с поверхности твердого тела в раствор, находящийся в

непосредственной близости от границы раздела фаз. Затем следует стадия транспортировки растворенного вещества от приповерхностной области в основной объем раствора. Этот перенос осуществляется посредством двух механизмов: молекулярной диффузии, обусловленной хаотическим движением частиц, и турбулентной диффузии, вызванной неоднородностями потока жидкости.

При электролизе происходит перенос вещества с электрода в раствор и обратно, обусловленный совокупностью процессов: миграции ионов, диффузии и конвекции. Перемешивание электролита способствует уменьшению диффузионного слоя на электроде и ускорению конвективного переноса ионов. Однако значительная турбулентность может неблагоприятно влиять на миграцию ионов. Поэтому предпочтителен режим интенсивной циркуляции электролита [93].

В электролитических растворах, помимо диффузионного потока, наблюдается также миграционное движение ионов. Это усложняет описание гравитационной конвекции в электрохимических системах, увеличивая число переменных и делая уравнения более комплексными по сравнению с тепловыми системами. В результате формируется сложная картина нелинейных взаимодействий между концентрационными, гидродинамическими и электрическими полями. Вероятность возникновения гравитационной конвекции выше в растворах средней и высокой концентрации. Это объясняется тем, что в таких растворах наблюдается более интенсивный разогрев и формируются более крутые градиенты концентраций. Причина этого явления кроется в том, что предельная плотность электрического тока, которая пропорциональна концентрации раствора, достигает более высоких значений в концентрированных растворах [94].

Перечисленные эффекты в значительной мере нивелируют различия в индивидуальных параметрах отдельных компонентов раствора, перенос реагирующего вещества в приэлектродном слое раствора многокомпонентной системы осуществляется «ансамблем» частиц [95].

Поскольку геометрия электрохимической ячейки оказывает сильное влияние на поле потока, различают различные конфигурации реакторов. Их условно подразделяют на четыре группы (рис. 1.5). Первая из них конфигурация с одним электродом – Single Electrode Configuration, SEC (рис. 1.5а), состоит из одного электрода, т.е. предполагается, что противоэлектрод расположен достаточно далеко. Далкильд [96] использовал это условие для численного исследования потока в целях упрощения. Вторая конструкция с принудительной конвекцией – Forced Convection Design, FCD (рис. 1.5б) – наиболее характерна для промышленных процессов: электролит циркулирует в межэлектродном зазоре с помощью внешнего насоса. Третья конфигурация циркуляции, вызванной свободной конвекцией – Free Convection Induced Circulation Configuration, FCICC (рис. 1.5с), чистый поток создается в межэлектродном зазоре из-за поднимающихся пузырьков, вызывающих конвекцию. Эта геометрия соответствует некоторым электрохимическим приложениям, где общий поток создается за счет вышеупомянутого эффекта эрлифта (Boissonneau and Byrne, 2000) [97]. В четвертом варианте нет конфигурации чистого потока – No Net Flow Configuration, NNFC (рис. 1.5г) – свободная поверхность жидкости препятствует возникновению чистого потока жидкости в ячейке: вблизи электродов электролит увлекается пузырьками газа вверх и перемещается, вниз вблизи центральной части, образуя две петли циркуляции. Фактически в условиях вынужденной конвекции этот эффект может быть замаскирован турбулентным рассеиванием или интенсивной конвекцией пузырьков.

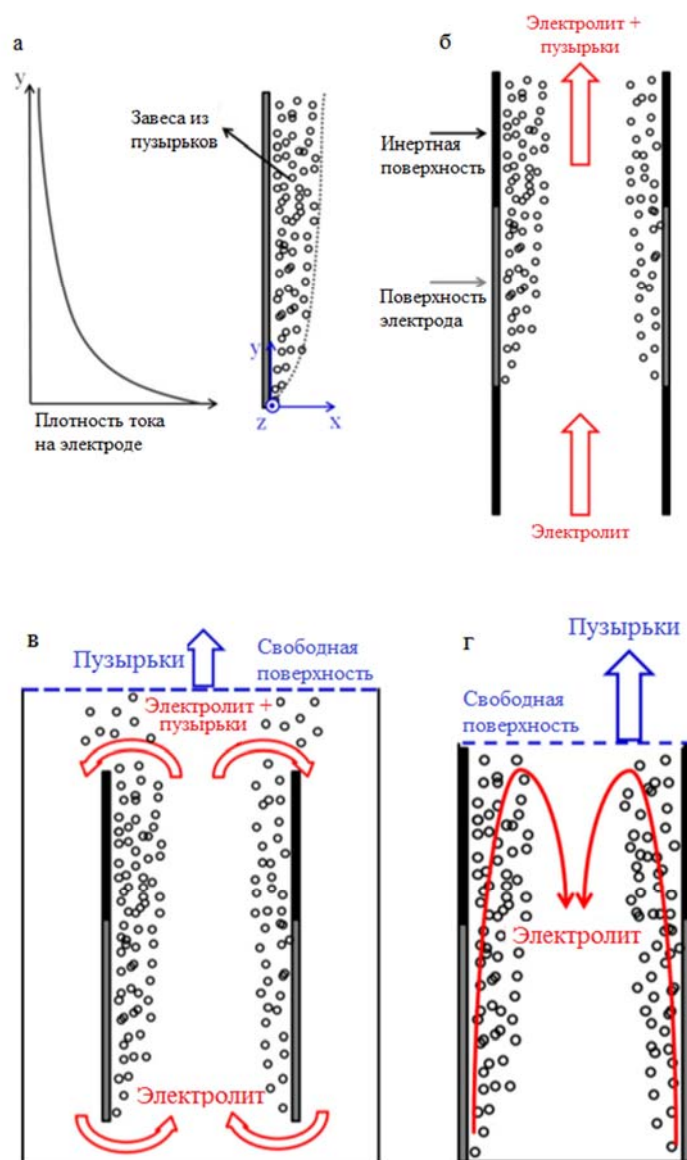


Рисунок 1.5 – Различные варианты (а) одним электродом – Single Electrode Configuration, SEC; (б) принудительной конвекцией – Forced Convection Design, FCD.; (в) циркуляцией, вызванной свободной конвекцией – Free Convection Induced Circulation Configuration, FCICC; (г) нет конфигурации исходного потока – No Net Flow Configuration, NNFC [96]

Двигаясь вверх по мере интенсификации движения потока, пузырьки рассеиваются по всему межэлектродному промежутку, если канал имеет достаточную длину. Однако экспериментальные исследования показали, что, хотя большинство пузырьков поднимается вдоль поверхности электрода (в виде пузырьковой завесы, см. рис. 1.5), некоторые из них движутся к центру

канала по вертикали на расстоянии, значительно меньшем длины, необходимой для стабилизации потока, отмечено Riegel et al. [98] и Абделуахед и др. [99]. В случае ячеек FCICC, при визуализации потока, проведенной Буассонно и Бирном [97], обнаружено, что пузырьки «прыгают» к центральной области после слияния вблизи электродов, увлекая за собой более мелкие пузырьки. Авторы [100] сообщили, что большинство пузырьков, достигающих центральной части канала, переносятся жидкостью, движущейся вниз. Было замечено, что в этой области размер пузырьков уменьшается по направлению книзу, поскольку только самые маленькие пузырьки могут перемещаться в нижнюю часть ячейки.

Изменение геометрических параметров и соотношения площадей электродов предоставляет возможность управлять удельной скоростью электрохимических реакций на электродах и реализовывать различные механизмы электро- и массопереноса [101-105]. Ключевыми условиями в этом контексте выступают: значительная разница в площадях катода и анода, а также заполнение электролизера фоновым электролитом. При соблюдении этих условий ток электролиза приближается к предельным токам ( $i_{пр}$ ) массообмена [103]. Применение фонового электролита, в котором концентрация ионов значительно превышает концентрацию реагирующих веществ, позволяет пренебречь эффектом миграции в электрическом поле. Это существенно упрощает анализ и моделирование электрохимических процессов в системе. В таких условиях массоперенос определяется процессами конвективной диффузии [104].

Электрогенерированные пузырьки не монодисперсны, их типичный диаметр варьируется от нескольких десятков до нескольких сотен микрометров. Как отмечают Сен-Пьер и Рэгг [106], размер пузырьков зависит от ряда факторов, например, природы электролита и его физико-химических свойств (рН и поверхностного натяжения), природы газа, физических параметров (температуры и давления), гидродинамических условий (расхода и геометрии реактора), наличия поверхностно-активных веществ, материала

электрода и шероховатости его поверхности. Особую роль может играть геометрическая конфигурация электролизера [102].

Авторы работ [107, 108] посчитали, что процесс на центральном электроде определяет поведение коаксиального бездиафрагменного электрохимического реактора в целом.

Средний размер пузырьков обычно увеличивается с ростом плотности тока, т.е. со скоростью потока электрогенерированного газа в соответствии с законом Фарадея [99, 109-110] среди других), и снижается при наличии принудительной циркуляции [111].

Abdelouahed L. и др. [99] сообщили об увеличении среднего диаметра пузырьков по высоте электрода, что, по их мнению, связано с массопереносом в электролите, поскольку слияние пузырьков при электрогенерации происходит редко. Согласно визуализации потока, выполненной Буассонно и Бирном [107], оторвавшиеся пузырьки продолжают расти вблизи электрода, в то время как пузырьки в центральной части канала существенно не увеличиваются в размерах по всей длине ячейки. Последнее явление авторы связывали с низкой концентрацией растворенного газа на расстоянии от электродов. Nierhaus и др. [112] использовали маркировку лазером при затемнении для измерения диаметра пузырьков в реакторе с «перевернутым вращающимся дисковым электродом». Этот метод обеспечивает точные измерения, поскольку позволяет идентифицировать пузырьки, которые находятся в фокусе. Однако, как упоминалось ранее, лазерный метод может оказаться безуспешным в случае ячеек с узкой щелью.

Авторы работ [97, 99, 113] провели измерения доплеровской скорости лазером в ячейке с циркуляцией, вызванной свободной конвекцией (FCICC) и зафиксировали ламинарно-турбулентный переход в пузырьковом пограничном слое (поток предполагался локально турбулентным при интенсивности колебаний скорости более 10%).

О таком же гидродинамическом поведении сообщили Aldas и др. [113] в случае реакторов с циркуляцией, вызванной свободной конвекцией (FCD), где

форма пузырьковой завесы становится неправильной по направлению к верхней части электродов. Этот переход к турбулентности, вероятно, связан с псевдотурбулентностью, вызванной пузырьками.

Результаты Sasaki и др. [110] показывают, что ширина пузырьковой завесы увеличивается с ростом скорости потока газа. Были упомянуты и другие потенциальные причины распространения газовых пузырьков: турбулентное рассеивание (особенно, в ячейках FCD), столкновения между пузырьками [114], эффект подъемной силы [99], подъемная сила, вызванная стенками, силы электростатического отталкивания, поскольку поверхности пузырьков заряжены отрицательно при pH выше 4 [99, 115]. Следует подчеркнуть, что численные результаты [100] предположили, что сопротивление пузырька электролиту способно само расширять пузырьковую завесу, хотя вышеупомянутые эффекты вносят свой вклад в общее явление.

Abdelouahed и др. [116] сообщили, что задержка пузырьков увеличивается в направлении кверху, прежде чем достичь плато над активной областью электрода. Sasaki и др. [110] предположили, что максимальное значение газосодержания достигается не на поверхностях электродов, а вблизи них.

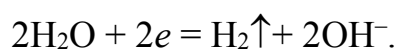
Авторы работ [98-113] выбрали методику измерения газосодержания в реакторах FCD с использованием метода удельного сопротивления, что позволяет оценить газосодержание с помощью эмпирических методов корреляции, например, корреляции Брюггемана или Максвелла.

Boissonneau и Byrne [97] измерили скорость пузырьков в ячейке шириной 3 мм с использованием Laser Doppler Velocimetry (LDV) обратного рассеяния: пузырьки действовали как затравочные частицы. В отличие от Abdelouahed [117], соответствующие измерения осевой скорости вдоль зазора между электродами могут быть выполнены непосредственной близости от стенок и за их пределами.

Данные LDV, полученные Boissonneau и Byrne [97], выявили квазипараболический профиль осевой скорости пузырьков под электродами.

Показано, что скорость подъема пузырьков увеличивается с ростом плотности тока, т.е. с увеличением скорости потока газа, поскольку конвекция, вызванная плавучестью, становится более интенсивной. Профиль осевой скорости между электродами выравнивается из-за ускорения потока, вызванного двумя пузырьковыми завесами. При более высоких значениях он приобретает М-образную форму, т.е. с двумя пиками скорости вблизи электродов и минимумом в центре [110].

Моделирование электрохимических явлений позволяет определять скорости транспорта различных ионов, а также распределения плотности тока и потенциала в объеме ячейки и, в частности, на поверхности электродов. Авторы работ [107-108, 118] постулировали, что поскольку электролизер содержит инертный раствор, при достижении определенного порогового значения разности потенциалов на электродах начинают происходить процессы окисления и/или восстановления молекул воды [119]. В частности, на катоде могут наблюдаться следующие реакции:



При использовании центрального узкоцилиндрического электрода исследователи предполагают, что динамика процесса определяется сочетанием молекулярной диффузии и конвекции. Однако, учитывая, что молекулярная диффузия эффективна лишь на небольших расстояниях (около 0,1 см), авторы [104, 120] пришли к выводу, что её влияние существенно только в начальной фазе процесса (~1–10 с). Последующий перенос вещества на более значительные расстояния обусловлен преимущественно конвективными процессами.

В случае коаксиального бездиафрагменного электролизера исследователи [121] предполагают радиальное распределение продукта реакции в непосредственной близости от внешнего электрода. Учитывая сложность решения уравнений, учитывающих цилиндрическую геометрию, авторы рассматривают упрощенную модель. При этом они опираются на ряд допущений и положений [121], позволяющих пренебречь эффектами

миграции и диффузии ионов. Авторы [121] подчеркивают, что ключевую роль в переносе вещества в объеме электролизера играет конвекция.

Моделирование газожидкостного массопереноса позволяет оценить доли растворенных газов, которые соответственно переходят в газовую фазу и могут покинуть реактор в растворенном состоянии. Модель, подходящая для моделирования работы электролизера, в которой гетерогенное зародышеобразование в газе обусловлено пересыщением растворенных газообразных частиц, была предложена авторами работ [122-123].

При моделировании радиального изменения концентрации, обусловленного конвективным переносом, исследователи прибегают к ряду упрощений. В частности, они рассматривают цилиндрический объем небольшой высоты, пренебрегая в первом приближении изменением концентрации по вертикали ( $\Delta h$ ). На основе этих допущений выводится уравнение, описывающее распределение концентрации в радиальном направлении. При учете  $100 \cdot r_0 < R$  зависимость выглядит следующим образом [124-125]:

$$c = c_0 \left( 1 - e^{\frac{v}{D}(r-R)} \right) \quad (1.6)$$

Визуализацию решения демонстрирует график, показывающий зависимость нормированной концентрации продуктов реакции на центральном электроде от радиального расстояния. На рис. 1.6 приведены примеры таких зависимостей  $c/c_0$  при различных скоростях конвекции:

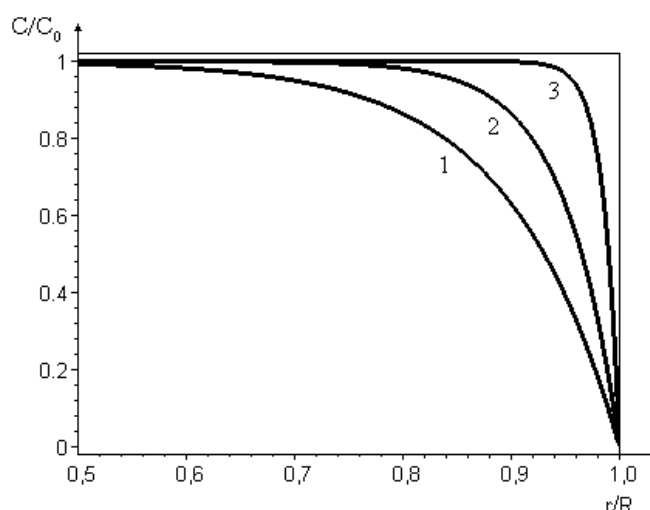


Рисунок 1.6 – Зависимость  $c/c_0$  при разных скоростях конвекции  $v = D(1)$ ;  $v = 2D(2)$ ;  $v = 7D(3)$ ; ( $D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ , радиус центрального электрода  $r_0 = 0,1 \text{ см}$ ,  $R = 10 \text{ см}$ ) [121]

Экспериментальное подтверждение зависимости концентрации от радиального расстояния было проведено на примере электролиза раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0,2 г/л) с использованием оксидно-рутениево-титанового анода (ОРТА). В качестве индикатора был введен 0,1 %-ный раствор фенолфталеина [121].

При изучении конвективных процессов исследователи исключили из рассмотрения область, непосредственно прилегающую к центральному электроду, где наблюдается восходящий конвективный поток. Важно отметить, что в данной ситуации, в отличие от диффузионной модели трубчатого проточного аппарата, конвекция и диффузия действуют в одном направлении [126].

Учитывая эти особенности, авторы исследования [121] модифицировали исходную модель. Они внесли изменения в уравнение, изменив знак перед членом, описывающим конвективный поток. Это позволило более точно отразить реальные процессы, происходящие в электролизере

$$\frac{\partial}{\partial t} C(z, t) = D_{\Pi} \frac{\partial^2}{\partial z^2} C(z, t) + V_{\text{к}} \frac{\partial}{\partial z} C(z, t), \quad (1.7)$$

где  $D_{\text{п}}$  – коэффициент продольного перемешивания,  $V_{\text{к}}$  – скорость конвективного потока.

Решением уравнения (1.7) является [127]

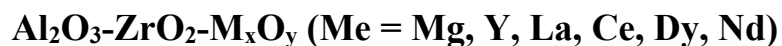
$$C(z, t) = C_0 \cdot e^{\left(-\frac{V_{\text{к}}}{D_{\text{п}}}z\right)} \left(1 - e^{(-kt)}\right) \quad (1.8)$$

В данном случае конвективные потоки возникают под влиянием двух основных факторов: теплового потока от центрального электрода и, что более существенно, процесса газовыделения на нем [121, 128]. Применение узкоцилиндрического катода способствует формированию мелкодисперсных пузырьков водорода. Поток этих пузырьков увлекает за собой раствор, создавая движение флюидов по траектории снизу-вверх и от центра к периферии.

Сформировавшийся гидродинамический режим обеспечивает эффективную циркуляцию электролита во всем объеме электрохимического реактора. Это способствует равномерному распределению электрогенерируемых реагентов, таких как гидроксид-ионы, по всему рабочему объему, вплоть до периферийного электрода. Дополнительно стоит отметить, что высокая напряженность электрического поля в зоне центрального электрода может оказывать прямое воздействие на обрабатываемый раствор [121, 128].

Учитывая влияние электромагнитного поля возможно формирование вихрей в жидкости, обеспечивающих достаточно высокую степень турбулентности и, следовательно, интенсивное перемешивание, а, значит, и эффективное смешение электрогенерированных реагентов и компонентов электролитов [129].

## 1.5 Методы жидкофазного синтеза прекурсоров оксидов



Метод химического осаждения (соосаждения) является одним из наиболее доступных и широко применяемых способов синтеза. Этот метод основан на осаждении компонентов из растворов солей соответствующих металлов с помощью подходящего осадителя в условиях пересыщения. Наиболее часто используются три варианта химического осаждения: гидроксидный, оксалатный и карбонатный методы.

Процесс осаждения обычно проводят при  $\text{pH} > 8$ , что достигается добавлением раствора аммиака или гидроксида натрия. Особое внимание следует уделять этапу промывки осадка, поскольку остаточные примеси щелочных металлов могут оказывать существенное влияние на характеристики конечных продуктов. Материалы, синтезированные этим методом, зачастую характеризуются невысокой степенью кристалличности. Следует отметить, что изменение  $\text{pH}$  реакционной среды может привести к формированию нежелательных примесных фаз, таких как  $\text{Me}(\text{OH})_2$  и  $\text{Me}(\text{OH})_3$ .

Для повышения кристалличности полученных образцов рекомендуется применять методы «старения» осадка и его последующей термической обработки. Эти дополнительные этапы позволяют улучшить структурные характеристики синтезируемых материалов.

В работе [130-131] применили метод соосаждения для получения слоистого двойного гидроксида (СДГ) кобальта и алюминия, допированного неодимом. В ходе исследования структуры синтезированного материала были обнаружены примесные фазы, содержащие неодим. Исследователи пришли к выводу, что включение ионов Nd в кристаллическую структуру гидроксида, с последующей термической обработкой (отжигом), оказывает положительное влияние на развитие фотолюминесцентных и каталитических характеристик материала. Это открывает перспективы для создания многофункциональных материалов с улучшенными оптическими и каталитическими свойствами на основе допированных редкоземельными элементами слоистых двойных

гидроксидов. Процессы допирования и термической обработки (прокаливания) способствуют снижению интенсивности фотоиндуцированной рекомбинации носителей заряда. Это приводит к повышению эффективности разделения зарядов, так как фотовозбужденные электроны более эффективно улавливаются в зоне проводимости материала. В результате, такая модификация материала позволяет улучшить его фотокаталитические свойства и повысить общую эффективность процессов, связанных с преобразованием световой энергии.

Золь-гель методы синтеза неорганических материалов из коллоидных растворов на основе оксидов, а реже – сульфидов металлов, получили широкое распространение. Под общим названием золь-гель-технология объединяются различные подходы, ориентированные на переход от коллоидного раствора (золя) к коллоидному осадку (гелю). Процесс гелеобразования может осуществляться различными способами, в результате чего образуются как мицеллярные, так и полимерные гели.

В процессе создания мицеллярных систем широко используется метод, основанный на гидролитическом разложении растворов неорганических солей в щелочной среде. За этим этапом следует процесс, известный как пептизация. Это явление представляет собой обратную коагуляцию, при которой происходит дезинтеграция агрегатов на исходные мельчайшие частицы. Формирование осадка гидроксида осуществляется посредством особой техники: в реакционный сосуд постепенно вводятся электролитические растворы низкой концентрации, например:  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3\downarrow + 3\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Этот метод позволяет контролировать скорость и характер образования осадка, что критически важно для получения мицелл с заданными свойствами.

Для получения сложных систем применяется совместное осаждение, наиболее часто через гидролиз алкоголятов металлов  $\text{M}(\text{OR})_n$  (где R – алкильный радикал). В таких реакциях единственными побочными продуктами являются слабые электролиты – спирты R-OH. Процесс

превращения геля в оксидный материал, аналогично методу химического осаждения включают в себя этапы «старения» и термической обработки.

Исследователи в работе [132] применили золь-гель-метод для синтеза гидроксидов состава  $Mg/AlLn$ , где  $Ln$  представляет собой редкоземельные элементы  $Nd$ ,  $Sm$  или  $Eu$ . Содержание редкоземельного элемента в синтезированных образцах варьировалось до 10%. Авторы отмечают, что не все полученные материалы характеризуются однофазной структурой. В дополнение к этому, те же авторы разработали серию слоистых двойных гидроксидов (СДГ) состава  $Mg/AlNd$  с различным содержанием неодима, достигающим 10 мол. % [133]. Особенностью этих материалов является интеркаляция терефталат-анионов в межслоевое пространство СДГ. Такая модификация может существенно влиять на свойства и потенциальные области применения полученных соединений.

Недостатками золь-гель методов являются: высокая стоимость реагентов, растрескивание гелей при сушке и термообработки образцов, повышенное содержание элементного углерода в конечном продукте, длительность процесса.

Гидротермальный подход зарекомендовал себя как эффективный метод синтеза оксидных наноматериалов. Уникальность данной технологии заключается в возможности тонкой настройки характеристик конечного продукта путем варьирования ключевых параметров процесса, таких как температурный режим, концентрационные соотношения реагентов и продолжительность реакционного цикла. Фундаментальный принцип гидротермального метода базируется на повышенной растворимости неорганических соединений в водной среде при экстремальных температурах и давлениях. Данный подход является частным случаем более широкого сольвотермального метода, который не ограничивается использованием воды, а включает в свой арсенал разнообразные органические растворители, такие как толуол, бензол и различные спирты.

Ключевой этап гидротермального синтеза заключается в автоклавировании реакционной смеси. Этот процесс проводится в условиях самогенерируемого давления при температурах, достигающих 200 °С, и может длиться от нескольких часов до нескольких суток. Такой режим обработки способствует значительному улучшению кристаллической структуры получаемых материалов. Механизм формирования целевых продуктов в ходе гидротермальной обработки основан на инициации химических реакций в растворе или коллоидной системе. Эти процессы приводят к образованию как простых, так и сложных оксидных соединений с уникальными свойствами и структурными характеристиками.

К недостаткам гидротермального метода синтеза следует отнести необходимость подвергать водные растворы или суспензии высоким температурам и давлению, требуя использования дорогостоящих автоклавов из жаропрочных материалов. Периодический режим работы уменьшает производительность оборудования за цикл. В больших автоклавах трудно добиться равномерного распределения температуры и концентрации компонентов по всему объему реакционного пространства, что мешает проведению синтеза продукта в оптимальных условиях.

Процесс получения монофазных соединений сталкивается с рядом сложностей, обусловленных не только значительным размером катионного радиуса, но и специфическими окислительно-восстановительными свойствами ионов церия. Особую проблему представляет тенденция катионов  $\text{Ce}^{3+}$  к окислению, в результате которого они переходят в четырехвалентное состояние. Этот процесс сопровождается формированием оксида церия(IV), что существенно усложняет задачу синтеза чистых однофазных образцов. В работе [134] приведен пример получения однофазных церийсодержащих гидроксидов, где методом соосаждения, совместившегося с микроволново-гидротермальной обработкой, были получены продукты состава  $\text{NiMg/Al-RE}$  ( $\text{RE} = \text{La}, \text{Ce}$  и  $\text{Nd}$ ). Все образцы, содержащие РЗЭ, продемонстрировали улучшенную гидрофобность. В работах [135-136] показана возможность

получения однофазных церийсодержащих гидроксидов гидротермальным методом. Авторы отмечают, что допирование церием не оказывает влияния на кристаллическую структуру, однако с увеличением концентрации церия наблюдается смещение дифракционных пиков в сторону меньших углов.

В работе [137] был синтезирован однофазный  $\text{MgCu/AlCe}$ -СДГ, при этом показано, что допирование ионами церия вызывает изменение параметров элементарной ячейки, что авторы связывают с изменением электростатического взаимодействия.

Инновационный подход к синтезу материалов, известный как метод замены растворителя, базируется на уникальном физико-химическом явлении - эффекте высаливания. Суть этого явления заключается в существенном снижении способности солей растворяться в водно-органических смесях по сравнению с их поведением в чистой водной среде.

Для эффективной реализации данного метода критически важен выбор органических компонентов, выступающих в роли высаливающих агентов. Ключевыми характеристиками таких веществ должны быть их неограниченная смешиваемость с водой и значительное парциальное давление при стандартных температурных условиях.

В практике гомогенизации солевых систем широкое применение нашли такие органические соединения, как ацетон, а также спирты этилового и изопропилового ряда. Эти вещества демонстрируют высокую эффективность в процессах высаливания.

Однако, несмотря на очевидные преимущества, данный метод сталкивается с серьезными вызовами при масштабировании до промышленных объемов. Основная проблема заключается в необходимости использования значительных количеств летучих органических соединений, что создает как технологические, так и экологические трудности.

Один из вариантов электрохимического метода основан на выделении веществ на катоде в процессе электролиза простых и комплексных катионов и анионов. Конструкция электролизной ячейки должна обеспечивать

постоянный подвод электролита в анодную и катодную части, а также эффективно отводить получаемые парожидкостные смеси. Конструкционные материалы должны быть доступными, относительно недорогими и легкими в обработке для придания им конечной формы, химически стойкими [138].

В процессе электрохимического синтеза, в частности при электрокристаллизации, на катодной поверхности формируется уникальная структура, представляющая собой конгломерат оксидных и гидроксидных соединений. Морфология этого осадка может варьироваться от рыхлой, пористой текстуры до плотной, компактной структуры, состоящей из множества микроскопических кристаллических образований. Структура и физико-химические свойства формирующегося слоя определяются комплексным взаимодействием множества факторов. Ключевую роль играют фундаментальные характеристики синтезируемого вещества и используемого растворителя. Не менее важны параметры ионного состава раствора, включая концентрацию целевых компонентов и наличие сторонних примесей.

Особое значение приобретают адгезионные свойства осаждаемых частиц, которые во многом определяют структурную целостность формирующегося слоя. Температурный режим процесса также оказывает существенное влияние на кинетику роста и морфологию осадка. Электрический потенциал, прикладываемый к системе, выступает в роли ключевого управляющего параметра, определяя скорость и характер электрохимических реакций. Условия массопереноса, в частности, особенности диффузионных процессов, играют критическую роль в формировании структуры осадка.

Основными достоинствами метода являются экспериментальная доступность и возможность эффективного воздействия на свойства порошка посредством изменения параметров электролиза; высокая производительность.

В работе [139] проведено исследование процессов формирования прекурсоров сложных оксидных систем на основе оксидов алюминия и

циркония в условиях быстрого смешения электрогенерированных реагентов, осуществляемого в бездиафрагменном коаксиальном реакторе-электролизере.

Внимание исследователей в настоящее время направлено на использование в качестве модифицирующих добавок в оксидных системах РЗЭ. Состав и свойства таких систем, в том числе, будут зависеть от поведения, формирования комплексов этих ионов в водных растворах.

### 1.6 Структурные характеристики соединений лантаноидов и их физико-химические свойства

Формирование  $\text{Ln}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  в водных растворах осуществляется в виде гелеобразных осадков гидроксосолей  $\text{LnA}_{3-x}(\text{OH})_x$ , ( $x=0,4-0,6$ ), которые при старении в маточном растворе образуют гидроксиды [140-141]. При этом рН осаждения гидроксидов РЗЭ уменьшается от La к Lu [140].

Данные по условиям осаждения гидроксидов лантаноидов и структурные параметры комплексов в водных растворах представлены в таблицах 1.1 и 1.2.

Таблица 1.1 – Условия осаждения гидроксидов лантаноидов из нитратных растворов [140]

| Элемент   | рН*  | $K_S(\text{Ln}(\text{OH})_3) \cdot 10^{19}$ |
|-----------|------|---------------------------------------------|
| Лантан    | 7,82 | 1,0                                         |
| Церий     | 7,60 | 0,15                                        |
| Празеодим | 7,35 | 0,27                                        |
| Неодим    | 7,31 | 0,019                                       |
| Самарий   | 6,92 | 0,0068                                      |
| Европий   | 6,82 | 0,0034                                      |
| Гадолиний | 6,83 | 0,0021                                      |
| Эрбий     | 6,75 | $1,3 \cdot 10^{-4}$                         |
| Тулий     | 6,40 | $3,3 \cdot 10^{-5}$                         |
| Иттербий  | 6,30 | $2,5 \cdot 10^{-5}$                         |
| Лютеций   | 6,30 | $1,0 \cdot 10^{-6}$                         |

\* рН значение кислотности при осаждении гидроксида из раствора нитрата РЗЭ

Гидроксид  $\text{Ce}(\text{OH})_4$  ( $\text{IP}=2 \cdot 10^{-48}$ ) осаждается из растворов при  $\text{pH}=0,7-1,0$ , что позволяет отделить церий от других лантаноидов после его окисления [140].

Таблица 1.2 – Структурные параметры аквакомплексов ионов лантаноидов в водных растворах [141]

| Катион лантаноида | Координационное число | $r(\text{Ln}^{3+}-\text{OH}_2)$ , нм | $r[\text{Ln}^{3+}-\text{OH}_2(\text{II})]$ , нм |
|-------------------|-----------------------|--------------------------------------|-------------------------------------------------|
| La(III)           | 9(6)                  | 0,252                                | 0,465                                           |
|                   |                       | 0,265                                |                                                 |
| Ce(III)           | 9(6)                  | 0,250                                | 0,465                                           |
|                   |                       | 0,263                                |                                                 |
| Pr(III)           | 9(6)                  | 0,248                                | 0,463                                           |
|                   |                       | 0,260                                |                                                 |
| Nd(III)           | 9(6)                  | 0,246                                | 0,460                                           |
|                   |                       | 0,258                                |                                                 |
| Pm(III)           | 9(6)                  | 0,244                                | 0,458                                           |
|                   |                       | 0,256                                |                                                 |
| Sm(III)           | 9(6)                  | 0,242                                | 0,456                                           |
|                   |                       | 0,254                                |                                                 |
| Eu(III)           | 8,8                   | 0,244                                | 0,454                                           |
| Gd(III)           | 8,7                   | 0,242                                | 0,453                                           |
| Tb(III)           | 8,6                   | 0,239                                | 0,452                                           |
| Dy(III)           | 8,5                   | 0,238                                | 0,451                                           |
| Ho(III)           | 8,4                   | 0,236                                | 0,450                                           |
| Er(III)           | 8,3                   | 0,235                                | 0,449                                           |
| Tm(III)           | 8,2                   | 0,234                                | 0,448                                           |
| Yb(III)           | 8,1                   | 0,233                                | 0,446                                           |
| Lu(III)           | 8,0                   | 0,232                                | 0,445                                           |

В ряду лантанид-ионов происходит последовательное заполнение  $4f$ -орбиталей от иона  $\text{La}^{3+}$  до иона  $\text{Lu}^{3+}$  и сжатие ионов, т. е. уменьшение их ионных радиусов, обусловленное усилением электростатического поля ядра. В результате ряда структурных исследований [141-148] были выдвинуты предположения о том, что количество координационных ионов в растворах изменяется от 9 до 6. Так, в работе [148] с использованием лазерно-

стимулированной люминесценции было установлено изменение координационного числа от 10 у ионов  $\text{La}^{3+}$ – $\text{Nd}^{3+}$  до 9 у ионов  $\text{Tb}^{3+}$ – $\text{Lu}^{3+}$ . Структура ближайшего окружения этих ионов остается постоянной при переходе от разбавленных растворов к насыщенным, что указывает на сохранение эффекта изменения координационного числа [147].

В серии исследований [149-151] был выявлен и детально проанализирован тетрад-эффект, наблюдаемый в акватированных системах лантаноидов. Этот эффект проявляется в виде циклических флуктуаций физико-химических характеристик элементов редкоземельной группы, что напрямую связано с процессами комплексообразования в растворах. Особенность данного явления заключается в нетривиальной периодичности изменения свойств лантаноидов, которая не подчиняется классическим представлениям о монотонном изменении характеристик в пределах группы элементов. Эта аномалия в поведении редкоземельных элементов находит свое объяснение в рамках квантово-механических теорий [152].

Тетрад-эффект представляет собой яркий пример того, как тонкие квантовые взаимодействия на атомарном уровне могут проявляться в макроскопических свойствах растворов. Это явление не только расширяет наше понимание химии лантаноидов, но и открывает новые перспективы для разработки инновационных материалов и технологий, основанных на уникальных свойствах редкоземельных элементов.

Исследования координационного окружения ионов лантаноидов, основанные на анализе инфракрасных спектров разбавленных водных растворов перхлоратов лантаноидов, предложили нетривиальные значения гидратационных чисел:  $7,8 \pm 0,6$  для  $\text{La}^{3+}$ ,  $8,0 \pm 0,6$  для  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $8,7 \pm 0,6$  для  $\text{Dy}^{3+}$  и  $8,8 \pm 0,6$  для  $\text{Yb}^{3+}$  [152-153]. Примечательно, что углубленное изучение растворов  $\text{Dy}^{3+}$  выявило константное координационное число 8, не зависящее от концентрационных факторов и природы противоионов [154-155].

Лантаноиды и их соединения завоевали репутацию уникальных материалов благодаря своим оптическим [156], каталитическим [157],

электрическим [158] и магнитным [159] характеристикам. Недавний прорыв в области материаловедения ознаменовался синтезом слоистых гидроксидов редкоземельных элементов [160], открыв новую главу в исследовании этих соединений.

Однако, несмотря на значительный прогресс, оксиды и гидроксиды металлов, модифицированные лантаноидами и редкоземельными элементами, остаются малоизученной областью. Особенно скудна информация о внедрении редкоземельных элементов в гидроталькитоподобные структуры [161], что представляет собой перспективное направление для будущих исследований.

Среди модифицированных лантаноидами соединений, церий-содержащие материалы привлекают наибольшее внимание исследователей. Эти вещества рассматриваются как многообещающие кандидаты для создания высокоэффективных катализаторов и их прекурсоров. Интеграция 4f электронных конфигураций, таких как  $\text{Ce}^{3+}$  (4f 15d 0) и  $\text{Ce}^{4+}$  (4f 05d 0), открывает новые возможности для усовершенствования фотокаталитических и оптических свойств материалов.

Ионы  $\text{Ce}^{4+}$  проявляют себя как эффективные акцепторы фотогенерированных электронов, демонстрируя при этом свойства сильной кислоты Льюиса. Их эффективность в этом аспекте превосходит традиционные  $\text{O}^{2-}$  центры. Этот феномен приводит к значительному снижению рекомбинации электронно-дырочных пар за счет захвата фотоэлектронов и стимулирует усиленную генерацию радикалов  $\text{OH}^{\bullet}$  через аккумуляцию фотогенерированных дырок [162]. Такие уникальные свойства открывают широкие перспективы для разработки инновационных материалов с улучшенными фотокаталитическими характеристиками.

Авторы [163] сообщают, что введение церия способствует улучшению фотокаталитической активности у гидроталькитоподобных материалов.

В настоящее время высокопрозрачные керамики на основе иттрий-алюминиевого граната (YAG) и оксида иттрия находят активное применение

в качестве компонентов для твердотельных лазеров [164-167] и люминофоров [168-175]. Полосы люминесценции в исследуемых материалах были обнаружены в ультрафиолетовом (УФ) и зеленом диапазонах спектра при длинах волн  $\lambda \approx 350$  и 510 нм соответственно. Интенсивная люминесценция беспримесного YAG излучается тетрагональными комплексами  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  [169-170] и связана рекомбинацией свободных электронов и автолокализованных дырок [173-174]. Эти дырки располагаются на ионах кислорода в непосредственной близости от антиузельных дефектов, возникающих из-за вхождения ионов  $\text{Y}^{3+}$  в октаэдрические узлы ионов  $\text{Al}^{3+}$ .

В YAG могут образовываться два типа центров, связанных с вакансиями  $\text{Y}^{3+}$  (полоса излучения при  $\lambda \approx 350$  нм) и  $\text{Al}^{3+}$  (полоса излучения при  $\lambda \approx 320$  нм) [176]. Эти полосы люминесценции соответствуют областям поглощения при  $\lambda \approx 340$  и 255 нм (рис. 1.7). Молекулярный ион  $\text{O}^{2-}$  участвует в компенсации электрического заряда в позиции катионной вакансии.

