

УДК 544.653.22: 544.015.4: 544.778.4

**СИНТЕЗ ПРЕКУРСОРОВ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ  
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  ( $M = \text{La, Y, Ce}$ ) С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ  
РЕАГЕНТОВ И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

© 2024 г. Дресвянников А. Ф.\*, Петрова Е. В., Кашфразьева Л. И.,  
Хайруллина А. И.

*Казанский национальный исследовательский технологический университет  
Россия, 420015, Казань, ул. К. Маркса, 68*

*\*e-mail: a.dresvyannikov@mail.ru*

Поступила в редакцию 10.08.2023

После доработки 15.04.2024

Принята к публикации 16.04.2024

Разработаны научные основы синтеза прекурсоров наноструктурированных оксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$  ( $M = \text{La, Y, Ce}$ ). Изучены особенности формирования прекурсоров таких систем в условиях быстрого смешения электрогенерированных реагентов, реализуемые в бездиафрагменном коаксиальном реакторе-электролизере. С использованием методов потенциодинамических поляризационных кривых, рентгеновской дифрактометрии, рентгенофлуоресцентного, синхронного термического анализов и лазерной дифракции исследованы анодные процессы, протекающие в электролизере, морфология сформированных в растворе и трансформируемых в процессе термообработки частиц, фазовый, гранулометрический и элементные составы прекурсоров и оксидных систем. Предлагаемый подход позволяет получать модифицированные редкоземельными элементами оксидные системы на основе бинарной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , характеризующиеся наличием в них фазы тетрагонального диоксида циркония.

**Ключевые слова:** высокодисперсная оксидная система, электрогенерированные реагенты, анодное растворение, оксид алюминия, диоксид циркония, оксид алюминия, оксиды редкоземельных элементов.

**DOI:** 10.31857/S0132665124020128, **EDN:** QXHGIM

## ВВЕДЕНИЕ

Постоянный интерес исследователей к оксидной системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  обусловлен востребованностью функциональных и конструкционных материалов на ее основе [1, 2]. В настоящее время фокус исследований находится в области добавок в виде оксидов редкоземельных элементов, вводимых в данную систему для варьирования различных физических свойств [3–11]. Ранее было показано, что электрохимические методы непрямого синтеза таких систем обладают рядом преимуществ перед традиционными методами [12, 13], прежде всего, ввиду отсутствия соединений углерода в продуктах синтеза, а также кристаллического углерода в той или иной форме в качестве примесей в керамике [14, 15].

Однако можно заметить, что систематические исследования, связанные с получением и изучением физико-химических свойств прекурсоров керамических материалов путем введения добавок оксидов редкоземельных элементов в систему  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , не проводились. В этой связи целью настоящего исследования является оценка возможности непрямого электрохимического синтеза сложных оксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-M}_2\text{O}_3$ , где  $\text{M} = \text{La}, \text{Y}, \text{Ce}$ , а также изучение физико-химических свойств полученных продуктов.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез прекурсоров оксидных систем проводили в коаксиальном бездиафрагменном электролизере с существенно различающимися площадями электродов (Скатода<Санода), где катодом служил стержень из стали X18H10T, а растворимым анодом — алюминиевый цилиндр (алюминий марки А7, чистота не ниже 99.7%). Конструкция электролизера способствует организации гидродинамического режима в процессе электролиза, обеспечивающего конвективный массоперенос электролита по тороидальной траектории от центра к периферии реактора. Такой режим обеспечивает интенсивное перемешивание и взаимодействие компонентов электролита и продуктов электродных реакций практически в любой точке внутреннего пространства реактора-электролизера [14, 16]. В качестве электролита использовали раствор, содержащий хлорид натрия, нитрат циркония и модифицирующую добавку в виде нитрата соответствующего редкоземельного элемента (табл. 1).

