

На правах рукописи

ФАМ ТЬЕН ЧОНГ

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

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань, 2023

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

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Дресвянников Александр Федорович

Официальные оппоненты: **Янилкин Виталий Васильевич**, доктор химических наук, Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленное структурное подразделение Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук», старший научный сотрудник лаборатории электрохимического синтеза;

Писарева Татьяна Александровна, кандидат технических наук, Институт математики, информационных технологий и физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Удмуртский государственный университет», доцент кафедры общей физики.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева», г. Москва

Защита состоится «12» декабря 2023 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.2.312.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015, г. Казань, ул. К. 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/event.jsp?id=147433&id_cat=141

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета
24.2.312.04
к.х.н., доцент

Межевич
Жанна Витальевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

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

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

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

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

Степень разработанности темы исследования

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

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

Для достижения цели решаются следующие задачи:

- Выявление особенностей анодного растворения металлов, являющихся составляющими комбинированных электродов, в растворах, содержащих Cl⁻ и F⁻ анионы и катионы Li⁺, Na⁺, K⁺ в условиях гальваностатической поляризации при

униполярном и независимом друг от друга подключении составляющих анода к источнику постоянного тока;

- Выявление особенностей процессов, протекающих на металлах комбинированного анода в условиях разного подключения его металлических составляющих к источнику тока, и их характеристика;

- Установление условий существования и закономерностей формирования прекурсоров оксидов титана и алюминия в объеме электролита в виде поли- и гетероядерных комплексов и малорастворимых соединений;

- Определение условий образования прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем при гальваностатической поляризации комбинированных анодов при различном подключении их составляющих к источнику постоянного тока, а также фазовых превращений осадка и продуктов его трансформации при повышенной температуре.

Научная новизна

1. Установлены эффективные соотношения площадей составляющих комбинированных Al-Ti, Ti-Fe электродов при анодной поляризации в случаях однополярного и независимого их подключения и электрохимические характеристики, позволяющие регулировать скорость растворения металлов. Превышение площади поверхности алюминиевой составляющей комбинированного анода по сравнению с титановой составляющей в 5 и более раз позволяет путем изменения тока регулировать количественный состав осадков в сторону приближения к равным соотношениям оксидов титана и алюминия. Растворение металлов комбинированного Fe-Ti анода при условиях: $S_{Fe}:S_{Ti}=5:1$, $j=5-8$ мА/см²; 1,0 М NaCl + 0,1 М HF, протекает с одинаковыми скоростями, при $S_{Fe}:S_{Ti}=1:1$ - скорость растворения Fe превышает таковую Ti в 15 раз.

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

3. Предложены способы получения прекурсоров сложных оксидов или оксидных систем Ti и Al, Ti и Fe, основанные на электрогенерировании реагентов в бездиафрагменном электролизере с использованием комбинированных Al-Ti, Ti-Fe анодов, характеризующихся регулируемым элементным, фазовым составом, морфологией, формой, размерами частиц, величиной удельной поверхности. При нагревании до 80°C системы бемит-анатаз, синтезированной с помощью электрогенерированных реагентов в растворах 1,0 М LiCl, KCl, образуются стабильные формы оксидов титана: брукит, анатаз, рутил и титанат алюминия $Ti_2Al_6O_{13}$.

4. Показано, что в системе Ti(IV) – Al(III) – H₂O – OH⁻, взятой в качестве модельной, имитирующей состав раствора в процессе электролиза с комбинированным анодом Al-Ti, исследованной с использованием потенциометрического титрования, возможно образование смесей или смешанных полиядерных гидроксоаквакомплексов Ti(IV) и Al(III); например, при низких значениях pH -1,9 – 0,1 в растворе образуется гетерополиядерное соединение $[TiAl(H_2O)_{11}^{+7}]$.

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

Методология и методы исследования

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

Электрохимические процессы с участием комбинированных анодов, процессы формирования поли- и гетероядерных комплексов, первичных частиц прекурсоров оксидных систем в объеме электролита в условиях гальваностатической поляризации, а также их физико-химические свойства исследованы с помощью совокупности методов: электрохимических (вольтамперометрия, хронопотенциометрия, потенциометрическое титрование), рентгенофлуоресцентного, рентгенофазового, термического анализа, электронной сканирующей микроскопии, лазерной дифракции, динамического светорассеивания, физико-механических методов.

Положения, выносимые на защиту

1. Особенности совместного анодного растворения алюминия и титана, железа и титана в средах, содержащих хлорид- и фторид – анионы, катионы натрия, калия, лития, в условиях гальваностатической поляризации.

2. Закономерности формирования прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем титана и алюминия, титана и железа в объеме электролита в условиях электрогенерирования реагентов в бездиафрагменном электролизере при гальваностатической поляризации и использовании комбинированных анодов.

3. Условия и цепочки фазовых превращений синтезированных с использованием электрогенерированных реагентов при гальваностатической поляризации комбинированных анодов прекурсоров сложных оксидных систем титана и алюминия, титана и железа.

4. Физико-химические и физико-механические характеристики прекурсоров оксидных систем Ti-Al, Ti-Fe, синтезированных электролизом с применением растворимых комбинированных анодов и подвергнутых термообработке, а также объемных керамических образцов.

Достоверность результатов достигается благодаря использованию современных электрохимических и физико-химических методов исследования,

которые обеспечивают сходимость, воспроизводимость, точность и корректность экспериментальных данных, полученных разными методами.

Апробация результатов

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

Личный вклад автора

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

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

Публикации

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

Объем и структура работы

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

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, проанализирована степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи работы, представлена научная новизна, обоснована теоретическая и практическая значимость, указаны выносимые на защиту положения, а также приведены сведения о методологии и методах исследования, достоверности полученных результатов и личном вкладе автора.

В литературном обзоре отмечено, что исследование процессов анодного растворения металлов, контактирующих или анодно-поляризуемых независимо друг от друга, имеет большой практический и теоретический интерес из-за потенциальной возможности их применения в процессах синтеза прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем. Однако научные источники, затрагивающие данную тему, редки и не дают достаточной информации о закономерностях растворения, как контактирующих, так и независимо анодно поляризуемых вентильных металлов, включая алюминий и титан. Несмотря на множество публикаций об анодном поведении таких металлов, не существует четких представлений о механизме и

закономерностях совместного анодного растворения алюминия и титана, железа и титана, включая процессы, протекающие в водных растворах электролитов при гальваностатической поляризации в условиях электрического контакта данных металлов. Данные о формировании в растворах, в частности, в условиях анодного растворения, полигетероядерных комплексов Al–Ti, Fe–Ti, как прекурсоров сложных оксидов, в научной литературе не выявлены.

