

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

На правах рукописи



Мухамадеев Артур Эдуардович

**ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ФЕРРИТОВ s, d – ЭЛЕМЕНТОВ С
ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ**

2.6.9. Технология электрохимических процессов и защита от коррозии

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук,
профессор Дресвянников А. Ф.

Казань, 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. Получение ферритов с применением анодного растворения железа и их физико-химические свойства.....	12
1.1 Анодное растворение железа.....	13
1.1.1 Диаграмма Пурбе для системы Fe – H ₂ O	13
1.1.2 Механизмы анодного растворения железа	16
1.1.3 Влияние природы аниона на механизм растворения железа	25
1.1.4 Влияние Cl ⁻ на анодное растворение железа.....	28
1.1.5 Совместное влияние ионов NO ₃ ⁻ и/или Cl ⁻ на электрохимический процесс	30
1.1.6 Влияние анионов на изменение морфологии поверхности электродов при анодной поляризации.....	31
1.2 Гидролиз железа (II, III) и образование смешаннолигандных аквагидроксокомплексов в водных растворах	33
1.2.1 Состав и константы устойчивости гидроксокомплексов железа.....	34
1.2.2 Моделирование равновесий в системах Fe(II), An ⁿ⁺ – H ₂ O – OH ⁻ ; Fe(II), An ⁿ⁺ – H ₂ O – OH ⁻ , NH ₃ ; Fe(II) – H ₂ O – OH ⁻ с учетом образования гетероядерных соединений.....	36
1.3 Сложные оксиды железа – ферриты	38
1.3.1 Типы ферритов и их структура	38
1.3.2 Методы получения ферритов в растворах	41
1.3.3 Физико-химические свойства ферритов. Гексаферриты	48
1.3.4 Практическое применение ферритов в качестве фотокатализаторов и магнитных материалов	52
ГЛАВА 2. Методики получения и исследования прекурсоров ферритных систем и ферритов	58
2.1 Методика синтеза дисперсных ферритов.....	58
2.2 Методики исследования состава и структуры порошков	61
2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия	61
2.2.2 Определение дисперсного состава	61
2.2.3 Рентгеновский фазовый анализ.....	62
2.2.4 Методы термического анализа.....	63
2.2.5 Спектральные методы	63
2.2.6 Методика поляризационных измерений.....	63
2.2.7 Статистическая обработка результатов измерений	64

ГЛАВА 3. Закономерности получения ферритов с использованием электрогенерированных реагентов.....	65
3.1 Формирование прекурсоров оксидных систем на основе Fe (II,III) и Ba (II) в водных растворах	65
3.2 Получение модифицированных гексаферритов бария с использованием электрогенерированных реагентов.....	76
3.3 Синтез моноферритов с применением электрогенерированных реагентов	117
ГЛАВА 4. Физико-химические свойства синтезируемых ферритов.....	143
4.1 Фотокаталитические свойства синтезируемых образцов	143
4.2 Магнитные свойства исследуемых образцов.....	147
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	151
СПИСОК УСЛОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	153
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	154

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Сложные оксидные системы на базе железа являются основой магнитных материалов, катализаторов (в том числе, фотокатализаторов), сорбентов. Среди них ферриты являются эффективными функциональными материалами, обладающими уникальными электрическими, магнитными, каталитическими и прочими свойствами.

Учитывая значительное количество малоутилизируемых отходов в виде изделий из углеродистых сталей (использованные трубы, отходы металлообработки, изделия, стружка и т.д.), целесообразно изучить возможные варианты получения сложных оксидов (ферритов) из данных объектов. Одним из вариантов является растворение сталей при определенных условиях, при этом, в ряде случаев целесообразно применение электрохимических методов. Электрохимические методы с использованием растворимых анодов широко применяются для синтеза прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем на основе железа. Суть подхода заключается в электрогенерировании реагентов в электролитах, содержащих катионы щелочных, щелочноземельных, а также d- и f-металлов. В качестве альтернативных источников прекурсоров могут выступать продукты гидролиза соединений, относящихся к техногенным отходам горнорудных, металлургических или химических производств.