Электрохимическое соосаждение прекурсоров оксидной системы проводили при плотности анодного тока  $70 \text{ А/м}^2$ . Образующийся осадок выдерживали в маточном растворе в течение 48 ч с целью обеспечения более полной кристаллизации, затем отфильтровывали и высушивали при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Для получения устойчивых форм оксидов образцы подвергали высокотемпературному воздействию при  $5500$  и  $1100^\circ\text{C}$ .

Поляризационные измерения проводили в трехэлектродной электролитической ячейке с разделенным катодным и анодным пространством при температуре  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  в условиях естественной аэрации. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, в качестве электрода сравнения — насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭВЛ-1 ( $E = 0.222 \text{ В}$ ). Поляризацию рабочего электрода и соответствующие измерения обеспечивали с помощью потенциостата Р-301М (Ellins).

Элементный анализ синтезированных образцов осуществляли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 TITAN (Bruker). Для определения дисперсного состава использовали лазерный анализатор Mastersizer 2000 (Malvern). Измерение  $\xi$ -потенциала проводили с помощью анализатора ZetaSizerNanoZS

**Таблица 1.** Условия проведения электролиза

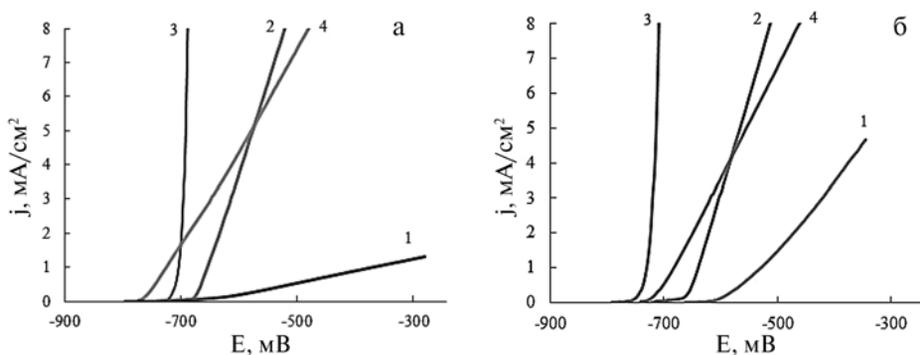
№	Состав электролита, моль/л					$\xi$ , мВ
	NaCl	Zr(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	
1	0.5	0.0450	-	-	0.0055	29.3
2			0.0058	-	-	3.8
3			-	0.0062	-	12.0

(Malvern) с использованием U-образной капиллярной кюветы. Термические исследования проводили методом синхронного термического анализа (ТГ-ДТГ, ДТА) на синхронном термоанализаторе STA 6000 (PerkinElmer) в интервале 30–1000°C со скоростью 10 град/мин в воздушной среде. Определение фазового состава синтезированных образцов проводили на рентгеновском дифрактометре D2 PHASER (Bruker) с использованием  $\text{CoK}\alpha$ -излучения. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными, приведенными в международной картотеке базы PDF-2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Объектами исследования являются оксидные системы на основе системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , прекурсоры которых получены электрохимическим методом, основанным на процессах анодного растворения алюминия с электрогенерированием  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{OH}^-$  ионов. Гидролиз ионов металлов  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{La}^{3+}$ , их взаимодействие с электрогенерированными ионами  $\text{OH}^-$  приводят к соосаждению гидроксидных форм этих металлов в объеме электролизера. При этом электрическое поле воздействует на частицы осадка, способствуя формированию определенного электрического заряда. Для установления закономерностей анодного поведения алюминия в исследуемых растворах использовали метод поляризационных кривых при скоростях развертки потенциала 1 и 10 мВ/с (рис. 1).