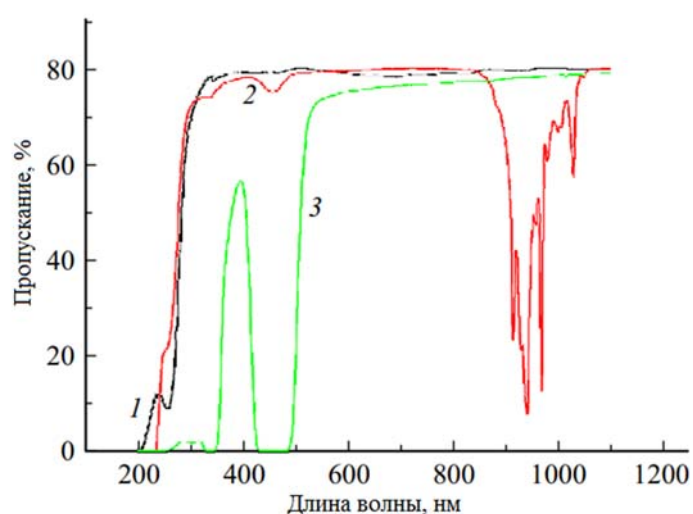


Рисунок 1.7 – Спектры пропускания образцов керамики чистого YAG (1) и активированных  $10\text{Yb} : \text{YAG}$  (2),  $0.5\text{Ce} : \text{YAG}$  (3) [176]

В спектре керамики  $\text{Ce} : \text{YAG}$  полоса при  $\lambda \approx 560$  нм связана с излучением иона  $\text{Ce}^{3+}$  на d-f -переходе [168, 177]. В ультрафиолетовой области на фоне собственной полосы люминесценции при  $\lambda \approx 320\text{--}350$  нм наблюдаются узкие

полосы при  $\lambda \approx 314$  и 360 нм. Подобная структура спектра УФ диапазона также фиксируется при рентгенолюминесценции [168].

### **Заключение по литературному обзору**

1. Аллюмооксидные системы занимают особое место в современном материаловедении благодаря их исключительным механическим, каталитическим и оптическим характеристикам. Традиционные методы синтеза таких систем, модифицированных оксидами других металлов, включают соосаждение, золь-гель технологию, гидротермальный синтез и метод замены растворителя. Однако эти подходы сталкиваются с рядом вызовов: нестабильность фазового состава, неоднородность физических свойств, неравномерное распределение частиц по размерам, технологические сложности и, в некоторых случаях, загрязнение элементным углеродом. В свете этих проблем, инновационный электрохимический метод получения прекурсоров оксидов приобретает особую актуальность, предлагая уникальное сочетание простоты, доступности и экологической безопасности.

2. Использование растворимого анода при синтезе алюмооксидных систем открывает новые возможности в электрохимическом подходе. Этот метод позволяет генерировать ионы алюминия(III) *in situ* в хлоридсодержащих растворах. Присутствие хлорид-ионов в нейтральных и близких к ним средах инициирует трансформацию оксидной пленки на поверхности алюминия, формируя поверхностные комплексы металла, способные к дальнейшей миграции в раствор. Хлорид-ионы демонстрируют превосходящую активирующую способность по сравнению с другими анионами (например, нитратами или сульфатами), что приводит к интенсификации анодного окисления алюминия даже при низких концентрациях. Процесс анодного растворения характеризуется образованием множества локальных очагов. Однако, несмотря на обилие публикаций, влияние катионного состава электролита на электрохимические параметры анодного растворения алюминия остается предметом научных дискуссий. Кроме того, феномен

отрицательного дифференц-эффекта, наблюдаемый при анодном растворении алюминия, оказывает существенное влияние на выход по току данного процесса.

3. Формирование гидратированных оксидов в водных растворах при анодном растворении алюминия представляет собой многостадийный процесс. Он включает образование аквагидрокомплексов, их последующую поликонденсацию с формированием полимерных оксогидрокомплексов, нуклеацию первичной фазы или кластеров, их рост, агрегацию частиц и кристаллизацию, завершающуюся при термическом воздействии. Наложение электрического поля усложняет процесс образования гидроксидов в водных электролитах, вызывая сопутствующие реакции и перезарядку поверхности частиц. В этом случае источником ионов металлов выступают как продукты анодного растворения алюминия, так и компоненты электролита, подвергающиеся серии химических и фазовых трансформаций в объеме раствора.

4. Оптимальным подходом к электрохимическому синтезу прекурсоров оксидных систем является использование коаксиального электрохимического реактора с существенно различающимися площадями электродов. В таком реакторе гидродинамика жидкости определяется непрерывным вихревым движением газовой фазы относительно центрального электрода, что обеспечивает интенсивное перемешивание раствора. Это вихревое движение, обусловленное интенсивным газовыделением на центральном электроде, способствует конвективному переносу масс раствора с формирующимися частицами прекурсоров оксидов. Такой подход не только обеспечивает эффективное перемешивание раствора и интенсификацию взаимодействия реагентов, но и позволяет замедлить рост агрегатов и гомогенизировать дисперсную среду.

5. Особый научный и практический интерес представляют оксидные системы на основе алюминия и редкоземельных элементов (РЗЭ). Однако электрохимические способы их получения остаются малоизученной областью.

В этом контексте исследование особенностей формирования осадков алюмооксидных систем с РЗЭ в условиях электролиза в коаксиальном реакторе приобретает особую актуальность. Изучение взаимодействия электрогенерированных реагентов с компонентами электролита и последующих фазовых превращений открывает новые горизонты в материаловедении. Особенно малоисследованной областью остаются фазовые трансформации дисперсных предшественников оксидов, полученных методом непрямого электролиза, при их дальнейшей термической обработке.

## **Глава 2 Методики получения и исследования высокодисперсных систем**

### **$\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--M}_x\text{O}_y$ (Me = Mg, Y, La, Ce, Nd, Dy)**

Применен метод анодного растворения алюминия для синтеза прекурсоров сложных оксидных систем. Изучены процессы с использованием как химических, так и электрохимических подходов.

#### **2.1 Непрямой электрохимический синтез прекурсоров высокодисперсных систем на основе оксида алюминия**

Синтез прекурсоров оксидных систем проводили в коаксиальном бездиафрагменном электролизере, с существенно различающимися площадями электродов ( $S_{\text{катода}} \ll S_{\text{анода}}$ ), где катодом служил стержень из стали X18H10T диаметром 1-1,5 мм, а растворимым анодом – алюминиевый цилиндр (алюминий марки А5, чистота не ниже 99,5 %).

В качестве базового электролита использовали раствор хлорида натрия с концентрацией 0,1 и 0,5 моль/л. Регулирование состава оксидных форм при получении прекурсоров многокомпонентных оксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--M}_x\text{O}_y$  (M = Mg, La, Ce, Y, Dy, Nd) осуществляли путем введения в электролит соответствующих соединений. В качестве исходных реактивов использовали:

- хлорид натрия  $\text{NaCl}$  (х.ч.) (ГОСТ 4233-77);
- нитрат циркония  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  (х.ч.) (ТУ 6-09-1406-76);
- нитрат церия  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) (ТУ 2623-004-29923808-2016);
- нитрат иттрия  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) (ТУ 6-09-4679-83);
- нитрат лантана  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) (ТУ 2323-004-29923808-2016);
- нитрат магния  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.) (ГОСТ 11088-75);
- нитрат диспрозия  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) (ТУ 6-09-4676-83);
- нитрат неодима  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (х.ч.) (ТУ 2623-004-299-23808-2016).

Процесс электрохимического соосаждения осуществлялся в режиме варьирования анодной плотности тока в диапазоне от 70 до 150 А/м<sup>2</sup>, что позволило оптимизировать кинетику формирования осадка.

По завершении электролитического цикла, полученный осадок подвергался процедуре «созревания» в материнском растворе на протяжении 48 ч. Этот этап способствовал стабилизации структуры и морфологии образовавшихся частиц.

Последующая обработка включала тщательную фильтрацию осадка с многократной промывкой дистиллированной водой до достижения нейтрального pH фильтрата. Данная процедура обеспечивала удаление остаточных ионов и примесей.

Завершающим этапом подготовки образцов стала дегидратация при температуре 80 °C, продолжавшаяся до установления постоянной массы образца. Этот процесс позволил получить стабильные прекурсоры оксидов.

Для трансформации прекурсоров в устойчивые оксидные формы была применена двухступенчатая термическая обработка. Первый этап включал прокаливание при 550 °C, что способствовало удалению остаточной влаги и начальной кристаллизации. Второй, более интенсивный этап термообработки при 1100 °C, обеспечил формирование окончательной кристаллической структуры оксидов. Оба этапа термической обработки проводились в течение 2 ч, что оптимизировало фазовые переходы и структурные изменения в материале.

## **2.2 Электрохимические измерения**

### **2.2.1 Методы поляризационных кривых и хронопотенциограмм**

Электрохимические характеристики исследуемых систем были изучены с применением передовой методики поляризационных измерений. Эксперименты проводились в специализированной трехэлектродной электролитической ячейке ЯСЭ-2, оснащенной системой разделения катодного и анодного пространств. Условия эксперимента поддерживались с высокой точностью: температура среды составляла  $20 \pm 1$  °C, а естественная аэрация обеспечивала стабильность окислительно-восстановительных процессов.

Динамика электрохимических процессов исследовалась путем варьирования скорости развертки потенциала в широком диапазоне от 1 до 100 мВ/с. Это позволило детально изучить кинетику электродных реакций и выявить особенности массопереноса в исследуемых системах.

В качестве рабочего электрода использовалась высокочистая алюминиевая фольга марки А5 (чистота не менее 99,5 %), что обеспечивало минимизацию влияния примесей на электрохимические процессы. Рабочая поверхность анода была прецизионно подготовлена и составляла 1 см<sup>2</sup>. Предварительная обработка электрода включала тщательное обезжиривание в этаноловом растворе (в течение 60 с) с последующей промывкой дистиллированной водой и контролируемой сушкой в лабораторном сушильном шкафу.

Вспомогательный электрод был изготовлен из платиновой проволоки, обеспечивающей высокую электрохимическую стабильность. В качестве электрода сравнения применялся насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭЛВ-1 с фиксированным потенциалом 0,222 В относительно стандартного водородного электрода.

Для минимизации омических потерь и обеспечения высокой точности измерений, электрод сравнения был интегрирован в систему через капилляры Луггина. Прецизионное позиционирование капилляра гарантировало, что расстояние между его кончиком и поверхностью рабочего электрода не превышало 1 мм, что критически важно для точности измерений.

Управление процессом поляризации рабочего электрода и сбор экспериментальных данных осуществлялись с использованием современного потенциостата Р-301М (Ellins), обеспечивающего высокую точность и воспроизводимость результатов.

Методом тафелевской экстраполяции определяли коррозионный потенциал и плотность коррозионного тока алюминия в растворе хлорида натрия с концентрацией 0,1 и 0,5 моль/л, содержащие ионы  $Zr^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$  и  $Dy^{3+}$ . Содержание ионов магния, иттрия, лантана, церия,

неодима и диспрозия в электролите регулировали посредством введения в электролит растворов  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , с концентрацией 0,030-0,0115 моль/л.

Угловой коэффициент тафелевской зависимости анодного участка рассчитывали по формуле:

$$b_a = \text{tg} \alpha_a = \frac{\Delta E_a}{\Delta \lg j_a}; \quad (2.1)$$

катодного участка:

$$b_k = \text{tg} \beta_k = \frac{\Delta E_k}{\Delta \lg j_k} \quad (2.2)$$

где  $b_a$  и  $b_k$  – тафелевские коэффициенты, характеризующие анодную и катодную составляющие электрохимического процесса;  $E_a$  и  $E_k$  – потенциал анодной и катодной составляющих соответственно;  $\lg j_a$  и  $\lg j_k$  – логарифм плотностей токов анодных и катодных реакций.

Для углубленного анализа электрохимической динамики системы были проведены хронопотенциометрические исследования. В качестве рабочего электрода использовался специально подготовленный алюминиевый электрод, обеспечивающий стабильную и воспроизводимую поверхность для электрохимических реакций. Референсным элементом служил хлоридсеребряный электрод сравнения, известный своей надежностью и стабильностью потенциала. Регистрация хронопотенциограмм осуществлялась с применением потенциостата Р-301М (Ellins). Этот прибор обеспечил не только контроль электрохимических параметров, но и позволил провести цифровую обработку полученных данных в режиме реального времени.

### 2.2.2 Определение дзета-потенциала дисперсной фазы

Для характеристики электрокинетических свойств коллоидных частиц был применен современный метод анализа  $\zeta$ -потенциала, основанный на

принципе динамического рассеяния света [178]. Этот подход позволяет с высокой точностью определять электрофоретическую подвижность частиц в дисперсных системах.

Экспериментальные измерения проводились на анализаторе Zetasizer Nano ZS (Malvern). Ключевым элементом измерительной системы выступала специализированная U-образная капиллярная кювета. Ее уникальная геометрия обеспечивает оптимальные условия для электрофоретического движения частиц под действием приложенного электрического поля, минимизируя при этом влияние электроосмотических эффектов на точность измерений.

## **2.3 Морфология, состав и физико-химические свойства**

### **2.3.1 Электронно-микроскопические исследования поверхности электродов и образцов**

Для детального изучения морфологических особенностей поверхности дисперсных образцов был применен комплексный подход с использованием сканирующего электронного микроскопа AURIGA Cross Beam. Этот прибор, оснащенный высокочувствительным энергодисперсионным спектрометром INCA X-MAX с разрешением 127 эВ, позволил провести многоуровневый анализ структуры и состава исследуемых материалов.

Подготовка образцов к исследованию включала их прецизионную фиксацию на специализированном алюминиевом держателе с применением токопроводящего углеродного скотча, что обеспечило стабильность образцов во время анализа и минимизировало артефакты, связанные с накоплением заряда.

Электронно-микроскопический анализ проводился в двух взаимодополняющих режимах. Первичная визуализация общей морфологии поверхности осуществлялась в режиме SE2 (вторичных электронов), который также использовался для проведения микрозондового качественного и

количественного анализа при оптимизированных параметрах пучка (20 кВ, 800 пА). Этот режим позволил получить панорамные изображения с высоким контрастом и глубиной резкости.

Для достижения максимального разрешения и визуализации тонких структурных деталей применялся высокоразрешающий режим InLens. Оптимизированные параметры пучка (15 кВ, 180 пА) в этом режиме гарантировали максимальное пространственное разрешение при минимальном повреждении образца.

### **2.3.2 Рентгенофлуоресцентный анализ**

Элементный анализ синтезированных образцов осуществляли с помощью портативного рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 TITAN (Bruker) с SDD детектором с энергетическим разрешением  $<150$  эВ при скорости счета 100,000 имп./с, используя калибровку GeoChem General, без вакуумирования, с рентгеновской трубкой напряжением 50 кВ, 39 мкА и Rh-анодом в течение 1 минуты (время измерения первой и второй фазы - 30 с). Исследуемый образец предварительно измельчали на вибрационной мельнице до визуально определяемой однородной степени дисперсности.

### **2.3.3 Рентгенофазовый анализ**

Определение фазового состава синтезированных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D2 PHASER (Bruker) с использованием  $\text{CoK}\alpha$  – излучения (30 кВ, 10 мА) в режиме пошагового сканирования (шаг сканирования –  $2\theta = 0,05^\circ$ , время экспозиции в точке – 1 с, интервал съемки –  $2\theta = 3\text{--}130^\circ$ ).

Кроме того, определение фазового состава синтезированных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7 в геометрии Брегга-Брентано с использованием илущения  $\text{CuK}\alpha$  ( $\text{CuK}\alpha$  с бета-фильтром, режим работы рентгеновской трубки 40 кВ/20 мА). Дифрактограмма сканировалась в диапазоне углов  $2\theta$  от  $5$  до  $130^\circ$  с шагом  $0.05^\circ$  и экспозицией в точке 5 с.

Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными, приведенными в международной картотеке базы PDF-2. Количественное содержание фазового состава осадка рассчитывали по методу корундовых чисел и путем полнопрофильного описания экспериментальной дифрактограммы методом Паули.

### **2.3.4 Термический анализ**

Для комплексного термического анализа был применен метод синхронного термического анализа, объединяющий термогравиметрию (ТГ), дифференциальную термогравиметрию (ДТГ) и дифференциальный термический анализ (ДТА). Эксперименты проводились на высокоточном синхронном термоанализаторе STA 6000 (PerkinElmer), что обеспечило одновременную регистрацию нескольких термоаналитических параметров с высокой точностью и воспроизводимостью.

Образцы подвергались контролируемому нагреву в корундовом тигле. Процесс термической обработки проходил в атмосфере воздуха, что позволило моделировать реальные условия эксплуатации материалов и изучить их поведение в окислительной среде.

Температурный диапазон исследования охватывал широкий интервал от 30 до 1000 °С, что дало возможность зафиксировать все значимые термические эффекты и фазовые переходы в материале. Скорость нагрева была оптимизирована и составила 10 °С/мин, обеспечивая баланс между детальностью получаемой информации и продолжительностью эксперимента.

Полученные экспериментальные данные были подвергнуты тщательной обработке и представлены в виде графиков, отражающих динамику термических процессов. Кроме того, для удобства количественного анализа результаты также представлены в табличной форме с акцентом на изменение

массы образца (ТГ), что позволяет точно оценить кинетику термодеструкции и фазовых превращений в исследуемых материалах.

### **2.3.5 Распределение частиц по размерам**

Анализ дисперсного состава исследуемых материалов осуществлялся с применением лазерного дифрактометра Mastersizer 2000 (Malvern). Этот прибор реализует принцип лазерной дифракции, обеспечивая высокую точность и воспроизводимость результатов в соответствии с международным стандартом ISO 13320-1:1999(E).

Ключевой особенностью использованной методики является интеграция автоматизированного модуля диспергирования и подачи образца Hydro S. Этот компонент позволяет проводить анализ широкого спектра материалов в форме суспензий и эмульсий, гарантируя оптимальное диспергирование частиц и минимизацию агрегации во время измерений.

Процесс анализа полностью автоматизирован, что исключает влияние человеческого фактора на результаты и обеспечивает высокую степень стандартизации измерений. Система способна обрабатывать частицы в широком диапазоне размеров, от нанометров до миллиметров, предоставляя всеобъемлющую картину распределения частиц по размерам.

## **2.4 Измерение люминесцентных свойств синтезированных оксидных систем**

Исследования фотолюминесцентных свойств комплексов лантаноидов исследовали методом флуоресцентной оптической спектроскопии. Спектры люминесценции снимали на сканирующем спектрофлуориметре «Cary Eclipse» фирмы «Varian». Источник излучения в приборе – пульсирующая ксеноновая лампа с продленным временем жизни и шириной импульса 2 мкс. Эквивалентная мощность лампы 75 кВт. Оптический диапазон: возбуждение 200-900 нм, эмиссия 200-900 нм. Съемку пленок проводили с использованием

специального держателя при положении  $45^\circ$  относительно падающего луча со спектральной шириной щелей возбуждения и эмиссии 5 нм. Для получения ИК-спектров применяли компактный спектрометр ближнего инфракрасного диапазона Avantes AvaSpec-Mini-NIR256-1.7.

## **2.5 Обработка результатов измерений**

Для получения достоверных экспериментальных данных, каждый эксперимент проводили не менее трех раз при условии получения хорошей воспроизводимости результатов согласно ГОСТ Р ИСО 5725-2002 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений».

### **Глава 3 Электрохимическое поведение алюминиевого анода в водных растворах электролитов различного анионного и катионного состава**

Электрохимическое поведение алюминия в присутствии ионов циркония и лантаноидов в нейтральных средах открывает новые возможности в сфере технологий получения новых материалов. Особый интерес представляет применение этих процессов для синтеза прекурсоров сложных оксидных и гидроксидных (оксигидроксидных) соединений, что находит отражение в ряде исследований [179-183].

Анодное растворение алюминия представляет собой сложный процесс, характеризующийся рядом особенностей. Ключевым фактором, определяющим специфику этого явления, выступает наличие пассивирующей пленки оксидно-гидроксидных соединений на поверхности металла, которая существенно модифицирует кинетику ионизации алюминия в водных средах. Динамика анодного растворения алюминия подвержена влиянию широкого спектра факторов, включая температурный режим, кислотность среды, ионный состав и концентрацию электролита, природу образующихся продуктов, степень чистоты электродного материала, а также присутствие активаторов и ингибиторов растворения [184-186].

Хлорид-ионы зарекомендовали себя как мощнейшие активаторы анодного растворения алюминия [22]. Механизм их действия связан с локальным разрушением оксидной пленки, что приводит к формированию питтингов и, как следствие, к интенсификации процесса саморастворения металла. Характерной особенностью этого процесса является его инициация на наиболее активных участках поверхности с последующим распространением на менее реакционноспособные зоны [187-190]. Ряд исследований [188, 191-192] указывает на то, что усиление анодного растворения алюминия может быть обусловлено как кислотной коррозией внутри отдельных очагов, так и вытеснением пассивирующих гидроксид-

ионов и молекул воды ионами  $\text{Cl}^-$  с поверхности металла (адсорбционный механизм разрушения пассивной пленки).

Примечательно, что присутствие галогенид-ионов, в частности  $\text{Cl}^-$ , в электролите приводит к резкому возрастанию плотности тока в области, соответствующей пассивному состоянию алюминиевого электрода.

Влияние нитрат-ионов на электрохимическое поведение алюминиевого анода характеризуется определенной двойственностью. С одной стороны,  $\text{NO}_3^-$ -ионы, подобно  $\text{Cl}^-$ -ионам, способствуют локальному разрушению оксидной пленки на «слабых» участках металла, инициируя образование отдельных коррозионных очагов. С другой стороны, присутствие  $\text{NO}_3^-$ -ионов в электролите приводит к расширению области пассивности алюминия [193], что свидетельствует о сложном характере их взаимодействия с поверхностью металла.

### **3.1 Поляризационные измерения алюминиевого анода в водных растворах электролитов различного анионного и катионного состава**

Объектами исследования являются оксидные системы на основе системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , прекурсоры которых получены электрохимическим методом, основанном на процессах анодного растворения алюминия с электрогенерированием  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{OH}^-$ -ионов. Условия электролиза приведены в таблице 3.1.

Таблица 3.1 – Условия электролиза при получении допированных лантаноидами прекурсоров алюмоциркониевых оксидных систем

| №<br>пп | j,<br>А/м <sup>2</sup> | Состав электролита, моль/л |                                   |                                   |                                  |                                   |                                   |                                   |                                   |
|---------|------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
|         |                        | NaCl                       | Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> | Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> | Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> | Dy(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> |
| 1       | 75                     | 0,5                        | 0,0450                            | -                                 | 0,0082                           | -                                 | -                                 | -                                 | -                                 |
| 2       | 71,4                   |                            |                                   | -                                 | -                                | 0,0055                            | -                                 | -                                 | -                                 |
| 3       | 75                     |                            |                                   | -                                 | -                                | -                                 | 0,0058                            | -                                 | -                                 |
| 4       | 71,94                  | 0,5                        | 0,0300                            | -                                 | -                                | 0,0058                            | -                                 | -                                 | -                                 |
| 5       | 71,4                   |                            |                                   | -                                 | -                                | 0,0115                            | -                                 | -                                 | -                                 |
| 6       | 71,4                   |                            |                                   | -                                 | -                                | -                                 | -                                 | 0,0056                            | -                                 |
| 7       | 71,4                   |                            |                                   | -                                 | -                                | -                                 | -                                 | 0,0112                            | -                                 |
| 8       | 73,0                   |                            |                                   | -                                 | -                                | -                                 | -                                 | -                                 | 0,0050                            |
| 9       | 74,0                   |                            |                                   | -                                 | -                                | -                                 | -                                 | -                                 | 0,0101                            |
| 10      | 75                     | 0,1                        |                                   | 0,0470                            | 0,0087                           | -                                 | -                                 | -                                 | -                                 |
| 11      | 150                    | 0,5                        |                                   | 0,0470                            | 0,0084                           | -                                 | -                                 | -                                 | -                                 |
| 12      | 150                    | 0,5                        |                                   | 0,0470                            | -                                | 0,0055                            | -                                 | -                                 | -                                 |
| 13      | 75                     | 0,1                        |                                   | 0,0469                            | -                                | -                                 | 0,0057                            | -                                 | -                                 |
| 14      | 150                    | 0,5                        |                                   | 0,0469                            | -                                | -                                 | 0,0058                            | -                                 | -                                 |

Для анализа влияния ионного состава электролита на процесс анодного растворения алюминия были проведены поляризационные измерения, которые позволили оценить кинетику этого процесса в зависимости от химического состава раствора. В условиях присутствия только NaCl, на поверхности алюминиевого электрода наблюдается динамическое взаимодействие между пассивными и активными зонами, что проявляется в виде колебаний электрического потенциала и тока [194].

Исследования показали, что сочетание ионов циркония, магния и иттрия, а также эквивалентных количеств нитрат- и хлорид-ионов в растворе приводит к более выраженному растворению алюминия. Это подтверждается характером анодных поляризационных кривых, а также значениями коэффициентов в уравнении Тафеля, что иллюстрируется на рис. 3.1. Таким образом, взаимодействие ионов в электролите заметно усиливает коррозионные процессы, увеличивая эффективность анодного растворения металла.

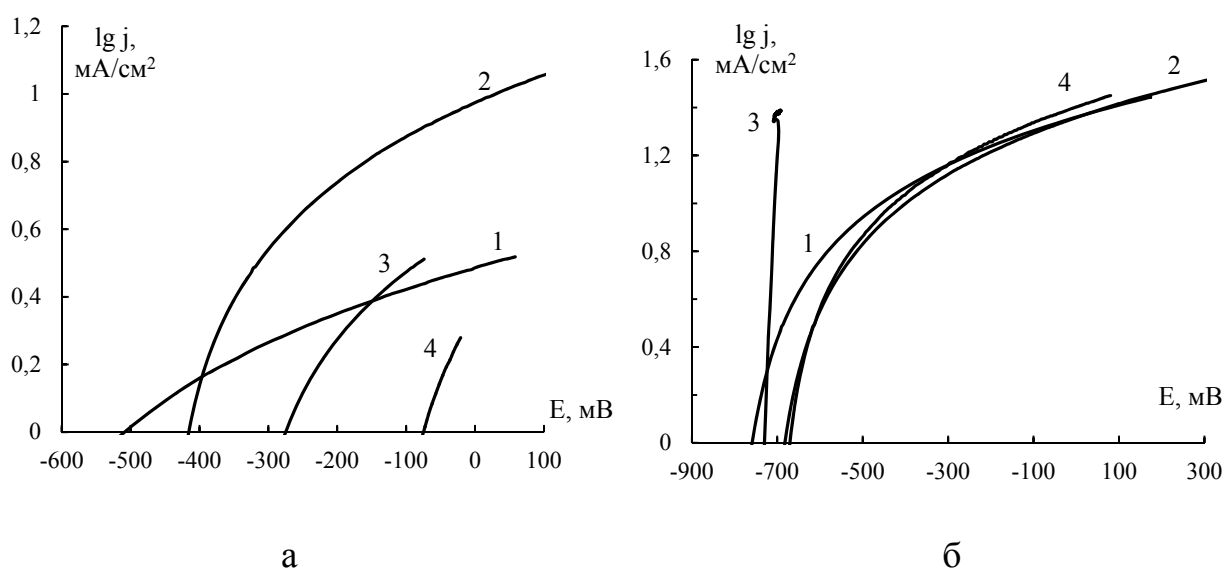


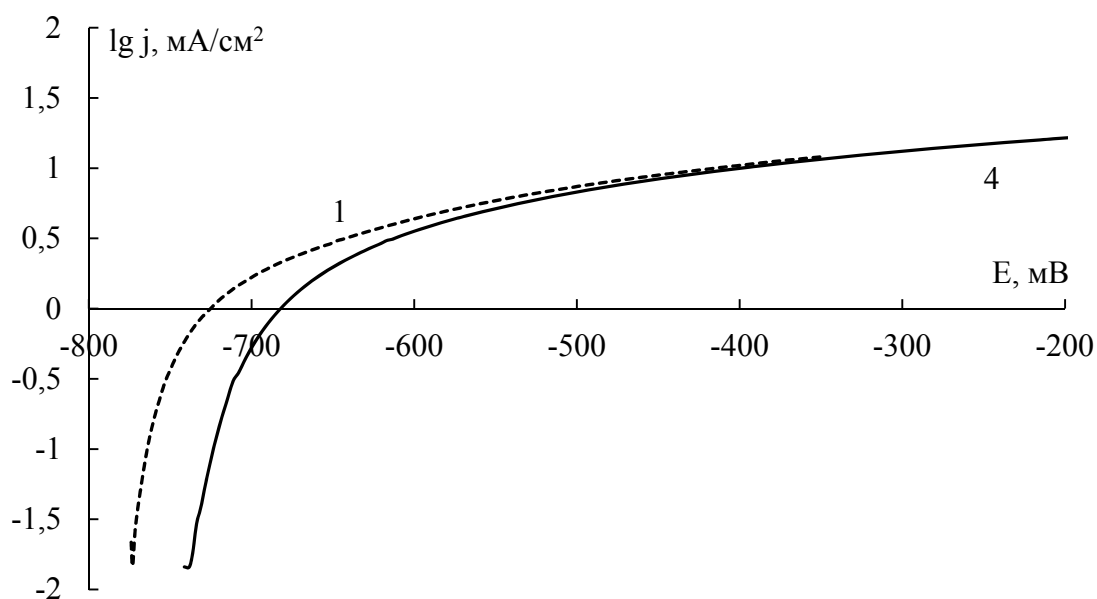
Рисунок 3.1 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99.5 %) в растворах NaCl 0.1 (а) и 0.5 (б) моль/л (скорость развертки потенциала 10 мВ/с) при получении прекурсоров оксидных систем: 1 – Al(III), 2 – Al(III)-Zr(IV), 3 – Al(III)-Zr(IV)-Y(III), 4 – Al(III)-Zr(IV)-Mg(II)-Y(III))

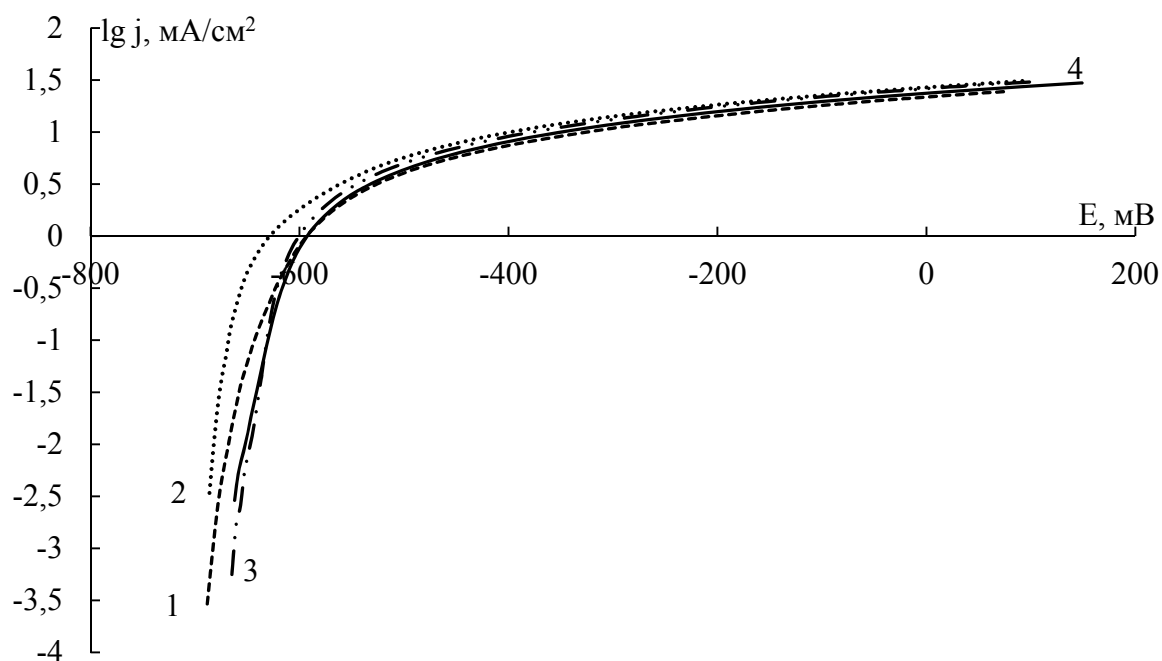
Детальное исследование потенциодинамических поляризационных кривых, представленных на рис. 3.1, выявило закономерности в электрохимическом поведении алюминиевого анода при модификации состава электролита. Внедрение ионов Zr(IV) в электролитическую среду инициирует комплексные изменения в электрохимических характеристиках системы. Наблюдается отчетливая тенденция к смещению ключевых

электрохимических параметров - стационарного потенциала, потенциала пробоя и потенциала пассивации - в область более электроположительных значений.

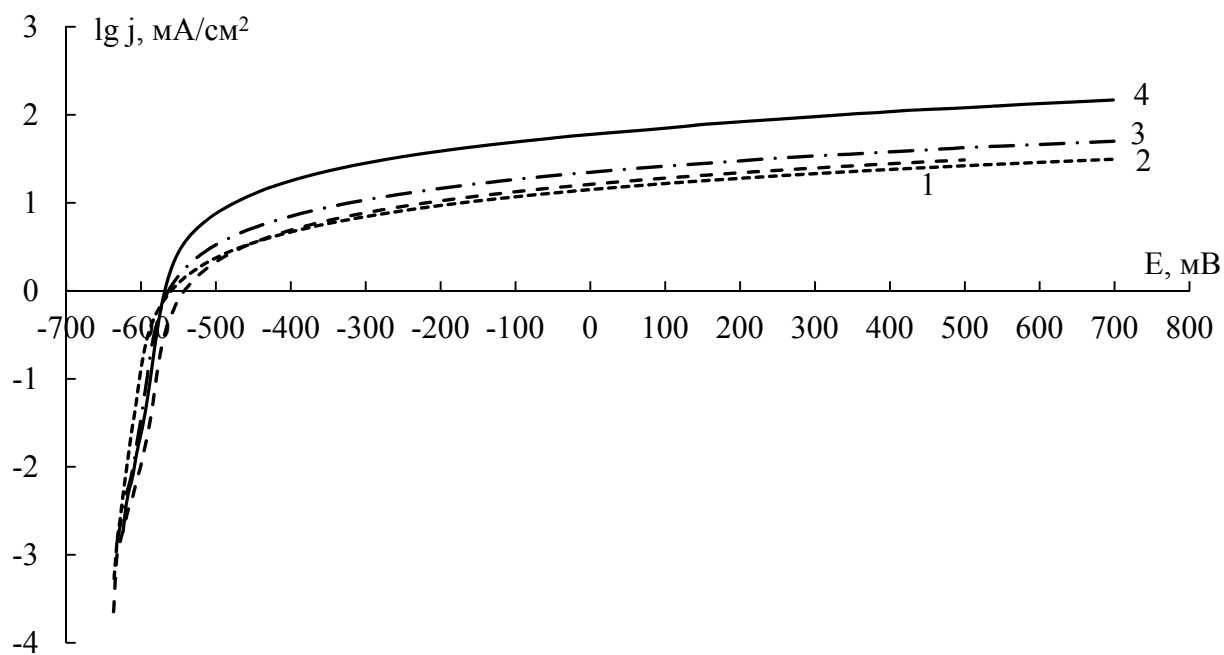
Особый интерес представляет синергетический эффект, возникающий при одновременном присутствии в электролите ионов  $Zr(IV)$ ,  $Mg(II)$  и  $Y(III)$ . В этом случае зафиксировано максимальное смещение потенциала алюминиевого анода в сторону более положительных величин. Это свидетельствует о сложном характере взаимодействия между компонентами электролита и поверхностью электрода.

Константа Тафеля для анодного процесса на алюминиевом электроде в  $0.5\text{ M NaCl}$  в случае его контакта с электролитом содержащем катионы  $Al(III)$ ,  $Zr(IV)$ ,  $Mg(II)$ , и  $Y(III)$  при получении прекурсоров сложной оксидной системы имеет наибольшую величину около  $100\text{ мВ}$ , что по всей видимости, связано со спецификой процессов, протекающих на электроде и сопутствующих процессов. Таким образом, подщелачивание объема раствора, рост концентрации ионов алюминия приводит к образованию аквагидрокомплексов алюминия и других металлов, ионы которых присутствуют в электролите.





б



в

Рисунок 3.2 – Анодные поляризационные кривые алюминия А5 при разных скоростях развертки мВ/с (1 – 1, 2 – 2, 3 – 5, 4 – 10) потенциала в растворах: а - 0,045 М  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  + 0,5 М  $\text{NaCl}$ , б - 0,045 М  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  + 0,006 М  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  + 0,5 М  $\text{NaCl}$ , в - 0,045 М  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  + 0,047 М  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  + 0,006 М  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  + 0,5 М  $\text{NaCl}$

Гидролиз солей ионов металлов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$  и  $\text{Nd}^{3+}$  взаимодействие их гидратированных форм с электрогенерированными ионами  $\text{OH}^-$  приводит к соосаждению гидроксидных соединений этих металлов в объеме электролизера. При этом электрическое поле воздействует на первичные и сформировавшиеся частицы осадка, приобретающий определенный электрический заряд.

Как видно из результатов поляризационных измерений (рис. 3.3) анодные процессы на алюминиевом электроде протекают в условиях пробоя оксидной пленки и обеспечивают режим активного локального растворения.

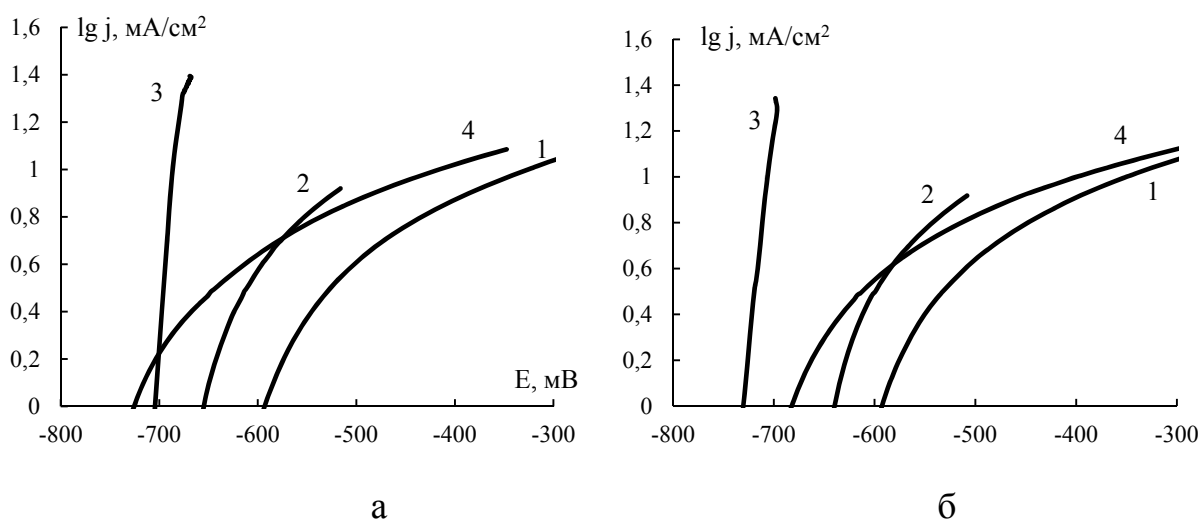


Рисунок 3.3 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99.5%) в растворе  $\text{NaCl}$  0,5 моль/л, содержащих ионы: 1 - 0,045 М  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  + 0,006 М  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ , 2 - 0,045 М  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  + 0,006 М  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ , 3 - 0,045 М  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  + 0,008 М  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ , 4 - 0,045 М  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  (скорость развертки потенциала: а - 1 мВ/с, б - 10 мВ/с)

Активация алюминия в условиях анодной поляризации представляет собой сложный процесс, ключевым аспектом которого является формирование на поверхности металла промежуточных комплексов. Эти соединения характеризуются частичным переносом заряда и могут быть представлены общей формулой  $[\text{AlCl}_\beta]^{s-\beta+\sigma}$ , где  $\sigma$  обозначает заряд иона металла, причем  $\sigma < 3$  [195-198].

