

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

Автореферат
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань – 2024

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, доцент
Петрова Екатерина Владимировна

Официальные оппоненты: **Янилкин Виталий Васильевич**
доктор химических наук, старший научный сотрудник
лаборатории электрохимического синтеза, институт
органической и физической химии им. А.Е. Арбузова
КазНЦ РАН
Борисова Елена Михайловна
кандидат технических наук, заведующий кафедрой
теплоэнергетики института нефти и газа
им. М.С. Гущериева федерального государственного
бюджетного образовательного учреждения высшего
образования «Удмуртский государственный
университет»

Ведущая организация: федеральное государственное бюджетное учреждение
«Петербургский институт ядерной физики
им. Б.П. Константинова Национального
исследовательского центра «Курчатовский институт»

Защита состоится «24» декабря 2024 года в 11:00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.04, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет» по адресу: 420015, Республика Татарстан, г. Казань, ул. Карла Маркса, д.68, зал заседаний ученого совета (А-330).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте <https://www.kstu.ru/servlet/contentblob?id=522036>

Автореферат разослан «___» октября 2024 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.312.04,
кандидат химических наук, доцент

Ж.В. Межевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. 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. 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 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.

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 $Al_2O_3-ZrO_2-M_xO_y$ ($Me = Mg, Y, La, Ce, Nd, Dy$) в условиях контролируемого соосаждения с применением электрогенерированных реагентов.

Задачи работы:

- выявление особенностей анодного растворения алюминия (электрогенерирование ионов Al^{3+} и OH^-) в хлорид- и нитрат- содержащих средах в присутствии катионов: Zr^{4+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+} , Dy^{3+} ;
- выявление специфики и условий эффективного электрохимического синтеза прекурсоров сложных оксидных систем на основе $Al_2O_3-ZrO_2$, 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 $Al_2O_3-ZrO_2-M_xO_y$ ($M = Mg, Y, La, Ce, Dy, Nd$), 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 (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 плотности поляризующего тока (примерно в три раза) по сравнению с исходным раствором 0,5 М хлорида натрия и составляет порядка ~ 6 кА/м², 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 алюмоциркониевых 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 Р-301М, 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. Международная 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 странице машинописного текста, состоит из введения, 4 глав, общих выводов, заключения, списка обозначений и сокращений, списка литературы (215 наименований), содержит 51 рисунок и 10 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дано обоснование актуальности темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, показана научная новизна, представлены положения, выносимые на защиту, теоретическая и практическая значимость работы, степень разработанности темы, апробация результатов исследования.

В **первой главе** представлен анализ литературных источников в области получения алюмооксидных систем с позиции традиционных методов синтеза и с использованием электролиза с растворимым анодом. Показаны преимущества последнего подхода: обеспечение однородности физико-химических характеристик частиц прекурсоров оксидных систем и стабильности химического состава. Сделано заключение о том, что влияние ионного состава электролита на анодное поведение алюминия до конца не изучено, кроме того, в литературных источниках практически отсутствует информация о поведении такого электрода в электролитах сложного состава, содержащих ионы редкоземельных элементов (РЗЭ). На основе анализа результатов ряда работ высказано предположение о том, что конструктивные особенности коаксиального бездиафрагменного электролизера обеспечивают установление особого гидродинамического режима, способствующего более эффективному смешиванию электрогенерированных реагентов с компонентами электролита и равномерному распределению элементов в формирующейся твердой фазе.

Во второй главе описаны методики получения и исследования синтезированных с помощью электрогенерированных реагентов прекурсоров высокодисперсных алюмооксидных систем.

Третья глава посвящена обсуждению результатов исследований электрохимического поведения алюминиевого анода в водных растворах электролитов различного анионного и катионного состава (поляризационные измерения, хронопотенциограммы, электрохимические характеристики дисперсных систем).

Анодные поляризационные кривые алюминия в электролитах, содержащих ионы $Zr(IV)$ и редкоземельных элементов (РЗЭ), демонстрируют морфологическое сходство с кривыми, полученными в концентрированных растворах $NaCl$ (0,5-1,0 М).

Можно отметить близкий характер поляризационных кривых алюминиевого электрода в растворах с концентрациями ионов РЗЭ равными 0,005 и 0,01 М, которые демонстрируют достаточно активное растворение анода. Основное отличие наблюдается в электрохимическом поведении алюминиевого электрода в зависимости от содержания ионов РЗЭ в растворах с эквимольным соотношением базовых компонентов. Это косвенно указывает, в том числе, на влияние природы и концентрации катионов (рис. 1).