Во второй главе приводится описание объектов и методов исследования комплексообразования в системе Ti(IV)–Al(III)–H₂O–OH⁻ по данным потенциометрического титрования, электрохимических методов (поляризационные измерения и хронопотенциометрия), методики получения сложных оксидов и оксидных систем с помощью анодного растворения комбинированных электродов, методов исследования физико-химических свойств синтезированных образцов (рентгенофлуоресцентный анализ, рентгенофазовый анализ, термический анализ, электронно-микроскопические исследования поверхности электродов и образцов, метод лазерной дифракции). В качестве электролитов использовали растворы 0,1–1,0 М NaCl, LiCl, KCl.

Третья глава посвящена обсуждению экспериментальных результатов формирования прекурсоров сложных оксидных систем с использованием электрогенерированных реагентов. С целью прогнозирования состава образующихся оксидов и гидроксидов проведена оценка химических равновесий в системе Ti(IV)–Al(III)–H₂O–OH⁻ по данным потенциометрического титрования водных растворов титана (IV) и алюминия (III).

Таблица 1 – Показатели констант устойчивости и схемы равновесий в системах TiCl₄, AlCl₃–H₂O–OH⁻, TiCl₄–H₂O–OH⁻ и AlCl₃–H₂O–OH⁻

Показатель константы устойчивости*	TiCl ₄ –H ₂ O–OH ⁻	AlCl ₃ –H ₂ O–OH ⁻	TiCl ₄ , AlCl ₃ –H ₂ O–OH ⁻
pKPB0C0 pKPB0C0s?	-	-	3.9±0.1[Ti(H ₂ O) ₆ ⁺⁴]* [Al(H ₂ O) ₆ ⁺³] -1.9±0.1 [TiAl(H ₂ O) ₁₁ ⁺⁷]*[Cl ⁻] ⁷
pK1	10.4±0.1 [Ti(OH) ⁺³]/([Ti ⁺⁴]*[OH ⁻])	7.4±0.1 [Al(OH) ⁺²]/([Al ⁺³]*[OH ⁻])	
pK2	10.3±0.1 [Ti(OH) ₂ ⁺²]/([Ti(OH) ⁺³]*[OH ⁻])	7.3±0.1 [Al(OH) ₂ ⁺²]/([Al(OH) ⁺²]*[OH ⁻])	
pKPB2B0XB1 pKPB2B0XB1s	-	2.9±0.1 [Al ₃ (OH) ⁺⁸]/([Al ⁺³] ² *[Al(OH) ⁺²]) 4.0±0.1[Al ₃ (OH) ⁺⁸]*[Cl ⁻] ⁸	
pKPB2XB3 pKPB2XB3s	14.1±0.1 [Ti ₂ (OH) ₅ ⁺³]/([Ti(OH) ₂ ⁺²]*[Ti(OH) ₃ ⁺¹]) -36.2±0.4[Ti ₂ (OH) ₅ ⁺³]*[Cl ⁻] ³	7.7±0.1 [Al ₂ (OH) ₅ ⁺¹]/([Al(OH) ₂ ⁺²]*[Al(OH) ₃]) -19.7±0.2[Al ₂ (OH) ₅ ⁺¹]*[Cl ⁻]	
pK3 pKOB3DW _s pKOB4DW _s	10.0±0.1 [Ti(OH) ₃ ⁺¹]/([Ti(OH) ₂ ⁺²]*[OH ⁻]) -11.3±0.2[Ti(OH) ₃ ⁺¹] -4.0±0.2[Ti(OH) ₄] ³	5.1±0.1 [Al(OH) ₃]/([Al(OH) ₂ ⁺²]*[OH ⁻]) -2.5±0.2[Al(OH) ₃ ⁺¹] -	
pK4 pK5 pK6	7.5±0.2 [Ti(OH) ₄]/([Ti(OH) ₃ ⁺¹]*[OH ⁻]) 4.9±0.1 [Ti(OH) ₅]/([Ti(OH) ₄]*[OH ⁻]) 2.3±0.1 [Ti(OH) ₆ ⁻²]/([Ti(OH) ₅]*[OH ⁻])	3.9±0.2 [Al(OH) ₄]/([Al(OH) ₃]*[OH ⁻]) 1.1±0.1 [Al(OH) ₅ ⁻²]/([Al(OH) ₄]*[OH ⁻]) 0.3±0.1 [Al(OH) ₆ ⁻³]/([Al(OH) ₅ ⁻²]*[OH ⁻])	

• Буквы в индексе означают: Р – полиядерное соединение, О – оксид или оксогидроксид; s – соединение в виде осадка, X – присоединение, D – удаление, W – H₂O, цифра – число базисных частиц.

С помощью программы EQ рассчитаны константы равновесий в системах, указанных в таблице 1. С использованием данной программы описаны экспериментальные данные, представленные на рисунках 1, и спрогнозированы соединения, которые образуются в растворе в зависимости от рН среды. Математическая модель адекватно описывает эксперимент при начальной концентрации ионов металлов, в частности, для Ti(IV) - 0,05 моль/л. На рисунке 1 представлены экспериментальные и расчетные кривые потенциометрического титрования и остаточной концентрации соединений в системах: AlCl₃-H₂O-OH⁻, TiCl₄-H₂O-OH⁻ и TiCl₄, AlCl₃-H₂O-OH⁻. В отличие от систем TiCl₄-H₂O-OH⁻ и AlCl₃-H₂O-OH⁻, в системе TiCl₄, AlCl₃-H₂O-OH⁻ при низких значениях рН (-1,9 - 0,1) в растворе присутствует новое соединение [TiAl(H₂O)₁₁⁺⁷] (рис.1).