Данные промежуточные комплексы представляют собой нестандартные низковалентные частицы, обладающие высокой реакционной способностью. Их взаимодействие с компонентами раствора, такими как молекулы воды или ионы гидроксония, инициирует окислительные процессы, что приводит к дальнейшей трансформации поверхности металла.

Интересно отметить, что это явление рассматривается как одно из потенциальных объяснений отрицательного дифференц-эффекта (ОДЭ), наблюдаемого при анодном растворении алюминия. ОДЭ, характеризующийся аномальным увеличением скорости растворения металла с ростом анодного потенциала, до сих пор остается предметом научных дискуссий в области электрохимии.

Различия в значениях наклона поляризационных кривых обусловлены прежде всего разницей в катионном составе исследуемых сред, а также несущественным различием значений их электрической проводимости.

Для растворов с 0,005М и 0,01М концентрацией ионов РЗЭ, можно отметить близкий характер кривых, все они демонстрируют достаточно активное растворение анода. Отличие заключается в электрохимическом поведении алюминиевого электрода в зависимости от содержания ионов РЗЭ в эквимольных растворах с одинаковым соотношением базовых компонентов. Это указывает, в том числе, на влияние природы катионов (рис.3.4-3.7).

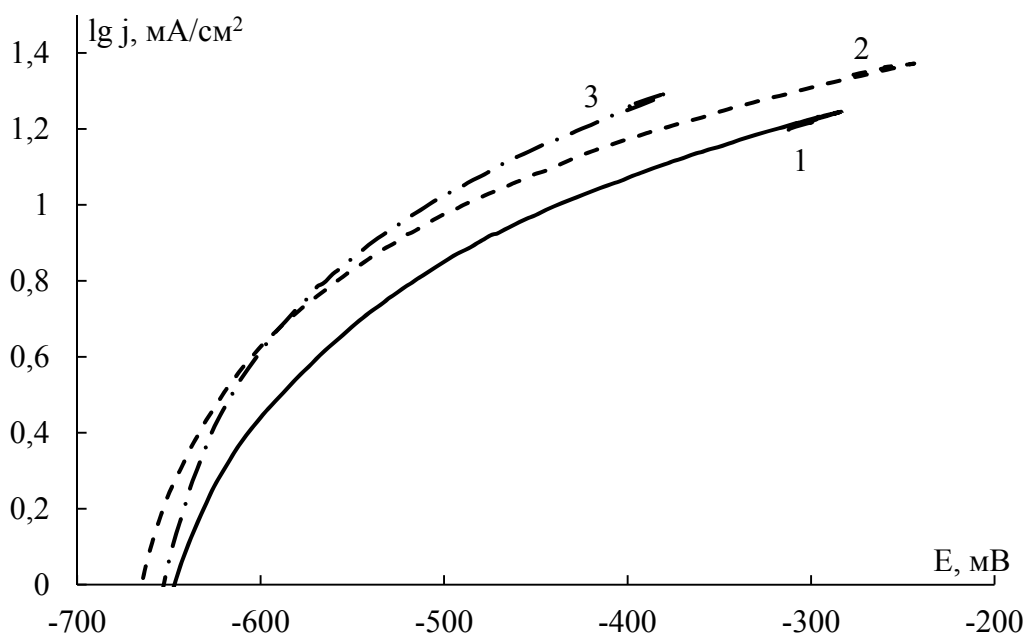


Рисунок 3.4 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99.5%) при скорости развертки 1 мВ/с в растворе NaCl 0,5 моль/л, содержащих ионы: 1 - 0,030 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,006 М  $La(NO_3)_3$ , 2 - 0,030 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,006 М  $Nd(NO_3)_3$ , 3 - 0,030 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,005 М  $Dy(NO_3)_3$

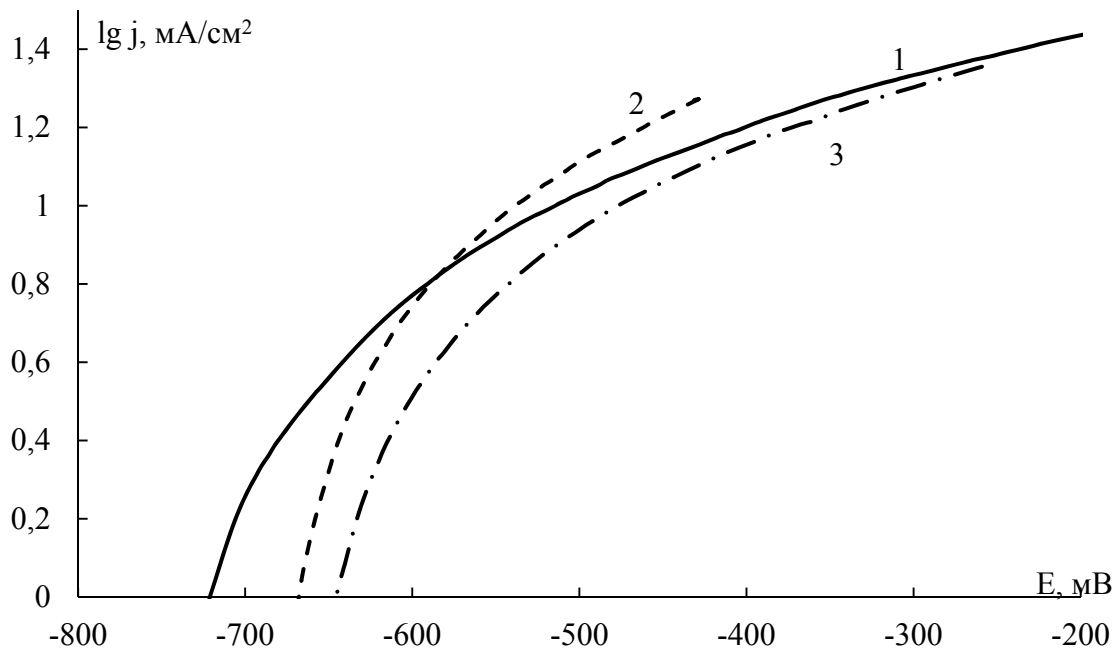


Рисунок 3.5 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99.5%) при скорости развертки 1 мВ/с в растворе NaCl 0,5 моль/л, содержащих ионы: 1 - 0,030 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,012 М  $La(NO_3)_3$ , 2 - 0,030 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,011 М  $Nd(NO_3)_3$ , 3 - 0,030 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,010 М  $Dy(NO_3)_3$

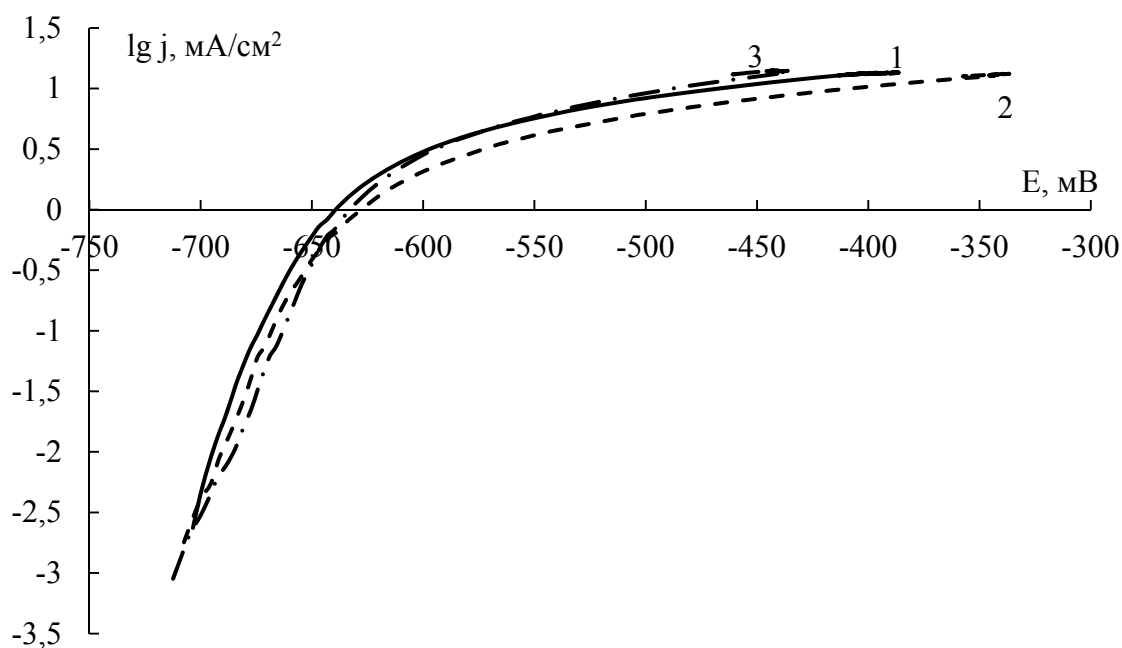


Рисунок 3.6 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99.5%) при скорости развертки 10 мВ/с в растворе NaCl 0,5 моль/л, содержащих ионы: 1 - 0,030 М Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + 0,006 М La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 2 - 0,030 М Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + 0,006 М Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 3 - 0,030 М Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + 0,005 М Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

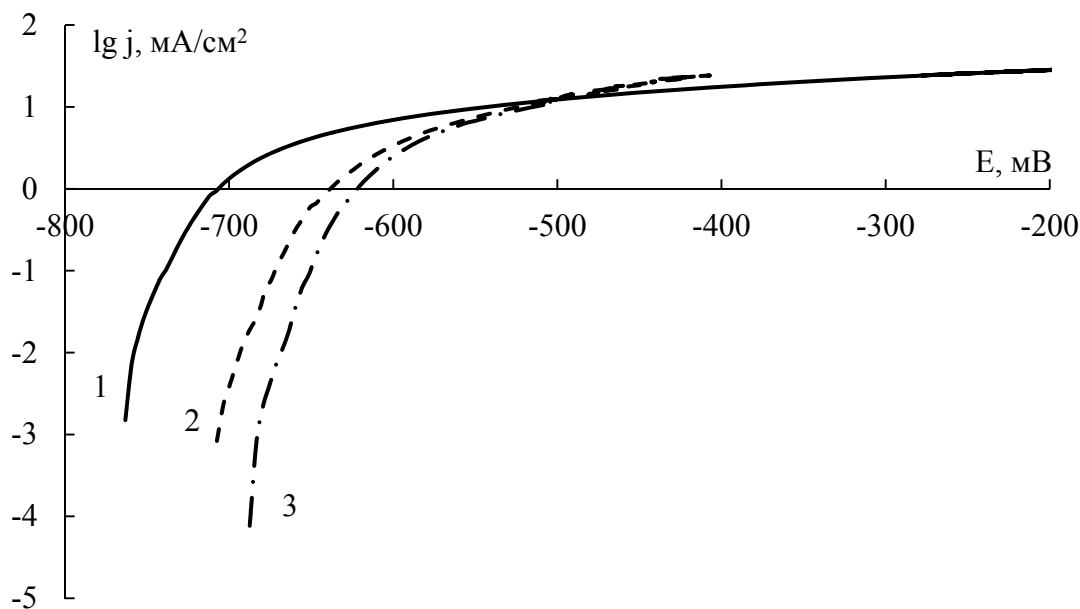


Рисунок 3.7 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99.5%) при скорости развертки 10 мВ/с в растворе NaCl 0,5 моль/л, содержащих ионы: 1 - 0,030 М Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + 0,012 М La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 2 - 0,030 М Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + 0,011 М Nd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, 3 - 0,030 М Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> + 0,010 М Dy(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Добавление нитратов лантана и магния в электролитическую среду инициирует значительные изменения в электрохимическом поведении алюминиевого анода. Наблюдается отчетливое смещение стационарного потенциала металла на 30-90 мВ в область более электроположительных значений для обоих добавляемых компонентов. Аналогичная тенденция прослеживается и для потенциалов пассивации и пробоя, которые демонстрируют сдвиг в том же направлении на 20-40 мВ. Максимальная амплитуда этих изменений фиксируется при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. Такое поведение системы может быть интерпретировано как результат улучшенной пассивации металла в присутствии нитрат-ионов.

Дальнейшее усложнение состава электролита путем введения нитрата лантана (в растворе  $0,030 \text{ M Zr(NO}_3)_4 + 0,006 \text{ M La(NO}_3)_3 + 0,5 \text{ M NaCl}$ ) или нитрата магния приводит к еще более интересным эффектам. Наблюдается увеличение разности между значениями потенциалов пробоя, причем этот эффект более выражен при добавлении  $\text{Mg(NO}_3)_2$  (в растворе  $0,030 \text{ M Zr(NO}_3)_4 + 0,047 \text{ M Mg(NO}_3)_2 + 0,006 \text{ M La(NO}_3)_3 + 0,5 \text{ M NaCl}$ ). Данное явление может служить косвенным индикатором увеличения времени, необходимого для растворения оксидной пленки на поверхности металла.

Особый интерес представляет поведение алюминия в контакте с раствором 3 ( $0,030 \text{ M Zr(NO}_3)_4 + 0,006 \text{ M La(NO}_3)_3 + 0,047 \text{ M Mg(NO}_3)_3 + 0,5 \text{ M NaCl}$ ) при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. В этих условиях наблюдается увеличение скорости растворения металла, что отличается от поведения системы в других исследованных растворах, где скорость растворения остается практически неизменной независимо от скорости развертки потенциала. Эта особенность наглядно отражается в изменении наклона поляризационных кривых, представленных на рис. 3.8-3.10.

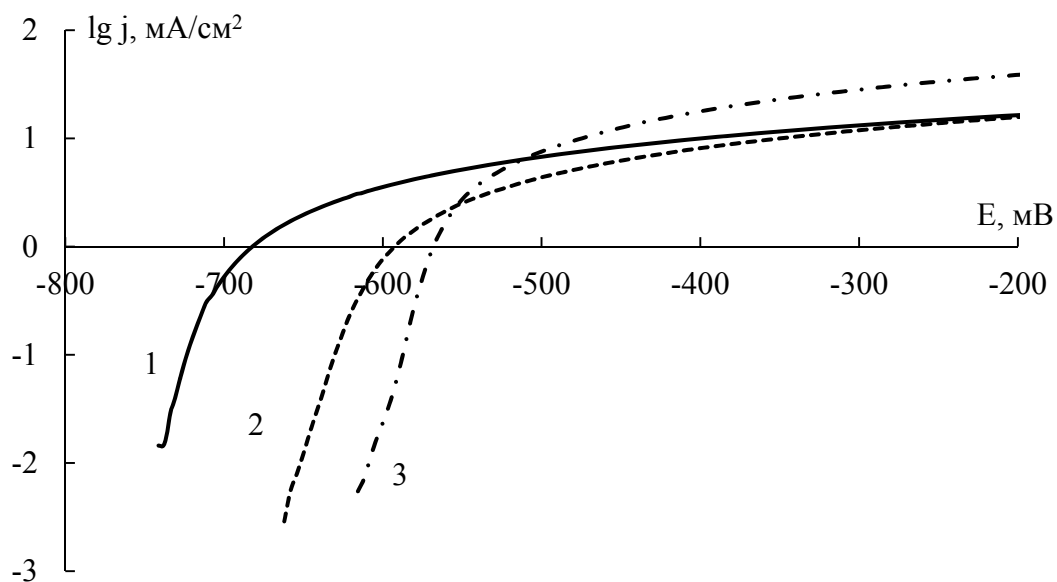


Рисунок 3.8 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99.5%) при скорости развертки 10 мВ/с в растворе NaCl 0,5 моль/л, содержащих ионы: 1 - 0,030 М  $Zr(NO_3)_4$ , 2 - 0,030 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,006 М  $La(NO_3)_3$ , 3 - + 0,030 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,047 М  $Mg(NO_3)_2$  + 0,006 М  $La(NO_3)_3$

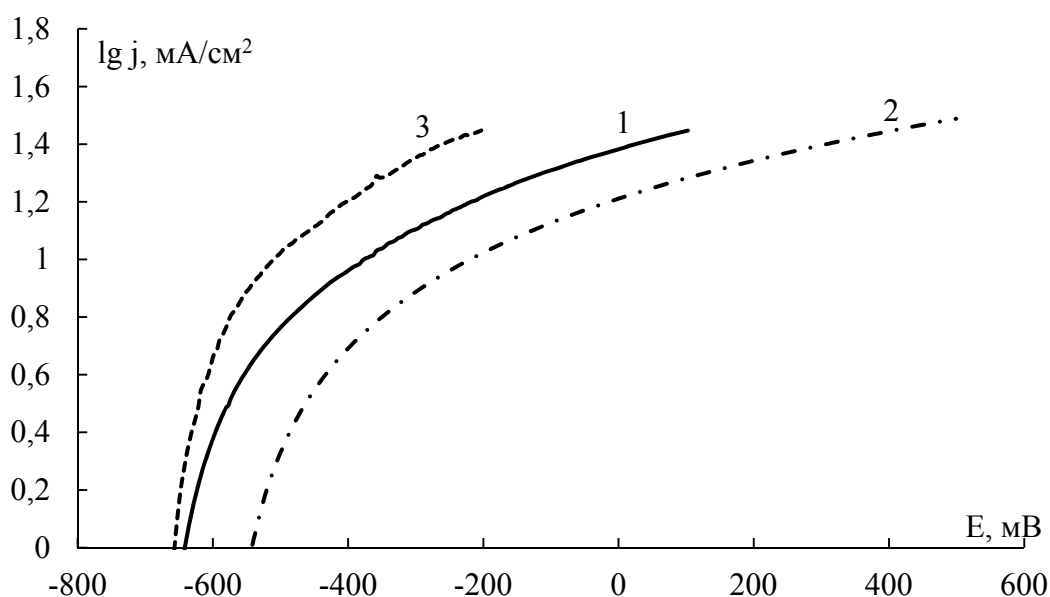


Рисунок 3.9 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99.5%) при скорости развертки 1 мВ/с в растворе NaCl 0,5 моль/л, содержащих ионы 0,030 М  $Zr(NO_3)_4$ , а также: 1 - 0,047 М  $Mg(NO_3)_2$  + 0,008 М  $Y(NO_3)_3$ , 2 - 0,047 М  $Mg(NO_3)_2$  + 0,006 М  $La(NO_3)_3$ , 3 - 0,047 М  $Mg(NO_3)_2$  + 0,006 М  $Ce(NO_3)_3$

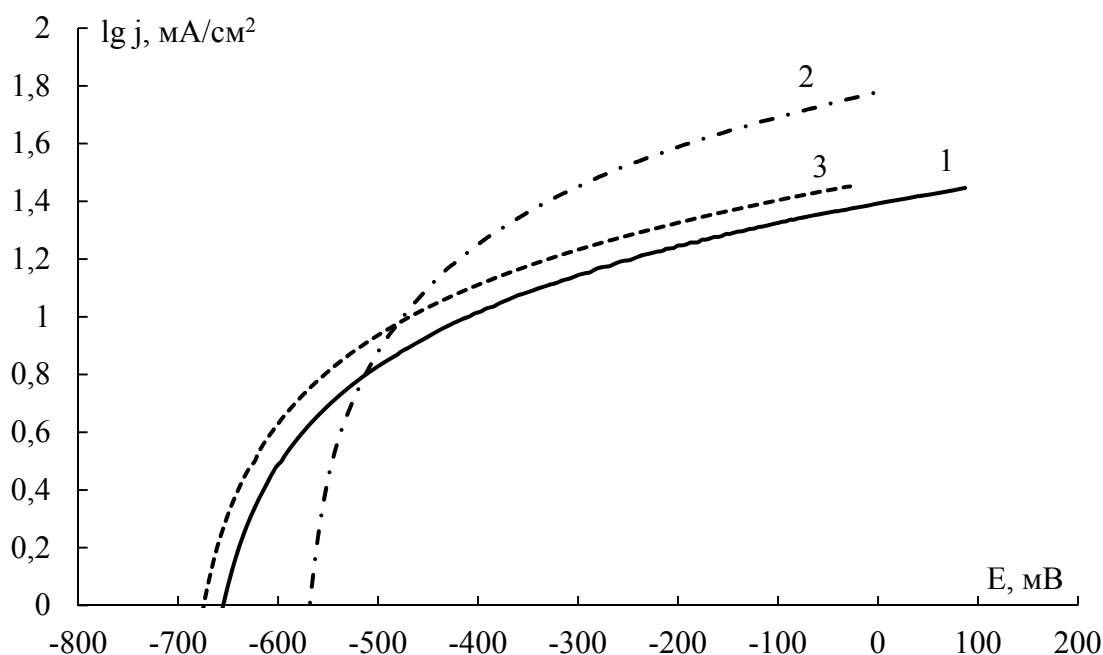


Рисунок 3.10 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99.5%) при скорости развертки 10 мВ/с в растворе NaCl 0,5 моль/л, содержащих ионы 0,030 М  $Zr(NO_3)_4$ , а также: 1 - 0,047 М  $Mg(NO_3)_2$  + 0,008 М  $Y(NO_3)_3$ , 2 - 0,047 М  $Mg(NO_3)_2$  + 0,006 М  $La(NO_3)_3$ , 3 - 0,047 М  $Mg(NO_3)_2$  + 0,006 М  $Ce(NO_3)_3$

Синергетический эффект, возникающий при одновременном присутствии в электролитической среде катионов циркония, магния и церия, в сочетании с нитрат- и хлорид-анионами, приводит к значительной интенсификации процесса электрохимического растворения алюминиевого анода. Эта ионная композиция создает благоприятные условия для ускоренного растворения металлической поверхности.

Визуальное подтверждение этого явления можно наблюдать при анализе анодных поляризационных кривых, представленных на рис. 3.11. Характерные особенности этих кривых, такие как их форма, наклон и положение характеристических точек, служат убедительным доказательством усиленной электрохимической активности на границе раздела металл-электролит.

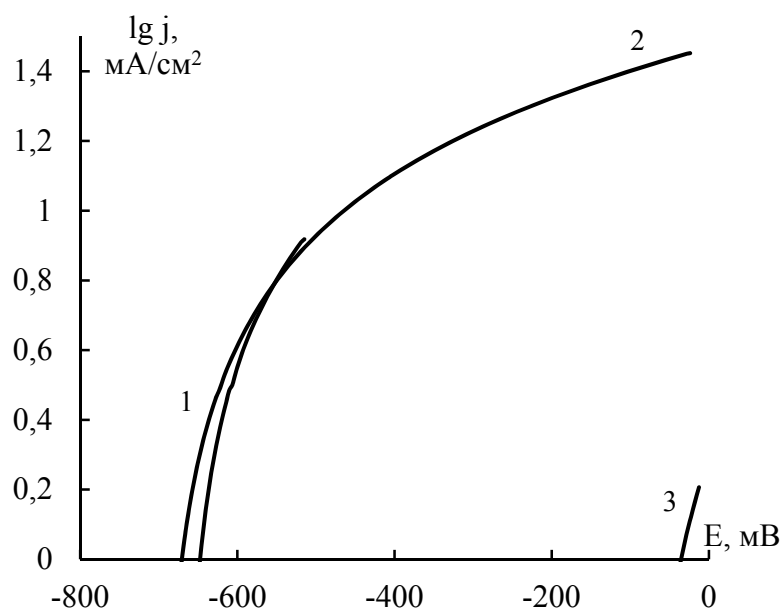


Рисунок 3.11 – Анодные поляризационные кривые алюминиевого электрода в растворах: (а) 0,5 М NaCl + 0,045 М  $Zr(NO_3)_2$  + 0,006 М  $Ce(NO_3)_3$ ; (б) 0,5 М NaCl + 0,030  $Zr(NO_3)_2$  + 0,050 М  $Mg(NO_3)_2$  + 0,006 М  $Ce(NO_3)_3$ ; (в) 0,1 М NaCl + 0,030 М  $Zr(NO_3)_2$  + 0,050 М  $Mg(NO_3)_2$  + 0,006 М  $Ce(NO_3)_3$

В рамках комплексного исследования электрохимического поведения алюминиевого электрода, наряду с анодными характеристиками, были детально изучены и катодные поляризационные кривые. Анализ полученных поляризационных диаграмм, представленных на рис. 3.12, раскрывает особенность системы: введение нитрата магния в электролитическую среду не вызывает существенных трансформаций в электрохимическом отклике электрода.

Эта стабильность катодных характеристик при модификации катионного состава электролита наводит на мысль о доминирующей роли анионной компоненты раствора в определении электрохимического поведения алюминиевого электрода. Такое наблюдение представляет собой косвенное, но весьма убедительное свидетельство того, что анионный состав электролита оказывает более значительное влияние на электрохимические процессы на поверхности алюминия, чем катионный.

Это открывает новые перспективы для тонкой настройки электрохимических систем на основе алюминия, акцентируя внимание исследователей на ключевой роли анионного окружения в формировании электрохимических свойств металла.

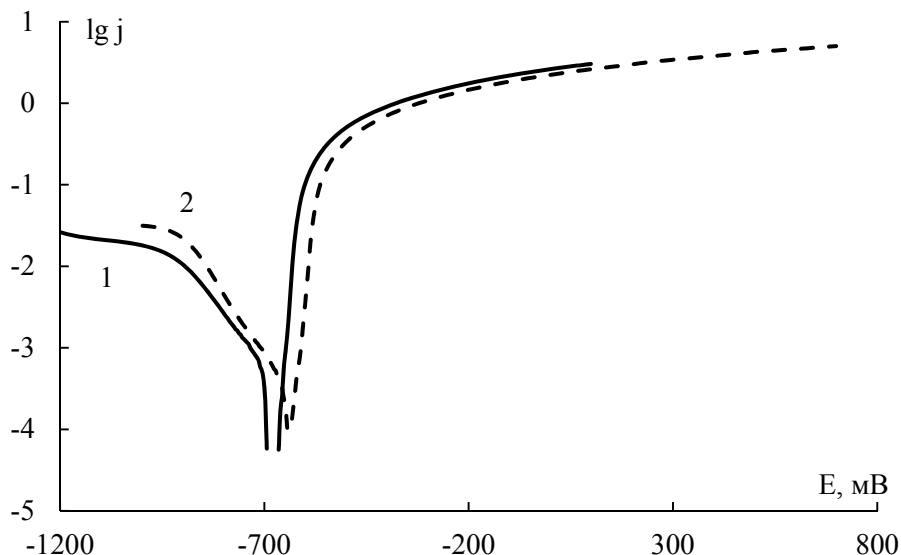
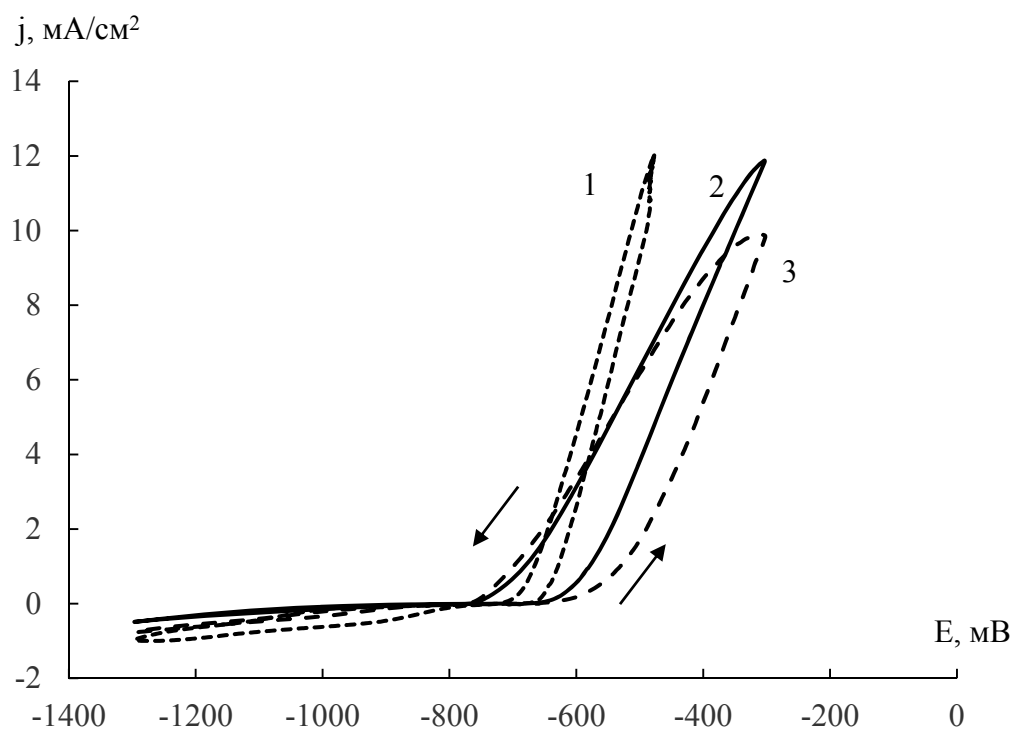
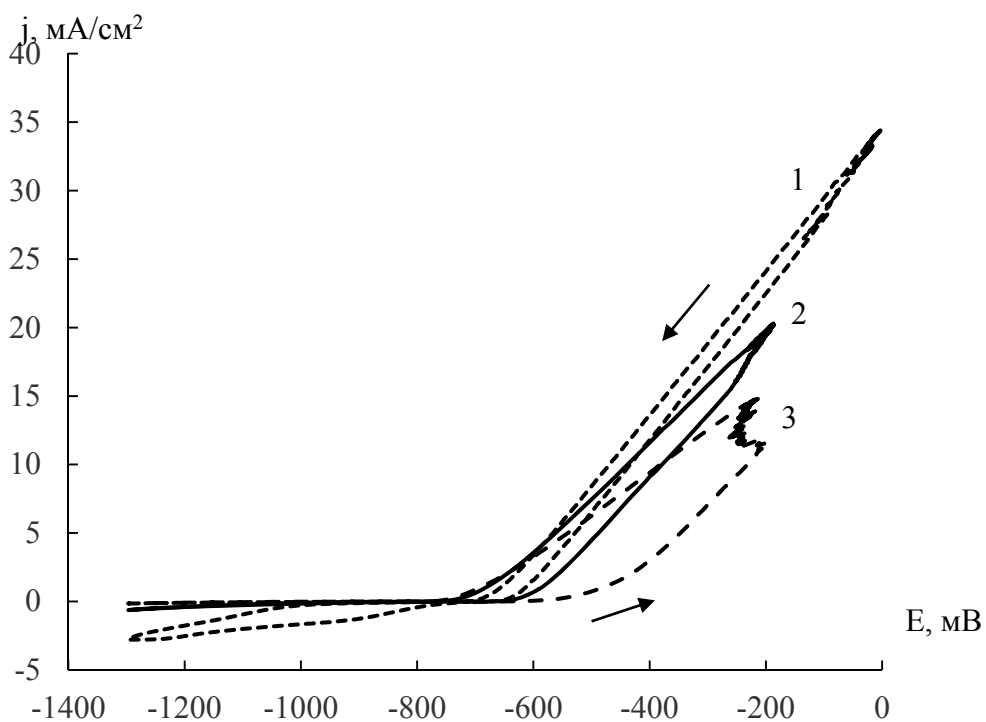


Рисунок 3.12 – Катодные и анодные поляризационные кривые алюминия в растворе 1 –  $0,045 \text{ M Zr(NO}_3)_4 + 0,006 \text{ M La(NO}_3)_3 + 0,5 \text{ M NaCl}$  и раствор 2 –  $0,045 \text{ M Zr(NO}_3)_4 + 0,006 \text{ M La}^{3+} + 0,047 \text{ M Mg(NO}_3)_2 + 0,5 \text{ M NaCl}$  при скорости развертки  $10 \text{ мВ/с}$

Следует отметить, что с увеличением скорости развертки изменяется анодная составляющая циклической вольтамперной кривой (рис. 3.13-3.14). Это может свидетельствовать о необратимости процесса ионизации и, возможно, изменении стехиометрического соотношения металл-кислород в составе поверхностного растворимого комплекса.



а



б

Рисунок 3.13 – Циклические поляризационные кривые алюминия при скоростях развертки 1- 10 мВ/с; 2- 50 мВ/с; 3- 100 мВ/с в растворах: а - 0,03 М  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  + 0,005 М  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$  + 0,5 М  $\text{NaCl}$ ; б - 0,03 М  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  + 0,0101 М  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$  + 0,5 М  $\text{NaCl}$

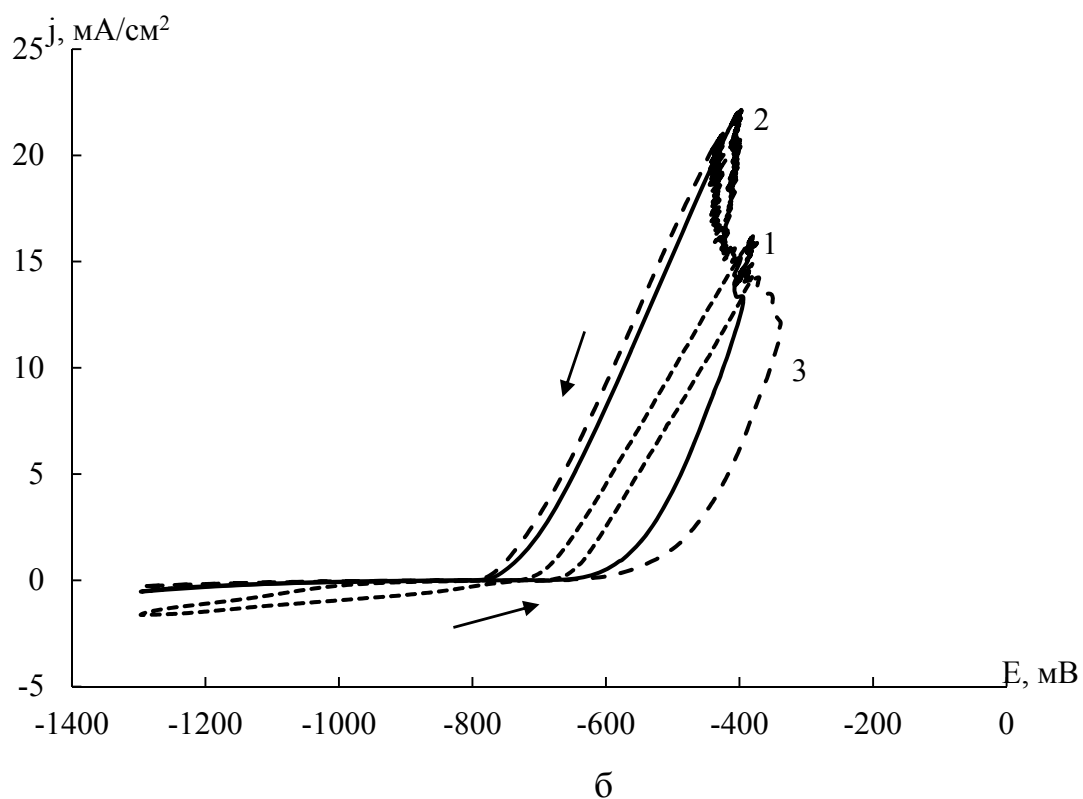
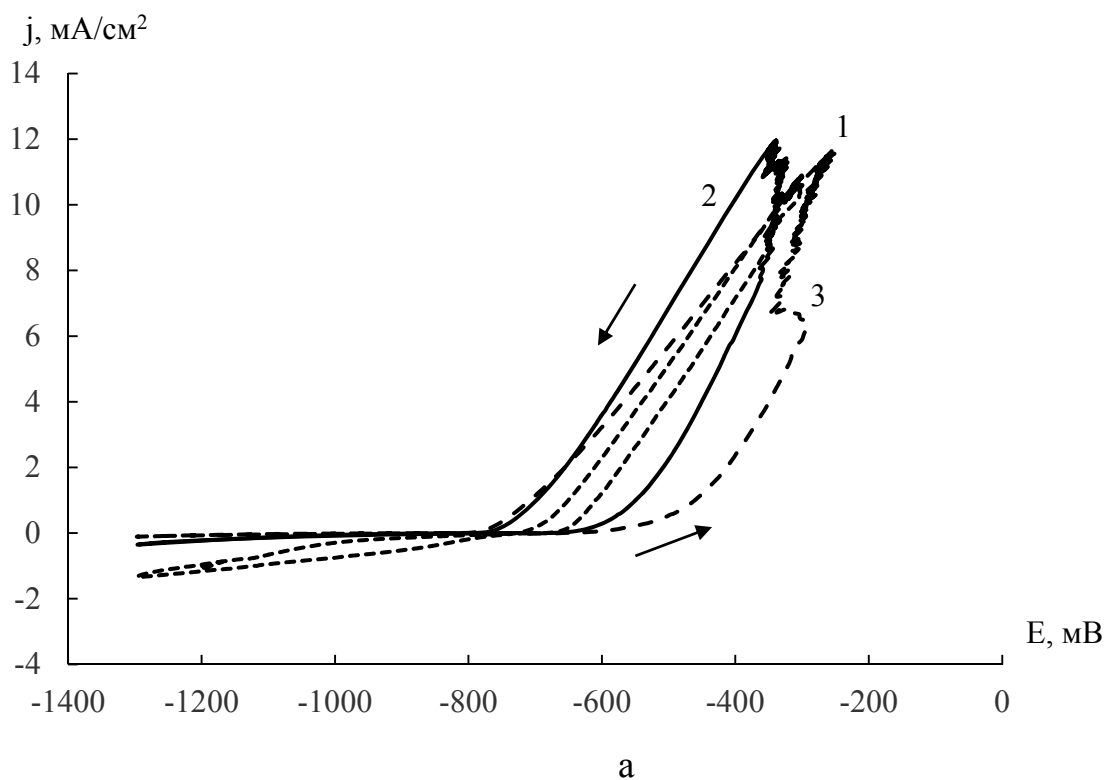
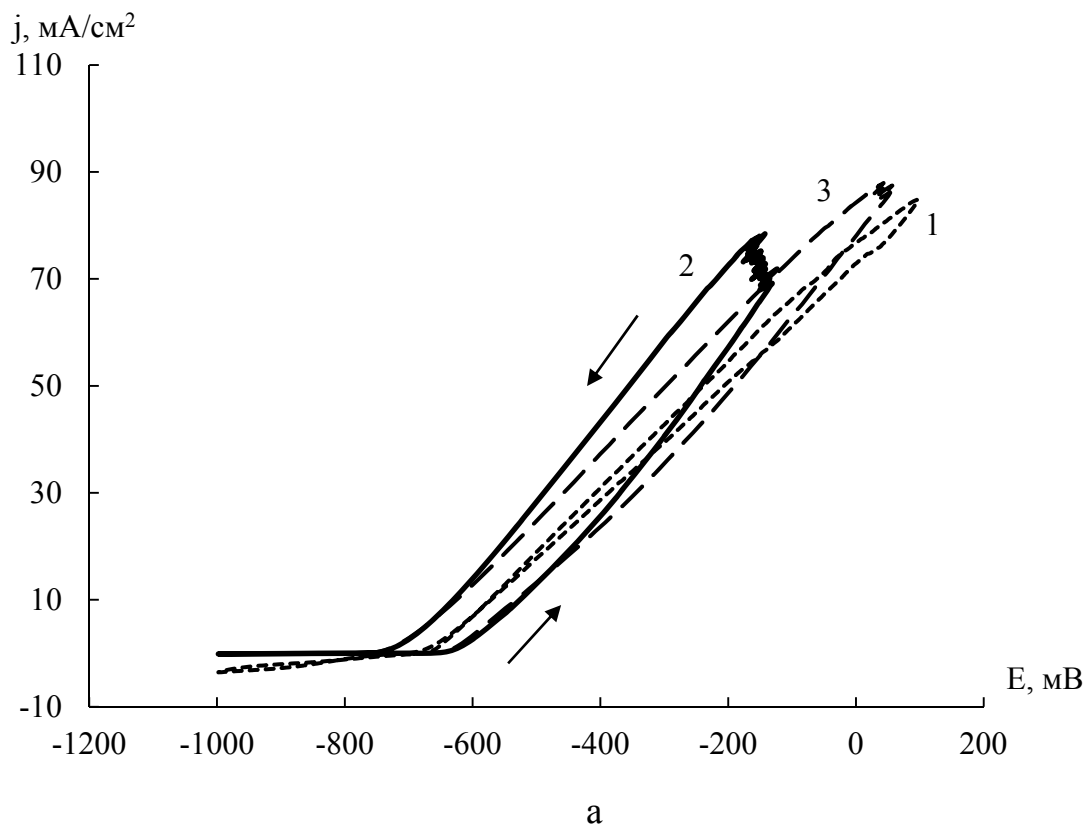


Рисунок 3.14 – Циклические поляризационные кривые алюминия при скоростях развертки 1- 10 мВ/с; 2- 50 мВ/с; 3- 100 мВ/с в растворах: а - 0,03 М  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  + 0,006 М  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  + 0,5 М  $\text{NaCl}$ ; б - 0,03 М  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$  + 0,0112 М  $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$  + 0,5 М  $\text{NaCl}$

Анализ циклической поляризационной кривой алюминия, полученной в электролите состава  $0,045 \text{ M Zr(NO}_3)_4 + 0,006 \text{ M La(NO}_3)_3 + 0,5 \text{ M NaCl}$  при скорости развертки потенциала  $50 \text{ мВ/с}$  (рис. 3.15), показал, что на кривой наблюдаются отчетливые флуктуации тока. Они служат индикатором периодического процесса активации и пассивации, разворачивающегося на поверхности электрода. Однако для раствора  $0,045 \text{ Zr(NO}_3)_4 + 0,047 \text{ Mg(NO}_3)_2 + 0,006 \text{ M La(NO}_3)_3 + 0,5 \text{ M NaCl}$  максимальный гистерезис имеет место при  $100 \text{ мВ/с}$ .