Как видно из результатов поляризационных измерений (рис. 1), анодные процессы на алюминиевом электроде протекают в условиях пробоя оксидной пленки и обеспечивают режим активного локального растворения. Активация алюминия при анодной поляризации обусловлена образованием на поверхности металла промежуточных комплексов с частичным переносом заряда  $[\text{AlCl}\beta]_s\text{-}\beta+\sigma$ , где  $\sigma$  — заряд иона металла ( $\sigma < 3$ ) [17–20]. Такой промежуточный комплекс рассматривается как низковалентная частица, которая при взаимодействии с компонентами раствора (водой или ионами гидроксония) окисляется. Последнее является одной из трактовок причин отрицательного дифференц-эффекта (ОДЭ).



**Рис. 1.** Анодные потенциодинамические поляризационные кривые алюминия А5 (99,5%) в растворе  $\text{NaCl}$  0,5 моль/л (скорость развертки потенциала — 1 мВ/с и 10 мВ/с) при получении прекурсоров оксидных систем: 1 —  $\text{Al(III)-Zr(IV)-La(III)}$ , 2 —  $\text{Al(III)-Zr(IV)-Ce(III)}$ , 3 —  $\text{Al(III)-Zr(IV)-Y(III)}$ , 4 —  $\text{Al(III)-Zr(IV)}$ .

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

Устойчивость суспензии к агломерации характеризуется значениями  $\xi$ -потенциала, который зависит от размера частиц, химического и фазового состава, а также природы дисперсионной среды. При синтезе прекурсоров сложных оксидных систем, например  $Al_2O_3$ , в реакторе-электролизере формируются положительно заряженные частицы, заряд и знак которых изменяются с течением времени в результате гидроксирования поверхности этих частиц вследствие непрерывного генерирования  $OH^-$  ионов на катоде и их быстрого распространения в объеме реактора вплоть до границы с анодом. Присутствие в составе электролита разновалентных ионов металлов, отличающихся коагулирующей способностью, может привести к адсорбции противоионов в сверхэквивалентных количествах. Кроме того, отрицательный заряд пузырьков водорода, выделяющегося на катоде, также приводит к отталкиванию частиц и препятствует их агрегированию. Совокупность этих факторов определяет склонность частиц к изменению  $\xi$ -потенциала (рис. 2).

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

Количественный состав синтезированных дисперсных образцов в пересчете на оксиды приведен в табл. 2. Величина выхода по току в процессе анодного растворения

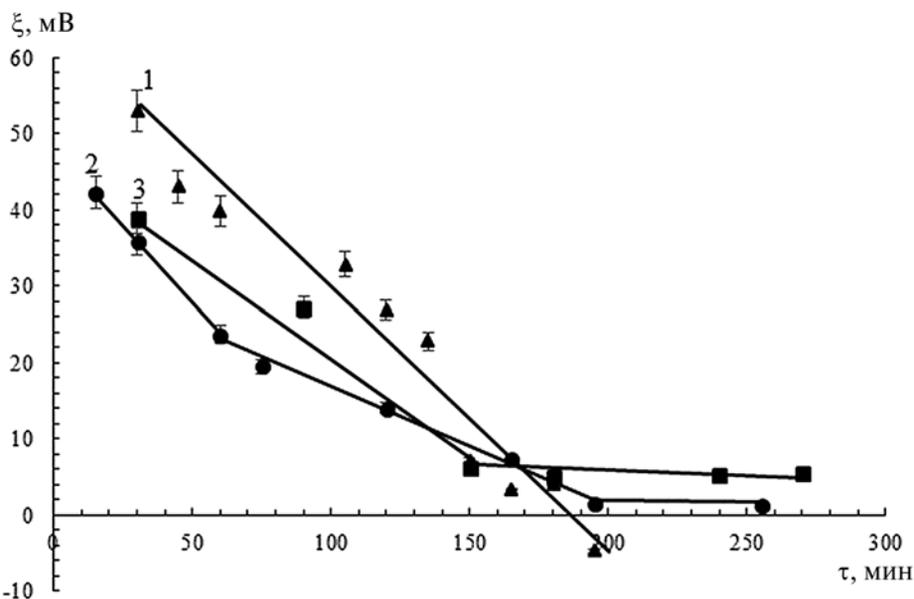


Рис. 2. Изменение  $\xi$ -потенциала во времени прекурсоров исследуемых оксидных систем; номер кривой соответствует номеру образца в табл. 1.