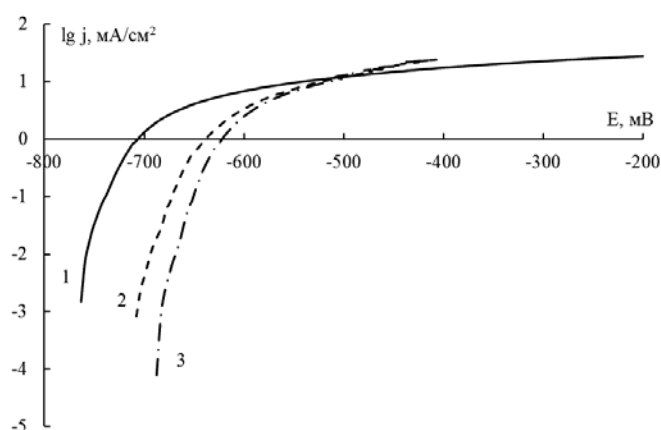


Рис. 1 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5 %) при скорости развертки 10 мВ/с в растворе $NaCl$ 0,5 моль/л, содержащих ионы:

- 1 - 0,030 М $Zr(NO_3)_4$ + 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 $Dy(NO_3)_3$

Добавление нитратов лантана и магния в электролит инициирует существенные изменения электрохимического поведения алюминиевого анода (рис. 3).

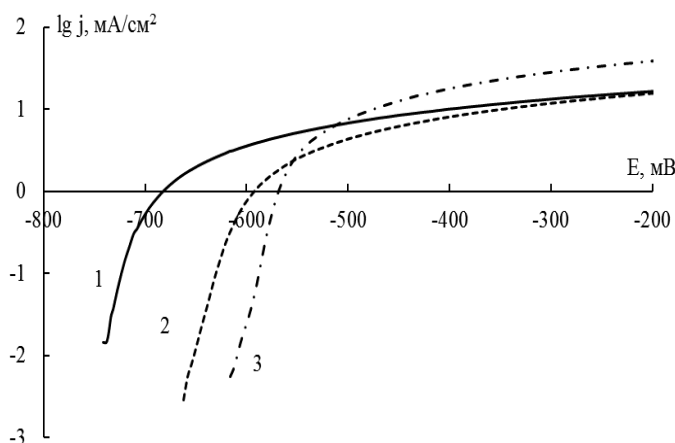


Рис. 2 – Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5 %) при скорости развертки 10 мВ/с в растворе $NaCl$ 0,5 моль/л, содержащих ионы:

- 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 $La(NO_3)_3$

При этом наблюдается отчетливое смещение стационарного потенциала металла на 30-90 мВ в область более электроположительных значений в случае введения в электролит соединений циркония и РЗЭ. Аналогичная тенденция прослеживается и для потенциалов пассивации и пробоя алюминиевого анода, которые демонстрируют сдвиг в том же направлении на 20-40 мВ. Максимальная амплитуда этих изменений фиксируется при скорости развертки потенциала 10 мВ/с.

Примечательно, что введение в электролит $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ оказывает наиболее выраженное влияние на увеличение времени пробоя оксидной пленки на алюминии.

Циклические вольтамперограммы (рис. 3), позволили четко продемонстрировать области активно-пассивного растворения алюминия и транспассивности. Асимметричность циклических вольтамперных кривых во всех рассмотренных случаях указывает на необратимость протекающих анодных процессов.