Объяснение этого эффекта может лежать в плоскости изменения ионного состава электролита, в частности, увеличения концентрации нитрат-ионов вследствие введения нитрата магния. Повышенное содержание  $\text{NO}_3^-$ -ионов в растворе приводит к тому, что процесс питтингообразования на поверхности алюминия претерпевает значительное замедление. Более того, наблюдается существенное расширение диапазона потенциалов, в котором вероятность пробоя оксидной пленки минимизируется.



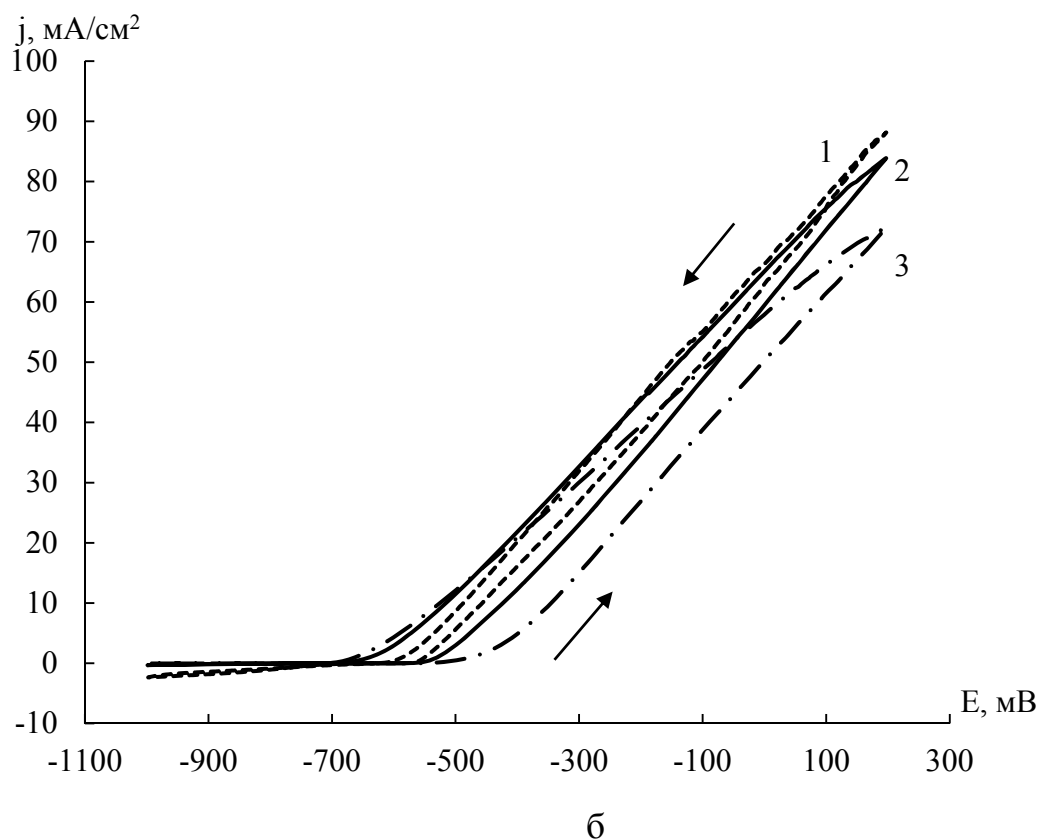


Рисунок 3.15 – Циклические поляризационные кривые алюминия при скоростях развертки 1- 10 мВ/с; 2- 50 мВ/с; 3- 100 мВ/с в растворах: а - 0,045 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,006 М  $La(NO_3)_3$  + 0,5 М NaCl; б - 0,045 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,006 М  $La(NO_3)_3$  + 0,047 М  $Mg(NO_3)_2$  + 0,5 М NaCl

Хронопотенциограммы свидетельствуют о некоторой пассивации алюминиевого анода, сопровождающиеся локальной депассивацией (пробоем) (рис. 3.16-3.19). Это косвенно констатирует и сдвиг циклических вольтамперограмм в сторону более положительных потенциалов при циклировании (рис. 3.13-3.15).

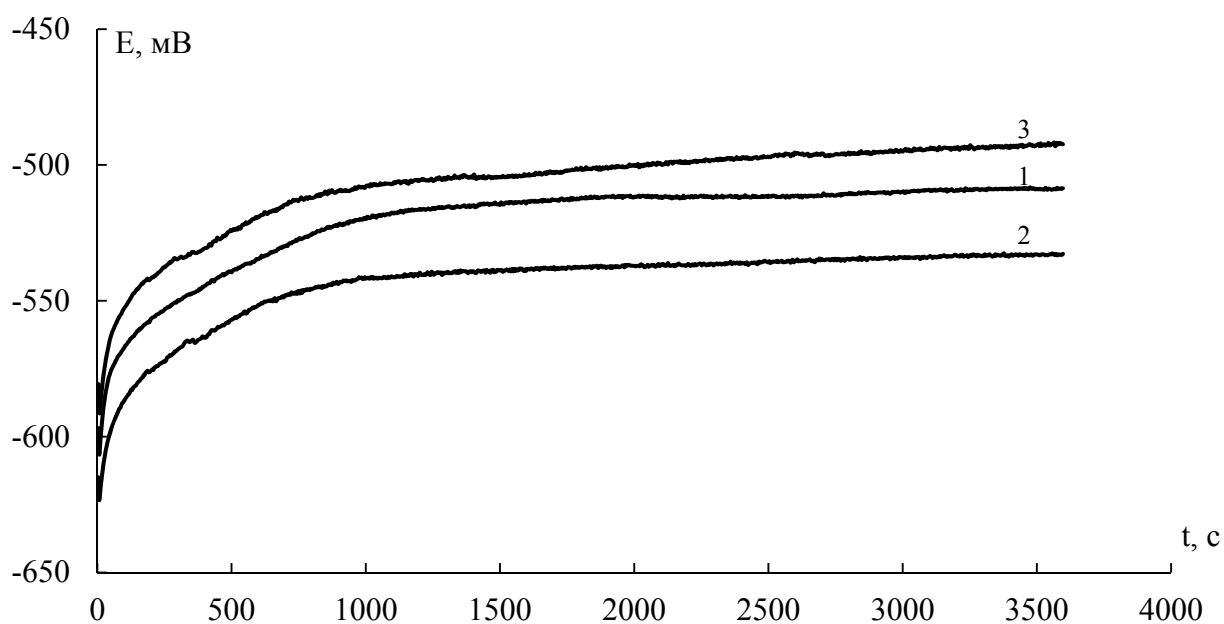


Рисунок 3.16 – Изменение потенциала электрода во времени в растворах NaCl 0,5 моль/л, содержащих ионы: 1 - 0,045 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,008 М  $Y(NO_3)_3$ , 2 - 0,045 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,006 М  $La(NO_3)_3$ , 3 - 0,045 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,006 М  $Ce(NO_3)_3$

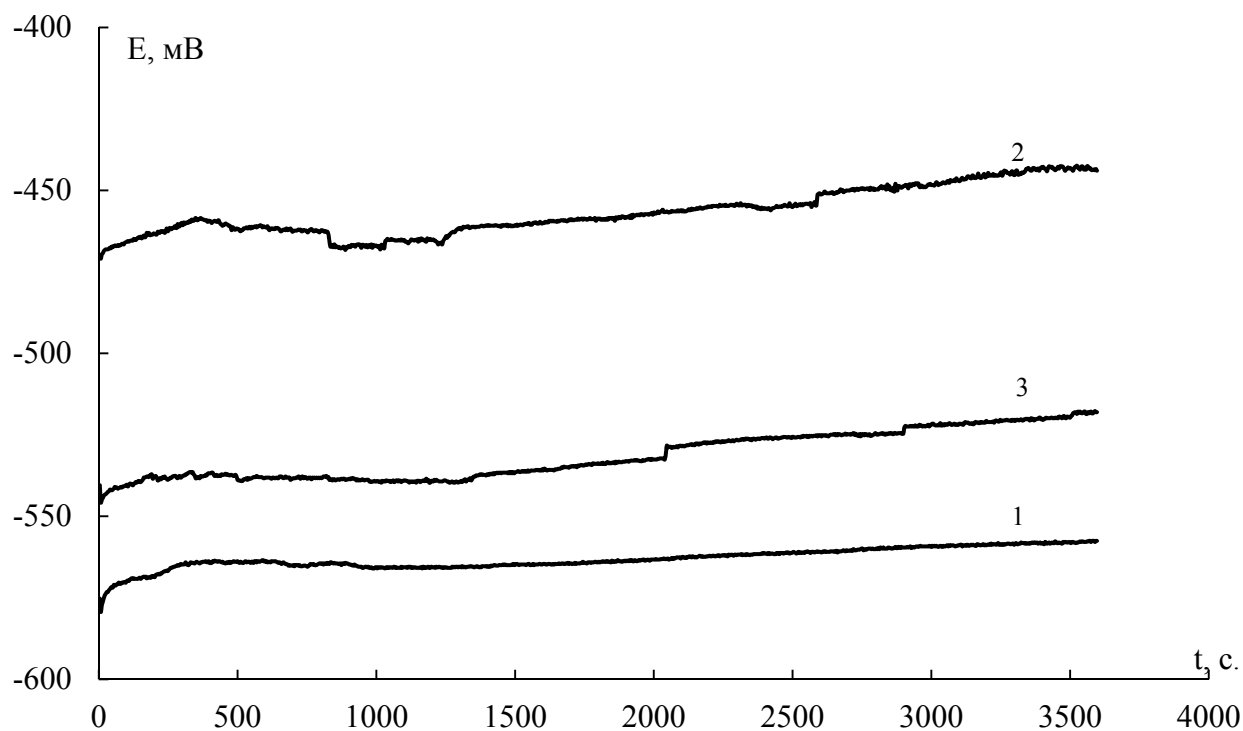


Рисунок 3.17 – Изменение потенциала электрода во времени в растворах NaCl 0,5 моль/л, содержащих ионы: 1 - 0,045 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,006 М  $La(NO_3)_3$ , 2 - 0,045 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,006 М  $Nd(NO_3)_3$ , 3 - 0,045 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,005 М  $Dy(NO_3)_3$

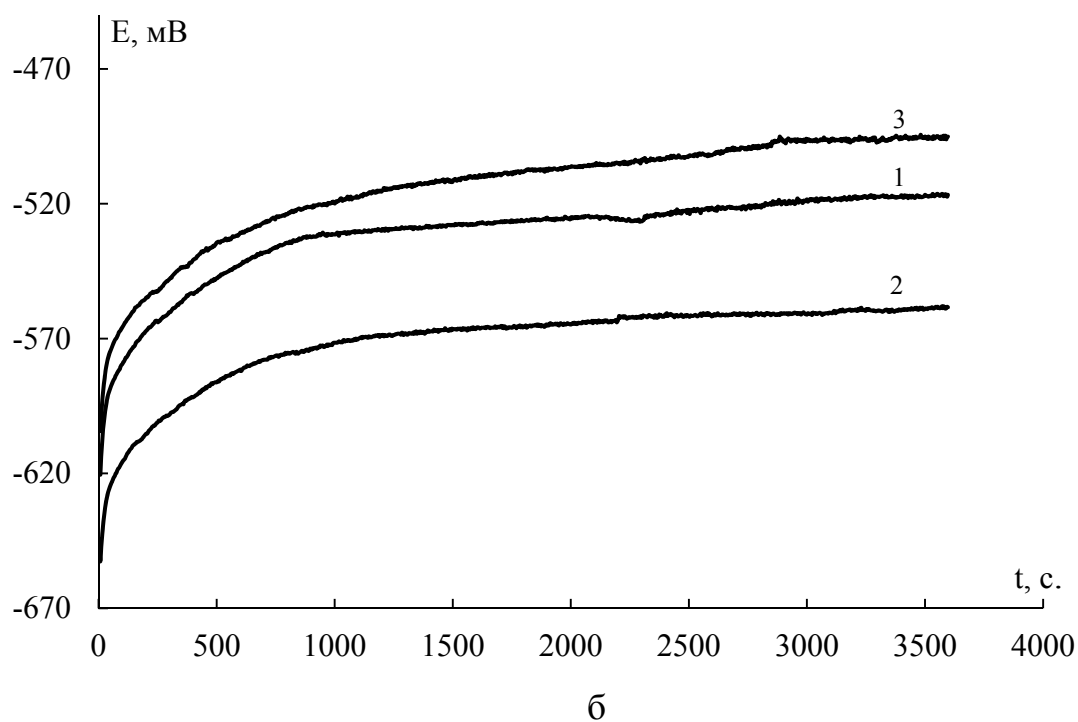


Рисунок 3.18 – Изменение потенциала электрода во времени в растворах NaCl 0,5 моль/л, содержащих ионы: 1 - 0,045 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,012 М  $La(NO_3)_3$ , 2 - 0,045 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,011 М  $Nd(NO_3)_3$ , 3 - 0,045 М  $Zr(NO_3)_4$  + 0,010 М  $Dy(NO_3)_3$

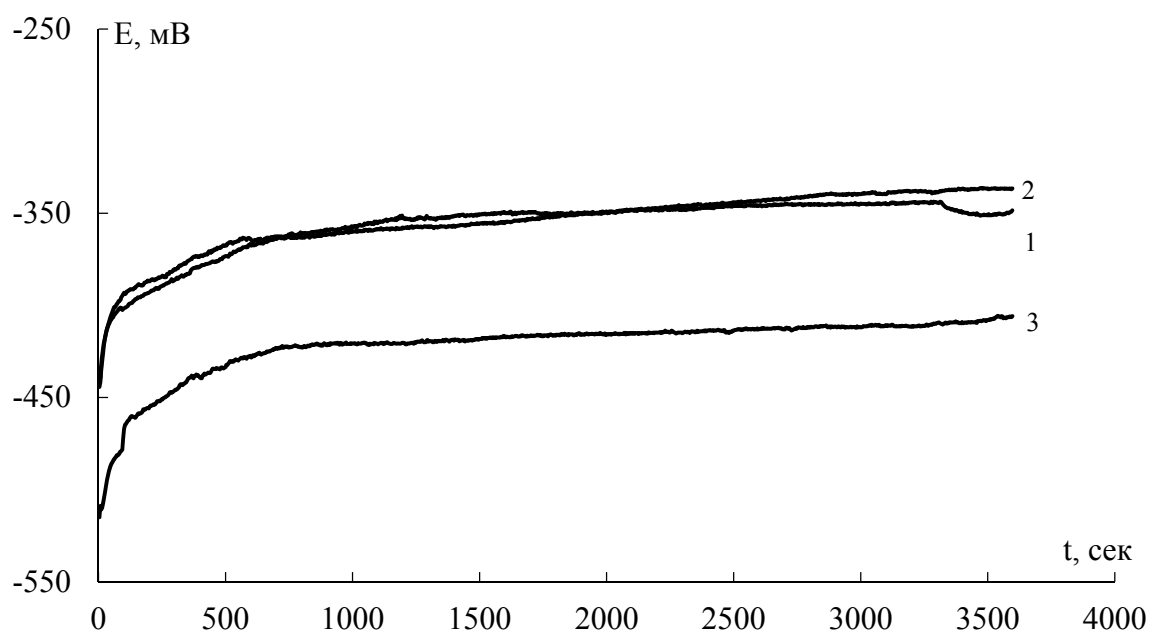
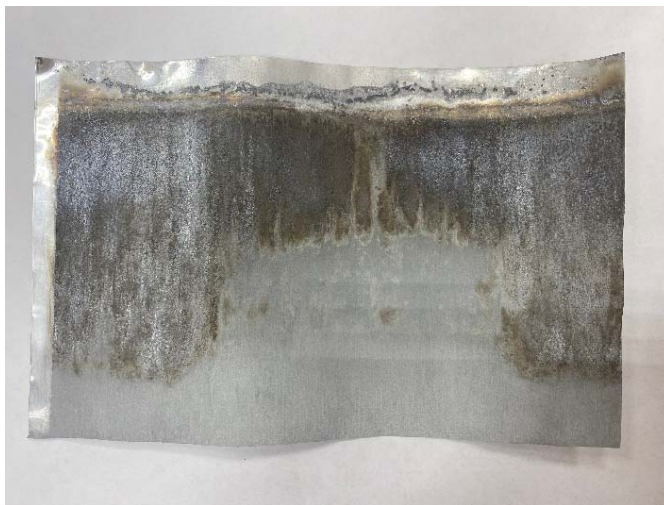


Рисунок 3.19 – Изменение потенциала электрода во времени в растворах NaCl 0,5 моль/л, содержащих ионы 0,030 М  $Zr^{4+}$ , а также: 1 - 0,047 М  $Mg(NO_3)_2$  + 0,008 М  $Y(NO_3)_3$ , 2 - 0,047 М  $Mg(NO_3)_2$  + 0,006 М  $La(NO_3)_3$ , 3 - 0,047 М  $Mg(NO_3)_2$  + 0,006 М  $Ce(NO_3)_3$

Наблюдается тенденция к более равномерному распределению очагов коррозии по поверхности электрода (рис. 3.20), что может быть интерпретировано как переход к более гомогенному режиму растворения.



а)

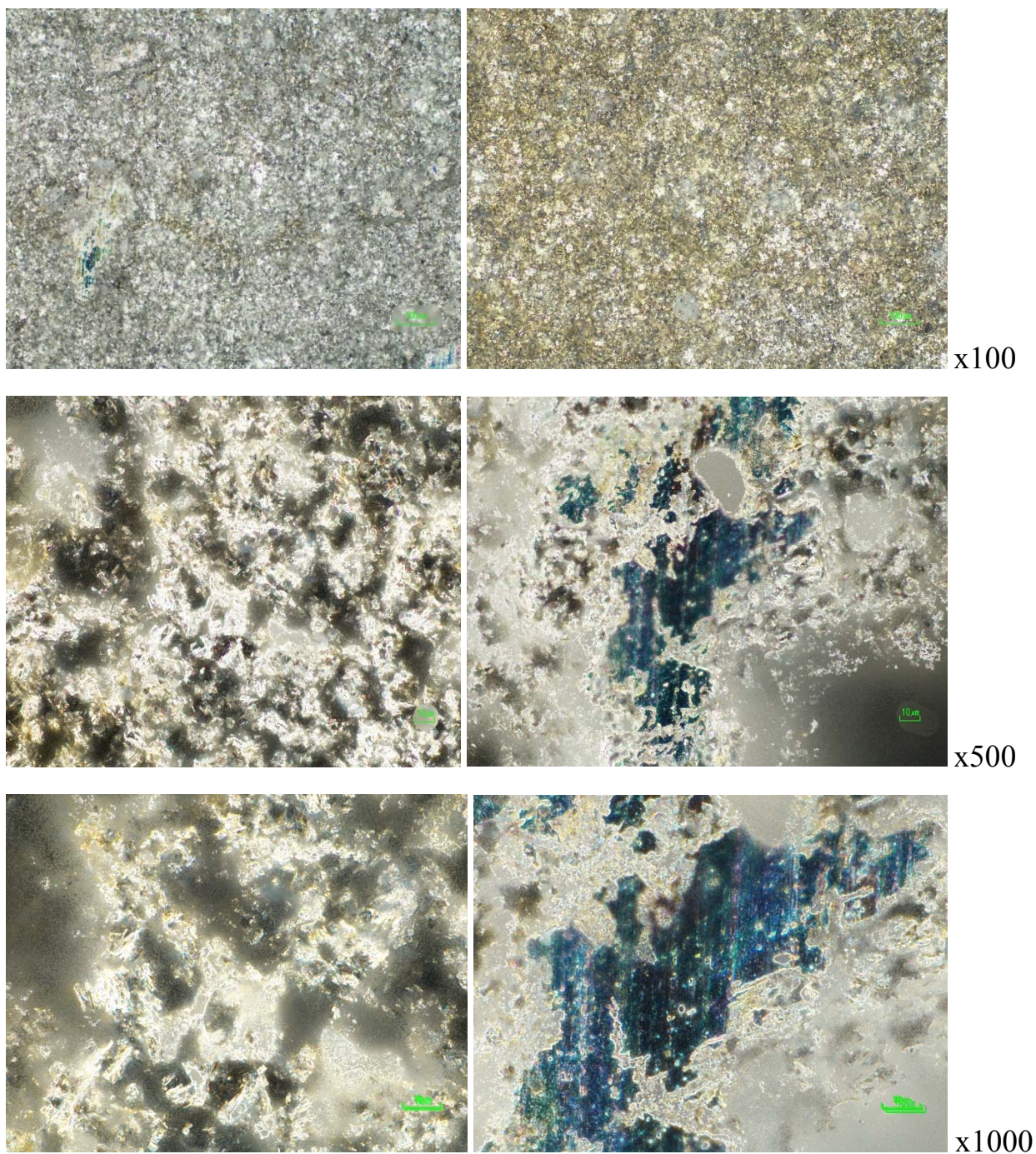


б)

Рисунок 3.20 – Фотографии поверхности анода после электрохимического синтеза систем в растворах: а -  $0,030 \text{ M Zr(NO}_3)_4 + 0,006 \text{ M La(NO}_3)_3 + 0,5 \text{ M NaCl}$ ; б -  $0,030 \text{ M Zr(NO}_3)_4 + 0,006 \text{ M La(NO}_3)_3 + 0,047 \text{ M Mg(NO}_3)_2 + 0,5 \text{ M NaCl}$

Использование растворов с разным катионным составом при прочих равных количествах других ионов демонстрируют различные результаты в плане морфологических особенностей растворяющейся поверхности (рис. 3.21 а,б,в). Очевидно, что наиболее крупные очаги растворения наблюдаются в случае присутствия в электролите ионов  $\text{La(III)}$  (рис. 3.21 а). В случае  $\text{Nd}$ ,  $\text{Dy}$

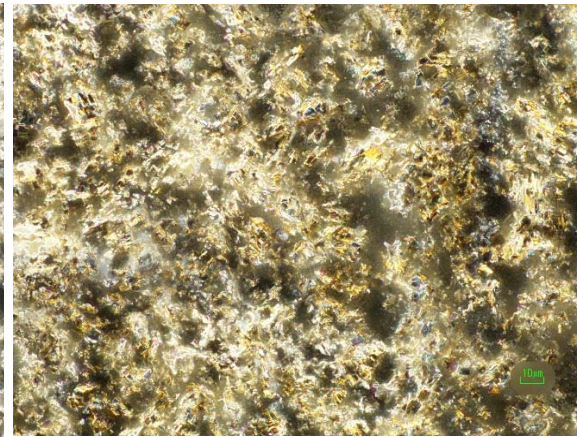
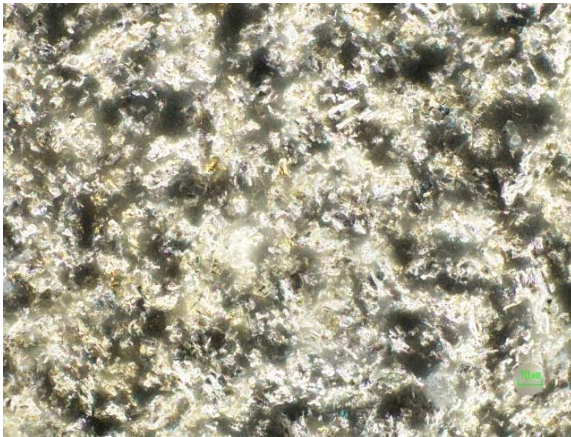
растворение алюминия протекает локально с формированием более мелких по размерам очагов коррозии (рис. 3.21 б,в).



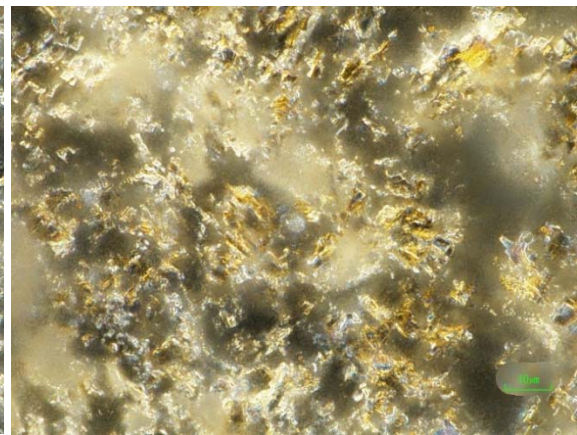
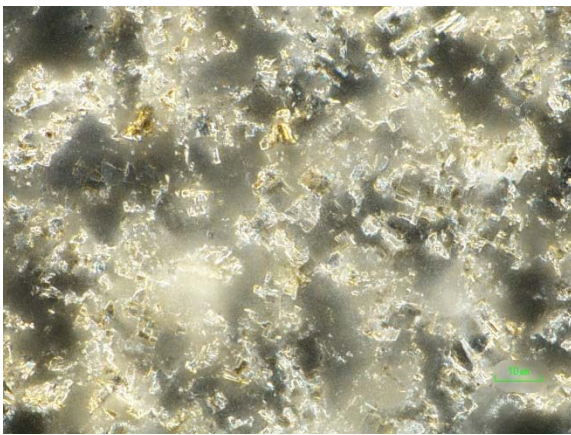
a



x100

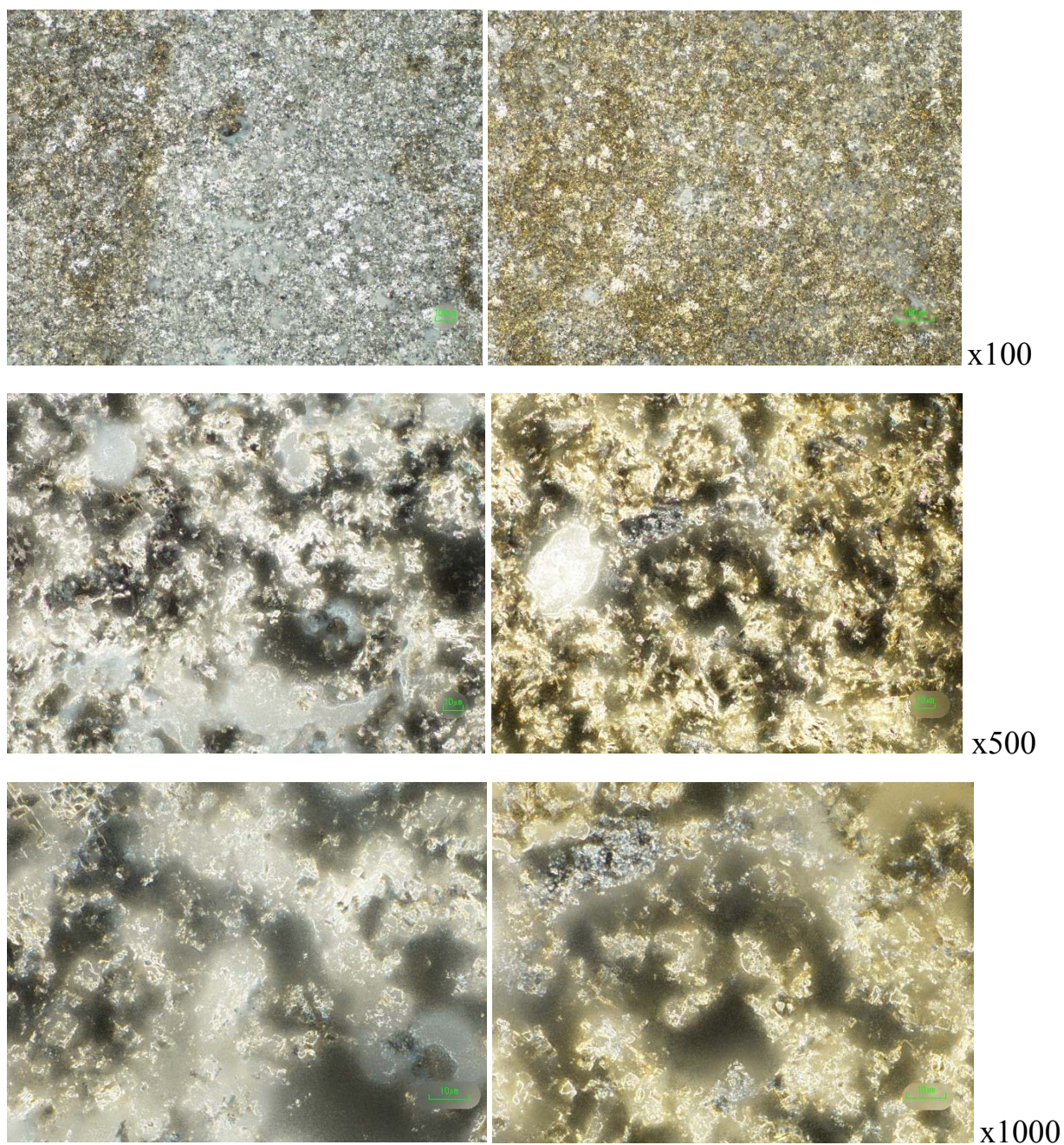


x500



x1000

6



В

Рисунок 3.21– Микроизображение электрода после электролиза в растворах:  
а -  $0,03 \text{ M Zr(NO}_3)_4 + 0,0115 \text{ M La(NO}_3)_3 + 0,5 \text{ M NaCl}$ ; б -  $0,03 \text{ M Zr(NO}_3)_4^+ + 0,0112 \text{ M Nd(NO}_3)_3 + 0,5 \text{ M NaCl}$ ; в -  $0,03 \text{ M Zr(NO}_3)_4 + 0,0112 \text{ M Dy(NO}_3)_3 + 0,5 \text{ M NaCl}$

Выявлено также, что катионный состав электролита, помимо анионного, оказывает некоторое влияние на электрохимическое поведение и анодное

растворение металла и в процессе синтеза прекурсоров более сложных оксидных систем, содержащих:  $0,030 \text{ M Zr(NO}_3)_4 + 0,047 \text{ M Mg(NO}_3)_2 + 0,008 \text{ M Y(NO}_3)_3$  и  $0,030 \text{ M Zr(NO}_3)_4 + 0,047 \text{ M Mg(NO}_3)_2 + 0,006 \text{ M Ce(NO}_3)_3$ , причем при заданных скоростях развертки потенциала скорость растворения металла практически одинакова. Однако, при электрохимическом синтезе прекурсоров системы состава  $0,030 \text{ M Zr(NO}_3)_4 + 0,047 \text{ M Mg(NO}_3)_2 + 0,006 \text{ M La(NO}_3)_3$ , имеет место несколько отличный процесс растворения анода при тех же скоростях развертки.

Исследование электрохимического поведения алюминиевого электрода в различных ионных средах выявило ряд закономерностей. Особый интерес представляет эффект, наблюдаемый при введении в систему ионов  $\text{La(III)}$ . Эти ионы проявляют способность к активации поверхности алюминиевого электрода, значительно превосходящую аналогичное воздействие ионов  $\text{Y(III)}$  и  $\text{Ce(IV)}$ . Результатом такой активации становится заметное усиление процесса растворения металла, что открывает новые возможности для управления электрохимическими характеристиками алюминиевых систем.

Не менее примечательным оказалось влияние ионов  $\text{Mg(II)}$  на процесс анодного растворения алюминия в присутствии редкоземельных элементов (РЗЭ). Введение магния в электролит, уже содержащий РЗЭ, приводит к качественному изменению характера растворения поверхности алюминиевого анода.

Значения выхода по току и константы Тафеля измеренные в процессе электролиза при синтезе разных систем представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Значения выхода по тока и константы Тафеля измеренные в процессе электролиза при синтезе прекурсоров разных оксидных систем на базе оксида алюминия

| №, пп | $E_c$ , мВ | $b$ , мВ | ВТ, % |
|-------|------------|----------|-------|
| 1     | -787       | 16,11    | 125   |
| 2     | -670       | 22,03    | 123   |
| 3     | -718       | 32,77    | 124   |
| 4     | -705       | 20,93    | 114   |
| 5     | -766       | 19,84    | 123   |
| 6     | -710       | 19,75    | 121   |
| 7     | -705       | 15,19    | 121   |
| 8     | -714       | 21,48    | 122   |
| 9     | -710       | 15,99    | 121   |
| 11    | -724       | 20,69    | 147   |
| 12    | -633       | 16,60    | 142   |
| 14    | -722       | 18,67    | 138   |

Превышение выхода по току связано с отрицательным дифференц-эффектом, обусловленным сопряженным химическим и электрохимическим растворением алюминиевого анода.

### 3.2 Электрохимические характеристики дисперсных систем

Анодное растворение алюминия инициирует ряд электрохимических и физико-химических процессов, результатом которых становится формирование уникальных структур в объеме электрохимического реактора. Ключевым этапом этого процесса является взаимодействие электрогенерированных гидроксил-ионов с ионами металлов, как образующимися *in situ*, так и изначально присутствующими в электролите.

Результатом этих многостадийных трансформаций становится образование сложных полиядерных аквагидроксокомплексов [199-200],

которые служат прекурсорами для последующего формирования первичных наноразмерных частиц - зародышей будущих оксидных структур. Эти высокодисперсные прекурсоры оксидов представляют собой промежуточное звено между ионным состоянием и кристаллической фазой, открывая новые возможности для управления свойствами синтезируемых материалов.

Для всестороннего анализа полученных дисперсных систем был проведен комплексный анализ их характеристик. Количественный состав синтезированных образцов, приведенный к оксидной форме, сопоставлен с ключевыми электрохимическими параметрами процесса, такими как выход по току (ВТ). Кроме того, для оценки коллоидной стабильности системы был измерен  $\xi$ -потенциал частиц после 48-часового созревания в маточном растворе.

Результаты этого многопараметрического исследования систематизированы и представлены в таблице 3.3, которая служит своеобразной «картой» синтезированных материалов, отражая взаимосвязь между условиями синтеза, составом и физико-химическими свойствами полученных дисперсных систем.

Таблица 3.3 – Физико-химические характеристики синтезированных дисперсных оксидных систем

| №  | Состав образцов в пересчете на оксиды, ω, % масс. |                  |      |                               |                                |                                |                                |                                | ξ,<br>мВ |
|----|---------------------------------------------------|------------------|------|-------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----------|
|    | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                    | ZrO <sub>2</sub> | MgO  | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |          |
| 1  | 79,43                                             | 18,24            | -    | 2,33                          | -                              | -                              | -                              | -                              | 12,0     |
| 2  | 58,05                                             | 39,97            | -    | -                             | 1,99                           | -                              | -                              | -                              | 29,3     |
| 3  | 87,15                                             | 10,70            | -    | -                             | -                              | 2,15                           | -                              | -                              | 3,8      |
| 4  | 65,83                                             | 31,30            | -    | -                             | 2,87                           | -                              | -                              | -                              | 2,05     |
| 5  | 65,56                                             | 31,80            | -    | -                             | 2,63                           | -                              | -                              | -                              | 1,95     |
| 6  | 70,00                                             | 28,80            | -    | -                             | -                              | -                              | 1,20                           | -                              | 9,0      |
| 7  | 61,10                                             | 37,80            | -    | -                             | -                              | -                              | 1,10                           | -                              | 23,0     |
| 8  | 75,30                                             | 23,80            | -    | -                             | -                              | -                              | -                              | 0,90                           | 5,2      |
| 9  | 71,00                                             | 28,00            | -    | -                             | -                              | -                              | -                              | 1,00                           | 5,6      |
| 10 | 90,47                                             | 4,37             | 1,84 | 3,33                          | -                              | -                              | -                              | -                              | 36,5     |
| 11 | 93,44                                             | 1,94             | 2,79 | 1,83                          | -                              | -                              | -                              | -                              | 11,5     |
| 12 | 90,15                                             | 4,06             | 3,07 | -                             | -                              | 2,71                           | -                              | -                              | 34,1     |
| 13 | 94,03                                             | 0,94             | 2,73 | -                             | -                              | 2,3                            | -                              | -                              | 15,3     |

Как было отмечено ранее (табл. 3.2), значение выхода по току алюминиевого анода в случае синтеза прекурсоров исследуемых оксидных систем существенно превышает 100 %, что связано с явлением дифференц-эффекта и влиянием катионов металлов (Al<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup> и Nd<sup>3+</sup>) на анодное растворение алюминия [201].

Стабильность коллоидных систем, в частности, устойчивость суспензий к агломерации, находит свое отражение в значениях ξ-потенциала. Этот ключевой параметр представляет собой комплексную функцию, зависящую от множества факторов, включая размерные характеристики частиц, их химический и фазовый состав, а также природу дисперсионной среды [202-204].

В контексте синтеза прекурсоров сложных оксидных систем в реакторе-электролизере наблюдается формирование первоначально положительно заряженных частиц. Однако, их электрокинетические свойства претерпевают динамические изменения во времени. Это обусловлено процессом гидроксирования поверхности частиц, который инициируется непрерывной генерацией  $\text{OH}^-$ -ионов на катоде и их последующей быстрой диффузией в объем реактора, вплоть до анодной зоны.

Основной аспект этого процесса связан с присутствием в электролите разновалентных ионов металлов, характеризующихся различной коагулирующей способностью. Это может привести к нетривиальному эффекту - адсорбции противоионов в количествах, превышающих эквивалентные. Более того, отрицательно заряженные пузырьки водорода, образующиеся на катоде, вносят дополнительный вклад в стабилизацию системы, создавая электростатическое отталкивание между частицами и тем самым препятствуя их агрегации.