**Таблица 2.** Химический состав синтезированных образцов в пересчете на оксиды

№	ВТ, %	Состав образцов в пересчете на оксиды, ω, % масс.				
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CeO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	123	58.05	39.97	-	-	1.99
2	124	87.15	10.70	-	2.15	-
3	125	79.43	18.24	2.33	-	-

алюминия с формированием прекурсоров сложных оксидных систем превышает >100%, что связано с явлением отрицательного дифференц-эффекта и возможным влиянием катионов металлов (Al<sup>3+</sup>, Zr<sup>4+</sup>, Y<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup> и La<sup>3+</sup>) на данный процесс.

Исходя из данных термического анализа (табл. 3), можно заключить, что во всех рассматриваемых случаях первому эндоэффекту в области 25–200°C соответствуют процессы десорбции физически связанной воды (адсорбированной и кристаллизационной).

Можно отметить, что термограммы исследуемых образцов похожи (термические эффекты зафиксированы в близких диапазонах температур) и отличаются друг от друга лишь значениями потери массы. Наличие второго эндоэффекта в интервале значений температуры 170–330°C обусловлено удалением координационно-связанной воды из структуры байерита и формированием двух фаз: бемита и низкотемпературного оксида алюминия (η-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). В этом же температурном диапазоне происходит дегидратация гидроксида циркония с образованием кубической модификации диоксида циркония. Как уже отмечалось выше, в реакторе-электролизере идет постоянное генерирование ОН-ионов на катоде, при этом наиболее вероятным представляется протекание реакции образования гидроксида иттрия в растворе с возможным сохранением остаточного количества исходного соединения (нитрата иттрия). При нагревании осадка до температуры, превышающей 200°C, наблюдаются тепловые эффекты, вклад в которые вносят дегидратация гидроксида и разложение нитрата иттрия. Высокотемпературный эндоэффект в области 300–500°C характеризует удаление воды из структуры бемита и образование γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В этом же диапазоне происходит фазовое превращение кубического диоксида циркония в тетрагональную форму. Третий низкоинтенсивный пик на кривых ДСК при температуре в условном диапазоне значений 500–1000°C является аддитивным эффектом, обусловленным дегидратацией псевдобемита и фазовым переходом диоксида циркония.

**Таблица 3.** Данные синхронного термического анализа образцов

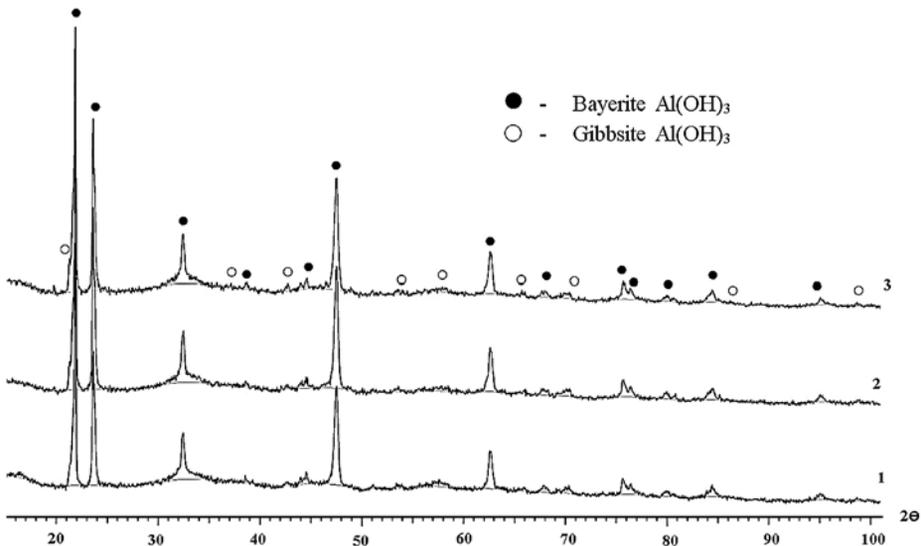
№	Интервал температур (максимум эффекта), °C				Общая потеря массы в интервале, мас. %
	Изменение массы, мас. %				
1	30–210 (95) 11.78	210–330 (273) 14.19	330–480 (378) 3.84	480–850 (–) 2.39	32.20
2	30–190 (81) 12.40	190–310 (271) 14.54	310–500 (–) 4.82	500–1000 (–) 2.62	34.38
3	30–200 (86) 12.96	200–330 (270) 14.41	330–500 (–) 4.31	500–1000 (–) 2.78	34.46
4*	30–170 (96) 4.50	170–360 (290) 21.25	945–1000 (973) 0.28		33.81