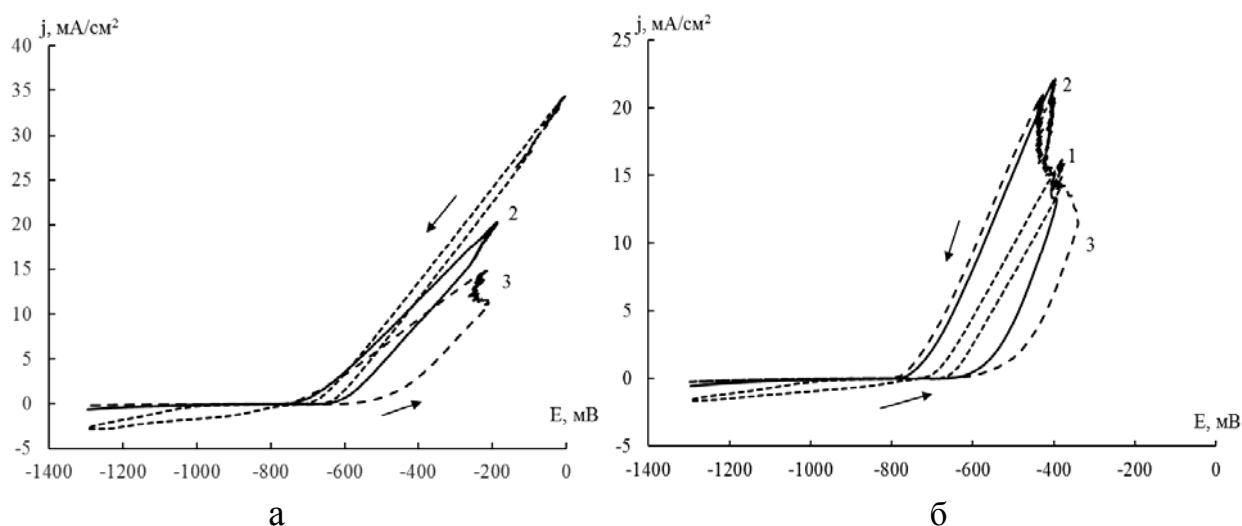


Рис. 3 – Циклические поляризационные кривые алюминия при различных скоростях развертки (1 - 10 мВ/с; 2 - 50 мВ/с; 3 - 100 мВ/с) в растворах: (а) - 0,03 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,0101 М $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5 М NaCl ; (б) - 0,03 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,0112 М $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5 М NaCl

Растворы с разным катионным составом при прочих эквимольных количествах других ионов демонстрируют различные результаты в плане морфологических особенностей растворяющейся поверхности алюминиевого анода. Как следует из результатов поляризационных измерений, анодные процессы на алюминиевом электроде протекают в условиях пробоя оксидной пленки и обеспечивают режим активного растворения, при этом на поверхности металла имеет место (рис. 4) статистически равномерное распределение локальных очагов коррозии.

На микрофотографиях видно, что наиболее крупные очаги растворения наблюдаются в случае присутствия в электролите ионов $\text{La}(\text{III})$ (рис. 4а). В случае наличия в электролите ионов $\text{Nd}(\text{III})$, $\text{Dy}(\text{III})$ растворение алюминия также протекает локально, но с формированием более мелких по размерам очагов коррозии (рис. 4 б, в).

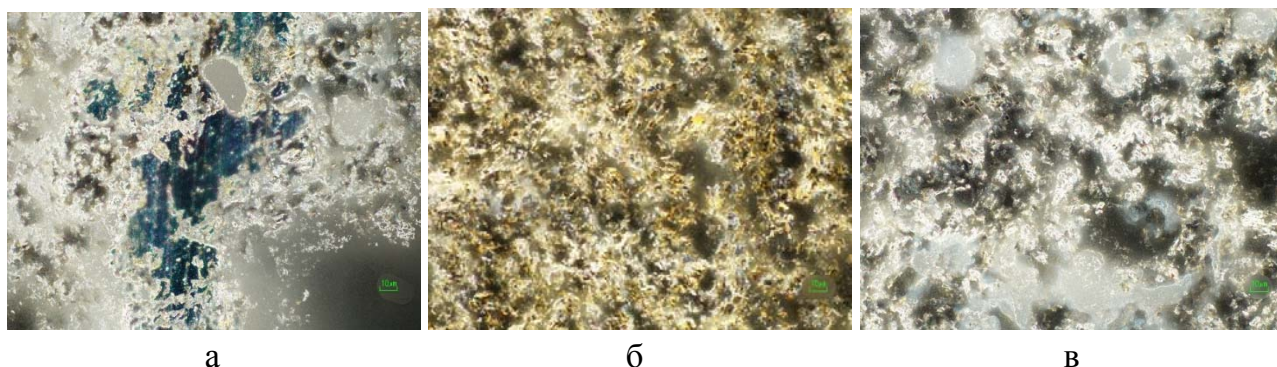


Рис. 4 – Микроизображение алюминиевого электрода после электролиза в растворах: (а) 0,03 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,0115 М $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5 М NaCl ; (б) 0,03 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,0112 М $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5 М NaCl ; (в) 0,03 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,0112 М $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5 М NaCl , 500^х

Следует заметить, что состав электролита существенно влияет на электрохимические характеристики анодного процесса на алюминии. Значения выхода по току и константы Тафеля анодных поляризационных кривых алюминиевого электрода в разных по составу электролитах представлены в табл. 1.

Таблица 1 – Значения выхода по току анодного процесса и константы Тафеля, измеренные в различных по составу электролитах

Состав электролита	E_c , мВ	b , мВ	ВТ, %
0,045 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,0082 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5 М NaCl	-787	16,11	125
0,045 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,0055 М $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5 М NaCl	-670	22,03	123
0,045 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,0058 М $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5 М NaCl	-718	32,77	124
0,030 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,0112 М $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5 М NaCl	-705	15,19	121
0,030 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,0101 М $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ + 0,5 М NaCl	-710	15,99	121
0,030 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,047 М $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ + 0,0084 М $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$	-724	20,69	147
0,030 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,047 М $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ + 0,0055 М $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	-633	16,60	142
0,030 М $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ + 0,047 М $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ + 0,0058 М $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$	-722	18,67	138

Превышение выхода по току (>100 %) связано с отрицательным дифференц-эффектом, обусловленным сопряженными процессами химического и электрохимического растворения алюминиевого анода.

