

Кашфразыева Л.И.,
Петрова Е.В.,
Дресвянников А.Ф.

Казанский национальный исследовательский технологический университет

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

Оксиды алюминия и циркония являются важнейшими компонентами современной конструкционной керамики. В настоящее время для улучшения физико-химических и эксплуатационных характеристик керамических материалов актуальной является задача создания относительно простых и малозатратных способов получения, обеспечивавших гомогенность фазового состава и малый размер зерен, зависящих от химического и фазового состава прекурсора. Известно [1], что для получения керамики, имеющей в своем составе преимущественно тетрагональную фазу диоксида циркония, оксидные системы модифицируют Y_2O_3 или CeO_2 , которые стойки к испарению и позволяют значительно расширить область гомогенности твердого раствора $t\text{-ZrO}_2$. В этой связи актуальной задачей является разработка унифицированного подхода, позволяющего проводить направленный синтез высокодисперсных сложных оксидных систем с фиксированными размерами, морфологией, структурой и свойствами.

Электрохимический синтез прекурсоров сложных оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-MgO-Y}_2\text{O}_3$, осуществляли с использованием бездиафрагменного коаксиального реактора – электролизера, обеспечивающего анодное растворение металла в водном растворе хлорида натрия [2] и протекание реакций совместного осаждения ионов Al^{3+} , Zr^{4+} , Mg^{2+} и Y^{3+} в присутствии электрогенерируемых OH^- -ионов, с последующим формированием первичных частиц прекурсоров оксидных систем за счет гидролиза, поликонденсации и кристаллизации.

Выбор конфигурации электролизера объясняется симметричной картиной электрического поля и существенной разницей - на несколько порядков - площадей катода и анода. При протекании электрохимических реакций на электродах естественная конвекция усиливается за счет интенсивного газовыделения и нагрева центрального электрода [3,4]. Пузырьки водорода в водных растворах несут отрицательный заряд. При вертикальном расположении

электрода максимальная конвекция наблюдается в условиях, когда архимедова сила и сила Лоренца направлены в одну сторону.

Выделение газа и локальный нагрев раствора вблизи поверхности электрода приводят к конвективной неустойчивости жидкости и возникновению вихревых перемещений.

Высокая скорость движения жидкости - до нескольких десятых метра в секунду - способствует быстрому смешиванию реагентов и, в то же время, препятствует взаимной адгезии частиц. Интенсивное выделение водорода на центральном электроде приводит к гидродинамическим потокам, изначально направленным вдоль электрода, что обеспечивает перенос продуктов электродных реакций по торообразной траектории по направлению от центра к периферийному электроду (аноду). Это позволяет в течение короткого времени доставлять продукты катодной реакции, например, OH^- - ионы, радикалы и т.п. вплоть до поверхности анода и, в тоже время, препятствовать агрегированию формирующихся частиц [3].

Таким образом, дисперсия пузырьков газа и электролита движется вверх, и в силу непрерывности потока в закрытом пространстве образует вихрь. Это позволяет уменьшить толщину диффузионного слоя у поверхности твердых частиц в результате роста скорости жидкости, и суспендировать формирующиеся частицы твердого продукта объем более равномерно, а также равномерно распределить компоненты реакционной смеси в объеме жидкости за счет возникшей турбулентности.

Выход анодного процесса по току для синтезированных прекурсоров сложных оксидных систем превышает 100%, что обусловлено явлением дифференц-эффекта, а также влиянием ионного состава электролита на анодное растворение металла [2].

Введение в состав электролита ионов Zr^{4+} , Mg^{2+} и Y^{3+} влияет на поведение формирующейся системы в целом, что отражается на величине поляризующего тока, возрастающего примерно в три раза до $\sim 600 \text{ mA/cm}^2$, изменении величины ξ -потенциала (рис.1) во времени и свидетельствует о метастабильности (лабильности) исследуемых дисперсий. Интенсификация процесса анодного растворения за счет повышения концентрации NaCl с 0,1 моль/л до 0,5 моль/л и анодного тока с 75 A/m^2 до 150 A/m^2 приводит к незначительному уменьшению ($\sim 1,15$ раза) среднего размера частиц, при этом введение ионов Mg^{2+} в раствор электролита приводит к росту среднего размера частиц в $\sim 1,8$ -2 раза и формированию дисперсной системы с более однородным их распределением по размерам. Результаты оценки частиц прекурсоров

исследуемых оксидных систем, термообработанных при 80 °С и 550 °С, демонстрируют средние размеры: 10-20 и 35-40 нм соответственно.