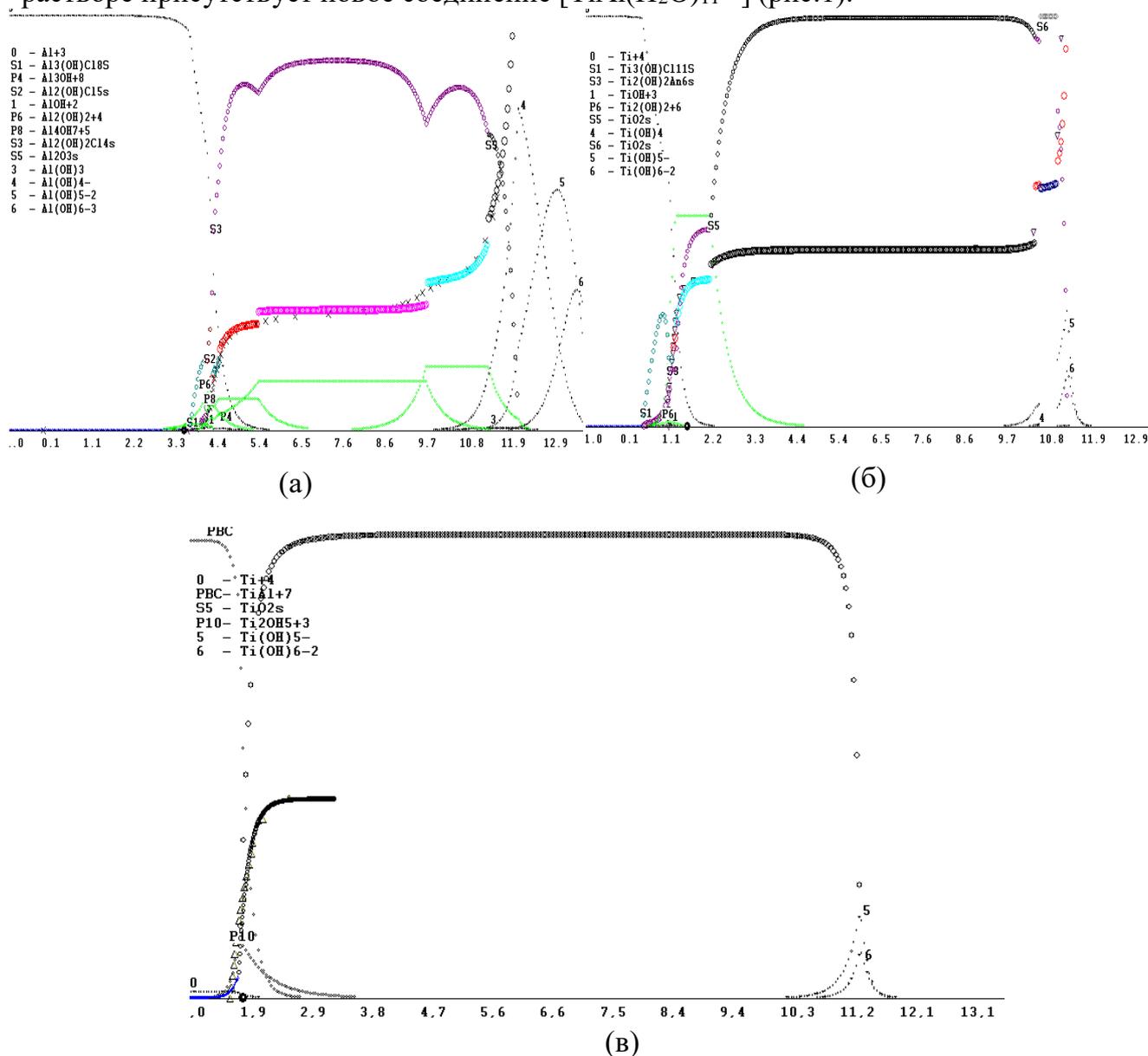


Рис. 1 – Экспериментальная кривая (треугольники) и расчетные (кружочки) кривые потенциометрического титрования и остаточной концентрации соединений в системах: (а)–AlCl₃-H₂O-OH⁻, (б) – TiCl₄-H₂O-OH⁻, (в)–TiCl₄, AlCl₃-H₂O-OH⁻

Описание поведения систем $\text{Ti(IV)-H}_2\text{O-OH}^-$, $\text{Al(III)-H}_2\text{O-OH}^-$ и $\text{Al(III)-Ti(IV)-H}_2\text{O-OH}^-$ в условиях изменения pH проведено с помощью модели гетерогенных равновесий, которая основывается на использовании правил произведения растворимости, молекулярной растворимости, растворимости по интермедиату и выбора наиболее устойчивой твердой фазы с учетом образования осадков. Расчетные данные хорошо согласуются с результатами эксперимента. Для 16 соединений, которые образуются в исследуемой системе, вычислены эффективные константы равновесия, имеющие справочное значение. Состав осадков, которые формируются в исследуемых системах в области значений pH -1 – 14, подтвержден методами рентгенофазового и дифференциального термического анализов. Полученные данные позволяют интерпретировать результаты формирования осадков, образующихся при анодном растворении комбинированного электрода.

Используя метод потенциодинамических анодных поляризационных измерений титанового электрода, обнаружено, что по мере увеличения скорости развертки потенциала имеет место рост анодной плотности тока. Можно констатировать, что с ростом концентрации растворов LiCl или KCl, плотность тока растворения титанового анода также возрастает. Примечательно, что при сравнении поляризационных кривых титанового анода в растворах с катионами Li^+ и K^+ обнаружено различие формы кривой в области -0,75– 0,45В (рис. 2а, б) и в области -0,7 –0,5 В (рис. 2в, г). Плотность тока растворения анода несколько выше (рис. 2) в случае большей скорости развертки потенциала.

Анодное поведение комбинированных Al–Ti, Fe–Ti анодов не совпадает с анодным поведением отдельных металлических электродов из-за различной природы поверхностей контактирующих металлов, которые поляризуются в растворах NaCl, KCl, LiCl.

С ростом концентрации раствора плотность анодного тока увеличивается и имеет тенденцию к сдвигу в область более отрицательных значений. По мере увеличения скорости развертки потенциала, характер вольтамперной зависимости не меняется. Различие в поведении титанового анода при использовании раствора LiCl по сравнению с раствором KCl заключается в следующем: раствор LiCl способствует протеканию большего тока; растворение анода протекает интенсивнее, а электродный потенциал сдвигается в область более отрицательных значений (рис. 2).

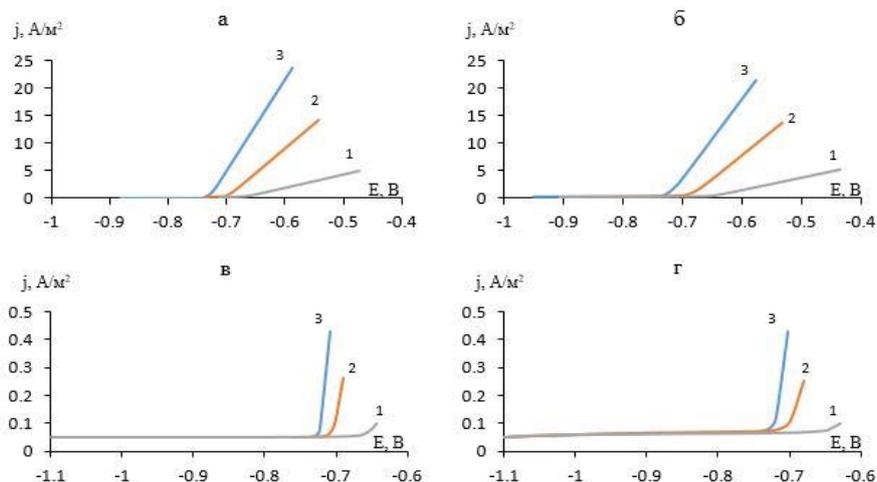


Рис. 2 – Анодные поляризационные кривые алюминия в растворе LiCl (а, б) и KCl (в, г) моль/л: 1 – 0,1; 2 – 0,5; 3 – 1,0; а, в – скорость развертки – 1 мВ/с; б, г – скорость развертки – 10 мВ/с

Одной из задач является исследование электрохимического поведения алюминия и титана в виде плоских пластин, которые контактируют друг с другом боковыми сторонами и находятся в растворе хлорида натрия с фтористоводородной кислотой разной концентрации, а также определение закономерностей совместного анодного растворения этих металлов.

Согласно современным представлениям, образующиеся поверхностные комплексы металлов подвергаются гидролизу, а продукты гидролиза вызывают разрушение поверхностного слоя и депассивацию металла (рис.3).