Стабильность формирующихся коллоидных систем, в частности, устойчивость суспензии прекурсоров алюмооксидных систем с РЗЭ к агломерации, находит свое отражение в значениях ξ -потенциала. Их электрокинетические свойства претерпевают динамическое изменение во времени. Это, в том числе, обусловлено процессом непрерывного гидроксирования поверхности частиц, который инициируется постоянной генерацией в процессе электролиза OH^- -ионов и их последующей быстрой конвективной диффузией в объем реактора, вплоть до анода.

Ионы алюминия(III), циркония(IV) в комбинации с ионами лантана(III), иттрия(III), церия(III), РЗЭ (диспрозия(III) и неодима(III)) также влияют на поведение дисперсной системы в целом, снижая со временем величину ξ -потенциала (рис. 5), что свидетельствует о метастабильности (лабильности) исследуемых систем в растворе.

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 области электростатического отталкивания между частицами и, тем самым, препятствуя их агрегации.

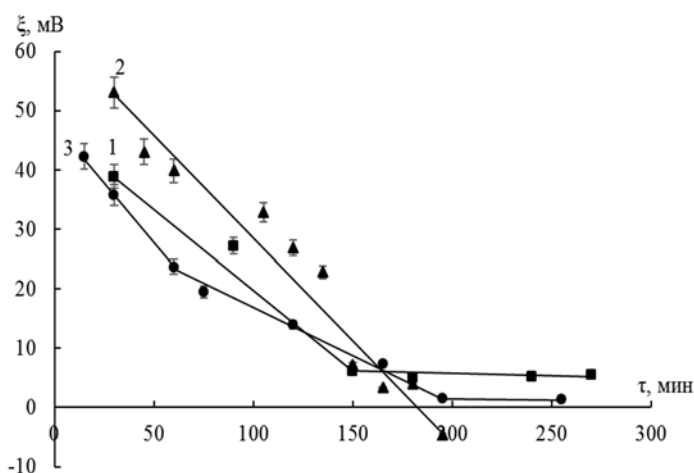
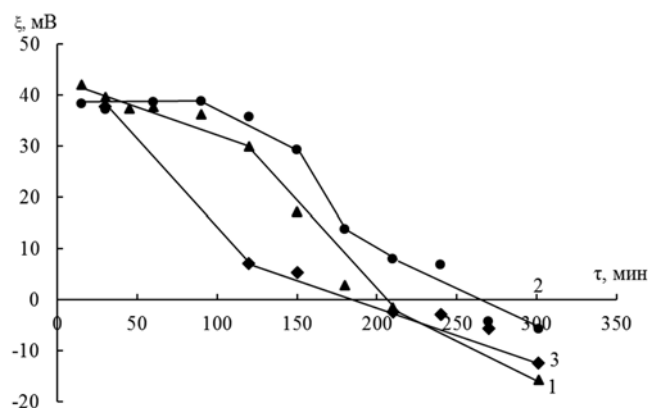


Рис. 5 – Изменение во времени ξ -потенциала прекурсоров оксидных систем, сформированных в растворах:

- 1 - 0,045 M $Zr(NO_3)_4$ + 0,008 M $Y(NO_3)_3$;
- 2 - 0,045 M $Zr(NO_3)_4$ + 0,006 M $La(NO_3)_3$;
- 3 - 0,045 M $Zr(NO_3)_4$ + 0,006 M $Ce(NO_3)_3$

Рис. 6 – Изменение во времени ξ -потенциала прекурсоров оксидных систем, сформированных в растворах:

- 1 - 0,030 M $Zr(NO_3)_4$ + 0,006 M $La(NO_3)_3$;
- 2 - 0,030 M $Zr(NO_3)_4$ + 0,006 M $Nd(NO_3)_3$;
- 3 - 0,030 M $Zr(NO_3)_4$ + 0,005 M $Dy(NO_3)_3$



Смещение ξ -потенциала в область более отрицательных значений может быть объяснено растущей тенденцией к агрегации частиц осадка. Синергетическое взаимодействие этих факторов определяет динамику изменения ξ -потенциала частиц.

Четвертая глава посвящена результатам исследования физико-химических свойств алюмооксидных систем (термические исследования, рентгенофазовый анализ, оценка характеристик дисперсности систем) и их прекурсоров, полученных электрохимическим способом.

Процесс формирования прекурсоров данных систем протекает в объеме коаксиального реактора-электролизера с растворимым анодом за счет взаимодействия электрогенерируемых Al^{3+} , OH^- ионов с компонентами электролита. Этот процесс обусловлен также гидролизом продуктов растворения анода, образованием полигетероядерных гидроксоаквакомплексов металлов, их поликонденсацией, формированием первичных частиц твердой фазы и укрупнением последних.