Исследование анодного окисления железа в указанных электролитах обладает значительной теоретической и практической ценностью. Оно позволяет детально охарактеризовать электрохимические процессы, протекающие при анодной поляризации железа, а также выявить закономерности формирования новых фаз и их структурных трансформаций при термической обработке. Установление этих закономерностей даёт возможность целенаправленно определять оптимальные условия синтеза прекурсоров и непосредственно сложных оксидов и оксидных систем на основе железа с требуемым химическим составом.

Отдельный научный интерес представляет изучение особенностей формирования осадков в электролизерах различной геометрической конфигурации с вариативным расположением электродов — это позволит управлять морфологией и дисперсностью получаемых продуктов.

В связи с этим актуальной задачей остаётся комплексное изучение электрохимических свойств железных анодов и их сплавов в растворах нитратов и галогенидов:

- щелочноземельных металлов (бария, стронция, магния);
- d-металлов (кобальта, никеля, цинка);
- f-элементов (в частности, лантаноидов).

Не менее важно исследовать механизмы формирования и последующих превращений продуктов взаимодействия этих систем с электрогенерированными реагентами. Реализация такого исследования необходима для развития, как теоретической базы электрохимических процессов, так и практических методик получения прекурсоров сложных оксидных систем на основе железа — основы для синтеза ферритов с заданными функциональными характеристиками (каталитическими, магнитными, электрическими и др.).

Степень разработанности темы исследования

В научной литературе подробно рассмотрены процессы анодного растворения железа при поляризации как постоянным, так и переменным током в агрессивных средах, в том числе содержащих галогенид-ионы. Согласно современным представлениям, галогенид-ионы способны полностью или частично замещать кислород на поверхности железного (стального) электрода с образованием поверхностных комплексных соединений, отличающихся повышенной растворимостью.

Тем не менее, несмотря на значительное число опубликованных работ, посвящённых исследованию коррозионно-электрохимических свойств железных анодов, закономерности их растворения в условиях анодной поляризации в растворах с различным катионным составом и варьируемым

количественным соотношением анионов остаются недостаточно изученными. Кроме того, в доступной научной литературе содержится крайне ограниченный объём сведений о применении стальных (железных) анодов для электрохимического синтеза прекурсоров наноструктурированных сложных оксидов и оксидных систем на основе Fe, Ba, Sr, Mg, Zn, Co и Ce.

Целью работы является разработка электрохимических способов получения ферритов с выявлением особенностей электрохимического поведения анода из углеродистой стали 3 в растворах, содержащих нитраты Ba, Sr, Mg, Zn, Co, Ce, в том числе в условиях его применения в электролизерах с различным расположением электродов, а также определение строения, состава и физико-химических свойств продуктов анодного растворения и их фазовых превращений в ходе термического воздействия.

Для достижения цели решаются следующие задачи:

- Выявление закономерностей анодного растворения железа в растворах, содержащих NO_3^- , Cl^- , OH^- анионы и катионы H_3O^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+} в условиях гальваностатической поляризации и плоскопараллельного и коаксиального расположения электродов электролизера;
- Выявление особенностей процессов, протекающих в электролизерах с различным расположением и геометрической конфигурацией электродов;
- Установление условий существования и закономерностей формирования прекурсоров оксидов железа в объеме электролитов в виде поли- и гетероядерных комплексов и малорастворимых соединений;
- Определение условий образования прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем при гальваностатической поляризации железа, а также фазовых превращений осадка и продуктов его трансформации при повышенной температуре.