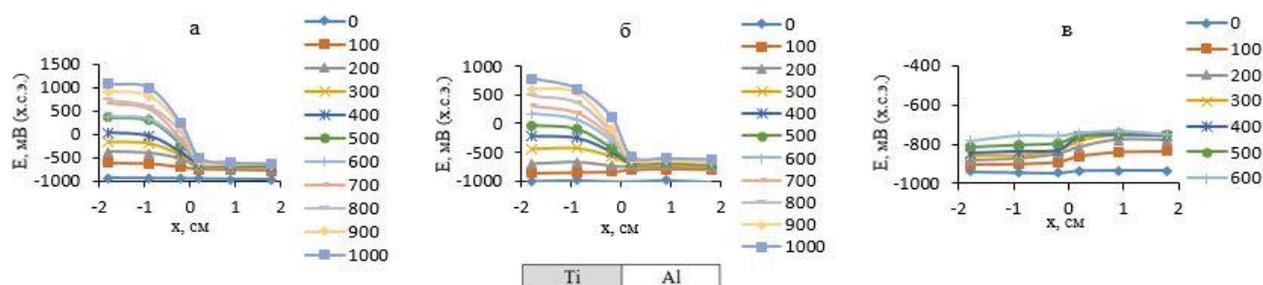


Рис. 3 – Распределение потенциала по поверхности комбинированного титан-алюминиевого анода в зависимости от силы тока, протекающего в 1,0 М растворе NaCl с добавлением HF с концентрацией, моль/л: (а) 0,05; (б) 0,1; (в) 0,5

При низких концентрациях HF в 1,0 М NaCl (рис.3) потенциал титановой составляющей комбинированного электрода с ростом тока резко смещается в сторону положительных значений, поверхность электрода быстро пассивируется с образованием плотной оксидной пленки. С увеличением концентрации HF до 0,5 моль/л потенциал титана наоборот смещается в сторону более отрицательных значений, имеет место интенсивное растворение металла. Электрохимический потенциал алюминия в составе комбинированного электрода при этом изменяется незначительно и характеризуется значениями в пределах -750 – -900 мВ (х.с.э.).

Можно отметить, что при увеличении поляризующего тока потенциал алюминиевой составляющей комбинированного анода мало меняется при малых концентрациях ионов фтора в растворе. Потенциал поверхности титановой составляющей комбинированного анода при этом значительно смещен в область более положительных значений (рис. 4).

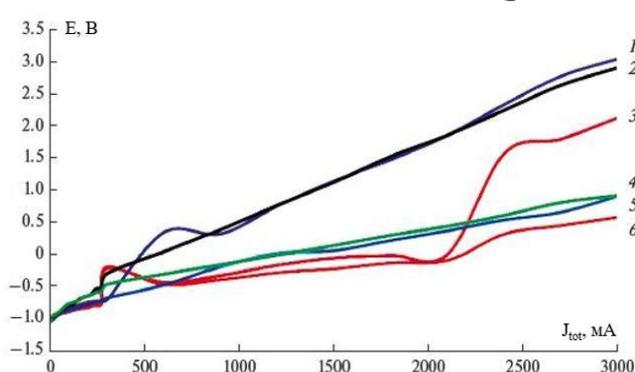


Рис. 4 – Зависимость потенциала поверхности титанового (1–3) и алюминиевого (4–6) компонентов комбинированного анода от полного поляризующего тока в 1,0 М растворе NaCl с добавлением HF, моль/л: (2, 4) 0,05, (1, 5) 0,01 и (3, 6) 0,5

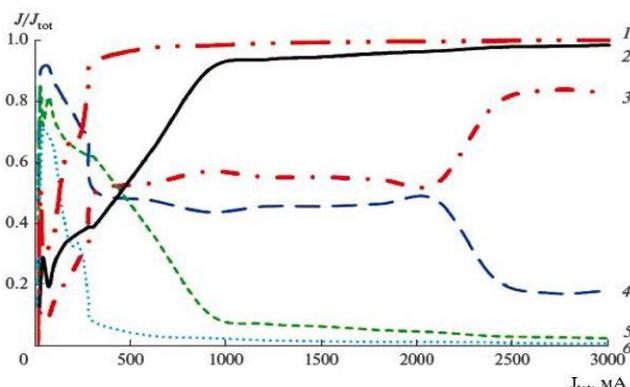


Рис. 5 – Доля парциальных токов алюминиевой (1–3) и титановой (4–6) составляющей комбинированного электрода в зависимости от суммарного поляризующего тока в 1,0 М растворе NaCl с добавкой HF, моль/л: (1, 6) 0,05, (2, 5) 0,01 и (3, 4) 0,5

Поляризация электродов сильно меняется в зависимости от того, какое количество HF содержится в растворе. При малых концентрациях фторид-ионов поляризация алюминиевой и титановой частей комбинированного электрода сильно отличается. Однако при повышении концентрации HF в растворе до 0,5 М эта разница становится незначительной. При этом зависимость носит очень сложный характер, так как оба металла имеют пассивную пленку на своей поверхности, поверхность титанового электрода запассивирована, а его потенциал резко смещается в сторону положительных значений. На рис. 5 показано, как меняется ток каждой части комбинированного анода при разных значениях общего поляризующего тока.

Установлено, что, когда комбинированные электроды поляризуются анодным током достаточно большой плотности ($\approx 100 \text{ mA/cm}^2$) в растворе 1,0 М NaCl с HF (0,01–0,5 моль/л), алюминий локально растворяется и на его поверхности имеет место эрозия по границам зерен, при этом титан также растворяется, однако его поверхность меняется более равномерно.

На рисунке 6 показано распределение потенциала на поверхности комбинированного Ti–Al анода, который находится в растворе LiCl. При увеличении внешних токов потенциал алюминиевой части комбинированного электрода, соприкасающейся с титаном, становится ближе к потенциалу индивидуального алюминиевого электрода. То же самое происходит с потенциалом титановой части анода: он приближается к значениям потенциала индивидуального титанового электрода.

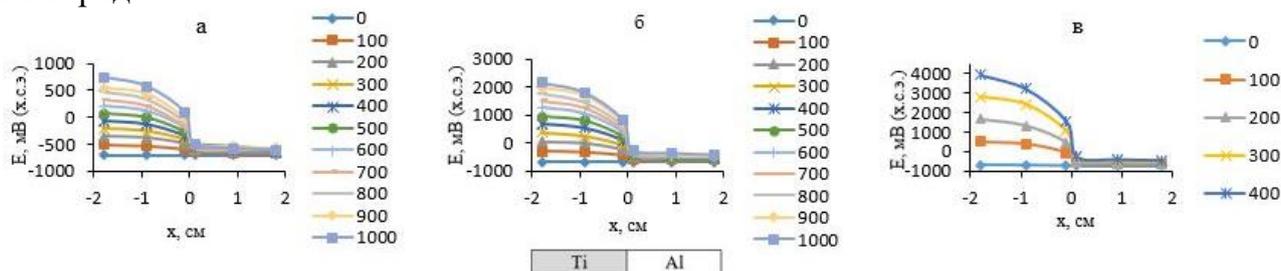


Рис. 6 – Распределение потенциала по поверхности комбинированного электрода в зависимости от силы тока, протекающего в растворе LiCl, моль/л: (а) 0,1; (б) 0,5; (в) 1,0. Цифрами обозначены значения величины силы поляризующего тока, мА.

$$S_{\text{Ti}}:S_{\text{Al}}= 1:1$$

На рисунке 7 показано, распределение потенциала по поверхности составляющих комбинированного Ti–Al анода ($S_{\text{Ti}}:S_{\text{Al}}= 1:1$), погруженного в раствор KCl разной концентрации, при различных значениях силы тока.