Детальное исследование сформированных дисперсных систем с помощью сканирующей электронной микроскопии демонстрирует сложную структуру агрегатов частиц, состоящих из более мелких наноразмерных образований неправильной формы (рис. 7).

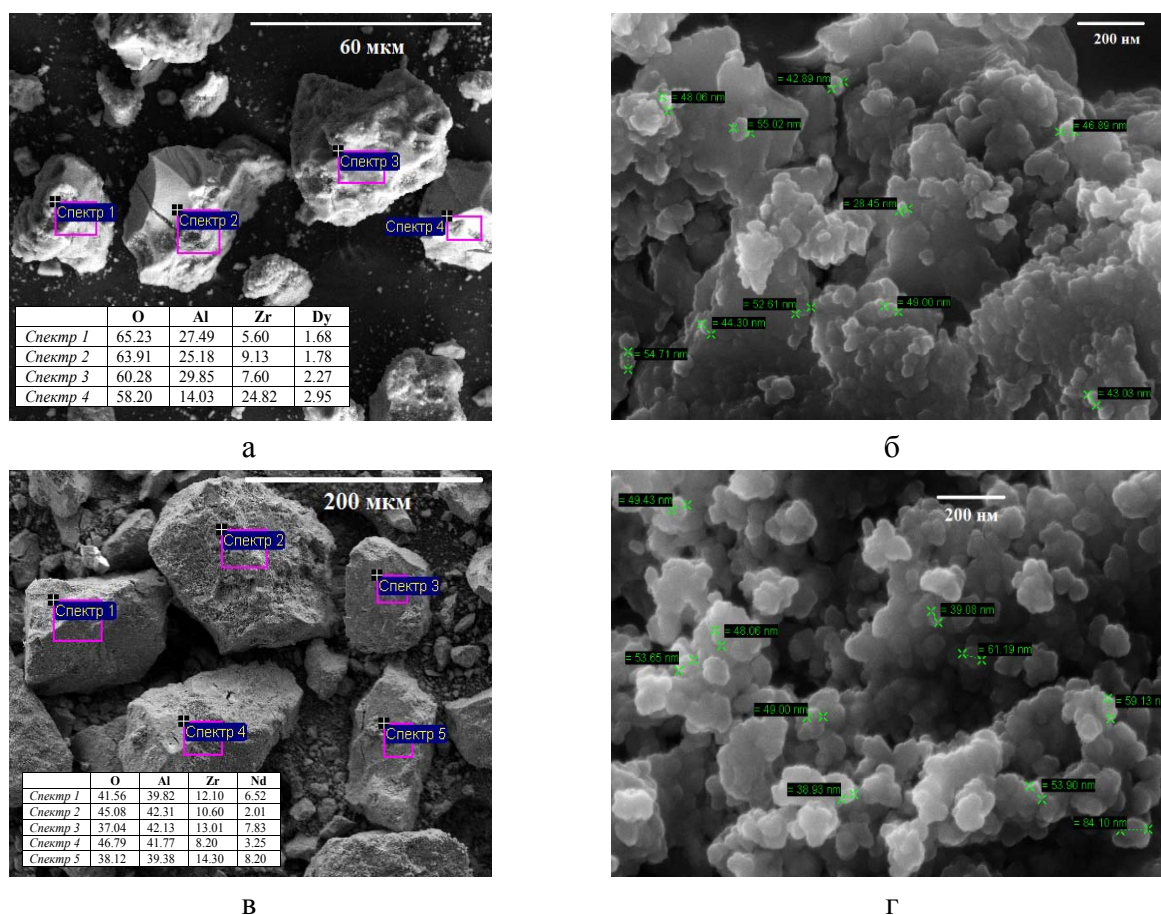


Рис. 7 – Микрофотографии дисперсных алюмоциркониевооксидных систем модифицированных РЗЭ с данными локального микроанализа: (а, б) – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$; (в, г) – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$, $150\,000\times$

Локальная концентрация редкоземельных элементов на поверхности отдельных частиц может варьироваться в достаточно широких пределах: Nd (2,01-8,20 % мас.), Dy (1,78-2,95 % мас.). 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 неровная у частиц алюмоциркониевооксидных систем с диспрозием (рис. 7 а, б) и более сглаженная у частиц оксидных систем с неодимом (рис. 7 в, г).

Результаты структурно-фазового анализа прекурсоров оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($M = \text{La}, \text{Y}, \text{Ce}$) показали, что образцы, подвергнутые термообработке при 80 °С характеризуются присутствием преимущественно кристаллической фазы гидроксида алюминия со структурой байерита и следовыми количествами (< 2 % мас.) гиббсита. По мере повышения температуры вплоть до 550 °С в исследуемых объектах 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 до 1100 °С формируются $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $c\text{-ZrO}_2$ (с сохранением некоторого количества $t\text{-ZrO}_2$), оксиды Ce_2O_3 и Y_2O_3 , а также сложный оксид $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (рис. 8).