Научная новизна

1. Разработаны подходы к получению ферритов с использованием электрогенерированных реагентов Fe^{2+} - и OH^- -ионов, в частности: моноферрита цинка с небольшой долей оксида железа, – осаждением в

результате повышение pH реакционной среды в объеме бездиафрагменного электролизера-реактора за счет перемещения OH^- -ионов с массами электролита, организованного направленным движением пузырьков водорода, выделяющегося на катоде в процессе электролиза растворов соответствующих соединений.

2. Установлено, что при анодном растворении стали 3 в электролитах 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,023$ М HCl ; 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,046$ М HCl ; 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,03$ М BaCl_2 значения анодного выхода по току составляют: 36%; 94%; 73 %, соответственно. При циклировании наибольшее смещение потенциала порядка 100 мВ в сторону более отрицательных значений наблюдается в растворе 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,03$ М BaCl_2 , что свидетельствует о большей деградации стального анода в условиях поляризации, по сравнению с растворами, содержащими хлороводородную кислоту: с большим ее содержанием – смещение потенциала в сторону более отрицательных значений составляет 50 мВ, а с меньшим содержанием – 10 мВ.

3. Показано, что осадок, полученный из электролита состава 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,03$ М BaCl_2 в реакторе-электролизере с плоскопараллельным расположением электродов при плотности анодного тока 100 мА/см² в течение двух часов, преимущественно содержит хорошо окристаллизованные гидроксиды, оксиды железа (II, III) и аморфную фазу. Повышение температуры прокаливания осадка с 950 до 1250°C приводит к росту выхода гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ до 93 %.

4. Установлено, что при электролизе кислых растворов, например, 0,15 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 0,046$ HCl , образуется осадок, при сушке которого при 100°C кристаллизуются моноферрит цинка ZnFe_2O_4 в кубической структуре шпинели с выходом 96% и минимальным количеством примеси в виде $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 100 %-ный выход феррита цинка достигается при высокотемпературной обработке (1100°C) порошка, полученного высушиванием осадка.

Теоретическая и практическая значимость работы определяется выявленными закономерностями анодного поведения электрода из стали 3 в

электролитах с различным анионным и катионным составом. В ходе исследования получены экспериментальные данные о поли- и гетероядерных комплексах железа и бария, а также о элементном и фазовом составе, структуре и свойствах частиц, образующихся в результате анодного растворения. Эти сведения могут быть использованы при разработке технологий получения сложных оксидов (ферритов) и оксидных систем на основе железа, в том числе, с использованием в качестве анодов отходов в виде изделий из углеродистых сталей.

Кроме того, разработаны методические приёмы управления процессом синтеза прекурсоров ферритов в условиях анодного растворения низкоуглеродистой стали в электролизерах с коаксиальной и плоскопараллельной конфигурацией электродов. Применение данных приёмов обеспечивает возможность целенаправленного формирования сложных оксидов железа с контролируемым элементным и фазовым составом, а также с заданными характеристиками частиц (в том числе морфологическими и дисперсными).

Методология и методы исследования. Методологическая основа исследования электрохимического поведения анода из низкоуглеродистой стали (в том числе в электролизерах различной конфигурации) построена на принципе комбинированного применения независимых методов, дающих взаимодополняющие результаты. Особое внимание уделено верификации данных: электрохимическое поведение стального (железного) анода в условиях поляризации постоянным током оценивалось независимыми методами в средах, содержащих нитрат- и хлорид-анионы, а также катионы бария, стронция, магния, цинка, кобальта и церия.

Для изучения процессов, протекающих в системе, использован комплекс методов:

- электрохимические — вольтамперометрия (включая циклическую), хронопотенциометрия, потенциометрическое титрование;

- рентгенофлуоресцентный анализ — для определения элементного состава осадков и продуктов их высокотемпературной трансформации;
- рентгенофазовый анализ — для идентификации кристаллических фаз;
- термический анализ — для оценки термической устойчивости и выявления стадий фазовых превращений;
- ИК-спектроскопия — для установления функциональных групп и характера химических связей;
- электронная сканирующая микроскопия — для изучения морфологии, микроструктуры осадков, продуктов их трансформации и размеров частиц;
- динамическое светорассеяние — для определения распределения частиц по размерам в объёме раствора.