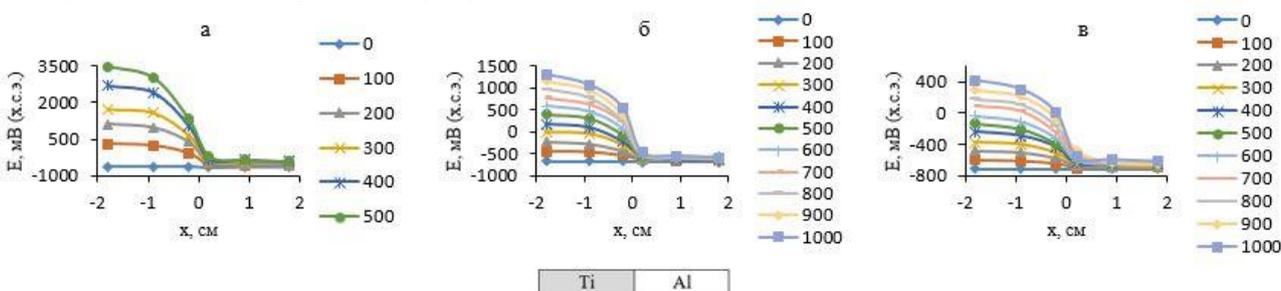


Рис. 7 – Распределение потенциала по поверхности составляющих комбинированного электрода в зависимости от силы тока, протекающего в растворе KCl, моль/л:

(а) 0,1; (б) 0,5; (в) 1,0. Цифрами обозначены значения величины силы поляризующего тока, мА. $S_{\text{Ti}} : S_{\text{Al}}= 1:1$

По мере увеличения концентрации KCl потенциал титана смещается к более отрицательным значениям, фиксируется его растворение. Между тем, значения электродного потенциала алюминия в составе комбинированного электрода также смещаются в область более отрицательных значений по мере роста концентрации раствора, обычно это изменение несущественно и фактически находится в диапазоне-700—300 мВ. При концентрации электролита 0,5-1,0 М и аналогичной величине внешнего тока разность потенциалов поверхности составляющих Ti-Al комбинированного электрода в растворе LiCl несколько выше, чем значение разности потенциалов составляющих этого электрода в растворе KCl (рис. 6,7).

Если площади металлических частей анода одинаковы и кажущаяся плотность анодного тока не менее 3,0 мА/см², то титановая часть комбинированного электрода, контактирующая с алюминием, окисляется в 2–4 раза быстрее, чем отдельный титановый электрод (без контакта с Al).

Изучение того, как распределяются ток и потенциал на поверхности комбинированного электрода при одновременном окислении железа и титана, представляет теоретический интерес и помогает выявить особенности растворения при анодной поляризации двух контактирующих между собой металлов, находящихся в электролите, содержащем анионы-активаторы.

Для того, чтобы железо и титан растворялись совместно с достаточно большой скоростью (скорость анодных реакций на обоих металлах), проведены эксперименты, показавшие, что наилучший эффект достигнут в растворе хлорида натрия с концентрацией 0,01 – 0,1 моль/л (рис. 8).

Комбинированный электрод Ti-Fe представляет собой короткозамкнутый гальванический элемент. В данном случае, вследствие относительно малого размера электродов и высокой проводимости электролита в отсутствие внешнего тока, поверхность комбинированного электрода условно можно считать эквипотенциальной. При протекании внешнего тока и росте его значения наблюдается увеличение разности потенциалов поверхности железной и титановой составляющих анода (рис. 8).

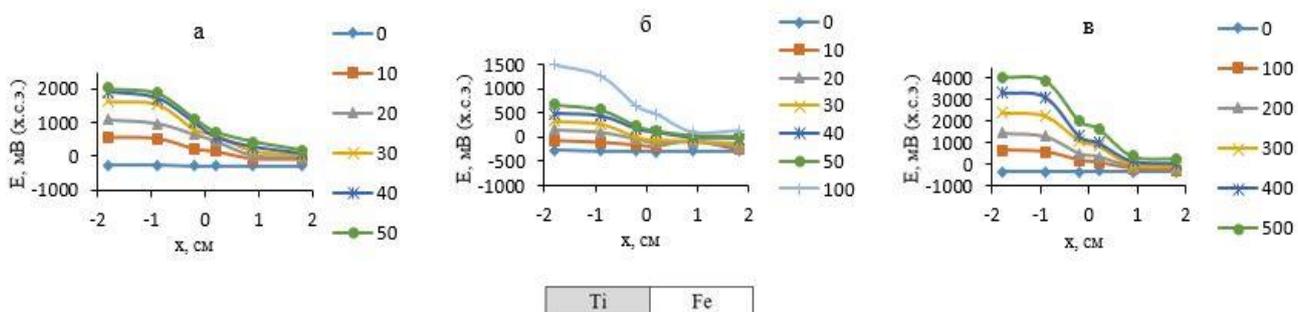


Рис. 8 – Распределение потенциала по поверхности составляющих комбинированного Ti-Fe электрода в зависимости от силы тока, протекающего в растворе NaCl, моль/л: (а) 0,01; (б) 0,05; (в) 0,1. Цифрами обозначены значения величины силы поляризующего тока, мА ($S_{Ti}:S_{Fe}= 1:1$).

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

На рисунке 9 представлены анодные поляризационные кривые исследуемых Ti – Fe комбинированных электродов в растворе 1,0 М NaCl с добавкой HF. Титан, анодно поляризуемый в этих средах, не растворяется активно, как, например,

алюминий и железо. Его потенциал быстро смещается в направлении положительных величин до значения, соответствующего некоторым другим электрохимическим реакциям, в зависимости от условий поляризации.