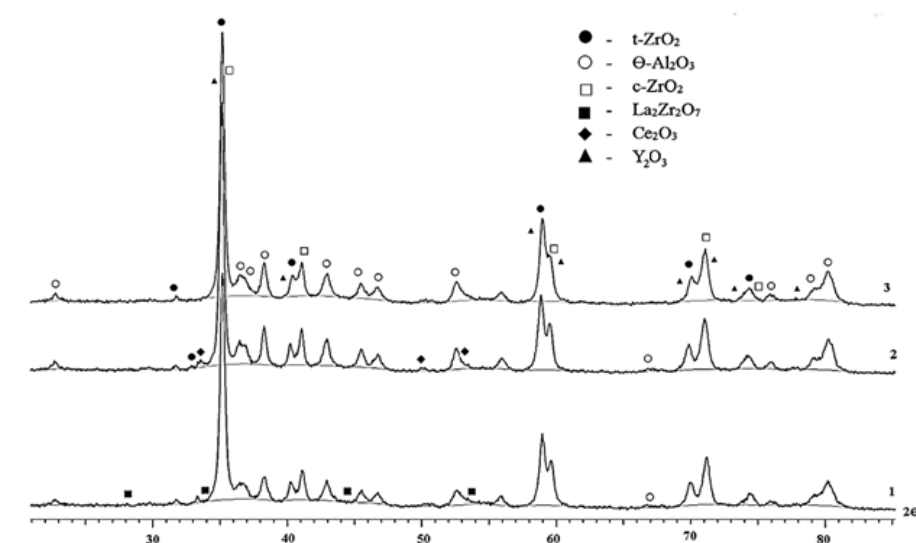


Рис. 8 – Рентгеновские дифрактограммы дисперсных оксидных систем, полученных из электрохимически синтезированных прекурсоров, прокаленных при 1100 °С: 1 - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, 2 - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$, 3 - $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

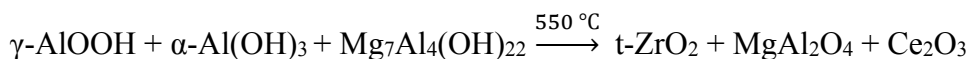
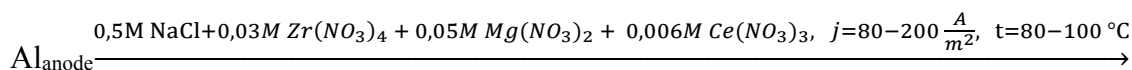
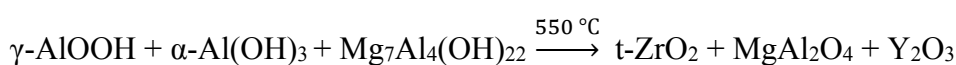
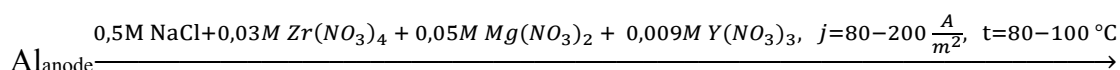
Прекурсоры алюмоциркониевооксидных систем с РЗЭ состоят в основном из байерита (с примесью нордстрандита в случае системы с диспрозием), и бемита (в случае системы с неодимом) (табл. 2).

Таблица 2 – Результаты рентгеновского фазово-структурного анализа исследуемых образцов

Оксидная система	Температура термообработки, °С	Фазовый состав	Содержание, % мас.	ОКР, нм
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$	80	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (байерит)	98	73
		$\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ (бемит)	2	153
	1100	$t\text{-ZrO}_2$	20	23
		$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	56	14
		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	24	94
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$	80	$\text{Al}(\text{OH})_3$ (байерит)	95	40
		$\text{Al}(\text{OH})_3$ (нордстрандит)	5	66
	1100	$t\text{-ZrO}_2$	18	35
		$\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$	67	20
		$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	15	98

В результате термической обработки при 1100 °С происходит формирование оксидных систем (преимущественно состоящих из фаз Θ - Al_2O_3 и t - ZrO_2). Присутствующие в них атомы РЗЭ стабилизируют t - ZrO_2 и, по всей видимости, занимают позиции узлов кристаллической решетки, изоморфно замещая ионы циркония. Об этом факте косвенно свидетельствуют данные о размерах ионов и уширение соответствующих рефлексов рентгеновских дифрактограмм.