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

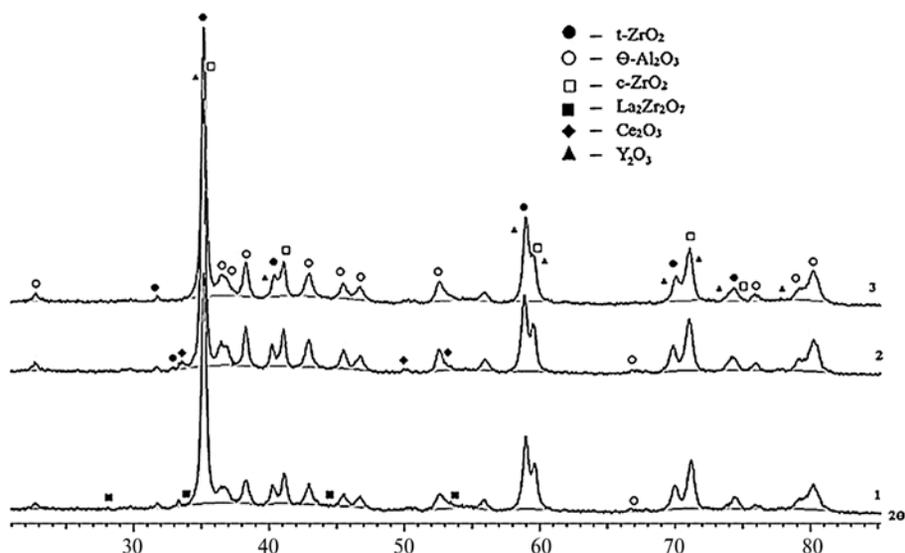
Результаты рентгенофазового анализа свидетельствуют о том, что с повышением температуры термообработки образцов имеет место количественное перераспределение фаз диоксида циркония, которое объясняется рядом причин [21, 22]. Во-первых, при повышении температуры усиливается диффузия ионов кристаллической решетки и, как следствие, ее деформация, при этом система стремится к наиболее устойчивому фазовому состоянию — стабильной моноклинной структуре. Во-вторых, происходит рекристаллизация зерен диоксида циркония при высоких температурах, что также приводит к образованию кристаллической моноклинной структуры. Можно констатировать, что исходные образцы прекурсоров керамики характеризуются преимущественным присутствием преимущественно одной кристаллической фазы: гидроксида алюминия — байерита со следовыми количествами < 2% гиббсита (рис. 3), однако по мере повышения температуры вплоть до 550°C в них обнаруживаются кристаллиты  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и соответствующих оксидов лантана (III), иттрия (III), церия (III) (табл. 4).

**Таблица 4.** Результаты рентгенофазового анализа образцов, термообработанных при температуре 550°C

№	Фазовый состав	Содержание, %	ОКР, нм
1	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	97	89
	$t\text{-ZrO}_2$	2	-
	$\text{La}_2\text{O}_3$	1	-
2	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	91	70
	$t\text{-ZrO}_2$	6	-
	$\text{Ce}_2\text{O}_3$	3	-
3	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	93	72
	$t\text{-ZrO}_2$	4	-
	$\text{Y}_2\text{O}_3$	2	-



**Рис. 3.** Рентгеновские дифрактограммы образцов дисперсной оксидной системы, высушенных при 80°C; номера образцов соответствуют номерам экспериментов табл. 1.