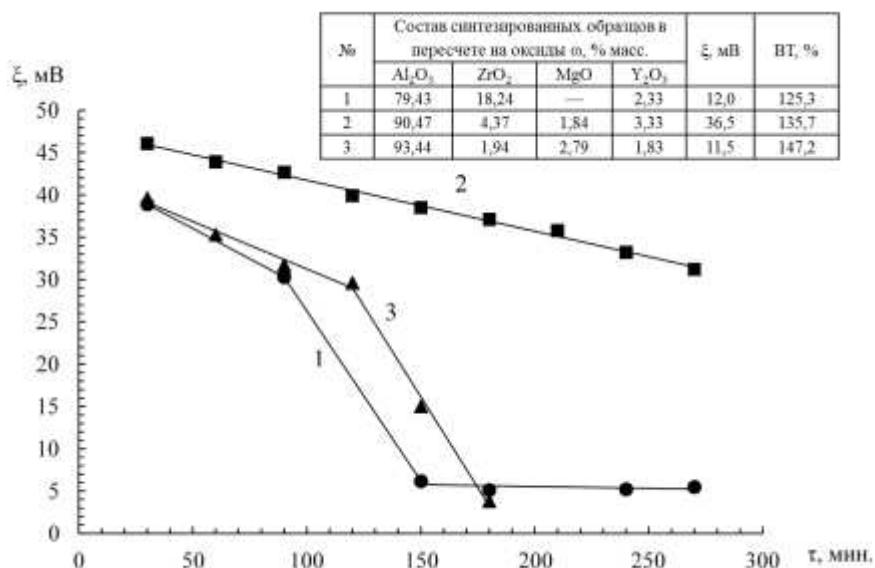


Рисунок 1 - Изменение ξ-потенциала прекурсоров сложных оксидных систем

Нагревание малорастворимых продуктов электролиза до 550⁰С позволяет получить оксидную систему, состоящую из стабилизированного t-ZrO₂, алюминийсодержащей фазы (γ-Al₂O₃, либо алюмомагнезиальной шпинели MgAl₂O₄) с малым (2-3 % мас.) количеством Y₂O₃, что подтверждается данными рентгенофазового анализа (табл. 1).

Таблица 1 – Фазовый состав оксидных систем после термообработки при температуре 550 °С

№ _{об}	Фазовый состав	ω, % масс	ОКР, нм
1	γ-Al ₂ O ₃	73	16,0 ± 0,4
	t-ZrO ₂	24	64,0 ± 1,2
	Y ₂ O ₃	3	16,0 ± 0,3
3	MgAl ₂ O ₄	87	78,0 ± 0,8
	t-ZrO ₂	10	57,0 ± 1,4
	Y ₂ O ₃	2	72,0 ± 0,9

Таким образом, в настоящем исследовании предложен новый подход к получению прекурсоров сложных оксидных систем Al₂O₃-ZrO₂-M_xO_y (где M = Mg, Y), основанный на электрогенерировании и

взаимодействии реагентов с компонентами электролита в условиях специфического гидродинамического режима в коаксиальном реакторе-электролизере с существенно различающимися по площади электродами, который обеспечивает гомогенизацию суспензии за счет турбулентности, возникающей в результате интенсивного перемещения в замкнутом пространстве потоков пузырьков газа и жидкости по направлениям вверх и в противоположные стороны относительно центрального электрода.

Предлагаемый подход позволяет получать сложные оксидные системы, состоящие из стабилизированного $t\text{-ZrO}_2$, алюминийсодержащей фазы $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, либо алюмомагнезиальной шпинели MgAl_2O_4 с малым (2-3 % мас.) содержанием Y_2O_3 .

Работа выполнена на оборудовании ЦКП «Наноматериалы и нанотехнологии» ФГБОУ ВО «КНИТУ» в рамках государственного задания № 075-00315-20-01 «Катализ в нефтепереработке и нефтегазохимии» на 2020 – 2022 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. Oelgardt C., Anderson J., Heinrich J.G., Messing G.L. Sintering, microstructure and mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ (AYZ) eutectic composition ceramic microcomposites // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010.- Vol.30. – No.3. - P.649–656.
2. Попов Ю.А. Основные аспекты современной теории пассивного состояния металлов // *Успехи химии*. – 2005. – Т.74. - № 5. – С. 435-451.
3. Петрова Е.В., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И. Синтез сложных оксидных систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ ($M = \text{Mg, La}$) с использованием электрогенерированных реагентов и их физико-химические свойства // *Известия академии наук. Серия химическая*. – 2020. -№.5. - С.926-933.
4. Samantha, G.C., Dutra Achilles, J. B., and Monte Marisa, B.M., The influence of some parameters on bubble average diameter in an electroflotation cell by laser diffraction method // *Journal of Environmental Chemical Engineering*.- 2016.- Vol. 4. - No.3. - P. 3681-3687.