Синергетическое взаимодействие этих многочисленных факторов определяет динамику изменения  $\xi$ -потенциала частиц, которая наглядно представлена на рис. 3.22-3.26.

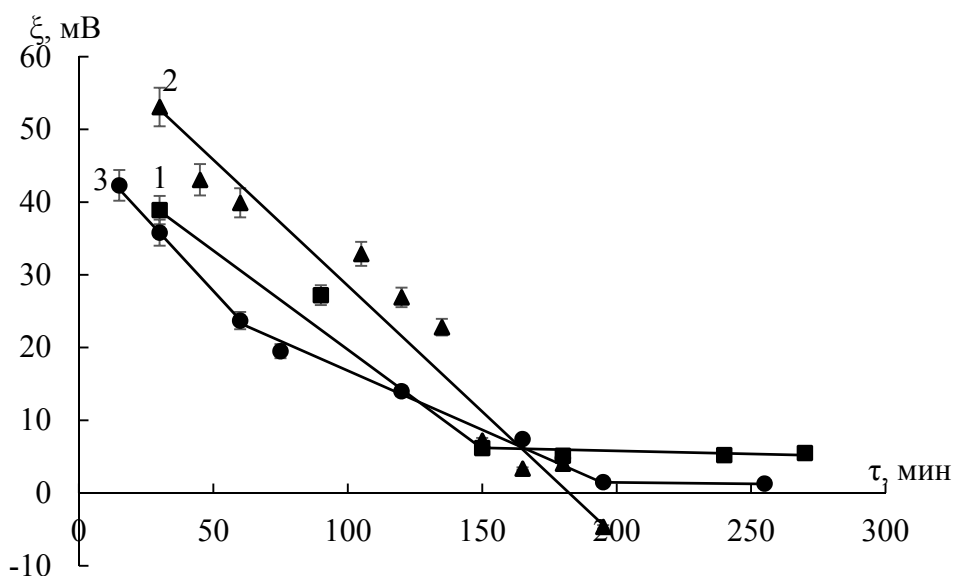


Рисунок 3.22 – Изменение  $\xi$ -потенциала во времени прекурсоров исследуемых оксидных систем; номер кривой соответствует номеру образца в табл. 3.1

Очевидно, что изменение заряда частиц происходит в направлении отрицательных значений  $\zeta$  – потенциала. Ионы  $Al^{3+}$ ,  $Zr^{4+}$  в комбинации с ионами лантана(III), иттрия(III), церия(III), РЗЭ ( $Dy^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ) влияют на поведение дисперсной системы в целом, снижая величину  $\zeta$ -потенциала со временем, что свидетельствует о метастабильности (лабильности) исследуемых систем в растворе. Последнее свидетельствует о преобладании сил отталкивания в частицах осадка, что обуславливает их меньшую агрегируемость.

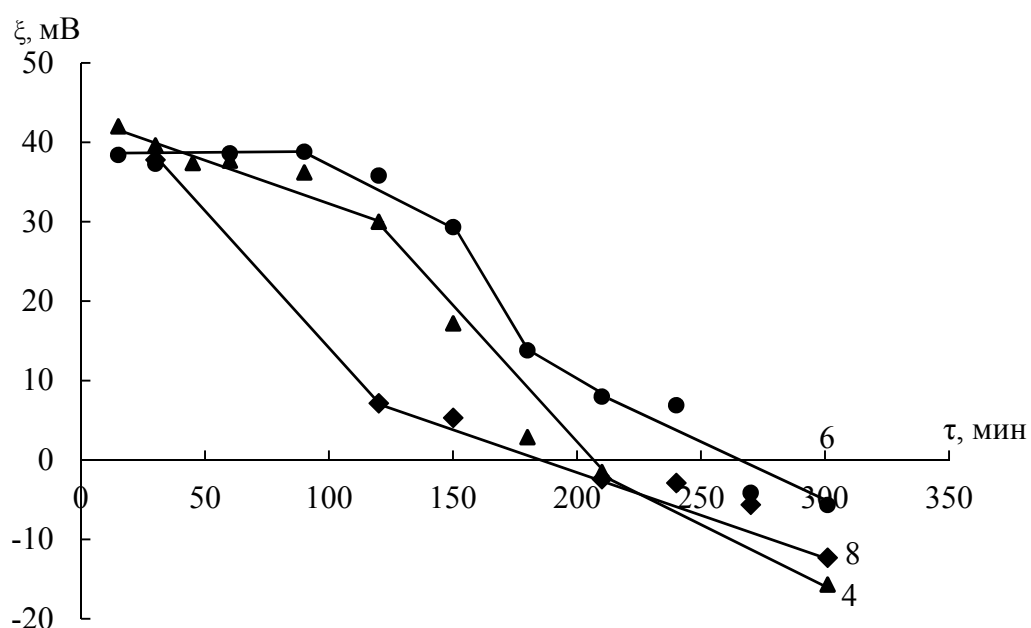


Рисунок 3.23 – Изменение  $\zeta$ -потенциала во времени прекурсоров исследуемых оксидных систем; номер кривой соответствует номеру образца в табл. 3.1

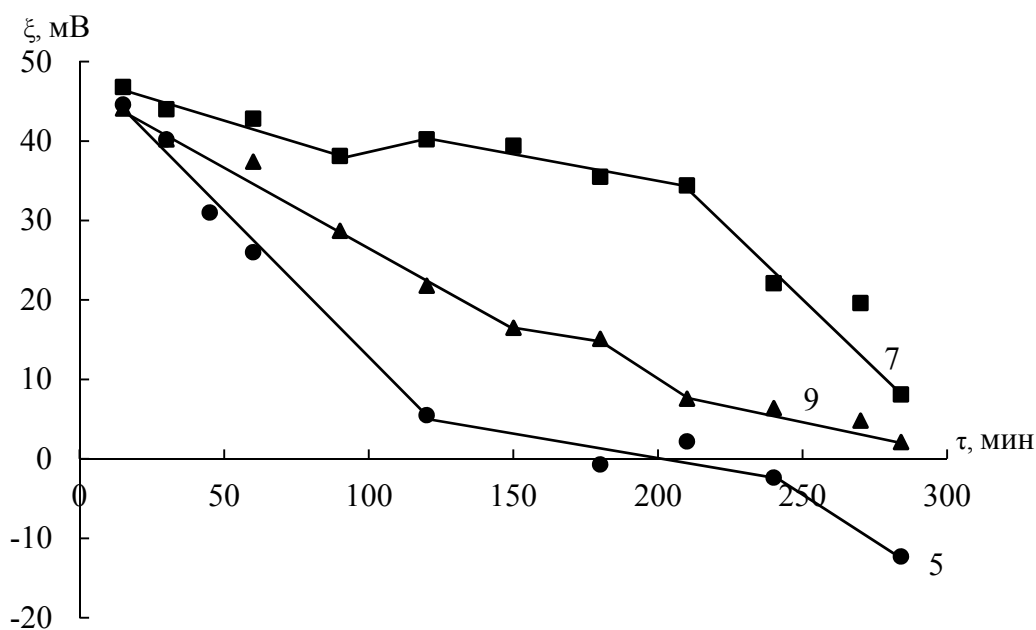


Рисунок 3.24 – Изменение  $\xi$ -потенциала во времени прекурсоров исследуемых оксидных систем; номер кривой соответствует номеру образца в табл. 3.1

Очевидно, что существенное снижение  $\xi$ -потенциала во времени свидетельствует о потере устойчивости дисперсной системы и образовании агрегатов частиц. Исходя из анализа экспериментальных данных, можно констатировать, что повышение содержания  $Dy(NO_3)_3$  и  $Nd(NO_3)_3$  в составе электролита до 0,01 моль/л способствует формированию более устойчивых агрегатов. Для систем 7 и 9 не характерен переход через изоэлектрическую точку.

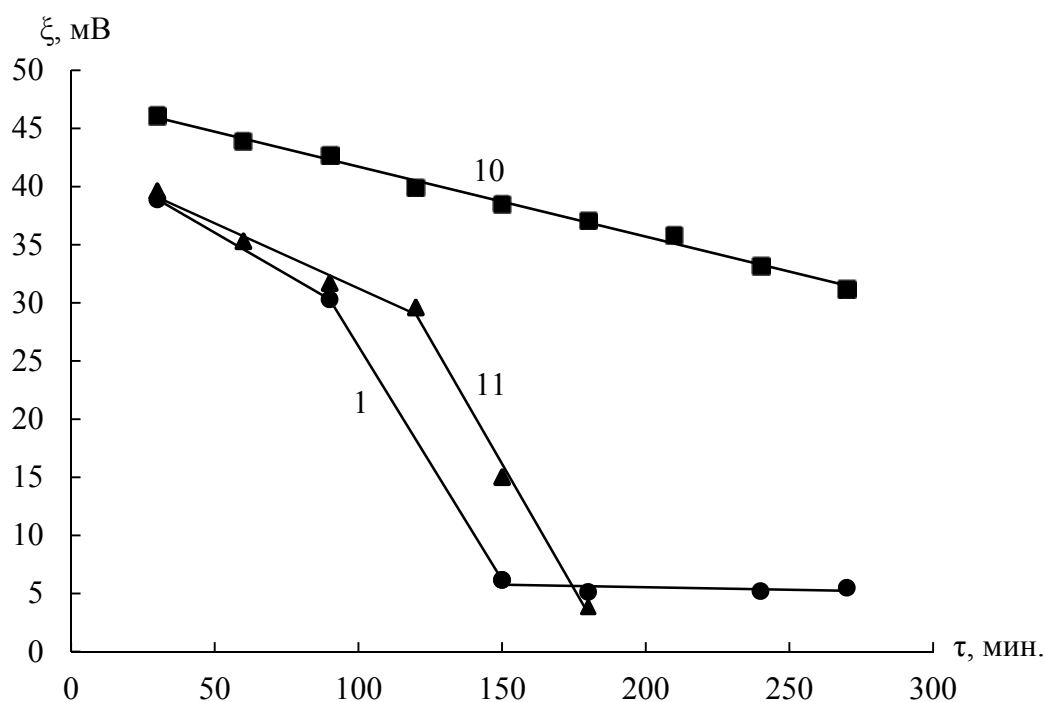


Рисунок 3.25 – Изменение  $\xi$ -потенциала во времени прекурсоров исследуемых оксидных систем; номер кривой соответствует номеру образца в табл. 3.1

Динамика изменения поверхностного заряда частиц в электрохимической системе представляет собой сложный, многофакторный процесс. Ключевую роль в этом процессе играет постепенное гидроксилирование поверхности частиц, инициируемое избытком  $\text{OH}^-$ -ионов, генерируемых на катоде. Этот процесс приводит к формированию отрицательного заряда на поверхности частиц. Однако, картина усложняется присутствием ионов металлов с различной коагулирующей способностью, которые могут вызывать аномальную адсорбцию противоионов в количествах, превышающих эквивалентные.

Отдельный интерес представляет система № 10, характеризующаяся пониженным содержанием  $\text{Cl}^-$ -ионов в электролите. В этих условиях наблюдается формирование частиц с наивысшей коллоидной стабильностью, что отражается в значениях их  $\xi$ -потенциала.

Противоположный эффект наблюдается при повышении концентрации хлорид-ионов до 0,5 М в электролите. В этом случае, после двухчасовой

электрохимической обработки суспензии, фиксируется существенное снижение величины  $\xi$ -потенциала (в 3-3,5 раза). Это можно объяснить комплексным взаимодействием нескольких факторов, включая фарадеевское увеличение содержания гидратированных полиионов  $Al^{3+}$  в системе.

Управление концентрацией хлорид-ионов и других компонентов электролита может стать эффективным инструментом для контроля стабильности коллоидных систем и, как следствие, свойств получаемых материалов.

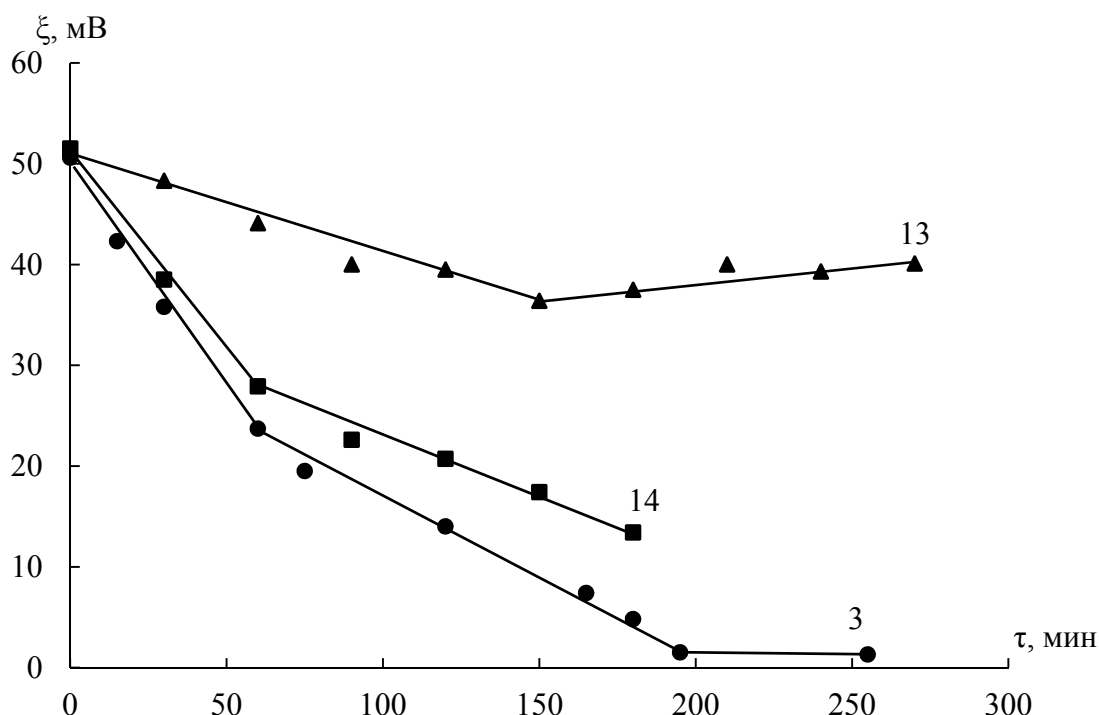


Рисунок 3.26 – Изменение  $\xi$ -потенциала во времени прекурсоров исследуемых оксидных систем; номер кривой соответствует номеру образца в табл. 3.1

В случае оксидной системы №3 ионный состав способствует образованию наиболее стабильных частиц. При увеличении концентрации хлорид-ионов до 0,5 М в четырехкомпонентном электролите и после двухчасовой обработки суспензии в электрическом поле наблюдается четырехкратное снижение  $\xi$ -потенциала. Это по всей видимости связано с ростом содержания гидратированных полиионов в соответствие с законом Фарадея.

Для системы №12, отличающейся более низким содержанием  $\text{Cl}^-$ -ионов в электролите, действующие факторы способствуют формированию наиболее устойчивых частиц. При повышении концентрации хлорид ионов до 0,5 М, после двух часов обработки суспензии электрическим полем, величина  $\xi$ -потенциала снижается в 3-3,5 раза, что связано, в том числе, и с фарадеевским увеличением содержания гидратированных полиионов  $\text{Al}^{3+}$ .

### **Заключение по главе 3**

На основании результатов исследований можно заключить:

1. Анодные поляризационные кривые алюминия в электролитах, содержащих ионы  $\text{Zr}^{4+}$  и редкоземельные элементы (РЗЭ), демонстрируют морфологическое сходство с кривыми, полученными в концентрированных растворах  $\text{NaCl}$  (0,5-1,0 М). Ключевое различие заключается в вариации наклона кривых, характеризуемого коэффициентами Тафеля в диапазоне 15-35 мВ.

2. Введение нитратов лантаноидов или магния в электролит инициирует сдвиг стационарного потенциала алюминия в анодную область на 30-90 мВ. Аналогичная тенденция наблюдается для потенциалов пассивации и пробоя. Интервал между этими потенциалами составляет 20-40 мВ в исследованном диапазоне скоростей. Примечательно, что введение  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  оказывает наиболее выраженное влияние на увеличение времени пробоя оксидной пленки на алюминии.

3. В электролите с добавлением нитрата магния при скорости развертки 10 мВ/с зафиксировано ускорение анодного растворения алюминия после пробоя оксидного барьера, что не наблюдается при других скоростях развертки.

4. Циклические вольтамперограммы, полученные в растворе (0,007 М  $\text{La}^{3+}$  + 0,045 М  $\text{Zr}^{4+}$  + 0,5 М  $\text{NaCl}$ ), выявляют области активно-пассивного растворения алюминия и транспассивности. При скорости развертки 50 мВ/с наблюдается пролонгированный период токовых флуктуаций.

Асимметричность циклических вольтамперных кривых во всех случаях указывает на необратимость анодных процессов.

5. Обнаружено практически полное снижение амплитуды флуктуаций тока при введении нитрата магния в электролит. Этот эффект может быть интерпретирован как результат ингибирования процесса питтингообразования нитрат-ионами.

6. Проведенные исследования демонстрируют, что активация алюминия инициируется как анионами ( $\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$ ), так и, в меньшей степени, катионами ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ). В исследуемых растворах наблюдается локальное растворение алюминия с тенденцией к относительно равномерному распределению очагов растворения по поверхности электрода.

7. Синергетическое влияние разновалентных ионов металлов с различной коагулирующей способностью может приводить к адсорбции противоионов в сверхэквивалентных количествах. Этот эффект, в сочетании с процессом гидроксирования поверхности частиц в процессе электролиза, обуславливает динамические изменения  $\xi$ -потенциала частиц синтезированных прекурсоров сложных оксидных систем. Смещение  $\xi$ -потенциала в область более отрицательных значений коррелирует с тенденцией к агрегации частиц осадка.

## Глава 4 Физико-химические свойства алюмооксидных систем

### $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--M}_x\text{O}_y$ ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Dy}$ )

Процесс формирования прекурсоров протекает в объеме электрохимического реактора за счет взаимодействия электрогенерируемых  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{OH}^-$  ионов и компонентов электролита. Он обусловлен гидролизом продуктов растворения анода, образованием полигетероядерных гидроксоаквакомплексов металлов, их поликонденсацией, формированием первичных частиц твердой фазы и укрупнением последних.

Согласно данным работ [205-209] при гидролизе и поликонденсации иона  $\text{Al}^{3+}$  образуются гидроксокомплексы следующего состава:  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Al}_7(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ ,  $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}^{7+}$  и  $\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{H}_2\text{O})_{12}(\text{OH})_{24}^{7+}$ .

При гидролизе солей циркония коагуляция осадка не происходит до pH 3-4, в связи с чем синтез гелей проводят в щелочной среде, при нагревании, или электрохимическим методом. При растворении солей циркония в воде происходит быстрая гидратация иона  $\text{Zr}^{4+}$ , в результате чего он координирует восемь молекул воды, формируя квадратную антипризму вокруг центрального атома  $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_8^{4+}$ . В ходе гидролиза формируются гидроксокомплексы, например,  $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_7(\text{OH})^{3+}$  и  $\text{Zr}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{OH})_2^{2+}$  и т.д., полимеризация которых приводит к формированию тетрамерного аквагидроксокомплекса  $\text{Zr}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}^{8+}$  стабильного в кислой среде.

Согласно данным [210] при совместном присутствии в водных растворах ионов алюминия и циркония в зависимости от pH среды возможно формирование гетероядерных комплексов:  $[\text{Al}(\text{OH})_2\text{Zr}(\text{OH})_2]^{3+}$  и  $[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{Al}(\text{OH})_2]^{2+}$  (при pH=6);  $[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{Al}(\text{OH})_2]^{2+}$  и  $[\text{Zr}(\text{OH})_3\text{Al}(\text{OH})_3]^+$  (pH≥9).

Согласно литературным данным процесс формирования прекурсоров алюмооксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--M}_x\text{O}_y$  ( $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Y}, \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}, \text{Dy}$ ) можно представить следующей схемой (рис. 4.1):

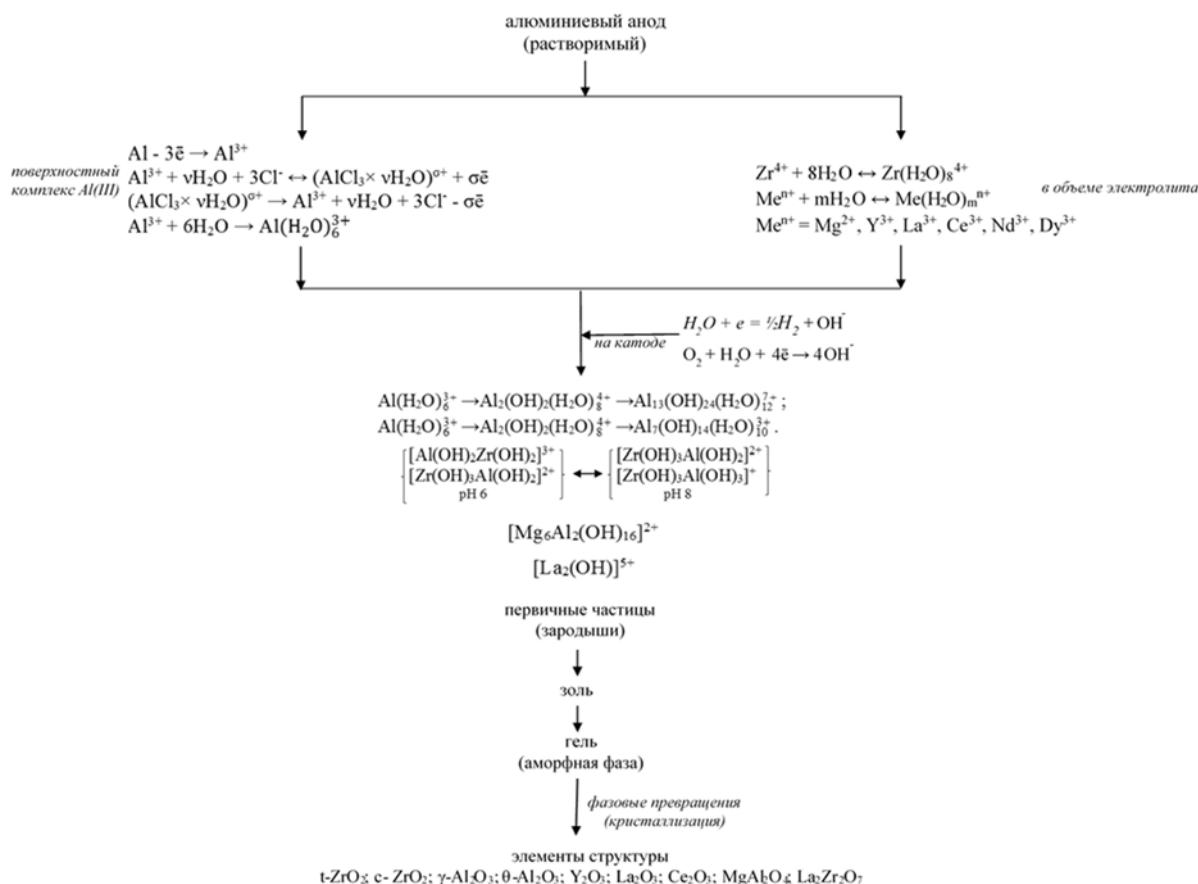


Рисунок 4.1 – Схема химических и фазовых превращений продуктов реакций при получении сложных высокодисперсных алюмоциркониевых оксидных систем модифицированных РЗЭ с использованием электрогенерированных реагентов

Комплексное влияние ионного состава электролита и pH инициирует ряд химических процессов, в результате которых происходит формирование поли- и гетероядерных соединений. Эти структуры, обладающие выраженной склонностью к полимеризации в условиях высоких концентраций металлических ионов, служат прекурсорами для зарождения первичных частиц гетерогенной фазы. Морфология и структурные характеристики этих первичных частиц играют ключевую роль в предопределении структуры будущих оксидных систем. Таким образом, манипулируя параметрами

электролита на начальных стадиях синтеза, можно осуществлять тонкую настройку свойств конечных материалов на молекулярном уровне.

#### **4.1 Результаты термических исследований**

Анализ термограмм исследуемых образцов показал, что несмотря на вариации в количественных показателях потери массы, термические профили демонстрируют сходство, с тепловыми эффектами, локализованными в близких температурных диапазонах (табл. 4.1).

Первый эндотермический эффект, наблюдаемый в интервале 25–200 °С, ассоциируется с процессом дегидратации. На этом этапе происходит высвобождение физически связанной воды, включая как адсорбированную на поверхности, так и кристаллизационную воду, интегрированную в структуру материала.

Особый интерес представляет второй эндотермический эффект, регистрируемый в температурном диапазоне 170–330 °С. Он обусловлен сложной серией структурных трансформаций. Ключевым процессом здесь является удаление координационно-связанной воды из кристаллической решетки байерита, что инициирует фазовый переход с образованием двух фаз: бемита и низкотемпературной модификации оксида алюминия ( $\eta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Параллельно с этими превращениями, в том же температурном интервале наблюдается дегидратация гидроксида циркония. Этот процесс сопровождается формированием кубической модификации диоксида циркония, что добавляет дополнительный уровень сложности к наблюдаемым фазовым трансформациям.

Таблица 4.1 – Данные синхронного термического анализа образцов, номера образцов соответствуют табл. 3.1

| №                                                  | Интервал температур (максимум эффекта), °С |                               |                               |                             | Общая<br>потеря<br>массы в<br>интервале,<br>% масс |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------------|
|                                                    | Изменение массы, % масс.                   |                               |                               |                             |                                                    |
| 1                                                  | <u>30-200 (86)</u><br>12,96                | <u>200-330 (270)</u><br>14,41 | <u>330-500 (-)</u><br>4,31    | <u>500-1000 (-)</u><br>2,78 | 34,46                                              |
| 2                                                  | <u>30-210 (95)</u><br>11,78                | <u>210-330 (273)</u><br>14,19 | <u>330-480 (378)</u><br>3,84  | <u>480-850 (-)</u><br>2,39  | 32,20                                              |
| 3                                                  | <u>30-190 (81)</u><br>12,40                | <u>190-310 (271)</u><br>14,54 | <u>310-500 (-)</u><br>4,82    | <u>500-1000 (-)</u><br>2,62 | 34,38                                              |
| 4                                                  | <u>30-210 (96)</u><br>12,17                | <u>210-330 (272)</u><br>12,77 | <u>330-480 (-)</u><br>4,68    | <u>480-850 (-)</u><br>2,74  | 32,39                                              |
| 5                                                  | <u>30-210 (91)</u><br>11,10                | <u>210-330 (273)</u><br>14,98 | <u>330-480 (-)</u><br>4,10    | <u>480-850 (-)</u><br>2,77  | 32,97                                              |
| 6                                                  | <u>30-210 (91)</u><br>12,16                | <u>210-330 (270)</u><br>12,52 | <u>330-480 (-)</u><br>4,93    | <u>480-850 (-)</u><br>2,8   | 32,41                                              |
| 7                                                  | <u>30-210 (88)</u><br>21,66                | <u>210-330 (270)</u><br>7,92  | <u>330-480 (-)</u><br>5,49    | <u>480-850 (-)</u><br>2,80  | 37,87                                              |
| 8                                                  | <u>30-210 (93)</u><br>9,95                 | <u>210-330 (271)</u><br>14,31 | <u>330-480 (-)</u><br>4,59    | <u>480-850 (-)</u><br>2,27  | 31,12                                              |
| 9                                                  | <u>30-210 (92)</u><br>10,07                | <u>210-330 (271)</u><br>14,50 | <u>330-480 (-)</u><br>4,60    | <u>480-850 (-)</u><br>2,35  | 31,52                                              |
| 11                                                 | <u>30-180 (77)</u><br>15.61                | <u>180-280 (252)</u><br>6.68  | <u>280-500 (351)</u><br>8.49  | <u>500-1000 (-)</u><br>2.42 | 33.20                                              |
| 14                                                 | <u>30-180 (97)</u><br>13,10                | <u>180-300 (255)</u><br>8,57  | <u>300-500 (346)</u><br>7,85  | <u>500-1000 (-)</u><br>2,42 | 31,94                                              |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> * | <u>30-170 (96)</u><br>4,50                 | <u>170-360 (290)</u><br>21.25 | <u>945-1000 (973)</u><br>0.28 |                             | 33,81                                              |

\* - образец состава Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>, полученный аналогичным способом

\*\* (-) явно выраженного максимума термического превращения нет

Динамика процессов в реакторе-электролизере характеризуется непрерывной генерацией OH<sup>-</sup>-ионов на катодной поверхности, что создает уникальную химическую среду. В этих условиях наиболее вероятным сценарием развития событий представляется формирование гидроксокомплексов редкоземельных элементов (РЗЭ). Эти новообразованные структуры не остаются изолированными, а проявляют

тенденцию к интеграции в полимерную матрицу, образованную гидроксидами алюминия и циркония, растворенными в электролите.

Особенностью этого процесса является потенциальное сохранение в структуре осадка остаточных количеств исходных соединений, в частности, нитратов. Это создает предпосылки для формирования материала с уникальной многокомпонентной структурой.

При термической обработке осадка, особенно при превышении температурного порога в 200 °С, наблюдается ряд тепловых эффектов, природа которых носит сложный характер. Ключевыми процессами, вносящими вклад в наблюдаемые термические явления, являются дегидратация гидроксидных структур и термическое разложение остаточного нитрата иттрия (рис. 4.2).

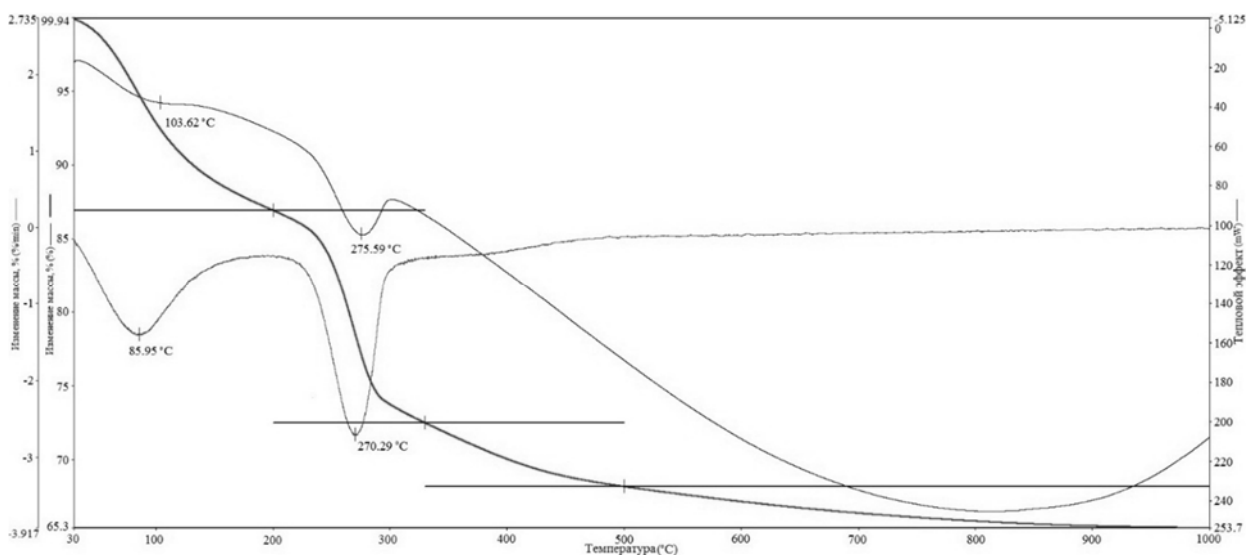


Рисунок 4.2 – Термоаналитические кривые системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  (образец №11 табл. 3.1)

В высокотемпературном режиме, охватывающем диапазон 300–500 °С, наблюдается эндотермический эффект, который служит индикатором структурных трансформаций в образце. Он ассоциируется с двумя ключевыми процессами: удаление воды из кристаллической решетки бемита и последующим фазовым переходом с образованием  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  - метастабильной формы оксида алюминия.

Параллельно с этими превращениями, в том же температурном интервале происходит полиморфное превращение диоксида циркония. Кубическая модификация  $ZrO_2$  претерпевает структурную реорганизацию, трансформируясь в тетрагональную форму, что сопровождается изменением физико-химических свойств материала.

Особый интерес представляет третий, низкоинтенсивный пик на кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), регистрируемый в широком температурном диапазоне 500–1000 °С. Этот термический эффект носит аддитивный характер и является результатом двух процессов: финальной стадии дегидратации псевдобемита - промежуточной фазы в цепочке трансформаций гидроксида алюминия, и завершающего этапа фазового перехода диоксида циркония.

Введение ионов  $Mg(II)$ , способствует изменению характера кривых. Общая потеря массы имеет тот же порядок и связана, скорее всего, с удалением хемосорбированной воды, но удаление воды из структуры гидроксида в этом случае происходит более равномерно, без четко выраженных эндотермических эффектов на ДТГ кривых (рис. 4.3, 4.4).

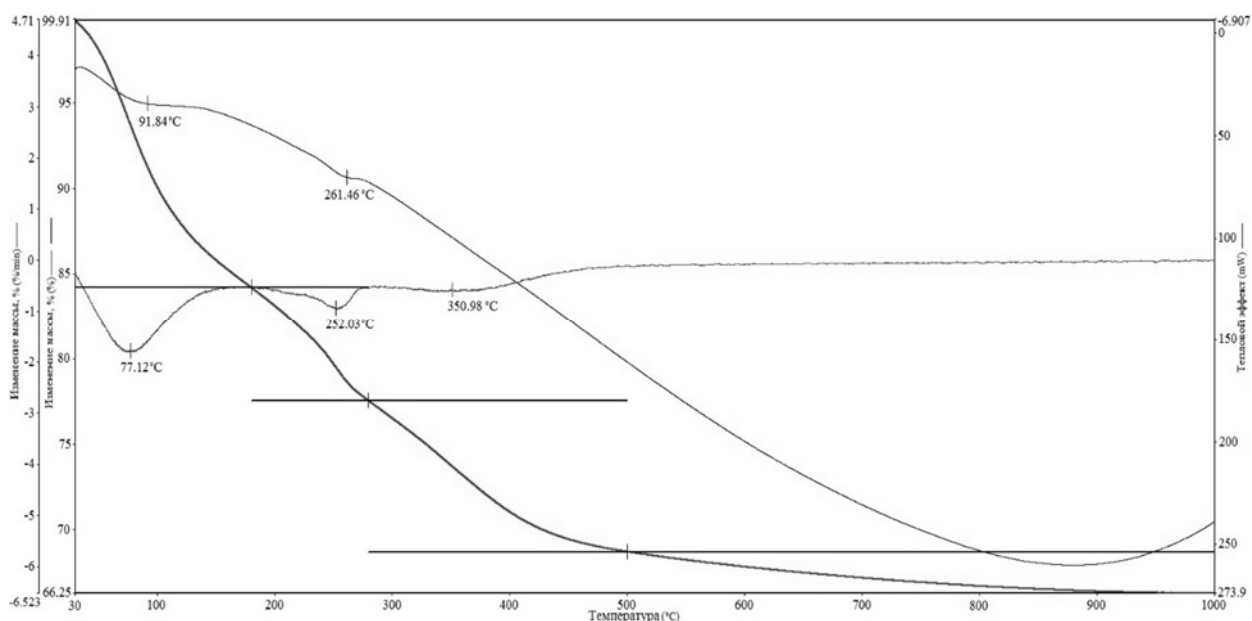


Рисунок 4.3 – Термоаналитические кривые системы  $Al_2O_3-ZrO_2-MgO-Y_2O_3$  (образец №11 табл. 3.1)

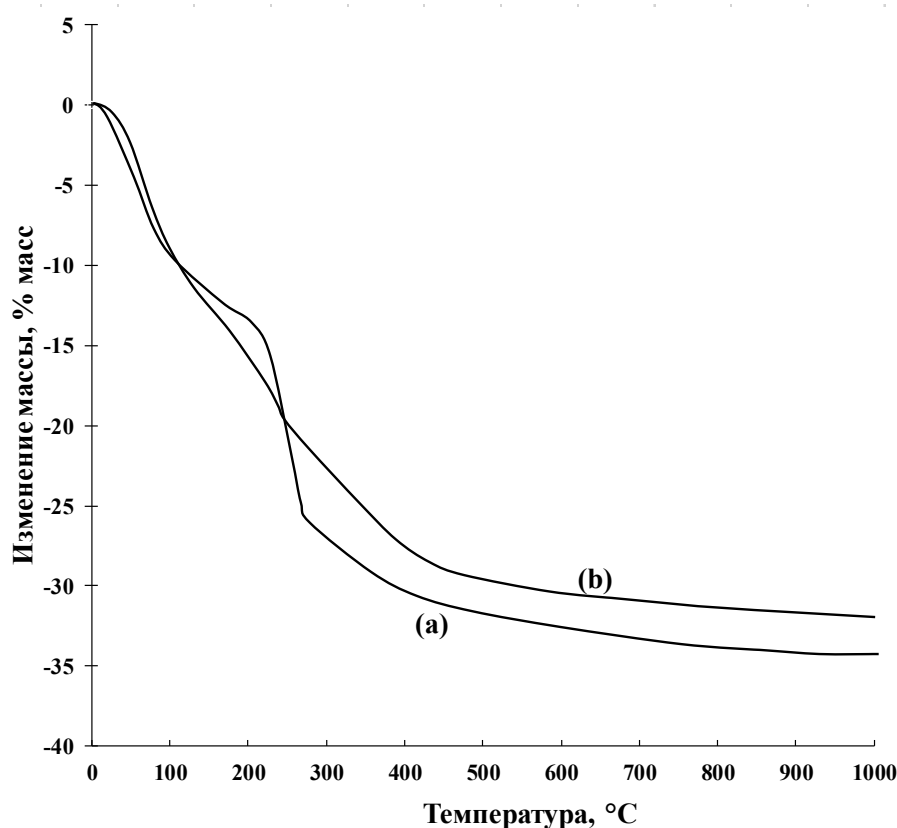


Рисунок 4.4 – Кривые ТГА образцов: (а) – образец № 3; (б) – образец №14 (номер образца соответствует номерам экспериментов в табл. 3.1)

Изменение характера термограмм для магнийсодержащих систем по всей видимости связано с образованием алюмо-магниевого шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ .

#### 4.2 Результаты рентгенофазового анализа

Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что с повышением температуры термообработки образцов имеет место количественное перераспределение соотношений фаз диоксида циркония, которое объясняется рядом причин [211-214].

Во-первых, при повышении температуры усиливается диффузия ионов кристаллической решетки и, как следствие, ее деформация, при этом система стремится к наиболее устойчивому фазовому состоянию – стабильной моноклинной структуре.

Во-вторых, происходит рекристаллизация зерен диоксида циркония. Это инициирует глубокую структурную реорганизацию материала, результатом

которой становится формирование стабильной моноклинной кристаллической структуры.

Анализ исходных образцов прекурсоров керамики показал, что основной кристаллической фазой выступает гидроксид алюминия в форме байерита, при этом присутствие гиббсита детектируется лишь в следовых количествах, не превышающих 2 % (рис. 4.5). Однако, по мере роста температуры до 550 °С, в системе происходит ряд фазовых трансформаций. Результатом этих высокотемпературных процессов становится формирование поликомпонентной кристаллической структуры. В образце обнаруживаются кристаллиты тетрагонального диоксида циркония ( $t\text{-ZrO}_2$ ),  $\gamma$ -модификация оксида алюминия ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), а также оксидные формы редкоземельных элементов: лантана(III), иттрия(III) и церия(III) (табл. 4.2).