**Рис. 4.** Рентгеновские дифрактограммы дисперсной оксидной системы, высушенные при 1100°C; номера образцов соответствуют номерам экспериментов табл. 1.

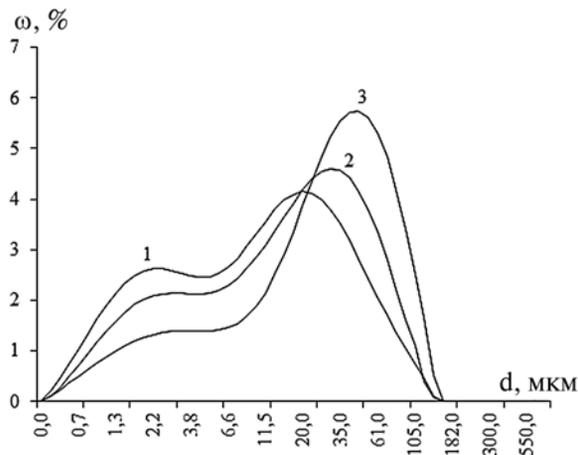
При дальнейшем повышении температуры вплоть до 1100°C формируются оксиды  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $c$ - $\text{ZrO}_2$  с сохранением некоторого количества  $t$ - $\text{ZrO}_2$ , оксиды церия (III)  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и иттрия(III)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а также сложный оксид лантана (III)  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (рис. 4, табл. 5).

Согласно данным анализа размеров частиц, полученные образцы представляют собой высокодисперсные системы (рис. 5), характеризующиеся бимодальной зависимостью распределения частиц по размерам.

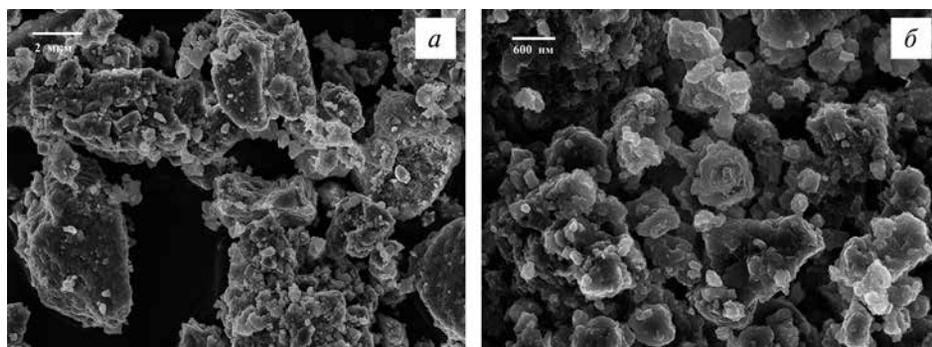
Так, например, для образца № 3 (система  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{ZrO}_2$ - $\text{La}_2\text{O}_3$ ), сформированного при 80°C, характерно распределение частиц по размерам с максимумами 2.2

**Таблица 5.** Результаты рентгеновского фазово-структурного анализа образцов термообработанных при температуре 1100°C

№	Фазовый состав	Содержание, %	ОКР, нм
1	$t$ - $\text{ZrO}_2$	23	28
	$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	71	22
	$c$ - $\text{ZrO}_2$	5	26
	$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	~1	57
2	$t$ - $\text{ZrO}_2$	28	31
	$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	61	35
	$c$ - $\text{ZrO}_2$	8	30
	$\text{Ce}_2\text{O}_3$	3	201
3	$t$ - $\text{ZrO}_2$	26	29
	$\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$	65	32
	$c$ - $\text{ZrO}_2$	6	29
	$\text{Y}_2\text{O}_3$	3	28



**Рис. 5.** Распределение частиц по размерам для образца № 3 (система  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ ), термообработанного при  $^{\circ}\text{C}$ : 1–80, 2–550, 3–1100



**Рис. 6.** Микрофотографии частиц прекурсора оксидной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  при 80 $^{\circ}\text{C}$ : 15000 $\times$  (а); 45000 $\times$  (б).