С помощью данного комплекса методов исследованы процессы формирования поли- и гетероядерных комплексов, образования первичных частиц прекурсоров оксидных систем на основе железа и других металлов в объёме электролита при гальваностатической поляризации, а также электрохимические реакции с участием анодов из углеродистой стали, процессы осадкообразования и физико-химические свойства полученных осадков.

На защиту выносятся:

1. Особенности анодного растворения стали 3 (железа) в кислых и нейтральных средах, содержащих нитрат- и хлорид-анионы, катионы бария, стронция, магния, цинка, кобальта, церия в различном соотношении, в условиях гальваностатической поляризации.
2. Закономерности формирования прекурсоров сложных оксидов и оксидных систем на основе железа и перечисленных выше металлов в объёме электролита в условиях электрогенерирования реагентов в бездиафрагменных электролизерах с плоскопараллельным и коаксиальным расположением электродов при гальваностатической поляризации и использовании растворимого анода из низкоуглеродистой стали.

3. Условные схемы превращения электрогенерированных реагентов, полученных при гальваностатической поляризации электродов в растворах, содержащих нитрат и хлорид анионы, катионы бария, стронция, магния, цинка, кобальта, церия, а также прекурсоров сложных оксидных систем на основе железа в условиях высоких температур.

4. Физико-химические свойства прекурсоров и, непосредственно, оксидных систем на основе Fe, синтезированных электролизом с применением растворимого стального анода и последующей термообработкой осадка.

Достоверность результатов достигается благодаря использованию современных электрохимических и физико-химических методов исследования, которые обеспечивают сходимость, воспроизводимость, точность и корректность экспериментальных данных, полученных разными методами, а также сопоставлением полученных экспериментальных результатов с литературными данными.

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 диссертации.

Работа выполнена при частичной поддержке государственного задания на оказание государственных услуг (выполнение работ) от 29.12.2022 г. №075-01508-23-00 «Создание научных основ получения новых multifunctional материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008) на оборудовании ЦКП «Нanomaterialы и нанотехнологии» ФГБОУ ВО КНИТУ.

Апробация результатов

Основные результаты исследования докладывались на научных конференциях: XXXI Международная научно-практическая конференция «Приоритетные направления развития науки и технологий (Тула, 2022 г.), I

Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (Казань, 20–23 ноября 2023 г.), X Всероссийская конференция с международным участием, посвященная 190-летию со дня рождения Д.И. Менделеева «Физико-химические процессы в средах и на межфазных границах» ФАГРАН–2024 (г. Воронеж, 23–25 сентября 2024 г.), XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии (7–12 октября, 2024 г., Федеральная территория «Сириус», Россия), III Международная конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов», памяти чл.-корр. РАН Ю.М. Полукарова (26–27 ноября 2024 г., Москва), II Всероссийская научная конференция с международным участием «Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии» (Казань, 29–31 октября 2025 г.).

Публикации

По результатам исследований опубликовано 15 научных работ, включая 8 статей, представленные в журналах, рекомендованных Перечнем ВАК.

Объем и структура работы

Диссертационная работа изложена на 191 страницах, иллюстрирована 82 рисунками, 26 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 328 ссылок. 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.

ГЛАВА 1. ПОЛУЧЕНИЕ ФЕРРИТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА И ИХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Отходы изделий из металла — главным образом, углеродистой стали, — образуются в результате любой производственной деятельности и в процессе эксплуатации готовых конструкций. Это изделия, не подлежащие восстановлению, стальная стружка, отрезки, отходы производства. Металлический лом в большом количестве образуется в транспортной, строительной сфере, в быту. Утилизации подлежат станки, заводское оборудование, транспорт и изделия со 100% износом. Несмотря на доказанную экономическую эффективность, процесс переработки металлолома имеет свои недостатки. В ходе дробления, резки, очистки металлического лома образуется много отходов. В настоящее время перерабатывается около 85% всех стальных изделий, срок службы которых истек.