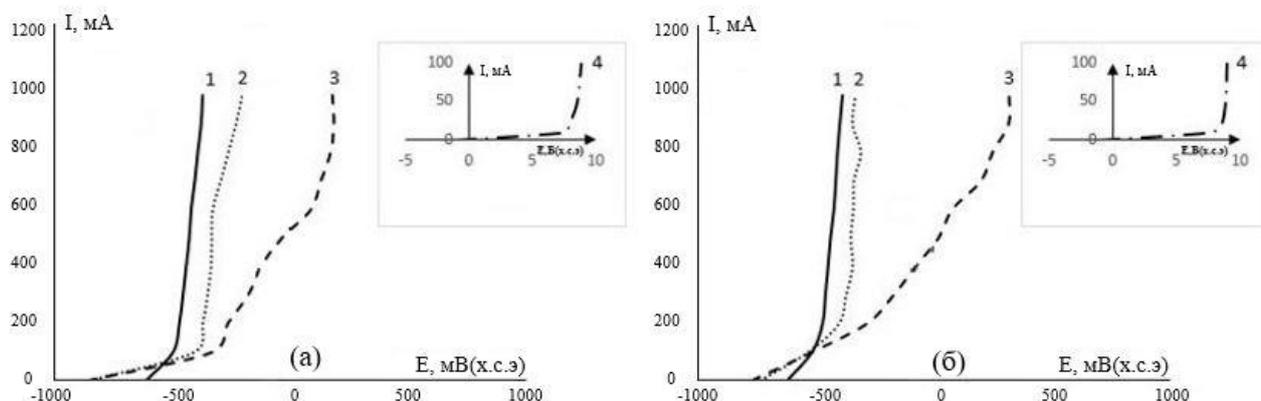


Рис. 9 – Анодные поляризационные кривые электрода в растворе 1,0 М NaCl с добавкой HF, моль/л: а – 0,05; б – 0,1 в при соотношении рабочих поверхностей $S_{Fe}:S_{Ti} = 1:1$. Обозначения: 1 – Fe; 2 – Fe в составе комбинированного электрода; 3 – Ti в составе комбинированного электрода; 4 – Ti

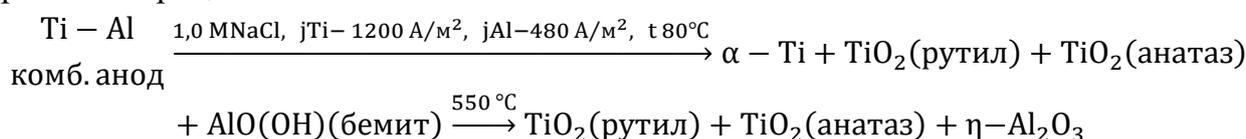
Анодное растворение комбинированного Fe-Ti электрода в Cl⁻ и F⁻ - содержащих растворах позволяет получить в растворе сложный оксид Fe₂TiO₄, а его последующая термообработка - Fe₂TiO₅ со структурой псевдобрукита.

В четвертой главе рассмотрено получение предшественников оксидных систем титана, алюминия и железа путем анодного растворения комбинированных электродов с независимой поляризацией их составляющих. Выявленные закономерности анодного поведения электродов использованы в процессе получения прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем в исследуемых водных растворах хлоридов щелочных металлов. В таблице 2 представлены результаты рентгенофазового анализа образцов прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем в зависимости от состава раствора, электрического режима и длительности процесса электролиза с комбинированным Al-Ti анодом.

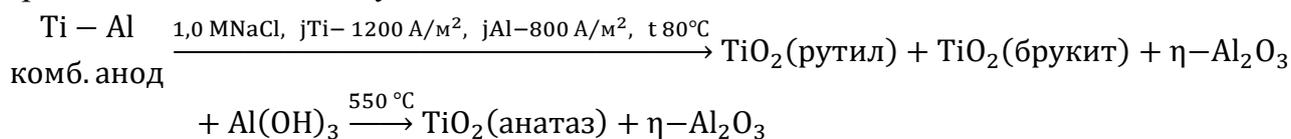
Таблица 2 – Фазовый состав прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем, полученных путем электролиза в растворе 1,0 М NaCl с использованием комбинированного Ti-Al анода и термически обработанных

Номер образца	j, А/м ²		t, °С	% масс						
	Ti	Al		α-Ti	TiO ₂ Рутил	TiO ₂ Анатаз	TiO ₂ Брукит	AlO(OH) Бемит	Al(OH) ₃ Байерит	η-Al ₂ O ₃
1	1200	480	80	20	22	9	-	49	-	-
2			550	-	5	49	-	-	-	46
3	1200	800	80	-	6	-	39	48	7	-
4			550	-	-	50	-	-	-	50

При плотности тока на 1200 А/м² на титановой и 480 А/м² на алюминиевой составляющей комбинированного анода и соответствующих значениях температуры протекает процессы:



При плотности тока на 1200 А/м² на титановой и 800 А/м² на алюминиевой составляющей комбинированного анода и соответствующих температурах протекают процессы, описываемые условной схемой:



Установлено, что скорость растворения металлов комбинированного электрода в хлоридсодержащем электролите зависит от того, каков размер площади рабочей поверхности у контактных пар комбинированного электрода, а также - величина приложенного тока. Меняя режимы поляризации комбинированного анода в растворе NaCl, можно найти такие условия растворения, при которых оба металла анода растворяются практически одинаково, либо один металл растворяется с большей скоростью. Поэтому предлагаемый подход дает возможность контролировать процесс анодного растворения комбинированного электрода.

В условиях электрохимического синтеза предшественников оксидных систем алюминия и титана в водных растворах хлоридов лития и калия (1,0 моль/л) при одинаковых площадях рабочих поверхностей алюминиевого и титанового анодов ($S_{\text{Al}}:S_{\text{Ti}} = 1:1$), получают прекурсоры оксидных систем (табл.3) и продуктов их термообработки, рентгеновские дифрактограммы которых представлены на рис.10 и рис. 11.

С учетом поляризации комбинированного анода током плотностью 1000 А/м² на титане и 1000 А/м² на алюминии, а также в случае термической обработки продуктов растворения, протекающие процессы можно отобразить условной схемой:

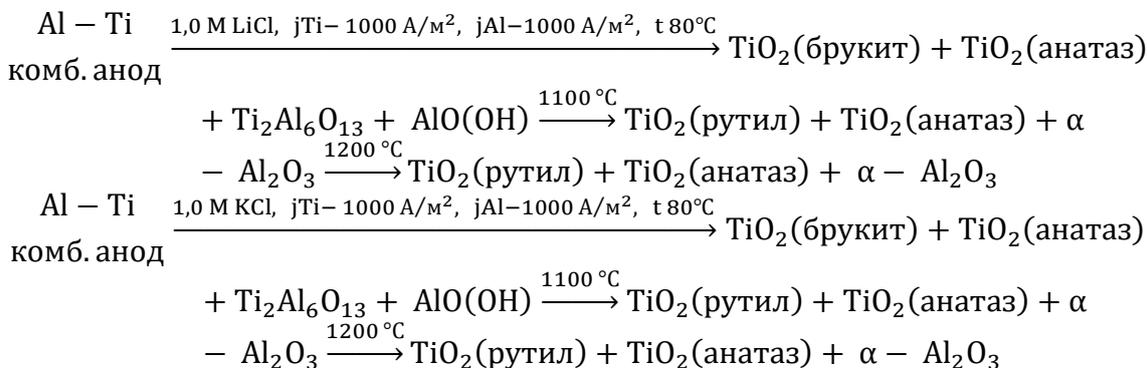


Таблица 3 – Условия и результаты эксперимента с одновременным электролитическим растворением титанового и алюминиевого анодов в растворах 1,0 М LiCl и 1,0 М KCl в течение 90 мин