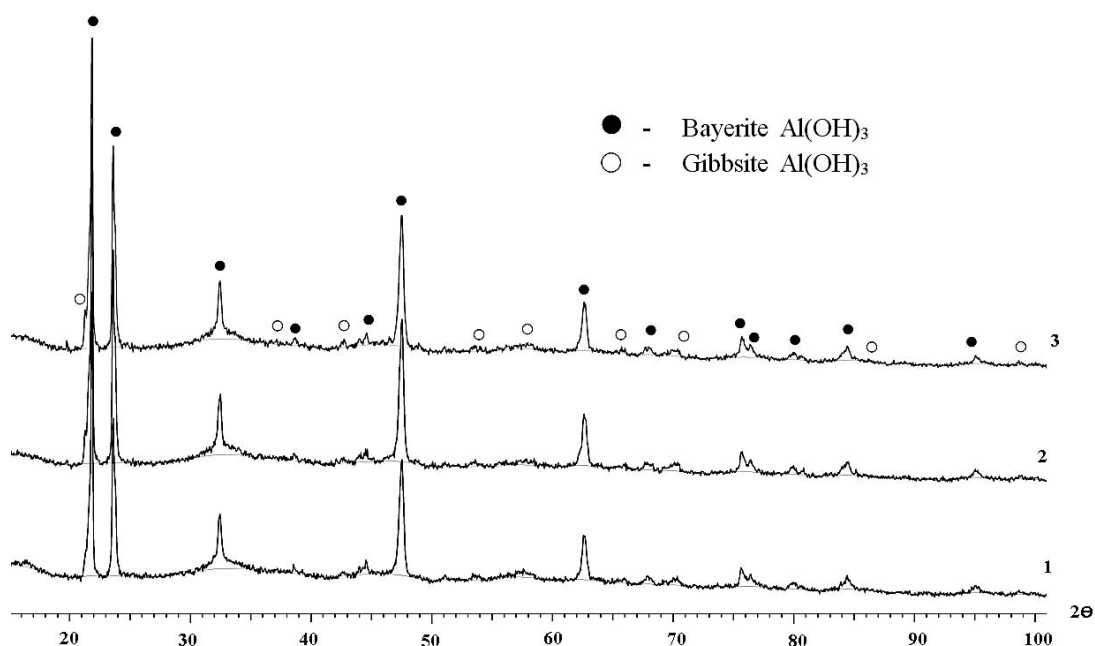


Рисунок 4.5 – Рентгеновские дифрактограммы образцов дисперсной оксидной системы, высушенных при 80 °С: 1- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ , 2- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ , 3- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Таблица 4.2 – Результаты рентгенофазового анализа образцов термообработанных при температуре 550 °С

| Оксидная система                                                                 | Фазовый состав                   | Содержание, % | ОКР, нм |
|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|---------------|---------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 97            | 89      |
|                                                                                  | t-ZrO <sub>2</sub>               | 2             | -       |
|                                                                                  | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 1             | -       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 91            | 70      |
|                                                                                  | t-ZrO <sub>2</sub>               | 6             | -       |
|                                                                                  | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | 3             | -       |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 93            | 72      |
|                                                                                  | t-ZrO <sub>2</sub>               | 4             | -       |
|                                                                                  | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>    | 2             | -       |

При дальнейшем повышении температуры вплоть до 1100 °С формируются оксиды Θ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, с-ZrO<sub>2</sub>, с сохранением некоторого количества t-ZrO<sub>2</sub>, оксиды церия(III) Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и иттрия(III) Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а также сложный оксид лантана (III) La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (рис.4.6, табл. 4.3).

Таблица 4.3 – Результаты рентгеновского фазово-структурного анализа образцов термообработанных при температуре 1100 °С

| Оксидная система                                                                 | Фазовый состав                                 | Содержание, % | ОКР, нм |
|----------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------|---------------|---------|
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | t-ZrO <sub>2</sub>                             | 23            | 28      |
|                                                                                  | Θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | 71            | 22      |
|                                                                                  | с-ZrO <sub>2</sub>                             | 5             | 26      |
|                                                                                  | La <sub>2</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> | ~1            | 57      |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | t-ZrO <sub>2</sub>                             | 28            | 31      |
|                                                                                  | Θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | 61            | 35      |
|                                                                                  | с-ZrO <sub>2</sub>                             | 8             | 30      |
|                                                                                  | Ce <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                 | 3             | 201     |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>  | t-ZrO <sub>2</sub>                             | 26            | 29      |
|                                                                                  | Θ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               | 65            | 32      |
|                                                                                  | с-ZrO <sub>2</sub>                             | 6             | 29      |
|                                                                                  | Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                  | 3             | 28      |

Очевидно, что повышение температуры с 550 °С до 1100 °С приводит к появлению большего разнообразия и количества кристаллических фаз.

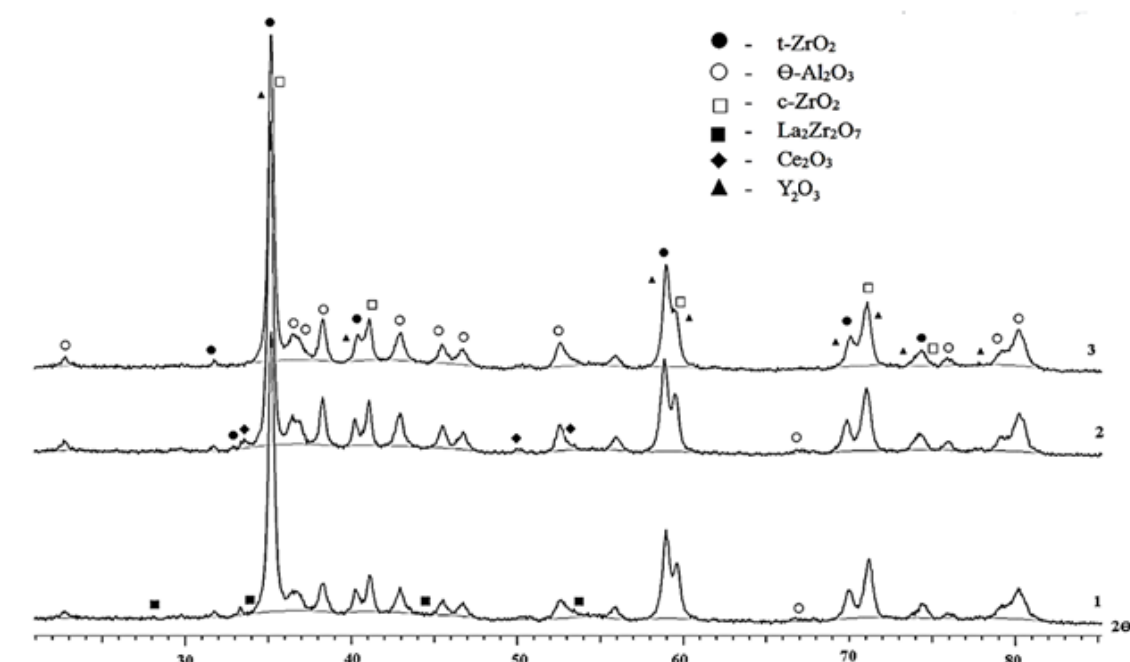


Рисунок 4.6 – Рентгеновские дифрактограммы дисперсной оксидной системы, высушенные при 1100 °С: 1- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ , 2- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ , 3- $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Обнаружено, что рентгеновские дифрактограммы образцов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ , прокаленных при 1100 °С характеризуются уширенными пиками, описывающими оксиды разных кристаллических структур алюминия ( $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и циркония ( $t\text{-ZrO}_2$ ) (рис. 4.7).

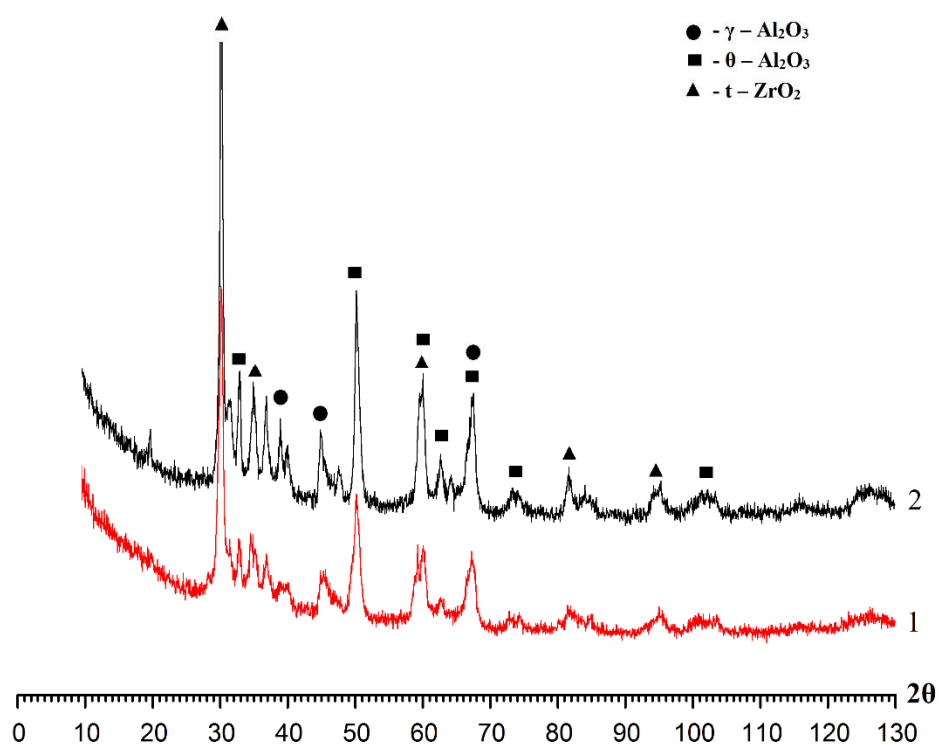


Рисунок 4.7 – Рентгеновские дифрактограммы образцов прекурсоров оксидных систем после термической обработки при 1100 °С: 1 – образец №7 и 2 – образец №9 (номер образца соответствует табл. 3.1)

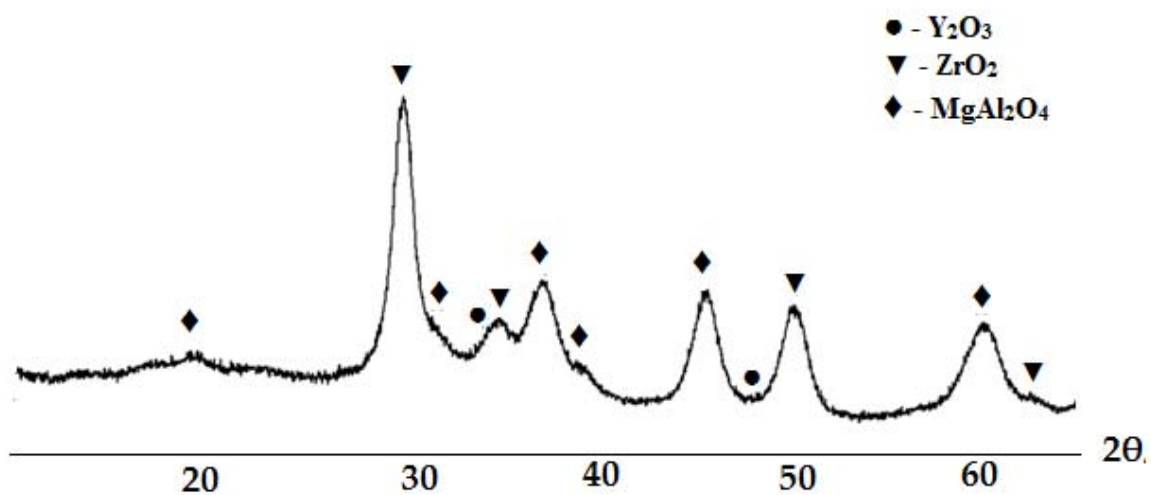


Рисунок 4.8 – Рентгеновские дифрактограмма образца №10 после термообработки при температуре 550 °С (номер образца соответствует табл. 3.1)

Таблица 4.4 – Результаты рентгеновского фазово-структурного анализа образцов

| № | Температура, °C | Фазовый состав                          | Содержание, % | ОКР, нм |
|---|-----------------|-----------------------------------------|---------------|---------|
| 6 | 80              | Bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$       | 98            | 69      |
|   |                 | Boehmite $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ | 2             | 158     |
|   | 1100            | $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$          | 75            | 19      |
|   |                 | t-ZrO <sub>2</sub>                      | 16            | 19      |
|   |                 | m-ZrO <sub>2</sub>                      | 9             | 18      |
| 7 | 80              | Bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$       | 98            | 73      |
|   |                 | Boehmite $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ | 2             | 153     |
|   | 1100            | t-ZrO <sub>2</sub>                      | 20            | 23      |
|   |                 | $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$          | 56            | 14      |
|   |                 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$          | 24            | 94      |
| 8 | 80              | Bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$       | 97            | 42      |
|   |                 | Nordstrandite $\text{Al}(\text{OH})_3$  | 3             | 69      |
|   | 550             | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$          | 94            | 92      |
|   |                 | m-ZrO <sub>2</sub>                      | 2             | -       |
|   |                 | t-ZrO <sub>2</sub>                      | 2             | -       |
|   |                 | c-ZrO <sub>2</sub>                      | 2             | -       |
| 9 | 80              | Bayerite $\text{Al}(\text{OH})_3$       | 95            | 40      |
|   |                 | Nordstrandite $\text{Al}(\text{OH})_3$  | 5             | 66      |
|   | 1100            | t-ZrO <sub>2</sub>                      | 18            | 35      |
|   |                 | $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$          | 67            | 20      |
|   |                 | $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$          | 15            | 98      |

Введение ионов  $\text{Mg}(\text{II})$  позволяет получать оксидную систему, состоящую из стабилизированного t-ZrO<sub>2</sub>, алюминийсодержащей фазы ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и алюмомагнезиальной шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) с малым (2–3 мас. %) содержанием  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ , что подтверждается данными рентгенофазового анализа (рис. 4.8-4.9, табл. 4.4).

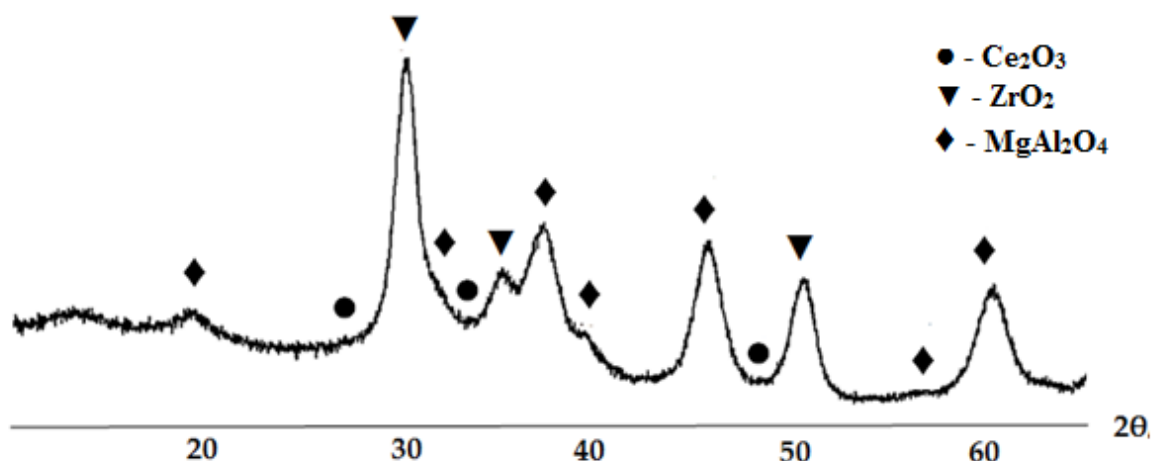


Рисунок 4.9 – Рентгеновские дифрактограмма образца № 14 после термообработки при температуре 550 °С (номер образца соответствует табл. 3.1)

При этом введение ионов  $Mg^{2+}$  в электролит, обуславливающее появление фазы алюмомагнезиальной шпинели, характеризующейся ОКР со средним размером 78 нм и повышение плотности анодного тока в два раза, способствуют появлению стабильной  $t-ZrO_2$  при 550°C, при этом также отмечено увеличение ее доли в составе оксидной системы более чем в два раза (табл. 4.2 и 4.5).

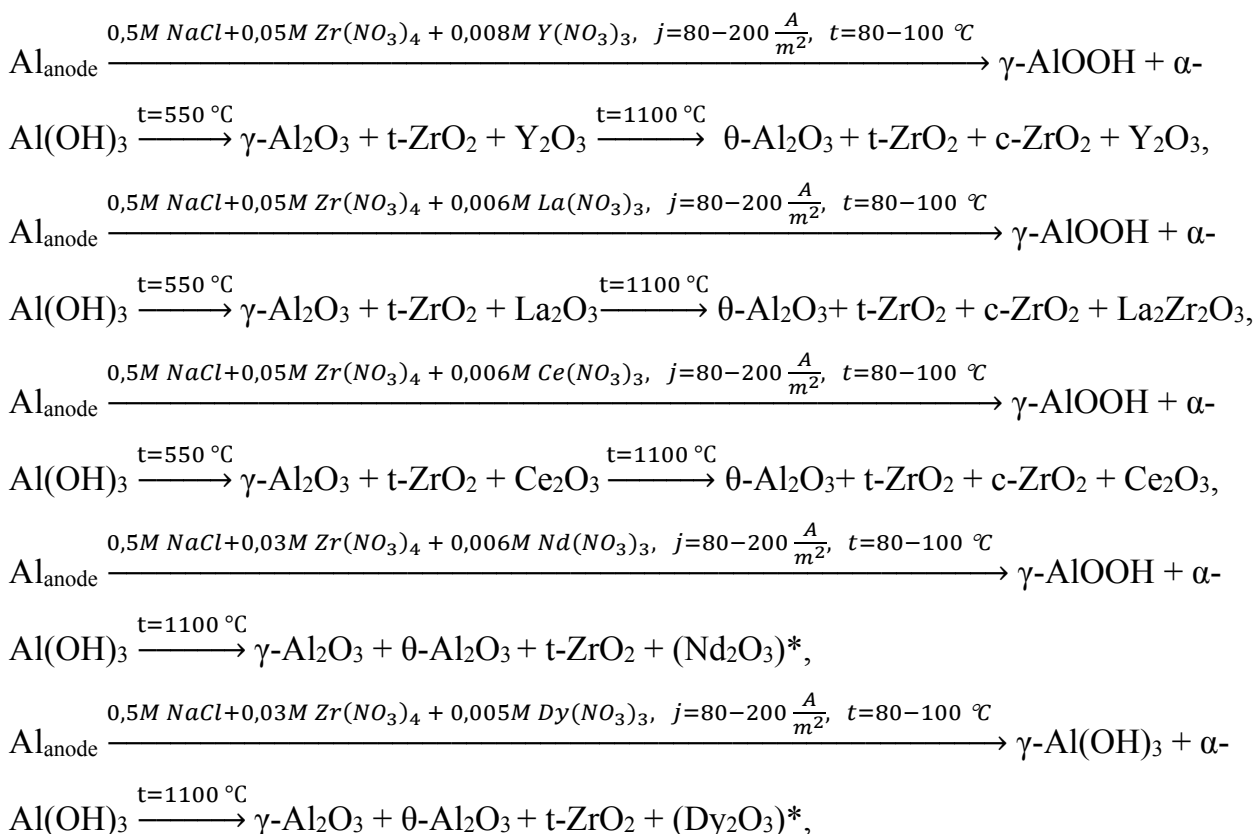
Таблица 4.5 – Фазовый состав и размер ОКР сложных магнийсодержащих оксидных систем

| Оксидная система            | Фазовый состав | $\omega$ , мас. % | ОКР, нм |
|-----------------------------|----------------|-------------------|---------|
| $Al_2O_3-ZrO_2-MgO-Y_2O_3$  | $MgAl_2O_4$    | 87                | 78      |
|                             | $t-ZrO_2$      | 10                | 57      |
|                             | $Y_2O_3$       | 2                 | 72      |
| $Al_2O_3-ZrO_2-MgO-Ce_2O_3$ | $MgAl_2O_4$    | 84                | 51      |
|                             | $t-ZrO_2$      | 13                | 38      |
|                             | $Ce_2O_3$      | 3                 | 42      |

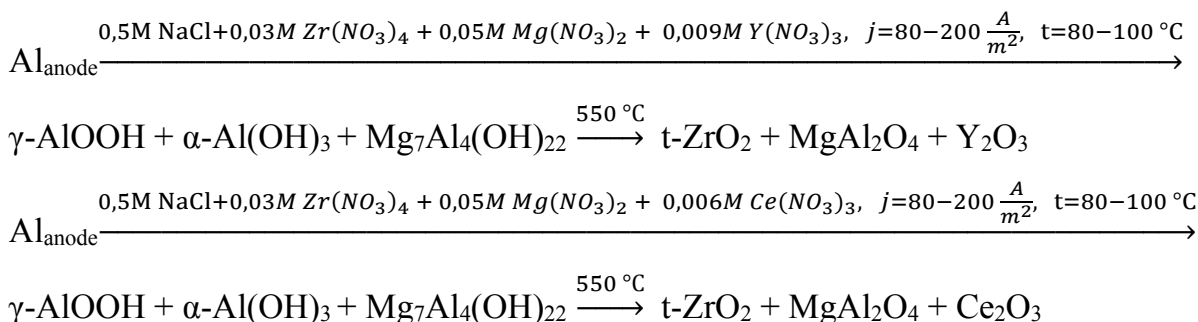
На основании результатов исследований можно констатировать, что предлагаемый подход позволяет получать сложные оксидные системы на основе бинарного оксида  $Al_2O_3-ZrO_2$ , характеризующиеся наличием в них

фазы тетрагонального диоксида циркония, стабильной в широком диапазоне значений температуры. Это подход отличается внутренним генерированием реагентов для реакционной смеси, непрерывным перемешиванием раствора за счет интенсивного газовыделения, а также стабилизацией получаемых дисперсий в результате непрерывного гидроксирования поверхности формирующихся наночастиц прекурсоров оксидных систем, что в конечном итоге препятствует их агрегированию.

Цепочки трансформаций представлены ниже.



и для систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO-Ce}_2\text{O}_3$ :



\* - не идентифицируются рентгенофазовым методом

Трансформация ионных форм и их переход в гетерогенные фазы при электрогенерации реагентов с использованием растворимого анода включают образование полиядерных аквагидрокомплексов, являющихся предшественниками первичных частиц (ПЧ) оксидных предшественников [213-214]. Взаимодействие электрогенерированных ионов  $\text{OH}^-$  и гидратированных ионов металлов приводит к образованию аквагидрокомплексов. Далее, образуются полиядерные комплексы, которые участвуют в процессах поликонденсации. Рост полимеризованных ионов приводит к образованию ПЧ. Они образуют аморфные структуры гидрокси-, оксигидроксо-соединений с последующей их кристаллизацией.

#### 4.3 Результаты оценки характеристик дисперсности систем

Согласно данным анализа размеров частиц, полученные образцы представляют собой высокодисперсные системы (рис. 4.10), характеризующиеся бимодальной зависимостью распределения частиц по размерам.

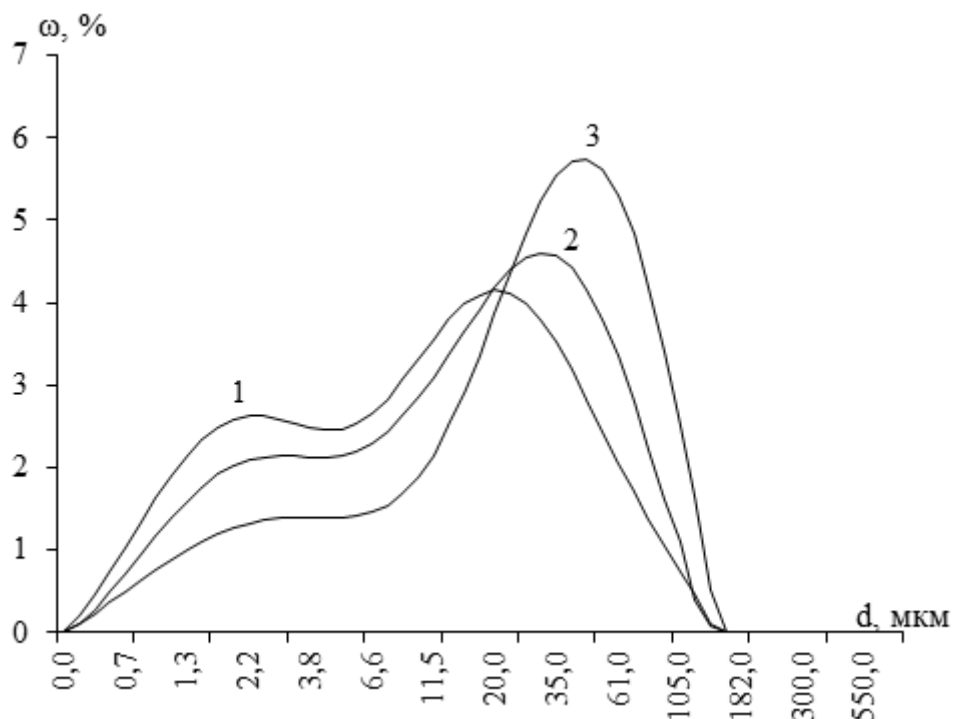


Рисунок 4.10 – Распределение частиц по размерам для образца №2 (номер образца соответствует табл. 3) термообработанного при °C: 1 – 80, 2 – 550, 3 – 1100

Так, например, для образца №3 (система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ), сформированного при 80 °С, характерно распределение частиц по размерам с максимумами 2,2 мкм и 19,9 мкм, для той же системы при 550 °С – 2,9 мкм и 30,2 мкм, при 1100 °С – 3,3 мкм и 46,0 мкм, соответственно. При этом средний диаметр частиц данной системы при 80° составляет 17,87 мкм, после термообработки при 550 °С - 22,68 мкм, при 1100 °С - 33,01 мкм.

Очевидно, что речь идет о размерах агрегатов, полученных в результате агломерации наноразмерных частиц. Последнее подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (рис.4.11). Так, к примеру, в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ , сформированной при 80 °С наблюдаются частицы неправильной формы, которые можно считать образующими, с размерами порядка 100-400 нм.

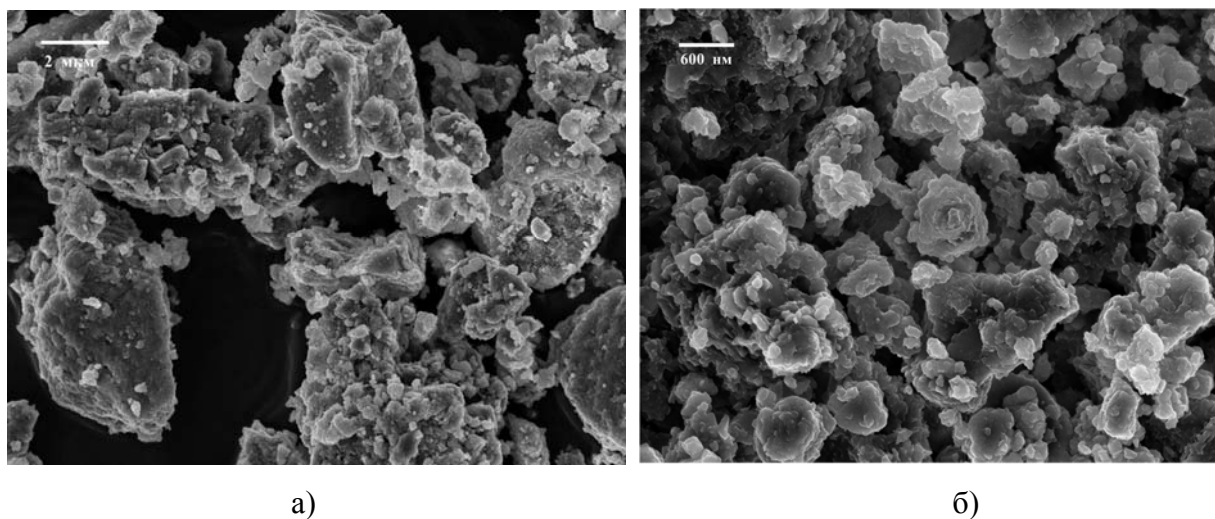


Рисунок 4.11 – Микрофотографии частиц прекурсора оксидной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  (образец №2) при 80 °С (а- 15 000<sup>х</sup>; б - 45 000<sup>х</sup>) (номер образца соответствует табл. 3.1)

Детальное исследование сформированных дисперсных систем с помощью сканирующей электронной микроскопии демонстрирует сложную структуру агрегатов частиц, состоящих из более мелких наноразмерных образований неправильной формы на приведенном изображении фрагмента

поверхности частиц (рис.4.11) размер агрегатов лежит в пределах 2 - 6 мкм, а размер базовых частиц составляет 120-400 нм.

Распределение по размерам частиц прекурсоров сложных оксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$  приведено на рис. 4.12. Полученные данные свидетельствуют о том, что введение ионов  $\text{Mg}^{2+}$  в электролит приводит к росту среднего размера частиц примерно в  $\sim 1.8$  раза. Интенсификация процесса анодного растворения за счет повышения концентрации хлорида натрия с 0.1 до 0.5 моль/л и анодного тока с 75 до 150 А/м<sup>2</sup> приводит к незначительному уменьшению (примерно в 1.15 раза) среднего размера частиц (рис. 4.12, а).

Термическое воздействие на образец (рис. 4.12, б), как и следовало ожидать, способствует росту среднего размера частиц и соответственно смещению максимума кривой распределения в сторону больших значений.

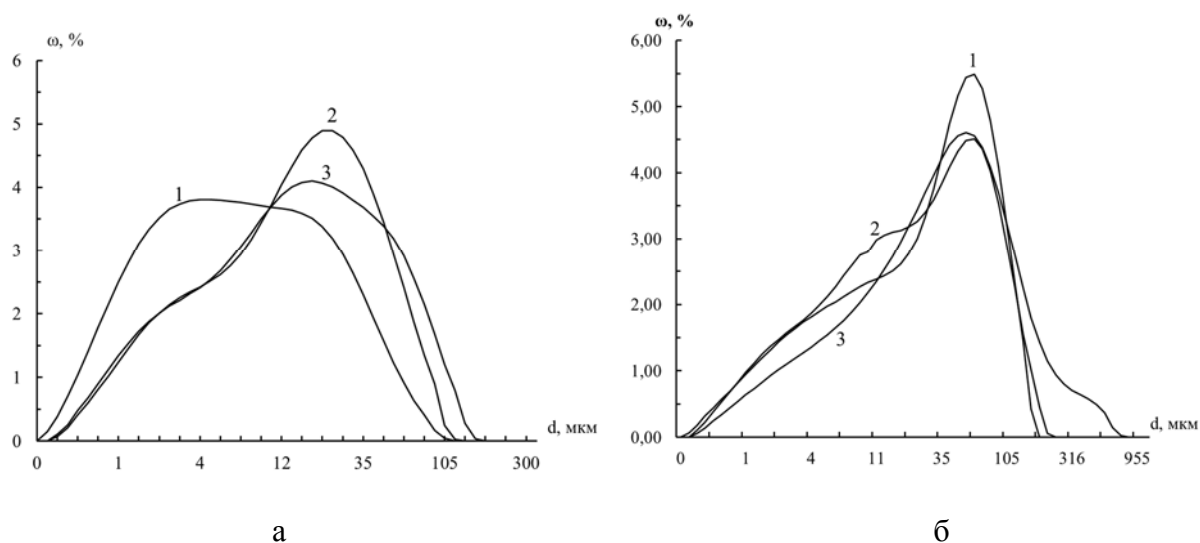


Рисунок 4.12 – Распределение по размерам частиц прекурсоров сложных оксидных систем, термообработанных при 80 °С (а) и 550 °С (б) (1 - образец № 1, 2 - образец №10, 3 - образец №11) (номер кривой соответствует номеру образца в табл. 3.1)

На рисунке 4.13 представлены СЭМ – изображения синтезированных образцов систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO-Ce}_2\text{O}_3$ . Введение магния

и увеличение плотности анодного тока приводят к уменьшению размеров отдельных частиц, агрегирующихся в более крупные образования.

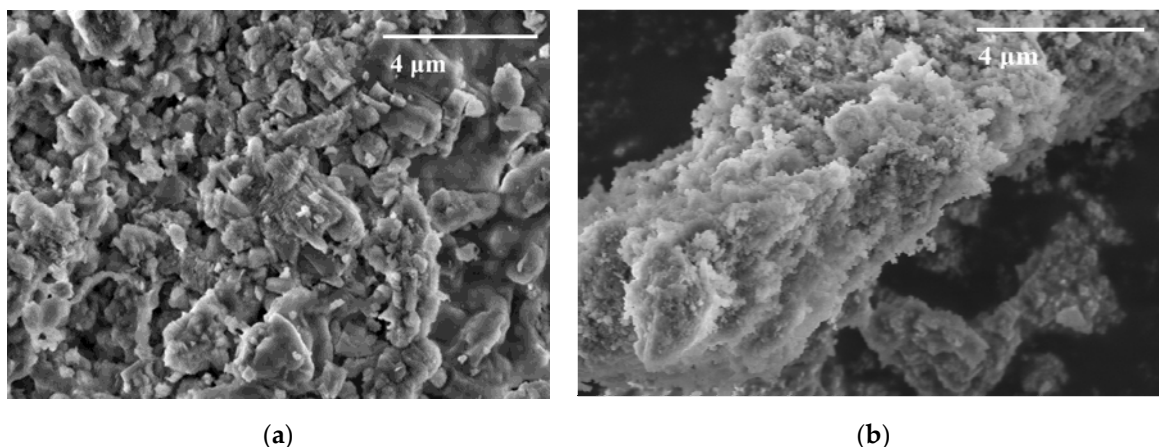


Рисунок 4.13 – Микрофотографии частиц прекурсора оксидных систем: а - образец №3; б - образец №14 (номера образцов соответствуют табл. 3.1)

Данные о распределении частиц осадка по размерам дисперсных образцов прекурсоров сложных оксидных систем, подвергнутых термообработке при 80 °С, приведены на рис. 4.14.

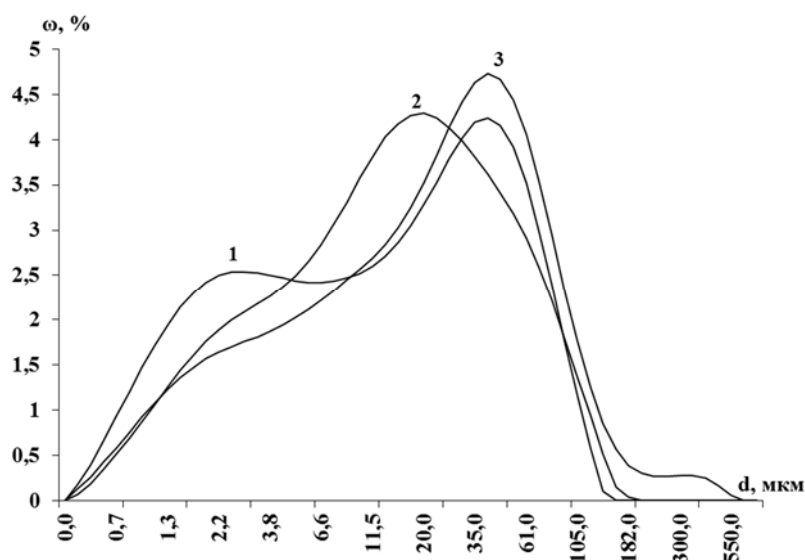


Рисунок 4.14 – Распределение по размерам частиц прекурсоров сложных оксидных систем, высушенных при 80 °С; 1- образец №3, 2 - образец №13, 3 - образец №14 (номер кривой соответствует номеру образца в табл. 3.1)

Полученные данные свидетельствуют о том, что введение ионов  $Mg^{2+}$  в раствор электролита приводит к росту среднего размера частиц в  $\sim 1,8$  раза. Интенсификация процесса анодного растворения за счет повышения концентрации  $NaCl$  с 0,1 моль/л до 0,5 моль/л и анодного тока с  $75 \text{ A/m}^2$  до  $150 \text{ A/m}^2$ , в случае образцов №13 и №14, соответственно, приводит к незначительному уменьшению ( $\sim 1,15$  раза) среднего размера частиц.

Сравнительный анализ гранулометрического состава образцов, отличающихся содержанием  $Dy_2O_3$  и  $Nd_2O_3$ , также демонстрирует бимодальный характер распределения, в некоторых случаях (эксперимент 3) выраженный более четко (рис.3.15).