Согласно ГОСТ 2787–2024 «Металлы черные вторичные» металл, подлежащий переработке методами металлургии, не должен быть горелым, разъеденным кислотами и проржавленным. Не допускается применение горелой и разъеденной кислотами стружки. Суммарное содержание безвредных примесей и масла в брикетах не должно превышать 1% масс.

Поскольку количество стальных изделий, утративших потребительские свойства и не пригодных к дальнейшей эксплуатации год от года возрастает, и значительная часть их не пригодна к переработке металлургическими способами, идет постоянный поиск новых подходов к переработке подобных объектов с получением высокомаржинальных продуктов. Таким продуктом являются ферриты, являющиеся материалами высокотехнологичных отраслей. Поэтому представляет интерес разработка подходов, включающих одновременно переработку данного вида сырья и получение материалов с определенными физико-химическими свойствами. Одним из вариантов

является развитие электрохимических методов, применяющих электролиз с растворимым (например, стальным) анодом. При этом необходимым является выявление, как особенностей анодного растворения углеродистой стали в различных условиях, так и установление закономерностей формирования предшественников ферритов, либо непосредственно самих ферритов, в условиях электролиза, а также оценка свойств синтезированных продуктов. Низко- и среднеуглеродистые стали являются материалами с высоким содержанием железа (98–99 %), следовательно существует возможность получения на их основе продуктов достаточно высокой чистоты. С некоторым приближением их электрохимическое поведение можно рассматривать, как поведение железного электрода в условиях анодной поляризации в различных средах.

1.1 Анодное растворение железа

1.1.1 Диаграмма Пурбе для системы Fe – H₂O

Для оценки результатов коррозионного разрушения и анодного растворения металлов применяется диаграмма Пурбе, являющаяся приемом изучения равновесий в системе металл – вода.

Она позволяет определить возможность протекания коррозии с водородной или кислородной деполяризацией.

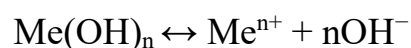
Диаграммы Пурбе учитывают три возможных типа равновесия:

1. связанные с обменом электрическими зарядами:



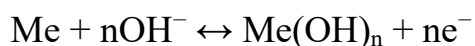
Определяются величиной потенциала и не зависят от pH. Линии, характеризующие равновесия, параллельны оси pH;

2. не связанные с обменом электрическими зарядами:



Определяются величиной pH и не зависят от потенциала. Линии, характеризующие равновесия, параллельны оси потенциалов;

3. зависящие от потенциала и pH, например, в случае металл-оксидных электродов:



В простейшем случае потенциал электрода описывается выражением:

$$E_{\text{OH}^-/\text{Me}} = E^{\circ}_{\text{OH}^-/\text{Me}} - 0,059\text{pH}$$

Угол наклона линии равновесия определяется исходя из уравнения электродной реакции.

На рисунке 1.1 представлена упрощенная диаграмма Пурбе для железа в водном растворе электролита при температуре $T = 298 \text{ K}$ и концентрации ионов металла 10^{-6} моль/л.

Значения pH соединений и ионов железа в аэрированной воде отличаются от pH таковых в толще раствора.