Введение ионов Mg(II) в электролит позволяет получать в результате прокаливания при 1100 °С осадка оксидные системы, состоящие из стабилизированного t - ZrO_2 и алюмомагнезимальной шпинели (MgAl_2O_4) с малым (2–3 мас. %) содержанием Y_2O_3 и Ce_2O_3 :



Все полученные дисперсные оксидные системы при возбуждении УФ-излучением с длиной волны 250 нм продемонстрировали способность к люминесценции в видимой области с максимумами спектров при длинах волн 435, 486 и 520 нм. При анализе спектров алюмооксидных систем, допированных РЗЭ, нормализованных к спектру базовой системы Al_2O_3 - ZrO_2 установлено, что характер их практически не меняется, однако наблюдается батхромный сдвиг максимума спектральной области до 525 нм (рис. 9). В случае систем, содержащих оксиды церия и диспрозия, наблюдается рост интенсивности электромагнитного излучения (гипсохромный эффект) в области 300-500 нм, причем у оксидной системы, модифицированной ионами неодима, отмечено снижение интенсивности излучения (гипохромный эффект).

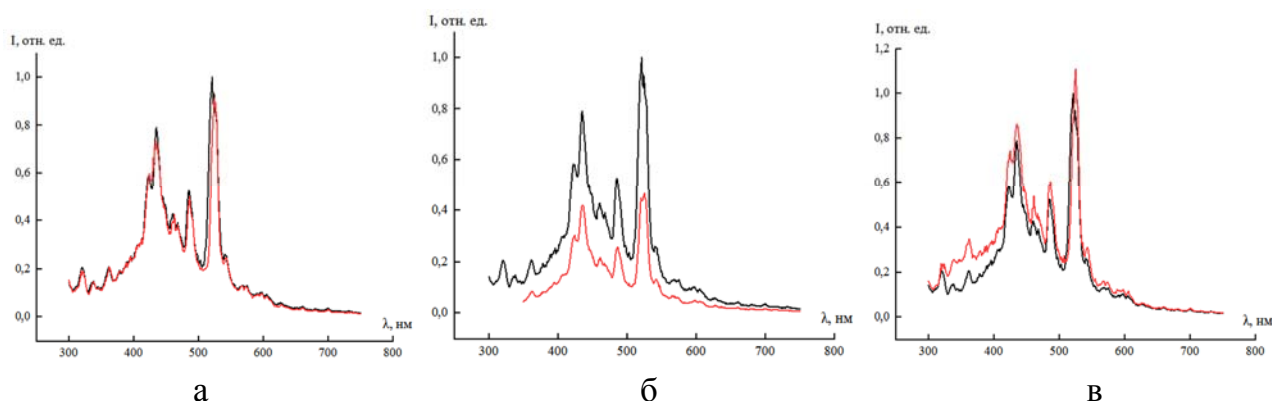


Рис. 9 – Спектры люминесценции образцов оксидных систем в видимой области электромагнитного излучения: (а) Al_2O_3 - ZrO_2 (—), Al_2O_3 - ZrO_2 - La_2O_3 (—), (б) Al_2O_3 - ZrO_2 (—), Al_2O_3 - ZrO_2 - Nd_2O_3 (—), (в) Al_2O_3 - ZrO_2 (—), Al_2O_3 - ZrO_2 - Dy_2O_3 (—)

Спектр люминесценции в ИК-области с максимумами при длинах волн 1070 и 1340 нм обнаружен только у алюмооксидной системы, модифицированной ионами неодима (рис. 10). В случае других исследуемых образцов люминесценция остается на уровне таковой, как у базового алюмооксидного образца.

Полученные в настоящем исследовании результаты могут служить основой для разработки материалов с люминесцентными свойствами, что также подтверждаются данными ряда независимых исследований.

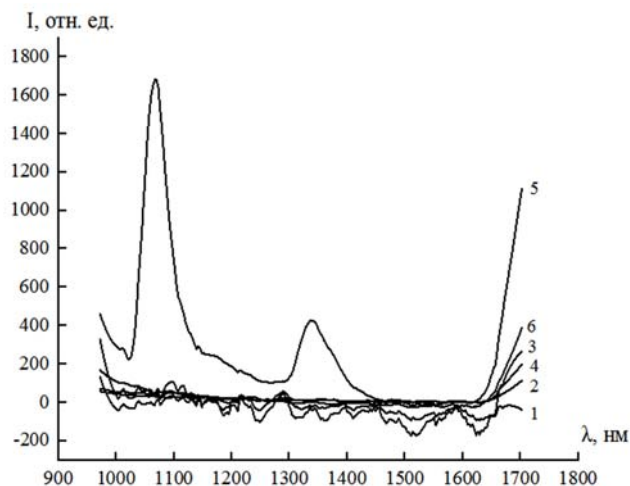


Рис. 10 – Спектры люминесценции образцов оксидных систем в ИК-области:
1 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, 2 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$,
3 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$, 4 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Ce}_2\text{O}_3$,
5 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$, 6 – $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Dy}_2\text{O}_3$

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 $b = 15\text{-}35$ 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/м². 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 ξ -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/м² 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 t-ZrO₂. В случае систем Al₂O₃-ZrO₂-M_xO_y (M = La, Y, Ce) в незначительном количестве (2-3 % мас.) формируются отдельные фазы оксида церия (III), иттрия (III) и сложный оксид La₂Zr₂O₇. 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 MgAl₂O₄ 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 Al₂O₃-ZrO₂-Nd₂O₃ 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.