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

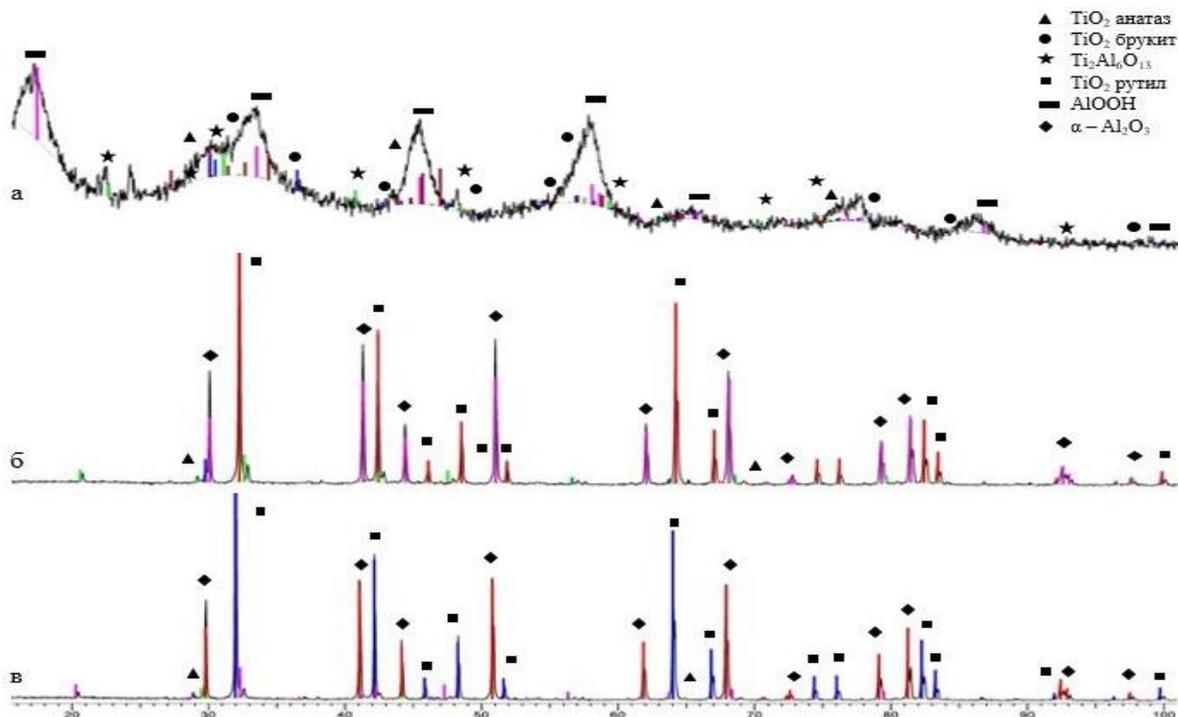


Рис. 10 – Рентгеновская дифрактограмма продуктов окисления металлов комбинированного анода при электролизе в 1,0 М LiCl и термообработанных при: а – 80°С, б – 1100 °С, в – 1200 °С. Плотность тока на Ti – 1000 А/м², Al – 1000 А/м²

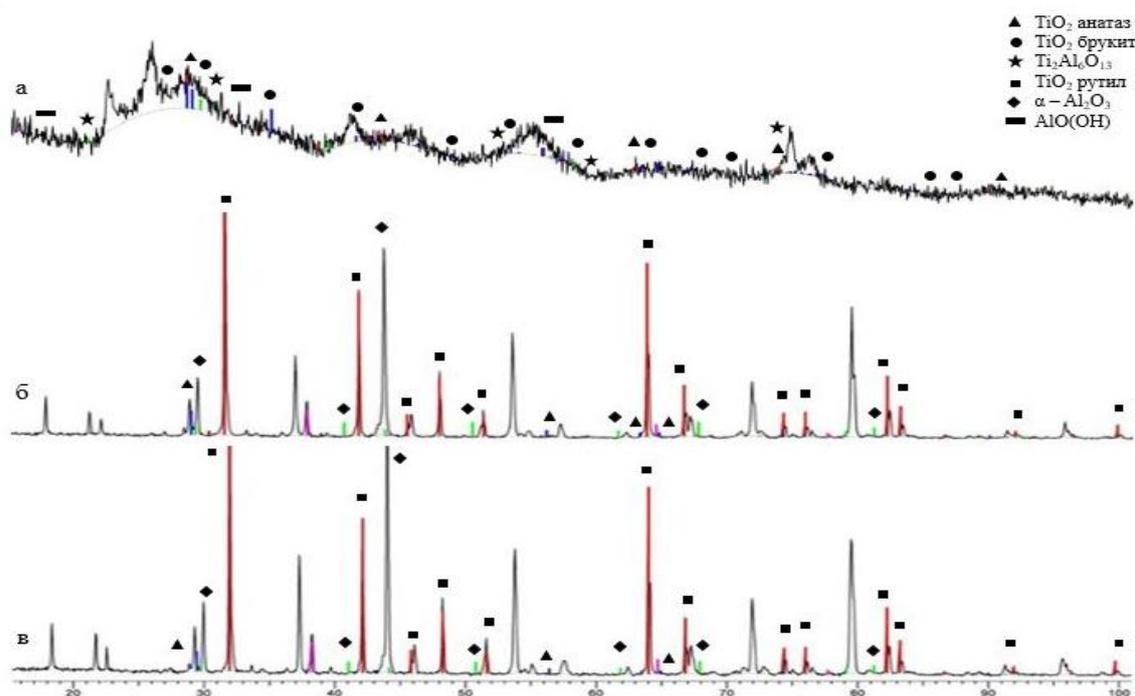


Рис. 11 – Рентгеновская дифрактограмма продуктов окисления металлов комбинированного анода, полученного электролизом в 1,0 М KCl и термообработанных при: а – 80°С, б – 1100 °С, в – 1200 °С

Синтезированные системы – прекурсоры оксидных систем Ti–Al, полученные из растворов 1,0 М NaCl, 1,0 М LiCl, 1,0 М KCl использовали в качестве модифицирующей добавки керамики.

Керамический композит (смесь глины, полевого шпата, кварца, диоксида кремния) был измельчен до тонкости 325 меш (44 мкм). Порошок прессовали при

давлении 50 МПа. Образец высушивали при 105 С, прокаливали при температуре 1300, 1350, 1400°С со скоростью нагрева 2,5 С/мин, выдерживали при самой высокой температуре в течение 60 минут. После этого образцы охлаждали естественным путем до комнатной температуры.