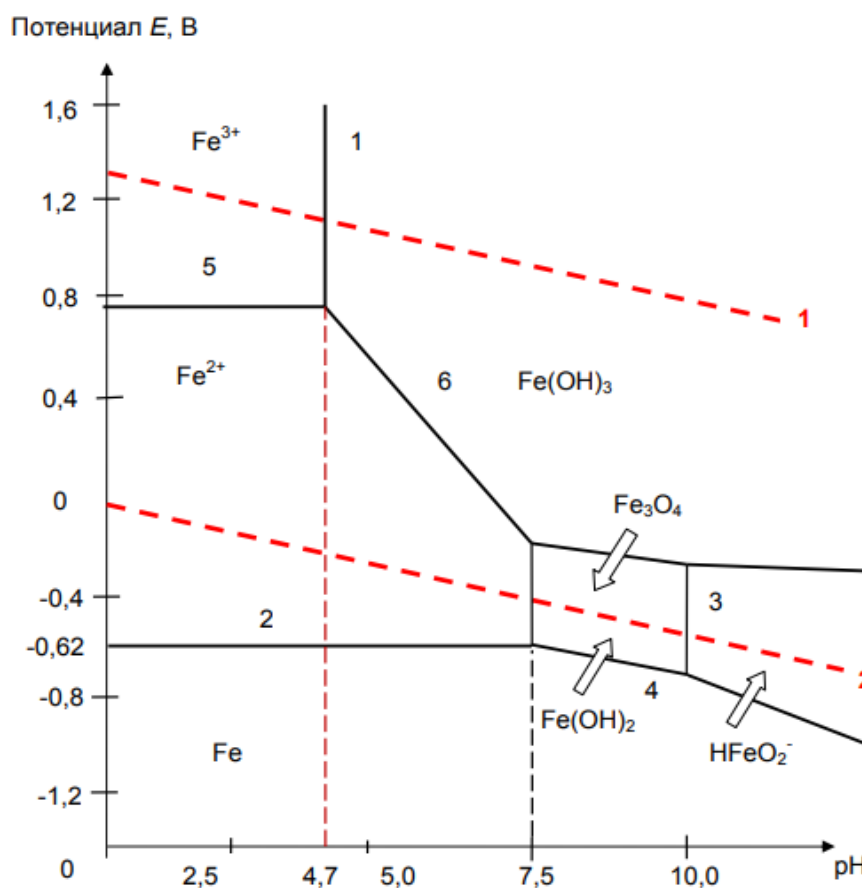


Рисунок 1.1 Диаграмма Пурбе для систем железо – вода

1. Горизонтальные линии соответствуют равновесиям, не зависящим от pH, например, линия 2:



Если в реакции помимо H^{+} и OH^{-} участвуют другие ионы, их активность принимается равной 10^{-6} . В соответствии с реакцией

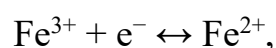


потенциал электрода вычисляется с помощью уравнения Нернста:

$$E = -0,441 + 0,059/2 \lg 10^{-6} = -0,621 \text{ В}$$

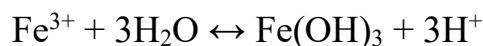
Ниже горизонтальной линии, проходящей через $E = -0,621 \text{ В}$, железо практически не корродирует (содержание ионов Fe^{2+} в растворе не превышает 10^{-6} моль/кг).

Линия 5 соответствует реакции:

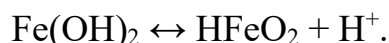


поскольку активности двухвалентного и трехвалентного железа одинаковы, $E = E^{\circ} = 0,771 \text{ В}$.

2. Вертикальным линиям соответствуют равновесия, не зависящие от потенциала. Так, вертикальный участок линии 1, соответствует реакции:



(при превышении равновесного значения $\text{pH} = 4,7$ гидроксид железа (III) начинает выпадать в осадок), линия 3 соответствует реакции:



3. Наклонные линии соответствуют равновесиям процессов окисления и восстановления, зависящим от pH , например, линия 6:



При повышении pH гидроксид железа (II) выпадает в осадок.

Линия 4 соответствует реакции: $\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \leftrightarrow \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$;

$$E = -0,05 - 0,059\text{pH}.$$

На рисунке 1.2 представлена зависимость скорости коррозии железа от кислотности среды. Из рисунка 1.2 видно, что наибольшая скорость коррозии железа наблюдается в сильноокислой среде ($\text{pH} \approx 1-2$). По мере увеличения кислотности среды скорость коррозии уменьшается и при $\text{pH} \approx 12-13$ достигает минимального значения.