и 19.9 мкм, для той же системы при 550 $^{\circ}\text{C}$  — 2.9 и 30.2 мкм, при 1100 $^{\circ}\text{C}$  — 3.3 и 46.0 мкм соответственно. При этом средний диаметр частиц данной системы при 800 составляет 17.87 мкм, после термообработки при 550 $^{\circ}\text{C}$  — 22.68 мкм, при 1100 $^{\circ}\text{C}$  — 33.01 мкм.

Очевидно, что речь идет о размерах агрегатов, полученных в результате агломерации наноразмерных частиц. Последнее подтверждается данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 6). Так, к примеру, в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ , сформированной при 80 $^{\circ}\text{C}$ , наблюдаются частицы неправильной формы, которые можно считать образующими, с размерами порядка 100–400 нм.

Детальное исследование сформированных дисперсных систем с помощью сканирующей электронной микроскопии демонстрирует сложную структуру агрегатов частиц, состоящих из более мелких наноразмерных образований неправильной формы. На приведенном изображении фрагмента поверхности частиц (рис. 6) размер агрегатов лежит в пределах 2–6 мкм, а размер базовых частиц составляет 120–400 нм.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, можно констатировать факт получения прекурсоров оксидных систем  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ , где  $M = \text{La, Y, Ce}$ , с помощью электрогенерированных реагентов и последующим прекращением в кристаллические формы в результате термообработки осадков. Исходные образцы характеризуются присутствием преимущественно одной кристаллической фазы — гидроксида алюминия — байерита со следами гиббсита. По мере повышения температуры вплоть до  $550^\circ\text{C}$  в них обнаруживаются кристаллические фазы:  $t\text{-ZrO}_2$ ,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и соответствующие оксиды лантана (III), иттрия (III) и церия (III). При дальнейшем повышении температуры вплоть до  $1100^\circ\text{C}$  формируются  $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $c\text{-ZrO}_2$  с сохранением некоторого количества  $t\text{-ZrO}_2$ , оксиды церия (III)  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  и иттрия (III)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а также сложный оксид лантана (III)  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Данные рентенофазово-структурного анализа косвенно подтверждаются результатами термоанализа. Исследование распределения частиц исследуемых систем по размерам демонстрирует четко выраженный бимодальный характер со средним размером мод в несколько единиц и десятков микрометров. Данные частицы представляют собой агрегаты более мелких наноразмерных образований (преимущественно с размерами 100–400 нм), что подтверждается прямыми наблюдениями с помощью электронной сканирующей микроскопии.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 № 075-01508-23-00. Тема исследования: «Создание научных основ получения новых мультифункциональных материалов широкого спектра применения».

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Морозова Л. В., Панова Т. И., Дроздова И. А., Шилова О. А. Особенности получения нанокерамики на основе стабилизированного диоксида циркония различного функционального назначения // Перспективные материалы. 2011. № S13. С. 561–568.
2. Naglieri V., Palmero P., Montanaro L., Che J. Elaboration of Alumina-Zirconia Composites: Role of the Zirconia Content on the Microstructure and Mechanical Properties // Materials. 2013. V. 6. № 5. P. 2090–2102.
3. Yinping Y., Jiangong L., Huidi Z., Jianmin C. Microstructure and Mechanical Properties of Yttria-Stabilized  $\text{ZrO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  Nanocomposite Ceramics // Ceramics International. 2008. V. 34. № 8. P. 1797–1803.
4. 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. V. 30. № 3. P. 649–656.