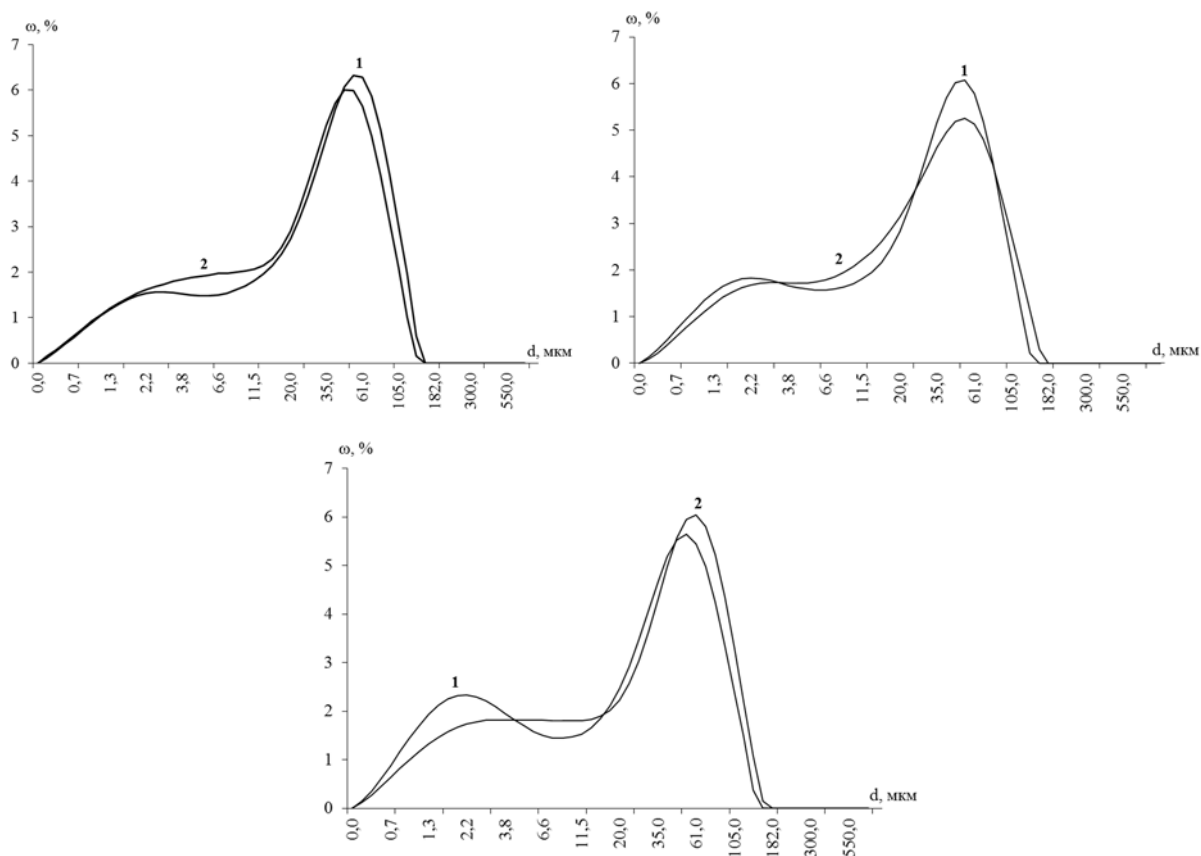
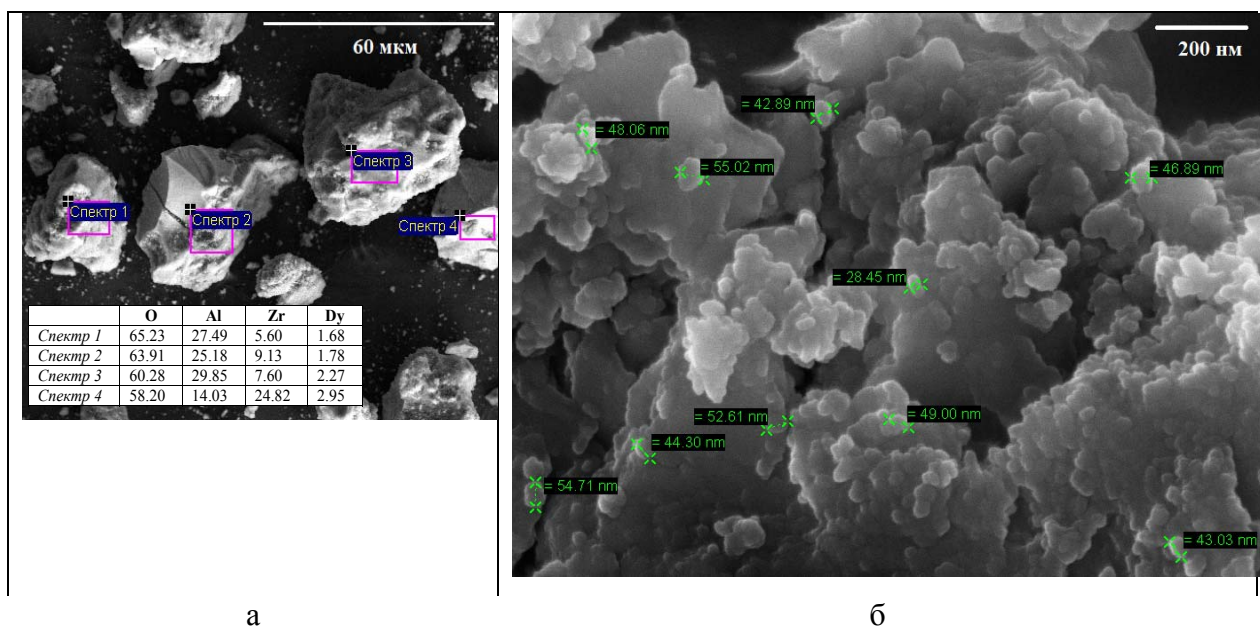
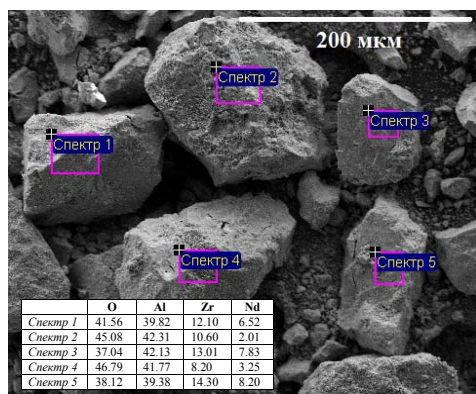


Рисунок 4.15 – Распределение частиц по размерам частиц прекурсоров сложных оксидных систем, полученных при  $80^\circ\text{C}$ : а –  $Al_2O_3-ZrO_2-Dy_2O_3$  (1 – образец №8, 2 – образец №9); б -  $Al_2O_3-ZrO_2-Nd_2O_3$  (1 – образец №6, 2 – образец №7); в -  $Al_2O_3-ZrO_2-La_2O_3$  (1 – образец №4, 2 – образец №5) (номер кривой соответствует номеру образца в табл. 3.1)

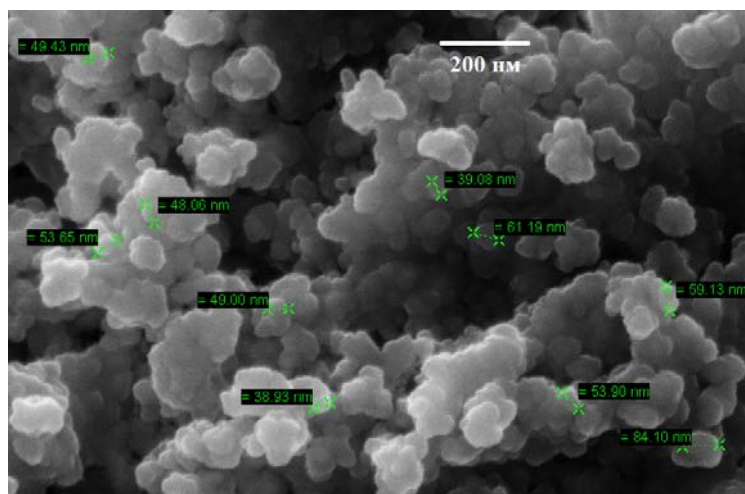
Средний размер частиц синтезированных прекурсоров находится примерно в одном диапазоне, за исключением системы, содержащей Nd и полученной из электролита с бóльшим содержанием данного элемента. Такого различия не наблюдается в случае прекурсоров оксидных систем с диспрозием, полученных из электролитов с аналогичной концентрацией РЗЭ.

Результаты измерений размеров частиц, полученные с помощью лазерной дифракции, подтверждаются данными сканирующей электронной микроскопии (рис.4.16), как и результаты локального элементного анализа поверхности образцов. Локальная концентрация редкоземельных элементов на поверхности частиц может варьироваться в достаточно широких пределах: Nd (2,01-8,20), Dy (1,78-2,95). Наибольшее содержание на отдельных участках поверхности частиц зафиксировано у систем с неодимом. Кроме того, можно отметить несколько меньший размер агрегатов у образцов, содержащих диспрозий (25-55 нм) по сравнению с таковым у частиц образцов, содержащих неодим (40-60 нм и более) и достаточно сильно различающуюся форму частиц: более фрактальная у частиц алюмоциркониевооксидных систем с диспрозием (рис. 4.15 а, б) и более сглаженная у частиц оксидных систем с неодимом (рис. 4.15 в, г).





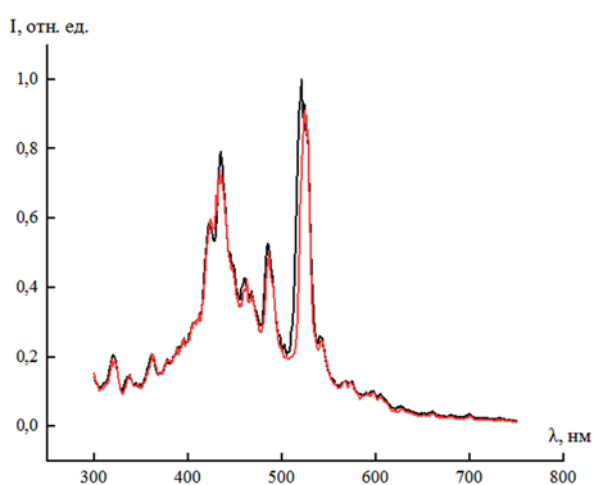
в



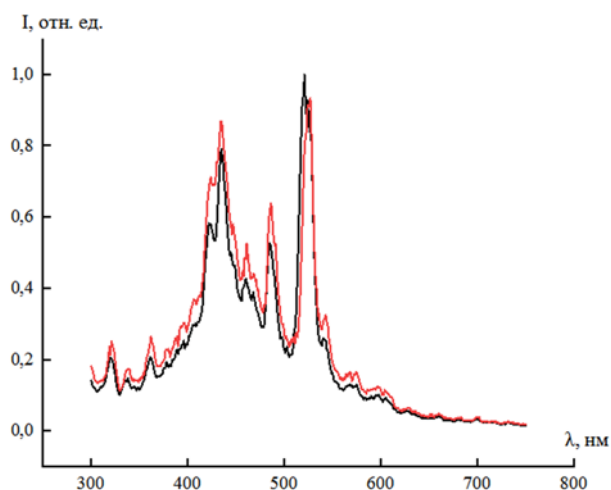
г

Рисунок 4.16 – Микрофотографии дисперсных алюмоциркониевооксидных систем РЗЭ: а, б –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$ ; в, г –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ,  $150\,000\times$

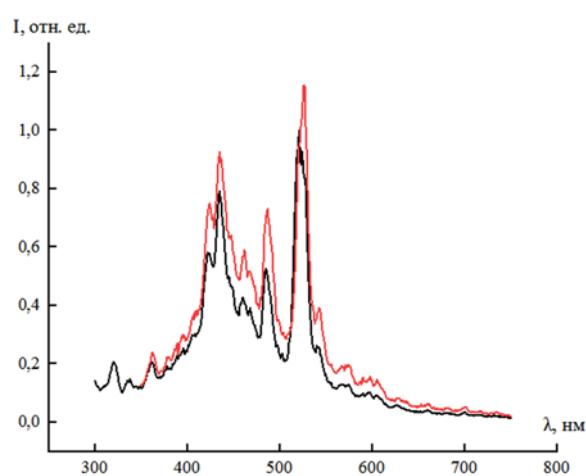
Для оценки люминесцирующей способности были проведены соответствующие исследования. Все полученные дисперсные оксидные системы при возбуждении УФ-светом при длине волны 250 нм показали люминесценцию в видимой области с максимальными пиками на длинах волн около 435, 486 и 520 нм. При анализе спектров, полученных для систем допированных РЗЭ, нормализованных к спектру базовой системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (рис. 4.17) установлено, что их характер практически не изменился, однако пик при длине волны 521 нм bathochromно смещается в сторону 525 нм. В случае систем, содержащих оксиды церия и диспрозия, наблюдается увеличение интенсивности (гипсохромный эффект) в области 300-500 нм, а у системы, модифицированной оксидом неодима отмечено снижение интенсивности (гипохромный эффект).



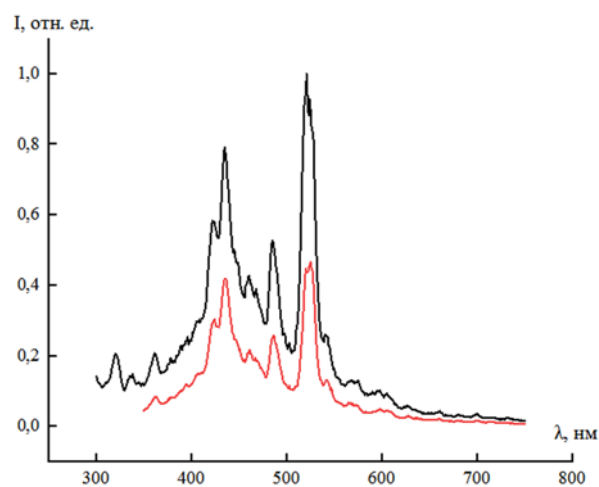
а



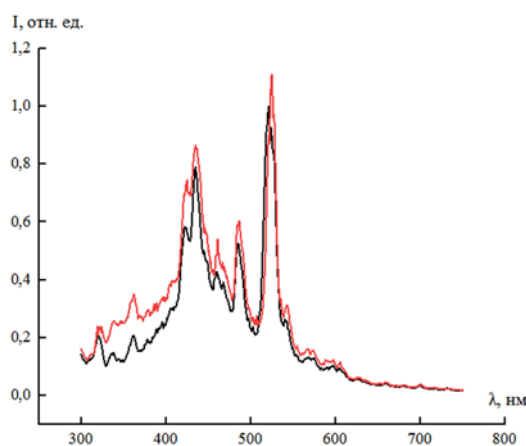
б



в



г



д

Рисунок 4.17 – Спектр люминесценции образцов в видимой области спектра:

а)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (---),  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  (-.-), б)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (---),  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  (-.-), в)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (---),  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$  (-.-), г)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (---)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$  (-.-) д)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (---)  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$  (-.-)

В ИК-области выраженный люминесцентный эффект с максимальными пиками при длинах волн 1070 нм и 1340 нм обнаружен только в алюмооксидной системе модифицированной неодимом (рис. 4.18). В случае прочих образцов люминесценция остается на уровне таковой базового алюмооксидного образца.

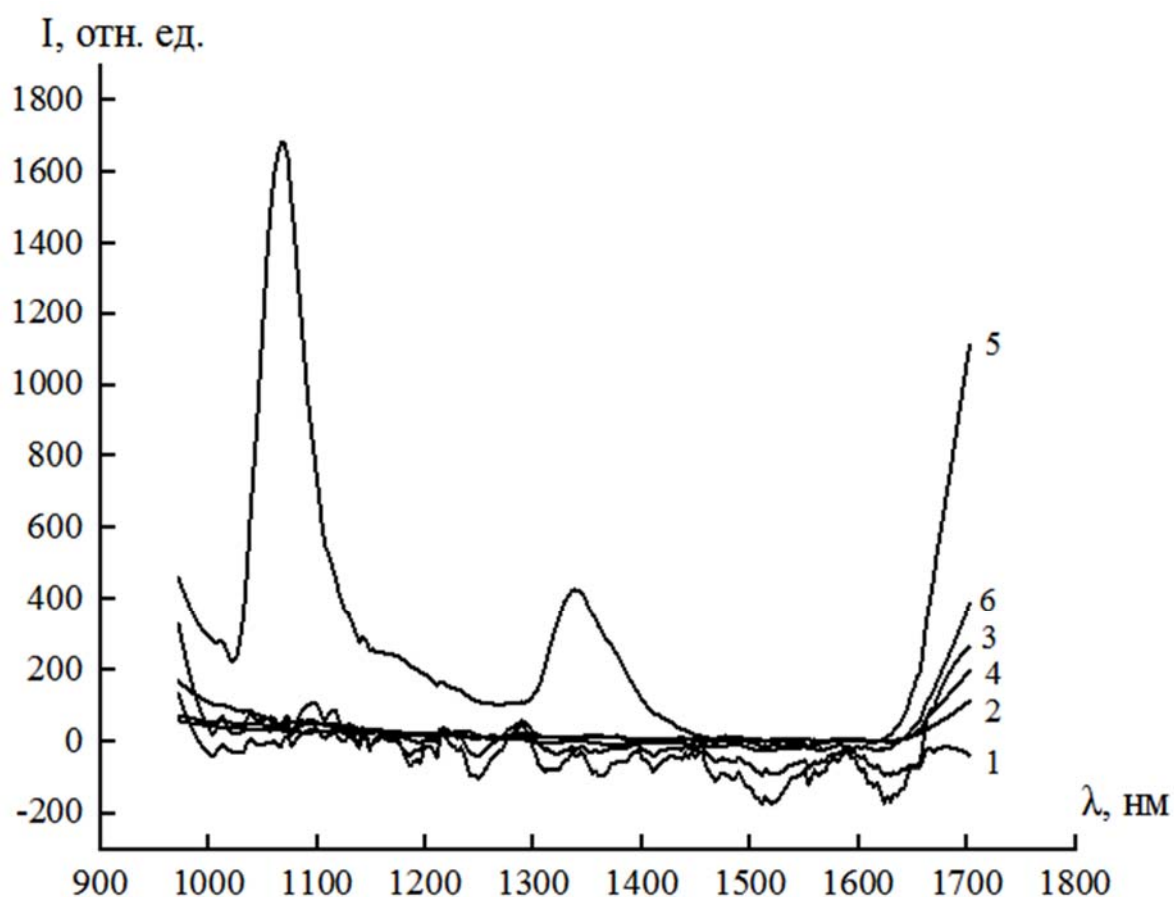


Рисунок 4.18 – Спектр люминесценции образцов в ИК области: 1 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , 2 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , 3 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ , 4 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$ , 5 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ , 6 –  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$

Полученные результаты могут служить основой для разработки материалов с люминесцирующими свойствами, что также подтверждается данными ряда исследований [215].

#### Заключение по главе 4

1. Можно констатировать факт получения прекурсоров оксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ , где  $\text{M} = \text{La}, \text{Y}, \text{Ce}$ , в результате электрогенерированных реагентов с ионами раствора и последующим их прекращением в кристаллические формы гидроксидов и оксидов в результате термообработки осадков. Исходные образцы характеризуются присутствием преимущественно одной кристаллической фазы - гидроксида алюминия – байерита - со следами гиббсита. По мере повышения температуры вплоть до  $550^\circ\text{C}$  в них обнаруживаются кристаллические фазы:  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и соответствующие оксиды лантана(III), иттрия(III) и церия(III). При дальнейшем повышении температуры вплоть до  $1100^\circ\text{C}$  формируются  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $c\text{-ZrO}_2$ , с сохранением некоторого количества  $t\text{-ZrO}_2$ , оксиды церия(III)  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и иттрия(III)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а также сложный оксид лантана (III)  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ .

Прекурсоры алюмоциркониевооксидных систем с Dy и Nd, состоят в основном из байерита с примесью нордстрандита в случае системы с диспрозием, и бемита в случае системы с неодимом. Данные прекурсоры при нагревании до  $1100^\circ\text{C}$  превращаются в оксидные системы алюминия и циркония (преимущественно, состоящие из фаз:  $\Theta\text{-Al}_2\text{O}_3 + t\text{-ZrO}_2$ ). Присутствующие в них атомы РЗЭ стабилизируют  $t\text{-ZrO}_2$  и, по всей видимости, занимают позиции узлов кристаллической решетки, изоморфно замещая  $\text{Zr}^{4+}$  об этом косвенно свидетельствуют данные о размерах ионов и уширение соответствующих рефлексов рентгеновских дифрактограмм.

2. Сравнительный анализ гранулометрического состава образцов выявил факт формирования прекурсоров дисперсных алюмоциркониевых оксидных систем, содержащих РЗЭ (Dy(III), Nd(III)), практически с идентичным распределением частиц по размерам, за исключением системы, содержащей Nd и полученной из электролита с бóльшим содержанием ионов этого элемента. Исследование распределения частиц исследуемых оксидных систем по размерам демонстрирует четко выраженный бимодальный характер со средним размером мод в несколько единиц и десятков микрометров. Данные

частицы представляют собой агрегаты более мелких наноразмерных образований (преимущественно с размерами 100-400 нм), что подтверждается прямыми наблюдениями с помощью электронной сканирующей микроскопии.

3. Синтезированные дисперсные алюмоциркониевые системы с РЗЭ демонстрируют отчетливо выраженные люминесцентные свойства. Так, все полученные системы при возбуждении УФ-светом при длине волны 250 нм показали люминесценцию в видимой области с максимальными пиками при длинах волн около 435, 486 и 520 нм. В ИК-области люминесценция наблюдается у системы с неодимом с максимальными пиками при длинах волн 1070 нм и 1340 нм.

## Заключение

Проведенные исследования позволили установить взаимосвязь между условиями электрохимического получения прекурсоров алюмооксидных систем, допированных оксидами РЗЭ и их физико-химическими свойствами. По результатам проведенных исследований можно сделать следующие основные выводы:

1. Предложены и научно обоснованы новые способы электрохимического синтеза прекурсоров сложных алюмооксидных систем, содержащих атомы Zr и РЗЭ (Y, La, Ce, Nd, Dy), основанные на электрогенерировании реагентов, взаимодействующих с компонентами электролита в условиях специфического гидродинамического режима в коаксиальном реакторе-электролизере, который обеспечивает интенсивное перемешивание и гомогенизацию суспензии синтезируемых прекурсоров за счет турбулентности, вызванной вихревым потоком электролита, в замкнутом пространстве в результате движения пузырьков водорода и перемещаемой ими жидкости по направлениям вверх и в стороны от центрального электрода.

Полученные электрохимические характеристики алюминиевого анода (анодные поляризационные кривые и хронопотенциограммы) позволяют оценить возможность его активации в электролите определенного ионного состава в условиях поляризации. Анодные поляризационные кривые алюминия в исследуемых растворах отличаются коэффициентами Тафеля в пределах  $b = 15-35$  мВ. Смещение потенциала при поляризации алюминиевого электрода во времени с  $-787$  до  $-633$  мВ, сопровождаемое флуктуациями, и его локальное растворение свидетельствуют об активно-пассивном состоянии металла в исследуемых растворах.

2. Установлено, что введение катионов металлов ( $Zr^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ) и нитрат-аниона в исходный раствор электролита в пределах  $0,030-0,0115$  моль/л приводит к росту анодного поляризующего тока (примерно в 3 раза) по сравнению с исходным раствором  $0,5$  М NaCl, плотность которого составляет порядка  $6$  кА/м<sup>2</sup>. Показано, что для

синтезированных прекурсоров сложных оксидных систем, величина выхода анодного процесса по току достигает 122 %, что обусловлено отрицательным дифференц-эффектом, связанным с влиянием ионного состава электролита на процесс анодного растворения алюминия.

3. Показано, что введение в состав электролита ионов  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$  влияет на поведение формирующихся частиц прекурсоров оксидных систем, что выражается снижением величины  $\xi$ -потенциала со временем и свидетельствует о метастабильности исследуемых систем. Зависимости дзета-потенциала исследуемых систем от времени электролиза демонстрируют большую устойчивость частиц прекурсоров к агрегированию в случае концентрации ионов  $Nd^{3+}$  0,01 М по сравнению с полученными из растворов с концентрацией 0,006 М.

4. Полученные образцы представляют собой высокодисперсные системы с бимодальным характером распределения частиц по размерам. Средний размер агрегатов лежит в пределах от 2 до 6 мкм, а размер базовых частиц составляет от 120 до 400 нм. В результате термической обработки в диапазоне от 80 до 1100 °С происходит укрупнение частиц (средний размер частиц увеличивается в 2 раза).

Интенсификация процесса анодного растворения за счет повышения концентрации NaCl с 0,1 до 0,5 моль/л и плотности анодного тока с 75 до 150 А/м<sup>2</sup> приводит к незначительному уменьшению (в 1,15 раза) среднего размера частиц. Введение ионов  $Mg^{2+}$  в раствор электролита способствует росту размера частиц прекурсора в 1,8–2 раза.

5. Установлено, что термическая обработка синтезированных прекурсоров при температуре 1100 °С, позволяет получать сложные оксидные системы, состоящие из стабилизированной фазы тетрагонального диоксида циркония- $ZrO_2$ . В случае систем  $Al_2O_3-ZrO_2-M_xO_y$  ( $M = La, Y, Ce$ ) в незначительном количестве (2-3 % мас.) формируются отдельные фазы оксида церия (III), иттрия (III) и сложный оксид  $La_2Zr_2O_7$ . Фазово-структурный анализ свидетельствует о том, что атомы Nd и Dy в объеме полученных оксидных

систем распределены посредством частичного замещения ими атомов циркония в его оксиде. Установлено, что введение ионов  $Mg(II)$  в состав электролита способствует формированию алюмомагнезимальной шпинели  $MgAl_2O_4$  в качестве основной фазы.

6. Отмечено, что все полученные металлооксидные системы при возбуждении УФ-светом с длиной волны 250 нм демонстрируют люминесценцию в видимой области с максимумами спектра при длинах волн около 435, 486 и 520 нм. В ИК-области люминесценция наблюдается только у оксидной системы  $Al_2O_3-ZrO_2-Nd_2O_3$  с максимумами спектра при длинах волн 1070 нм и 1340 нм.

Таким образом, в работе проведено систематическое исследование электрохимического поведения алюминия в хлорид- и нитратсодержащих средах в присутствии катионов:  $Zr^{4+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ .

*Рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы.*

Выявленные в работе закономерности позволяют прогнозировать влияние условий анодного растворения алюминия (ионный состав электролита, плотность анодного тока, время электролиза, температура) в совокупности с сопутствующими процессами на морфологию, дисперсный и фазовый состав прекурсоров алюмооксидных систем модифицированных РЗЭ, что открывает широкие возможности для создания функциональных материалов с заданными свойствами.

### **Список условных сокращений**

РЗЭ – редко земельные элементы

ХСЭ – хлорсеребряный электрод

ПОИ – потенциалопределяющий ион

SEC – Single Electrode Configuration

FCD – Forced Convection Design

FCICC – Free Convection Induced Circulation Configuration

NNFC – No Net Flow Configuration

PIV – Particle Image Velocimetry

КЧ – координационное число

СДГ – слоистые двойные гидроксиды

АПК – анодные поляризационные кривые

ОДЭ – отрицательный дифференц-эффект

ДЭС – двойной электрический слой

ДСК – дифференциально-сканирующая калориметрия

ОКР – область когерентного рассеяния

ТГА – термогравиметрический анализ

ПЧ – первичные частицы

ПГК – полигидроксокомплекс

## Список литературы

1. Петрий О.А. Электросинтез наноструктур и наноматериалов / О.А. Петрий // Успехи химии, 2015. – Т.84, – №2. – С.159-193.
2. Товстун С.А. Получение наночастиц в обратных микроэмульсиях / С.А. Товстун, В.Ф. Разумов // Успехи химии, 2011. – Т. 80, – №10. – С. 996-101.
3. Помогайло А.Д. Термолиз металлополимеров и их предшественников как метод получения нанокомозитов / А.Д. Помогайло, А.С. Розенберг, Г.И. Джардималиева // Успехи химии, 2011. – Т.80, – №10. – С. 272-307.
4. Герасин В.А. Новые подходы к созданию гибридных полимерных нанокомпозитов: от конструкционных материалов к высокотехнологичным применениям / В.А. Герасин, Е.М. Антипов, В.В. Карбушев, В.Г. Куличихин, Г.П. Карпачева, Р.В. Тальрозе, Я.В. Кудрявцев // Успехи химии, 2013. – Т.82, – №4. – С. 303-332.
5. Морозова Л.В. Синтез нанокристаллических порошков в системе  $\text{CeO}_2\langle\text{ZrO}_2\rangle\text{--Al}_2\text{O}_3$  цитратным золь–гель-методом / Л.В. Морозова // Неорганические материалы, 2021. – Т. 57, – № 2. – С. 163-172.
6. Лебедева Ю.Е. Керамические материалы на основе оксидов алюминия и циркония, полученные золь-гель методом / Ю.Е. Лебедева, Н.Е. Щеголева, В.А. Воронов, С.С. Солнцев // Труды ВИАМ, – 2021. – Т. 98, – № 4. – С. 61-73.
7. Petrova E.V. Synthesis of  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--M}_x\text{O}_y$  ( $\text{M} = \text{Mg}, \text{La}$ ) complex oxide systems using electrogenerated reagents and their physicochemical properties / E.V. Petrova, A.F. Dresvyannikov, A.I. Khairullina // Russian Chemical Bulletin, 2020. V.69, – No.5. – P.926-933.
8. 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.
9. Yinping Ye. Microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nanocomposite ceramics / Ye Yinping, Li Jiangong, Zh. Huidi, Ch. Jianmin // Ceramics International, 2008. – V.34, – P.1797-1803.

10. Морозова Л.В. Синтез и исследование композиционных материалов в системе  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{--MgAl}_2\text{O}_4$  / Л.В. Морозова, И.А. Дроздова, М.В. Калинина // Физика и химия стекла, 2019. – Т.45, – №5. – С.485-496.
11. Koroleva E. V. Anodic film formation on aluminum in nitric acid / E.V. Koroleva, T. Hashimoto, G.E. Thompson, P. Skeldon // J. Electrochem. Soc., 2008. – V. 155, – No.12. – P.557-564.
12. Yakovleva, N.M. Structural study of anodic films formed on aluminum in nitric acid electrolyte. / N. M. Yakovleva, L. Anicai, A.N. Yakovlev, L. Dima, E.Ya. Khanina, M. Buda, E. A. Chupakhina // Thin Solid Films, 2002. – V. 416, – P.16-23.
13. Скундин А.М. Использование алюминия в низкотемпературных химических источниках тока / А.М. Скундин, Н.В. Осетрова // Электрохимическая энергетика, 2005. – Т.5, – № 1. – С. 3-15
14. El Maghraby A. A. Corrosion Inhibition of Aluminum in Hydrochloric Acid Solution Using Potassium Iodate Inhibitor / A. A. El Maghraby // Open Corros. J., 2009. – V.2. – P.189-196
15. Trompette J. L. On the crucial influence of some supporting electrolytes during electrocoagulation in the presence of aluminum electrodes / J.L. Trompette, H. Vergnes // J. Hazard. Mater., 2009. – V.163. – P.1282-1288.
16. Kuo H. S. Electrochemical Behavior of Aluminum during Chemical Mechanical Polishing in Phosphoric Acid Base Slurry / H.S. Kuo, W.T. Tsai // J. Electrochem. Soc., 2000. – V.147, – No.1. – P.149-154.
17. Burstein G.T. Repassivation and pitting of freshly generated aluminium surfaces in acidic nitrate solution / G.T. Burstein, R.M. Organ // Corros. Sci., 2005. – V.47, – P.2932–2955.
18. Amin M. A. Pitting corrosion studies on Al and Al-Zn alloys in  $\text{SCN}^-$  solutions / M.A. Amin, S.S. Abd El-Rehim, E.F. El-Sherbini, S.R. Mahmoud, M.N. Abbas // Electrochim. Acta, 2009. – V.54, – P.4288-4296.
19. McCafferty E. Pit initiation on Aluminum as a Queuing Process / E. McCafferty // J. Electrochem. Soc., 2010. – V.157, – No.11. – P.382-387.

20. McCafferty E. Sequence of steps in the pitting of aluminum by chloride ions / E. McCafferty // *Corros. Sci.*, 2003. – V.45, – P.1421-1438.
21. Ren J. Study of electrochemical behavior and morphology of pitting on anodized 2024 aluminum alloy / J. Ren, Y. Zuo // *Surf. Coat. Technol*, 2004. – V.182, – P.237-241.
22. Soltis J. Temperature dependence of the pitting potential of high purity aluminium in chloride containing solutions / J. Soltis, N.J. Laycock, D. Krouse // *Corros. Sci.*, 2011. – V.53, – P.7-10.
23. Ren J. The growth mechanism of pits in NaCl solution under anodic films on aluminum / J. Ren, Y. Zuo // *Surf. Coat. Technol*, 2005. – V.191, – P.311-316.
24. Mao X. Alternating pulse current in electrocoagulation for wastewater treatment to prevent the passivation of al electrode / X. Mao, S. Hong, H. Zhu, H. Lin, L. Wei, F. Gan // *Chem. Mater. Sci.*, 2008. – V.23, – P.239-241.
25. Vasudevan S. Effects of alternating and direct current in electrocoagulation / S. Vasudevan, J. Lakshmi, G. Sozhan // *J. Hazard. Mater.*, 2011. – V.192, – P.26-34.
26. Eyvaz M. The effects of alternating current electrocoagulation on dye removal from aqueous solutions. / M. Eyvaz, M. Kirlaroglu, T.S. Aktas, E. Yuksel // *Chem. Eng. J.*, 2009. – V.153, – No.1-3. – P.16-22.
27. Lee W.J. Effects of hydroxide ion addition on anodic dissolution of pure aluminium in chloride ion-containing solution / W.J. Lee, S.I. Pyun // *Electrochim. Acta*, 1999. – V.44, – P.4041-4049.
28. Holt P.K. The future for electrocoagulation as a localized water treatment technology / P.K. Holt, G.W. Barton, C.A. Mitchell // *Chemosphere*, 2005. – V.59, – No.3. – P.355-367.
29. Mollah M.Y.A. Fundamentals, Present and Future Perspectives of Electrocoagulation / M.Y.A. Mollah, P.G. Morkovsky, J.A.G. Gomes, M. Kesmez, J. Parga // *J. Hazard. Mater.*, 2004. – V.114, – No.3. – P.199-210.

30. Mollah M.Y.A. Electrocoagulation (EC)-science and applications / M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke // *J. Hazard. Mater.*, 2001. – V.84, – No.1. – P.29-41.
31. Barrera-Diaz C. Physicochemical Aspects of Electrocoagulation / C. Barrera-Diaz, B. Bilyeu, G. Roa, L. Bernal-Martinez // *Sep. Purif. Rev.*, 2011. – V.40, – No.1. – P. 1-24.
32. Mansouri K. Anodic Dissolution of Pure Aluminum during Electrocoagulation Process: Influence of Supporting Electrolyte, Initial pH, and Current Density // K. Mansouri, K. Ibrik, N. Bensalah, and A. Abdel-Wahab // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2011. – V.50. – P.13362-13372.
33. Mansfeld F. Tafel slopes and corrosion rates obtained in the pre-Tafel region of polarization curves / F. Mansfeld // *Corros. Sci.*, 2005. – V.47. – P.3178-3186.
34. Elsener, B. Corrosion rate of steel in concrete—Measurements beyond the Tafel law / B. Elsener // *Corros. Sci.*, 2005. – V.47. – P.3019-3033.
35. Huang T.S. Effects of temper and potential on localized corrosion kinetics of Aluminum alloy 7075 / T.S. Huang, G.S. Frankel // *Corrosion*, 2007. – V.63, – No.3. – P. 731-743.
36. Lee H. Inhibition Effects of Chromate, Phosphate, Sulfate, and Borate on Chloride Pitting Corrosion of Al / H. Lee, H.S. Isaacs // *J. Korean Electrochem. Soc.*, 2008. – V.11. – P.184-189.
37. Szklarska-Smialowska Z. Pitting corrosion of aluminum / Z. Szklarska-Smialowska // *Corros. Sci.*, 1999. – V.41, – No.9. – P.1743-1767.
38. Na K.H. Effects of sulphate, nitrate and phosphate on pit initiation of pure aluminum in HCl-based solution / K.H. Na, S.I. Pyun // *Corros. Sci.*, 2007. – V.49, – No.6. – P.2663-2675.
39. Bockris J. O. M. On the mechanism of the passivity of aluminum and aluminum alloys / J.O.M. Bockris, L.V. Minevski // *J. Electroanal. Chem.*, 1993. – V.349. – P.375-414.
40. Foley R.T. Localized Corrosion of Aluminum Alloys – A Review / R.T. Foley // *Corrosion*, 1986. – V.42, – No.5. – P. 277-288.

41. Фатеев Ю.Ф. О коррозии алюминия в щелочной среде / Ю.Ф. Фатеев, Г.П. Вржосек, Л.И. Антропов // Вестн. Киевск. политехн. ин-та. Сер. Хим. машиностр. и технол., 1971. – №8. – С.3-5.
42. Tronstad L. Some optical observation on the protective films on aluminum in nitric, chromic and sulphuric acids / L. Tronstad, T. Hoverstad // Trans. Faraday Soc., – 1934. – V.30, – No.3. – P.362-366.
43. Hurlen T. Corrosion and Passive Behavior of Aluminum in weakly Alkaline Solutions / T. Hurlen, A.T. Haug // Electrochim. Acta., – 1984. – V.29, – No.8. – P.1133-1138.
44. Idusuyi N. Aluminium Anode Activation Research – A Review / N. Idusuyi, O.O. Oluwole // International Journal of Science and Technology, – 2012. – V.2, – No.8. – P.561-566.
45. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы Г. Кеше // М.: Металлургия, 1984. – 400 с.
46. Попов Ю.А. Теория взаимодействия металлов и сплавов с коррозионно-активной средой Ю.А. Попов // М.: Наука, 1995. – 85с.
47. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Поздняков А.П. Введение в теорию металлов. / В.И. Вигдорович, Л.Е. Цыганкова, А.П. Поздняков // Тамбов: Изд-во Тамбов. ун-та, 2002. – 311 с.
48. Борисенкова Т.А. Анодное поведение алюминия в нейтральных электролитах различного анионного состава / Т.А. Борисенкова, С.А. Калужина // Конденсированные среды и межфазные границы, 2009. – Т.11, – № 2. – С.106-109.
49. Canizares, P. Comparison of the aluminum speciation in chemical and electrochemical dosing processes / P. Canizares, F. Martinez, C. Jimenez, J. Lobato, M.A. Rodrigo // Ind. Eng. Chem. Res., 2006 – V.45. – P.8749-8756.
50. Canizares P. Modelling of wastewater electrocoagulation processes Part II: Application to dye-polluted wastewaters and oil-in-water emulsions / P. Canizares, F. Martinez, M.A. Rodrigo, C. Jimenez, C. Saez, J. Lobato // Sep. Purif. Technol., 2008. – V.60, – No.2. – P.147-154.

51. Canizares P. Study of the electrocoagulation process using aluminium and iron electrodes / P. Canizares, C. Jimenez, F. Martinez, C. Saez, M.A. Rodrigo // *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007. – V.46, – No.19. – P.6189-6195.
52. Zhu J. Removal of antimony from antimony mine flotation wastewater by electrocoagulation with aluminum electrodes / J. Zhu, F. Wu, X. Pan, J. Guo, D. Wen // *J. Environ. Sci.*, 2011. – V.23, – No.7. – P.1066-1071.
53. Izquierdo C. J. Effect of the nature of the supporting electrolyte on the treatment of soluble oils by electrocoagulation / C.J. Izquierdo, P. Canizares, M.A. Rodrigo, J.P. Leclerc, G. Valentin, F. Lapicque // *Desalination*, 2010. – V.255. – P.15-20.
54. Trompette J.L. On the crucial influence of some supporting electrolytes during electrocoagulation in the presence of aluminum electrodes / J.L. Trompette, H. Vergnes // *J. Hazard. Mater.*, 2009. – V.163. – P.1282-1288.
55. Zaid B. Effects of pH and chloride concentration on pitting corrosion of AA6061 aluminum alloy / B. Zaid, D. Saidi, A. Benzaid, S. Hadji // *Corros. Sci.*, 2008. – V.50. – P.1841-1847.
56. Emamjomeh M.M. Review of pollutants removed by electrocoagulation and electrocoagulation/flotation processes / M.M. Emamjomeh, M. Sivakumar // *J. Environ. Manage*, 2009. – V.90. – P.1663-1679.
57. Can O.T. The effect of process conditions on the treatment of benzoquinone solution by electrocoagulation / O.T. Can, M. Bayramoglu // *J. Hazard. Mater*, 2010. – V.173. – P.731-736.
58. Chou W. L. Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation / W.L. Chou // *J. Hazard. Mater*, 2010. – V.177. – P.842-850.
59. Chou W.L. Effect of Process Parameters on Removal of Salicylic Acid from Aqueous Solutions via Electrocoagulation / W.L. Chou, C.T. Wang, T.C. Liu, L.C. Chou // *Environ. Eng. Sci.*, 2011. – V.28, – No.5. – P.365-372.