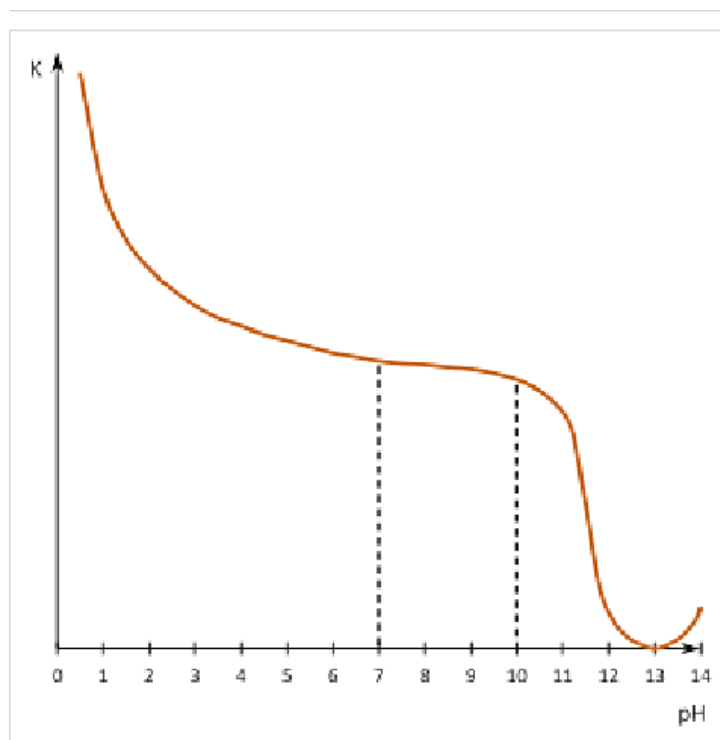


Рисунок 1.2 Зависимость скорости коррозии железа от кислотности среды

В весьма щелочной среде ($\text{pH} > 13\text{--}14$) скорость коррозии металла снова возрастает в результате растворения оксидных пленок железа с образованием комплексов железа в высшей степени окисления.

1.1.2 Механизмы анодного растворения железа

Среди материалов, подверженных коррозии, железо и его сплавы занимают центральное место [1]. На коррозию Fe сложным образом влияют факторы окружающей среды, особенно в морской среде, железобетоне и других сильно загрязненных средах, среди которых ключевую роль играет присутствие специфических агрессивных анионов, таких как Cl^- и SO_4^{2-} [2], [3]. Кроме того, HBF_4 широко используется в качестве добавки к электролиту при электроосаждении железа и других металлов в электролизной промышленности [4], а HClO_4 часто используется в качестве вспомогательного электролита при исследовании ингибиторов коррозии [5], [6].

На протяжении многих лет проводились обширные исследования, направленные на понимание сложного влияния агрессивных анионов на

коррозию железа [7–14]. Хорошо известно, что ионы Cl^- с малым радиусом и высокой проникающей способностью могут разрушать оксидную пленку на поверхности материалов на основе железа и значительно ускорять коррозию за счет вовлечения в процесс растворения железа. Это приводит к явлению, широко известному как «точечная коррозия» из-за неравномерной адсорбции ионов на поверхности [7–9]. Аналогичным образом, SO_4^{2-} может способствовать протеканию коррозии железа в различных средах посредством известного механизма последовательного растворения [10–12] и каталитического механизма [13], [14]. Считается, что ClO_4^- и BF_4^- слабо адсорбируются на поверхности металла и не имеют склонности являться лигандами в сложных соединениях [15–16].