Физико-механические испытания компактных керамических образцов на сжатие проводили с помощью установки 17Н0213/ex1– Protі в диапазоне 0 –1500 кН; точность измерений – 0,01 кН. Можно констатировать факт роста предела прочности при сжатии керамических образцов, созданных путем введения в керамическую смесь прекурсоров сложной оксидной системы Ti–Al, полученных в 1,0 М NaCl, 1,0 М LiCl, 1,0 М KCl по сравнению с контрольным образцом (без добавки) (табл. 4).

Таблица 4– Результаты испытаний на прочность при сжатии образцов керамики с добавкой прекурсора оксидной системы Ti–Al, синтезированного электрохимическим способом

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

Можно отметить, что кристаллический титанат алюминия в исследуемых образцах образуется в процессе обжига при температурах, которые ниже, чем в известных случаях. Это позволяет уменьшить энергозатраты и получить образцы керамики с большей механической прочностью и относительно низким термическим коэффициентом линейного расширения.

Заключение

1. Показано, что изменение размера поверхности металлов комбинированного электрода и условий его анодной поляризации в галогенид-содержащих растворах, позволяет установить режим растворения с требуемыми скоростями растворения обеих электродных составляющих, регулируя химический и фазовый состав продукта. Растворение металлов комбинированного Fe–Ti анода при условиях: $S_{Fe}:S_{Ti}= 5:1$, $j = 5-8$ мА/см²; 1,0 М NaCl + 0,1 М HF, протекает с одинаковыми скоростями, а при $S_{Fe}:S_{Ti}= 1:1$ – скорость растворения Fe превышает скорость растворения Ti в 15 раз.

2. При поляризации комбинированного анода в хлоридно-натриевом растворе поверхностные потенциалы его алюминиевой и титановой составляющих разные: разница увеличивается с ростом внешнего тока, при этом алюминий поляризуется в меньшей степени, чем титан. При низкой концентрации фторид-ионов, практически весь анодный ток протекает через поверхность алюминиевого компонента комбинированного электрода; при увеличении концентрации HF в

растворе до 0,5 М, доля тока, протекающего через различные компоненты анода, нивелируется. При росте поляризующего тока до значительных величин, поляризация титановой составляющей электрода снова увеличивается. Эта зависимость является сложной, так как оба металла имеют достаточно плотную пассивную пленку; поверхность титанового электрода запассивирована, поэтому его потенциал резко смещается в область более положительных значений.

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

4. В системе $Ti(IV)-Al(III)-H_2O-OH^-$, взятой в качестве модельной, имитирующей состав раствора в процессе электролиза с комбинированным анодом Al-Ti, исследованной с использованием данных потенциометрического титрования, а также путем сопоставления этих результатов с ранее полученными данными титрования растворов, содержащих $AlCl_3$, $ZrCl_4$, $AlCl_3 + ZrCl_4$, $CrCl_3$ и $Al_2(SO_4)_3 + CrCl_3$, доказано образование смешанных полиядерных гидроксоаквакомплексов $Ti(IV)$ и $Al(III)$. На основе анализа литературных данных и данных эксперимента, полученных методами потенциометрического титрования, остаточной концентрации, рентгенофлуоресцентного анализа, показана возможность математического моделирования равновесий в системе $Ti(IV)-Al(III)-H_2O-OH^-$ с учетом образования в растворе полиядерных гидроксо аквакомплексов, содержащих ионы $Ti(IV)$ и $Al(III)$, а также твердой фазы. Установлено, что при низких значениях pH -1,9 – 0,1 в растворе образуется полиядерное соединение $[TiAl(H_2O)_{11}]^{+7}$.

5. Установлено, что анодное растворение комбинированного Al-Ti электрода в растворе 1,0 М NaCl приводит к образованию системы $AlOOH-TiO_2$ размером частиц 50–100 нм. Повышение температуры > 1200 °С приводит к формированию Al_2TiO_5 с его содержанием в конечном продукте > 60 % масс.

6. Показано, что при электролизе растворов 1,0 М LiCl, KCl с независимо поляризуемыми составляющими Al-Ti анода в объеме электролита формируются частицы бемита, стабильных форм оксидов титана: брукита, анатаза, рутила и $Ti_2Al_6O_{13}$.

7. Установлено, что анодное растворение Fe-Ti комбинированного электрода в Cl^- и F^- - содержащих растворах при различных условиях электролиза с последующей термообработкой осадка, позволяет получать Fe_2TiO_5 со структурой псевдобрукита и содержанием в конечном продукте ≥ 60 % масс.

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

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

расширения), а также устойчивостью в расплавах алюминия и его сплавов, Fe_2TiO_5 – используется в качестве материала экранов и поглотителей электромагнитного излучения, а также является эффективным фотокатализатором разложения органических соединений.

Основное содержание диссертации изложено в работах

Статьи в журналах перечня ВАК

1. Dresvyannikov A.F., Salemgaraeva L.R., Chong P.T. Features of the anode behavior of the combined iron–titanium electrode in halide-containing electrolytes // Protection of metals and physical chemistry of surfaces, 2020 vol. 56. № 3, pp. 598-602.
2. Дресвянников А.Ф., Ившин Я.В., Фам Тьен Чонг, Нгуен Зуи Кхань. Получение прекурсорсов бинарной оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$ путем совместного регулируемого растворения алюминиевого и титанового анодов // Вестник технологического университета. 2020. Т.23, №5. С. 31-35.
3. Фам Тьен Чонг., Бахтеев С.А., Дресвянников А.Ф., Юсупов Р.А. Равновесия в системе $\text{Ti(IV)--Al(III)--H}_2\text{O--OH}^-$ по данным потенциометрического титрования // Вестник технологические университета. 2022. Т.25, №6. С. 49-53.
4. Dresvyannikov A.F., Ivshin Ya.V., Pham Tien Chong, Khairullina A.I. Features of the Anode Behavior of a Combined Titanium–Aluminum Electrode and the Physicochemical Properties of the Products of Its Dissolution // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. Vol. 58, No. 1, pp. 90–98.

Тезисы и статьи в материалах конференций

1. Фам Тьен Чонг. Электрохимический синтез сложных оксидов с использованием растворимых анодов, Тезисы докладов XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов–2021», секция «Химия» (12-23 апреля 2021 г.) / Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова – Москва. М.: Издательство «Перо», 2021, С.1113.
2. Фам Тьен Чонг, Дресвянников А.Ф. Электрохимическое поведение комбинированного анода «титан-алюминий» в галогенид-содержащих средах/Тезисы докладов VI Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы», Секция «химия и химическая технология неорганических веществ и материалов» (29-30 ноября 2022 г). Кемерово: Кузбасский государственный технический университет имени Т.Ф. Горбачёва, 2022. – № 126, С. 1-4.
3. Фам Тьен Чонг. Прогнозирование состава осадка, образующегося при синтезе из растворов, путем моделирования равновесия в системе $\text{Ti(IV)--Al(III)--H}_2\text{O--OH}^-$ /Тезисы докладов I Всероссийской конференции с международным участием «Современные методы получения материалов, обработки поверхности и нанесения покрытий» (Материаловедение-2023), Казань. Тезисы докладов. С. 204 – 208.