Основные результаты работы изложены в следующих публикациях:

Статьи в журналах:

1. Петрова Е.В. Физико-химические свойства оксидной системы $Al_2O_3-L_2O_3-MgO-ZrO_2$, 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.
2. 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.
3. 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.
4. Dresvyannikov A.F. Synthesis of Precursors of Complex Oxide Systems Using Electrogenerated Reagents / A.F. Dresvyannikov, E.V. Petrova, A.N. Akhmetova, L.I. Kashfrazieva, I.D. Tverdov // Glass physics and chemistry. – 2021. – Т.47. – №.5. – Р. 489-495. DOI:10.1134/S1087659621050060
5. 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.
6. 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. Kashfrazieva // Inorganics. – 2022. – №10, 57. DOI:10.3390/inorganics10050057
7. Хайруллина А.И. Оксидные системы $Al_2O_3-ZrO_2-M_xO_y$ ($M = La, Ce, Y, Mg$), полученные электрохимическим методом / А.И. Хайруллина, Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, Л.И. Кашфразьева // Вестник технологического университета. – 2023. – Т.26. – №11. – С. 114-118.
8. Хайруллина А.И. Прекурсоры оксидных систем $Al_2O_3-ZrO_2-Dy_2O_3$ и $Al_2O_3-ZrO_2-Nd_2O_3$, 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.

9. Дресвянников А.Ф. Синтез прекурсоров сложных оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($\text{M} = \text{La}, \text{Y}, \text{Ce}$) 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.

Патенты РФ на изобретения:

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

Публикации в сборниках трудов научных конференций:

1. Кашфразьева Л.И. Получение и свойства высокодисперсных алюмоциркониевых оксидных систем как предшественников керамических материалов / Л.И. Кашфразьева, Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников // IV Всероссийская молодежная научная конференция с международным участием, Экологобезопасные и ресурсосберегающие технологии и материалы, г. Улан-Удэ. – 2020 (23-26 сентября). – С.82-84.

2. Кашфразьева Л.И. Синтез сложных оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$ с применением электрогенерированных реагентов / Л.И. Кашфразьева, Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников // Современные электрохимические технологии и оборудование – 2021, Материалы международной научно-технической конференции г. Минск, Республика Беларусь. – 2021 (18-20 мая). – С.151-154.

3. Кашфразьева Л.И. Физико-химические основы получения сложных оксидных систем с помощью электрогенерированных реагентов / Л.И. Кашфразьева, Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников // Всероссийская школа молодых ученых. Научные школы большой химической физики, сборник тезисов, г. Черноголовка. – 2021 (29 ноября - 3 декабря). – С.97-98.

4. Кашфразьева Л.И. Электрохимический синтез прекурсоров алюмооксидной керамики, модифицированной d, f-элементами / Л.И. Кашфразьева, До КуиньНьы, Е.В.Петрова, А.Ф. Дресвянников // Второй международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2021, Сборник тезисов докладов, г. Санкт-Петербург (6 - 8 декабря) 2021. – С.88-89.

5. Кашфразьева Л.И. Фазовые превращения прекурсоров алюмооксидной керамики, модифицированной d,f-элементами, полученных электрохимическим методом / Л.И. Кашфразьева, Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников // I Всероссийская конференция с международным участием, «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Материаловедение – 2023), г. Казань. – 2023 (30 марта – 01 апреля). – С. 274-276.

6. Кашфразьева Л.И. Сложные оксидные системы на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ и их физико-химические свойства / Л.И. Кашфразьева, Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, А.И. Хайруллина // I Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии», г. Казань. –2023 (20-23 ноября). – С. 46-47.

7. Кашфразьева Л.И. Влияние редкоземельных элементов на свойства прекурсоров алюмоциркониевых оксидных систем, полученных электрохимическим методом / Л.И. Кашфразьева, Е.В. Петрова, А.Ф. Дресвянников, А.В. Игнатьева // Третий международный симпозиум «Химия для биологии, медицины, экологии и сельского хозяйства» ISCHEM 2024, г. Санкт-Петербург. –2024 (5-7 июня). – С. 193-194.