60. Chou W.L. Effect of operating parameters on indium (III) ion removal by iron electrocoagulation and evaluation of specific energy consumption / W.L. Chou, C.T. Wang, K.Y. Huang // J. Hazard. Mater., 2009. – V.167. – P.467-474.
61. Vepsalainen M. Removal of toxic pollutants from pulp mill effluents by electrocoagulation / M. Vepsalainen, H. Kivisaari, M. Pulliainen, A. Oikari, M. Sillanpaa // Sep. Purif. Technol., 2011. – V.81. – P.141–150.
62. Hagyard T. Potential of aluminium in aqueous chloride solutions: part 1. / T. Hagyard, J.R. Williams // Trans. Faraday Soc., 1961. – V.57. – P.2288-2294.
63. Сысоева В.В. К вопросу о коррозии алюминия в щелочных растворах / В.В. Сысоева, Е.Д. Артюгина // Ж. прикл. химии., 1985. – Т.58, – №4. – С.921-924.
64. Бalezин С.А. О растворении алюминия в щелочах / С.А. Бalezин, И.И. Климов // Изв вузов. Сер. Химия и химическ техн., 1962. – Т.5, – №1. – С.82-86.
65. Finch J.N. Nature of the sites on fluorided alumina / J.N. Finch, A. Clark // J. Catalysis., 1970. – V.19, – No.3. – P.292-299.
66. Некрасов Б.В. Основы общей химии. Т.2. / Б.В. Некрасов // М.: Химия, 1977. – 688 с.
67. Грицан Д.Н. Кинетика ионизации алюминия в растворах гидроксида натрия / Д.Н. Грицан, Л.И. Чеканова // Тез. докл. Укр. респ. конф. по электрохимии. - Киев, 1984. – С.248.
68. Ларин В.И. Кинетика ионизации алюминия и его сплавов в щелочных растворах / В.И. Ларин, О.М. Бакуменко // Гальванотехника и обработка поверхности, 1996. – №2 – С.34-40.
69. Ганеев И.Г. К вопросу о строении и составе высокотемпературных щелочных алюминатных растворов // Журн.неорг.химии, 1970. – Т.15, – №8. – С.2041-2046.
70. Ларин В.И. Влияние этиленгликоля и глицерина на коррозионное и анодное поведение алюминия в растворах гидроксида натрия / В.И. Ларин,

О.М. Бакуменко, Л.И. Чеканова и др. // Журн. прикл. химии, 1989. – Т.62, – №7. – С.1649-1651.

71. Brown O.R. Electrochemical behaviour of aluminium in aqueous caustic solutions / O.R. Brown, J.S. Whitley // *Electrochim. acta.*, 1987. – V.32, – No.4. – P.545-556.

72. Doche M.L. Electrochemical behavior of aluminum in concentrated NaOH solutions / M.L. Doche, J.J. Rameau, R. Durand, F. Novel-Cattin // *Corrosion Science*, 1999. – V.41, – No.6. – P.805-826.

73. Pryor M.G., Keir D.S. Galvanic Corrosion. II. Effect of pH and Dissolved Oxygen Concentration of the Aluminum – steel Couple / // *J. Electrochem. Soc.* - 1958. - V.105, No.11. - P.629–635.

74. Михайловский Ю.Н. Ингибирование коррозии алюминия в щелочных растворах кислородсодержащими окислителями / Ю.Н. Михайловский, В.М. Попова // *Защита металлов*, 1984. – Т.20, – № 2. – С.204-212.

75. Heusler K.E. Die Kinetik der Auflosung von Aluminum in alkalischen Losungen / K.E. Heusler, W. Allgaier // *Materials and Corrosion*, 1971. – V.22, – No.4. – P.297-302.

76. Паутов В.Н. Изучение механизма и кинетики окисления алюминиевых сплавов в растворе NaOH / В.Н. Паутов, Г.К. Лупенко // *Защита металлов*, 1985. – Т.21, – №3. – С.475-478.

77. Branko S. J. Compete basis set ab initio study of monocomplexation of aluminum with H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, and HF / S.J. Branko // *J.Chem. Phys.*, 1998. – V.237, – No.1-2. – P.51-58.

78. Hurlen T. Corrosion and Passive Behaviour of aluminum in Weakly Acid Solution / T. Hurlen, M. Lian, O.S. Odegard // *Electrochim. Acta.*, 1984. – V.29, – No.5. – P.579-585.

79. Baes C.F. The Hydrolysis of Cations, John Wiley & Sons / C.F. Baes, R.F. Mesmer // Inc., New York, 1976. – 489 p.

80. Foley R.T. The Chemical Nature of Aluminum Corrosion: V. Energy Transfer in Aluminum Dissolution / R.T. Foley, T.H. Nguyen // J. Electrochem. Soc.: Electrochem. Sci. Technol., 1982. – V.129, – No.3. – P.464-467.
81. Verhoff M. Experimental and Modeling Studies of Single Pits on Pure Aluminum in pH 11 NaCl Solutions I. Laser Initiated Single Pits / M. Verhoff, R. Alkire // J. Electrochem. Soc., 2000. – V.147, – No.4. – P.1349-1358.
82. Holmes L.P. Kinetics of Aluminum Ion Hydrolysis in Dilute Solutions / L.P. Holmes, D.L. Cole, E.M. Eyring // J. Phys. Chem., 1968. – V.72, – No.1. – P.301-304.
83. Webb E.G. Pit initiation at single sulfide inclusions in stainless steel. Part III. Mathematical model / E.G. Webb, R.C. Alkire // J. Electrochem. Soc., 2002. – V.149, – No.6. – P. B286- B295.
84. Guseva O. Modelling of anodic dissolution of pure aluminium in sodium chloride / O. Guseva, P. Schmutz, T. Suter, O. Trzebiatowski // Electrochimica Acta, 2009. – V. 54, – No.19. – P. 4514-4524.
85. Wong K.P. Local Chemistry and Growth of Single Corrosion Pits in Aluminum / K.P. Wong, R.C. Alkire // J. Electrochem. Soc., 1990. V.137, – No.10. – P. 3010-3015.
86. Sotoudeh K. The Chemical Nature of Aluminum Corrosion: 1 Corrosion of Aluminum Surfaces by Aluminum Salts / K. Sotoudeh, T.H. Nguyen, R.T. Foley, B.F. Brown // Corrosion, 1981. – V.37, – No.6. – P.358-362.
87. Hagyard T. Pitting corrosion of aluminium in sodium chloride solutions / T. Hagyard, J.R. Santhiapillai // J. Appl. Chem., 1959. – V.9. – P.323-330.
88. Le A.H. On the Nature of the Occluded Cell in the Stress Corrosion Cracking of AA7075-T651—Analysis of the Solution Inside the Crack / A.H. Le, R.T. Foley, Corrosion, 1984. – V. 40, – No.4. – P.195-197.
89. Sharland S.M. A mathematical model of crevice and pitting corrosion—I. The physical model / S.M. Sharland, P.W. Tasker // Corros. Sci., 1998. – V.28, – No.6. – P.603-620.

90. Nguyen T.H. The Chemical Nature of Aluminum Corrosion: II. The Initial Dissolution Step / T.H. Nguyen, R.T. Foley // J. Electrochem. Soc., 1982. – V.129, – No.1. – P. 27-32.

91. Turner R.C. Conditions in solution during the formation of gibbsite in dilute Al salt solutions. 4. Effect of Cl concentration and temperature and a proposed mechanism for gibbsite formation / R.C. Turner, G.J. Ross // Can. J. Chem., 1970. – V.48. – P. 723-729.

92. Назаров В.В. Синтез и коллоидно-химические свойства гидрозолей бемита / В.В. Назаров, О.Б. Павлова-Веревкина // Коллоид. Журн, 1998. – Т.60, – №6. – С.797-807.

93. Орлов П.В. Влияние перемешивания на массообмен между твердой и жидкими фазами / П.В. Орлов, А.В. Никитин // Процессы и аппараты пищевых производств, 2007. – №1(3).

94. Письменский А.В. Моделирование и экспериментальное исследование гравитационной конвекции в электромембранной ячейке / А.В. Письменский, М.Х. Уртенев, В.В. Никоненко, Ф. Систа, Н.Д. Письменская, А.В. Коваленко // Электрохимия, 2012. – Т.48, – №7. – С. 830-841.

95. Пирогов Б.Я. Массоперенос и эффективный коэффициент диффузии при восстановлении ионов водорода из водных растворов серной кислоты. Численное моделирование / Б.Я. Пирогов, А.Г. Зелинский // Электрохимия, 2009. – Т.45, – №3 – С.358-366.

96. Dahlkild A.A. Modelling the two-phase flow and current distribution along a vertical gas-evolving electrode. / A.A. Dahlkild // J. Fluid Mech., 2001. – V.428. – P. 249–272.

97. Boissonneau P. An experimental investigation of bubble-induced free convection in a small electrochemical cell / P. Boissonneau, P. Byrne // J. Appl. Electrochem, 2000. – V.30. – P.767–775.

98. Riegel H. Role of mass transfer on hydrogen evolution in aqueous media / H. Riegel, J. Mitrovic, K. Stephan // J. Appl. Electrochem., 1998. – V.28, – P. 10-17.

99. Abdelouahed L. Current density distribution and gas volume fraction in the gap of lantern blade electrodes / L. Abdelouahed, G. Valentin, S. Poncin, F. Lapique // *Chem. Eng. Res. Des.*, 2014b. – V.92. – P.559–570.
100. Hreiz, R. Electrogenated bubbles induced convection in narrow vertical cells: PIV measurements and Euler-Lagrange CFD simulation / R. Hreiz, L. Abdelouahed, D. Fünfschilling, F. Lapique // *Chem. Eng. Sci.*, 2015. – V.134. – P.138–152.
101. Garrido, J. A. Mineralization of Drugs in Aqueous Medium by Advanced Oxidation Processes / J. A. Garrido and ets. // *Portugaliae Electrochimica Acta.*, 2007. – V. 25, – No.1. – P.19-41.
102. Делимарский, Ю. К. Электродные процессы и методы исследования в полярографии / Ю. К. Делимарский, А. В. Городыцкий // Киев: АН УССР, 1960. – 294 с.
103. Хейфец Л.И. Математическое моделирование электрохимических реакторов / Л.И. Хейфец, А.Б. Гольдберг // *Электрохимия.*, – 1989. – Т.25, – №1. – С.3-33.
104. Фрумкин, А. Н. Кинетика электродных процессов / А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З.А. Иофа и др. // М.: Изд-во Моск. ун-та, 1952. – 319 с.
105. Gupta N. Alkaline peroxide generation using anovel perforated bipole trickle – bed electrochemical reactor / N. Gupta, Colin W. Oloman // *Journal of Applied Electrochemistry*, 2005 – V. 36, – No. 2. – P. 255-264.
106. St-Pierre J. Behaviour of electrogenerated hydrogen and oxygen bubbles in narrow gap cells part II: application in chlorine production. / J. St-Pierre, A.A. Wragg, // *Electrochim. Acta*, 1993. – V.38, – No.13. – P. 1705-1710.
107. Делахей, П. Новые приборы и методы в электрохимии / П. Делахей // М.: Изд. Иностранная литература, 1957. – 510 с.
108. Нигматуллин, Р. Ш. Теоретическое исследование электролитической ячейки и вопросы электроники жидкого тела: дис. док. физ.-мат. Наук: 02.00.02 / Р. Ш. Нигматуллин. – Казань, 1965. – 266 с.

109. Nagai N. Influences of Bubbles between Electrodes onto Efficiency of Alkaline Water Electrolysis / N. Nagai, M. Takeuchi, M. Nakao // Proceedings of PSFVIP-4, Chamonix, France, 2003. – P. 1-10.
110. Sasaki T. PIV Measurement of Bubbly Flow on Alkaline Water Electrolysis / T. Sasaki, N. Nagai, Y. Murai, F. Yamamoto // The Proceedings of Conference of Hokuriku-Shinetsu Branch, 2003. – V. 2003.40(0). – P. 91-92.
111. Vogt H. The rate of gas evolution of electrodes-I an estimate of the efficiency of gas evolution from the sursaturation of electrolyte adjacent to a gas-evolving electrode / H. Vogt // Electrochim. Acta, 1984. – V.29. – P.167–173.
112. Nierhaus T. Simulation of the two-phase flow hydrodynamics in an IRDE reactor. / T. Nierhaus, H. Van Parys, S. Dehaeck, J. Van Beeck, H. Deconinck, J. Deconinck, A. Hubin // J. Electrochem. Soc., 2009. – V.156, – No.9. – P. 139–148.
113. Aldas K. Numerical and experimental investigation of two-phase flow in an electrochemical cell / K. Aldas, N. Pehlivanoglu, M.D. Mat // Int. J. Hydrog. Energy, 2008. – V.33. – P. 3668–3675.
114. Caire, J.P. A hydraulic model to simulate the hydrodynamics of fluorine electrolyser. / J.P. Caire, G. Espinasse, M. Dupoizat, M. Peyrard // WIT Trans. Eng. Sci., 2009. – V.65. – P. 23–34.
115. Wedin, R. On the transport of small bubbles under developing channel flow in a buoyant gas-evolving electrochemical cell / R. Wedin, A.A. Dahlkild // Ind. Eng. Chem. Res., 2001. – V.40. – P. 5228–5233.
116. Abdelouahed L. Hydrodynamics of gas bubbles in the gap of lantern blade electrodes without forced flow of electrolyte: experiments and CFD modelling / L. Abdelouahed, R. Hreiz, S. Poncin, G. Valentin, F. Lapique // Chem. Eng. Sci., 2014a. – V.111. – P. 255–265.
117. Abdelouahed L., Gestion optimale du gaz électrogénéré dans un réacteur d'électroréduction de minerai de fer. / L. Abdelouahed, // Autre. Université de Lorraine, 2013. – 219 p.

118. Hemmati H. CFD modeling of the electrolyte flow in the copper electrorefining cell of Sarcheshmeh copper complex / H. Hemmati, A. Mohebbi, A. Soltani, S. Daneshpajouh // Hydrometallurgy, 2013. – V.139. – P. 54-63.

119. Стендер, В. В. Прикладная электрохимия / В. В. Стендер // Харьков: Изд. ХГУ, 1961. – 541 с.

120. Левич В. Г. Физико–химическая гидродинамика / В. Г. Левич // М.: Физматгиз, 1959. – 699 с.

121. Дресвянников А. Ф. Электрохимическая очистка воды: монография / А.Ф. Дресвянников, Ф.Н. Дресвянников, С. Ю. Ситников // Казань: ФЭН, 2004. – 206 с.

122. Maciel P. New model for gas evolving electrodes based on supersaturation / P. Maciel, T. Nierhaus, S. Van Damme, H. Van Parys, J. Deconinck, A. Hubin // Electrochem. Commun., 2009. – V.11. – P.875-877.

123. Van Parys H. Eulerian-Lagrangian Model For Gas-evolving Processes Based On Supersaturation / H. Van Parys, S. Van Damme, P. Maciel, T. Nierhaus, F. Tomasoni, A. Hubin, H. Deconinck, J. Deconinck, 2009. – V.65, – No.10. – P.109-118.

124. Кафаров, В. В. Математическое моделирование основных процессов химических производств / В. В. Кафаров, М. Б. Глебов // М.: Высш. школа, 1991. – 400 с.

125. Латимер, В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / В. Латимер, пер. с англ. В. В. Лосева и И. И. Третьякова, под ред. проф. К. В. Астахова // М.: Изд-во иностр. лит., 1954. – 400 с.

126. Кошель, Н. Д. Материальные процессы в электрохимических аппаратах. Моделирование и расчет: учеб. пособие / Н. Д. Кошель // Киев; Донецк: Вицашк., 1986. – 192 с.

127. Жуковский, В. М. Термодинамика и кинетика реакций в твердых телах Ч.1-2 / В. М. Жуковский, А. Н. Петров // Свердловск: Наука, 1987. – 160 с.

128. Ситников С.Ю. Математическая модель коаксиального электролизера с существенно отличающимися размерами электродов / С. Ю.

Ситников, А. Ф. Дресвянников, В. Ф. Сопин, Л. А. Ситникова // Известия вузов. Проблемы энергетики, 2000. – № 3-4. – С. 112-114.

129. Зайченко В.Н. Кондукционное возбуждение электромагнитной силы в электролите при электролизе воды / В.Н. Зайченко, И.А. Слободянюк // Электронная обработка материалов, 2017. – Т.53, – №2. – С.65-69.

130. Khodam F. Neodymium doped mixed metal oxide derived from CoAl-layered double hydroxide: Considerable enhancement in visible light photocatalytic activity / F. Khodam, H.R. Amani-Ghadim, S. Aber, A.R. Amani-Ghadim, I. Ahadzadeh // Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2018. – V.68. – P.311-324.

131. Wani A. A. Enhanced photocatalytic degradation of organic dyes from aqueous environment using neodymium-doped mesoporous layered double hydroxide / A.A. Wani, A.M. Khan, Y.K. Manea, M. A. S. Salem // Journal of Rare Earths, 2021.

132. Smalenskaite A. Sol–Gel derived lanthanide-substituted layered double hydroxides  $Mg_3/Al_{1-x}Ln_x$  / A. Smalenskaite, S. Şen, A.N. Salak, M.G.S. Ferreira, A. Beganskiene, A. Kareiva // Acta Physica Polonica A., 2018. – V.133, No.4. – P. 884-886.

133. Smalenskaite A. Induced neodymium luminescence in sol– gel derived layered double hydroxides / A. Smalenskaite, A.N. Salak, A. Kareiva // Mendelev Communications, 2018. – V.28. – P.493-494.

134. Wang L. Effect of rare earth ions on the properties of composites composed of ethylene vinyl acetate copolymer and layered double hydroxides / L. Wang, B. Li, X. Zhao, C. Chen, J. Cao // PLoS ONE, 2012. – V.7., – No.6. – P. Article ID e37781. 100.

135. Zhang Y. Enhancement of anticorrosion protection via inhibitor-loaded ZnAlCe-LDH nanocontainers embedded in sol-gel coatings / Zhang Y., Yu P., Wu J., Chen F., Li Y., Zhang Y., Zuo Y., Qi Y. // Journal of Coatings Technology and Research, 2018. – V.15. – P.303-313.

136. Li J. New type ternary NiAlCe layered double hydroxide photocatalyst for efficient visible-light photoreduction of CO<sub>2</sub> into CH<sub>4</sub> / J. Li, Y.J. Yang // Materials Research Express, 2018. – V.5, – No. 2. Article ID 026204.

137. Carja G. Fabrication of mesoporous mixed oxides containing copper and cerium by using substituted anionic clays as precursors / G. Carja, S. Dranca, G. Ciobanu, E. Husanu, I. Balasanian // Materials Science-Poland, 2009. – V.27, – No. 3. – P. 909-917.

138. Жебентяев А.И. Электрохимические методы анализа / А.И. Жебентяев, А.К. Жерносек, И.Е. Талуть // М-во здравоохранения Республики Беларусь, УО "Витебский гос. мед. ун-т". - Витебск: [ВГМУ], 2016 – 106 с.

139. Хайруллина А.И. Электрохимический синтез прекурсоров сложных алюмосодержащих оксидных систем: дис. канд. хим. Наук: 05.17.03 / А.И. Хайруллина. – Казань, 2019. – 150 с.

140. Аксельруд Н.В. Основные хлориды и гидроокиси элементов подгруппы скандия и лантаноидов / Н.В. Аксельруд // Успехи химии, 1963. – Т.32, – №7. – С. 800-822.

141. Смирнов П.Р. Структурные параметры ближнего окружения ионов лантаноидов в водных растворах их солей / П.Р. Смирнов, В.Н. Тростин // Журнал общей химии, 2012. – Т.82, – №3. – С.366-384.

142. Morgan L.O. On Hydration of Gadolinium(III) Ions in Aqueous Solution / L.O. Morgan // J. Chem. Phys., 1963. – V. 38, – No.11. – P. 2788-2789.

143. Spedding F.H. Apparent Molal Volumes of Some Aqueous Rare Earth Chloride and Nitrate Solutions at 25°1 / F.H. Spedding, M.J. Pikal, B.O. Ayers // J. Phys. Chem., 1966. – V.70, – No.8. – P. 2440-2449.

144. Spedding F.H. Apparent molal volumes of some dilute aqueous rare earth salt solutions at 25°1 / F.H. Spedding, P.F. Cullen, A. Habenschuss // J. Phys. Chem., 1974. – V.78, – No.11. – P.1106-1110.

145. Spedding F.H. Heat Capacities of Aqueous Rare Earth Chloride Solutions at 25°1 / F.H. Spedding, K.C. Jones // J. Phys. Chem., 1966. – V.70, – No.8. – P. 2450-2455.

146. Spedding F.H. Relative Viscosities of Some Aqueous Rare Earth Chloride Solutions at 25°C / F.H. Spedding, M.J. Pikal // J. Phys. Chem., 1966. – V.70, – No.8. – P. 2430-2440.

147. Spedding F.H. Densities and apparent molal volumes of some aqueous rare earth solutions at 25°C. I. Rare earth chlorides / F.H. Spedding, V.W. Saeger, K.A. Gray, P.K. Boneau, M.A. Brown, C.W. DeKock, J.L. Baker, L.E. Shiers, O.W. Herman, A. Habenschuss // J. Chem. Engin. Data., 1975. – V.20, – No.1. – P.72-81.

148. Horrocks Jr. W. DeW. Lanthanide ion probes of structure in biology. Laser-induced luminescence decay constants provide a direct measure of the number of metal-coordinated water molecules / Jr. W. DeW. Horrocks, D.R. Sudnick // J. Am. Chem. Soc., 1979. – V.101, – No.2. – P. 334-340.

149 Jørgensen C.K. The "Tetrad effect" of Peppard is a variation of the nephelauxetic ratio in the third decimal / C.K. Jørgensen // J. Inorg. Nucl. Chem., 1970. – V.32. – No.9. – P.3127-3128.

150. Ishida K. Thin-layer chromatographic behaviour and separation of rare earths on silica gel in aqueous ammonium nitrate solution / K. Ishida, S. Ninomiya, Y. Takeda, K. Watanabe // J. Chromatograph., 1986. – V. 351. – P. 489-494.

151. Nugent L.J. Theory of the tetrad effect in the lanthanide(III) and actinide(III) series / L.J. Nugent // J. Inorg. Nucl. Chem., 1970. – V.32, – No.11. – P. 3485-3491.

152. Bergstrom P.A. Infrared study on the hydration of  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ , and  $Yb^{3+}$  ions in dilute aqueous solution / P.A. Bergstrom, J. Lindgren // Inorg. Chem., 1992. – V.31, – No.8. – P. 1529-1533.

153. Floris F.M. A study of aqueous solutions of lanthanide ions by molecular dynamics simulation with ab initio effective pair potentials / F.M. Floris, A. Tani // J. Chem. Phys., 2001. – V.115, – No.10. – P. 4750-4765.

154. Annis B.K. Hydration of the  $Dy^{3+}$  ion in dysprosium chloride solutions determined by neutron diffraction / B.K. Annis, R.L. Hahn, A.H. Narten // J. Chem. Phys., 1985. – V.82, – No.4. – P. 2086-2091.

155. Cossy C. The hydration of  $\text{Dy}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  in aqueous solution: A neutron scattering first order difference study / Cossy C., Barnes A.C., John E., Enderby J.E., Merbach A.E. // *J. Chem. Phys.*, 1989. – V.90, – No.6. – P. 3254-3260.
156. Bünzli J.-C. G. Intriguing aspects of lanthanide luminescence / J.-C. G. Bünzli, S.V. Eliseeva // *Chemical Science*, 2013. – V.4, – No.5. – P.1939-1949.
157. Bellardita M. Preparation and photoactivity of samarium loaded anatase, brookite and rutile catalysts / M. Bellardita, A. Di Paola, L. Palmisano, F. Parrino, G. Buscarino, R. Amadelli // *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011. – V.104. – No.3-4. – P. 291-299.
158. Linh N. H. Influence of doped rare earth elements on electronic properties of the  $\text{R}_{0.25}\text{Ca}_{0.75}\text{MnO}_3$  systems / N.H. Linh, N.T. Trang, N.T. Cuong, P.H. Thao, B.T. Cong // *Computational Materials Science*, 2010. – V.50, – No.1. – P.2-5.
159. Babizhetskyy V. New ternary rareearth metal boride carbides  $\text{R}_{15}\text{B}_4\text{C}_{14}$  ( $\text{R}=\text{Y}$ , Gd - Lu) containing  $\text{BC}_2$  units: Crystal and electronic structures, magnetic properties / V. Babizhetskyy, A. Simon, H. Mattausch, K. Hiebl, C. Zheng // *Journal of Solid State Chemistry*, 2010. – V.183. – No.10. – P. 2343-2351.
160. Япрынецв А.Д. Слоистые гидроксиды редкоземельных элементов: новый класс слоистых анионообменных неорганических материалов / А.Д. Япрынецв, А.Е. Баранчиков, В.К. Иванов // *Успехи химии*, 2020. Т.89, – № 6. – С.629-666.
161. Seliverstov E.S. Layered double hydroxides containing rare earth cations: Synthesis and applications / E.S. Seliverstov, S.N. Golovin, O.E. Lebedeva // *Frontiers in Chemical Engineering*, 2022. – V.4. Article ID 867615.
162. Coronado J. M. EPR study of the radicals formed upon UV irradiation of ceria-based photocatalysts / J.M. Coronado, A.J. Maira, A. Martínez-Arias, J.C. Conesa, J. Soria // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002. – V.150, – No.1-3. – P.213-221.
163. Faisal M. Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity / M. Faisal,

A.A. Ismail, A.A. Ibrahim, H. Bouzid, S.A. Al-Sayari // Chemical Engineering Journal, 2013. – V.229. – P.225-233.

164. Lu J. 110 W ceramic Nd<sup>3+</sup>: Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> laser / J. Lu, H. Yagi, K. Takaichi, T. Uematsu, J.-F. Bison, Y. Feng, A. Shirakawa, K.-I. Ueda, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii // Appl. Phys. B., 2004. – V.79. – P. 25-28.

165. Ikesue A. Progress in ceramic lasers / A. Ikesue, Y.L. Aung, T. Taira, T. Kamimura, K. Yoshida, G.L. Messing // Annu. Rev. Mater. Res., 2006. – V. 36, – No.33. – P. 397-429.

166. Багаев С.Н. Лазерные Re<sup>3+</sup>: YAG-керамики: получение, оптические свойства и генерационные характеристики / Багаев С.Н., Осипов В.В., Ватник С.М., Шитов В.А., Штейнберг И.Ш. и др. // Квант. электрон., 2015. – Т.45, – № 5. – С. 492-497.

167. Высокопрозрачные керамики, приготовленные на основе нанопорошков, синтезированных в лазерном факеле. Часть II. Лазерные керамики / Осипов В.В., Шитов В.А., Максимов Р.Н., Соломонов В.И., Лукьяшин К.Е., Орлов А.Н. // Фотоника, 2018. – Т.12, – № 3(71). – С. 318-334.

168. Osipov V.V. Fabrication, optical and scintillation properties of transparent YAG:Ce ceramics / V.V. Osipov, A.V. Ishchenko, V.A. Shitov, R.N. Maksimov, K.E. Lukyashin, V.V. Platonov, A.N. Orlov, S.N. Osipov, V.V. Yagodin, L.V. Viktorov, B.V. Shulgin // Opt. Mat., 2017. – V.71. P. 98-102.

169. Ильмас Э.Р. Фотопроводимость в области края собственного поглощения / Э.Р. Ильмас, А.И. Кузнецов // Физика твердого тела, – 1972. – Т.14, – №5. – С.1464-1468.

170. Роозе Н.С. Люминесценция Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> / Н.С. Роозе, Н.А. Анисимов // Оптика и спектроскопия, 1975. – Т.38, – № 3. – С. 627-629.

171. Кузнецов А.И. Релаксационные электронные возбуждения в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> и YAlO<sub>3</sub> / А.И. Кузнецов, Б.Р. Намозов, В.В. Мюрк // Физика твердого тела, 1985. – Т.27, – №10. – С.3030-3037.

172. Vakhidov Sh.A. Radition stimulated recombination processes in  $Y_3Al_5O_{12}$ , 2 crystals / Sh.A. Vakhidov, A.F. Rokov // Phys. Stat. Sol.(a)., 1983. – V.80, – No.2. – P. 175-178.

173. Волженская Л.Г. Особенности люминесцентных свойств монокристаллических соединений  $Y_3Al_5O_{12}$ , полученных из расплава и раствор-расплава / Л.Г. Волженская, Ю.В. Зоренко, Н.И. Пацаган, М.В. Пашковский // Опт. и спектр., 1987. – Т.63, – №1. – С. 135-140.

174. Зоренко Ю.В. Антиузельные дефекты в люминесценции кристаллофосфоров со структурой граната / Ю.В. Зоренко, М.В. Пашковский, М.М. Батенчук, Л.Н. Лимаренко, И.В. Назар // Опт. и спектр., 1996. – Т.80, – № 5. – С.776-780.

175. Андрийчук А.А. Природа ультрафиолетовой люминесценции монокристаллов гадолиний-галлиевого граната / А.А. Андрийчук, Л.Г. Волженская, Л.М. Захарко, Ю.В. Зоренко // Физика твердого тела, 1987. – Т. 29, – №1. – С.232-234.

176. Соломонов В.И. Собственные центры люминесценции керамических иттрий-алюминиевого граната и оксида иттрия / В.И. Соломонов, В.В. Осипов, В.А. Шитов, К.Е. Лукьяшин, А.С. Бубнова // Оптика и спектроскопия, 2020. – Т.128, – №1. – С.5-9

177. Полисадова Е.Ф. Влияние концентрации церия на люминесцентные свойства  $Y_3Al_5O_{12}$ : Се при ультрафиолетовом возбуждении / Е.Ф. Полисадова, Х. Тао, В.И. Олешко, Д.Т. Валиев, В.А. Ваганов, Дж. Шонши, А.Г. Бураченко // Фундаментальные исследования, 2017. – № 12 (ч. 1). – С. 103-109.

178. Тихонова А.А. Изучение агрегации в водных растворах оксиэтилированных неионогенных поверхностно-активных веществ методом динамического светорассеяния / А.А. Тихонова, Н.А. Глухарева, Е.Н. Колесникова // Информационно – аналитический журнал Москвы, 2010. – №21. – С.127-130.

179. Хайруллина А.И. Синтез предшественников алюмокальциевой оксидной системы в водных растворах с помощью электрогенерированных

реагентов / А.И. Хайруллина, Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, И. И. Гисматуллина // Вестник Технологического университета, 2017. – Т. 20, – № 24. – С. 39-43.

180. Дресвянников А.Ф. Синтез прекурсоров сложных оксидных систем с применением электрогенерированных реагентов / А.Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова, А.Н. Ахметова, Л.И. Кашфразьева, И.Д. Твердов // Физика и химия стекла, 2021. – Т. 47, – № 5. – С. 572-581.

181. Григорьева И.О. Влияние анионного состава нейтральных солевых электролитов на электрохимические характеристики алюминия / И.О. Григорьева, А.Ф. Дресвянников, Г.Т. Ахмадишина // Вестник Казанского технологического университета, 2012. – Т. 15, – № 23. – С.64-67.

182. Петрова Е.В. Физико-химические свойства оксидной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--MgO--ZrO}_2$ , полученной с использованием электрогенерированных реагентов / Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, Л.И. Кашфразьева, А.И. Хайруллина, А.С. Латыпова // Вестник технологического университета, 2020. – Т.23, – №2. – С.27-30.

183. Петрова Е.В. Получение сложных алюмосодержащих оксидных систем с использованием электрогенерированных реагентов / Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, А.И. Хайруллина, Л.И. Кашфразьева // Цветные металлы. 2020. – №7. – С.62-67.

184. Колотыркин Я.М. Успехи и задачи развития теории коррозии / Я.М. Колотыркин // Защита металлов, 1980. – Т.16, – №6. – С.660-673.

185. Кузнецов Ю.И. Роль анионов раствора при депассивации алюминия и ингибировании коррозии / Ю.И. Кузнецов // Защита металлов, 1984. – Т.20, – №3. – С.359-372.

186. Акимов А.Г. О закономерностях образования защитных оксидных слоев в системах металл (сплав) – среда / А.Г. Акимов // Защита металлов, 1986. – Т.22, – №6. – С.879-886.

187. Zartsyn E.A. The Kinetics of Hydrogen Evolution and the Change of Aluminium Anodic Potential Under Chloride-Ion Activation / E.A. Zartsyn, V.M. Samartsev, I.K. Marshakov // *Protection of metals*, 1994. – V.30, – No.1. – P.45-47.
188. Дресвянников А.Ф. Электрохимические процессы в растворах с участием алюминия и формирование микро- и наноразмерных прекурсоров полиметаллических систем / А.Ф. Дресвянников, М.Е. Колпаков // *Вестник технологического университета*, 2016. – Т.19, – №9. – С.36-51
189. Nazarov A.P. Anodic Dissolution of Aluminum in the Presence of Halide Ions / A.P. Nazarov, A.P. Lisovsky, Yu.N. Mikhailovsky // *Protection of metals*, 1991. –V.27, – No.1. – P.10-15.
190. Борисенкова Т.А. Пассивация и локальная активация алюминия в водных растворах под действием неорганических и органических добавок / Т.А. Борисенкова, С.А. Калужина // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2011. – Т.13, – №2. – С.132-136.
191. Попов Ю.А. Влияние состава раствора и энергетической неоднородности поверхности металла на его растворение в пассивном состоянии / Ю.А. Попов // *Электрохимия*, 1986. –Т. 22, – № 6. – С. 762-767.
192. Попов, Ю.А. К основам пассивности металлов в водном электролите / Ю.А. Попов, Ю.В. Алексеев // *Электрохимия*, 1985. – Т. 21, – № 4. – С. 499-504.
193. Bataronov I.L. On the mechanism of anodic oxidation of aluminum in aqueous solutions of electrolytes / I.L. Bataronov [et al.] // *International Scientific Journal of Alternative Energy and Ecology*, 2007. – № 1 (655). – P. 118-126.
194. Сатараев Д.А. Электрохимическое поведение алюминия в растворах хлорида натрия в присутствии ионов циркония(IV), магния (II) и лантана(III) / Д.А. Сатараев, А.Н. Ахметова, А.Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова // *Вестник технологического университета*, 2023. – Т.26, – №10. – С.96-100.
195. Попов Ю.А. Основные аспекты современной теории пассивного состояния металлов / Ю.А. Попов // *Успехи химии*, 2005. – Т.74, – № 5. – С. 435-451.

196. Curioni M. The Mechanism of Hydrogen Evolution During Anodic Polarization of Aluminium / M. Curioni, F. Scenini // *Electrochimica Acta.*, 2015. – V.180. – P.712-721.
197. Alwitt R.S. The aluminum – water system / R.S. Alwitt // *Oxides and oxide films*, 1976. – V.4. – P.169-254.
198. Thiruchitrambalam M. Hydrolysis of aluminium metal and sol-gel processing of nano alumina / M. Thiruchitrambalam, V.R. Palkar, V. Gopinathan // *Materials Letters*, 2004. – V.58. – P.3063-3066.
199. Кашфразьева Л.И. Результаты исследования устойчивости прекурсоров дисперсных оксидных систем на основе соединений алюминия, синтезированных с применением электрогенерированных реагентов / Л.И. Кашфразьева, Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, До Куинь Ньы // *Вестник технологического университета*, 2021. – Т.24, – №5. – С.53-55.
200. Хайруллина А.И. Оксидные системы  $Al_2O_3-ZrO_2-M_xO_y$  ( $M = La, Ce, Y, Mg$ ), полученные электрохимическим методом / Хайруллина А.И., Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Кашфразьева Л.И. // *Вестник технологического университета*, 2023. – Т.26, – №11. – С. 114-118.
201. Петрова Е.В. Физико-химические свойства оксида алюминия, синтезированного с использованием электрогенерированных реагентов / Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, А.И. Хайруллина, Ж.В. Межевич // *Журнал физической химии*, 2019. – Т.93, – №7. – С.1103-1110.
202. Dresvyannikov A.F. Electrochemical synthesis of precursors of  $Al_2O_3-ZrO_2$  ceramic stabilized with cerium oxide and magnesium aluminate / A.F. Dresvyannikov, E.V. Petrova, L.I. Kashfrazyeva // *Inorganics*, 2022. – №.10, 57.
203. Кашфразьева Л.И. Оценка гранулометрического состава и устойчивости дисперсных оксидных систем на основе оксида алюминия, синтезированных с применением электрогенерированных реагентов / Л.И. Кашфразьева, Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, До Куинь Ньы // *Вестник Технологического университета*, 2020. – Т.23, – №12. – С.56-59.

204. Хайруллина А.И. Прекурсоры оксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ , полученные электрохимическим методом / А.И. Хайруллина, А.Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова, Л.И. Кашфразьева, А.В. Игнатьева // Вестник технологического университета, 2024. – Т.27, – №3. – С.22-25.
205. Alwitt, R. S. The aluminum – water system / R. S. Alwitt // Oxides and oxide films. – 1976. – Vol. 4. – P. 169-254.
206. Криворучко, О. П. О влиянии способа добавления к растворам основания на состав продуктов поликонденсации акваионов  $\text{Al}^{\text{III}}$  / О. П. Криворучко, М. А. Федотов, Р. А. Буянов // Журнал неорганической химии. – 1978. - Т. 23. - № 8. - С. 2242-2244.
207. Буянов, Р. А. Разработка теории кристаллизации малорастворимых гидроокисей металлов и научных основ приготовления катализаторов из веществ этого класса/ Р. А. Буянов, О. П. Криворучко // Кинетика и катализ. – 1976. – Т. 17. – № 3. – С. 765-775.
208. Кригер, Т. А. Структура аморфных гидрогелей  $\text{Al(III)}$  / Т. А. Кригер, О. П. Криворучко, Л. М. Плясова, Р. А. Буянов // Изв. СО АН СССР сер.хим. –1979. – № 3-4. – С. 126-133.
209. Шкрабина, Р. А. Полиморфные превращения окисей и гидроокисей алюминия/ Р. А. Шкрабина, Э. М. Мороз, Э. А. Левицкий // Кинетика и катализ. – 1981. – Т. 22. – № 5. – С.1293-1299.
210. Петрова Е.В. Физико-химические основы получения и структурно – чувствительные свойства наноразмерных оксидов р, d – металлов как прекурсоров композиционных материалов: дис. докт. хим. наук: 02.00.04 / Е.В. Петрова. – Казань, 2018. – 344 с.
211. Подзорова Л.И. Влияние последовательности осаждения компонентов на фазообразование в системе  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  / Л.И. Подзорова, А.А. Ильичева, Л.И. Шворнева // Неорганические материалы, 2007. – Т.43, – №9. – С.1086-1089.

212. Суворов С.А. Фазообразование и микроструктура композиций  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$  / С.А. Суворов, М.Б. Дорофеев // Огнеупоры и техническая керамика, 2009. – № 4-5. – С.19-22.

213. Дресвянников А.Ф. Синтез прекурсоров сложных оксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2\text{--M}_x\text{O}_y$  ( $M = \text{La}, \text{Y}, \text{Ce}$ ) с использованием электрогенерированных реагентов и их физико-химические свойства / А.Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова, Л.И. Кашфразьева, А.И. Хайруллина // Физика и химия стекла, 2024. – Т.50. – № 2. – С. 239-247.

214. Дресвянников А.Ф. Патент RU № 2 762 226 С1, МПК C01F 7/42; C01F 7/42 Способ получения модифицированной высокодисперсной алюмооксидной системы для технической керамики / А.Ф. Дресвянников, Е.В. Петрова, А.И. Хайруллина, Л.И. Кашфразьева // Оpubл. 16.12.2021 Бюл. № 35.

215. Sakuma, T. Phase Transformation and Microstructure of Partially-Stabilized Zirconia / T. Sakuma // Transactions of the Japan Institute of Metals, 1988. – V. 29. – No.11. – P. 879-893.