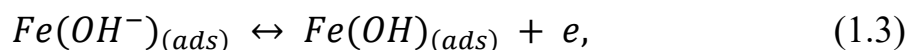
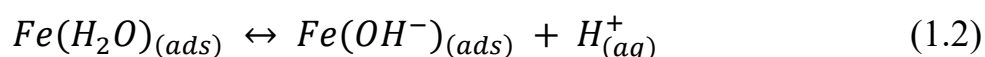
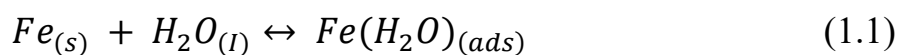
На начальном этапе исследований в этой области поляризационная кривая, полученная с использованием дисковых вращающихся электродов с кольцом, использовалась преимущественно для изучения влияния анионов на коррозию железа [17–19], при этом классические исследования проведены Бокрисом [10–12] и Хойслером [13–14]. Однако, выяснение сложного механизма реакции исключительно с помощью стационарной поляризационной кривой является чрезвычайно непростой задачей, особенно для процессов многоэлектронного переноса при анодном растворении железа, поскольку определение механизма основано на анализе наклонов Тафеля. Данный подход включает в себя множество сомнительных и сильно ограничивающих допущений [20]. Более того, поляризационная кривая предоставляет относительно мало информации с учетом сложности исследуемого процесса [21]. Позднее была внедрена электрохимическая импедансная спектроскопия для анализа многостадийных коррозионных процессов, включающих перенос электронов, промежуточную стадию реакции и формирование адсорбированной фазы [22–24]. Однако процесс растворения металла сложно оценивать по количеству емкостных или индуктивных контуров, поскольку их происхождение и физический смысл трудно интерпретировать [25–27]. Кроме того, эти макроэлектрохимические

методы затрудняют количественный анализ влияния анионов на анодное растворение железа, особенно при изучении кинетики реакции [28]. В последнее время для более точного описания коррозионного процесса применяют независимые аналитические методы, включая макро- и микроэлектрохимические, а также теоретические расчеты.

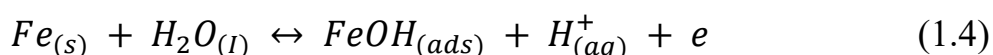
Методы сканирующего зондирования, относительно недавно разработанные в электрохимии, представляют собой новый подход к исследованию механизмов анодного растворения и коррозии, включают метод сканирующих вибрирующих электродов [29–31], спектроскопию локализованного электрохимического сопротивления [32–34] и сканирующую электрохимическую микроскопию (СЭХМ) [35]. Среди них СЭХМ является наиболее мощным инструментом благодаря своему высокому пространственному разрешению и электрохимической чувствительности, позволяющим на месте охарактеризовать морфологию и окислительно-восстановительную активность поверхности раздела металл/электролит. Используемый множество режимов работы, СЭХМ широко используется при исследовании растворения, пассивации и локальной коррозии железа и его сплавов в растворах различного анионного состава. В работе [28] модифицированный режим СЭХМ с ультрамикроэлектродом из железа в качестве наконечника был использован для мгновенного разделения кажущегося течения процесса коррозии железа на собственно окисление железа и реакцию восстановления доноров протонов, что позволило получить характерные кинетические параметры процессов выделения водорода и окисления железа посредством моделирования в среде «COMSOL». Однако большинство исследований в опубликованной литературе сосредоточено на механизме растворения и распределении реакционной способности поверхности железа; при этом изучению совместного влияния анионов на анодное растворение железа уделялось мало внимания, а механизм анионного действия на атомарном уровне не выяснен.

Для выявления последнего используют теорию функционала плотности (ТФП) — мощный инструмент для описания механизма реакции на атомарном уровне и согласования молекулярного моделирования с экспериментальными результатами. Этот подход широко используется для оценки эффективности ингибирования коррозии сплавов на основе железа путем моделирования адсорбции вещества на поверхности металла. При моделировании взаимодействия агрессивных сред с поверхностью железа, Алтарон и соавторы провели ТФП–моделирование адсорбции Cl^- -ионов на поверхности Fe (100), чтобы оценить влияние атомарного хлора на анодное растворение Fe. Нонг и др. выполнили ТФП–моделирование взаимодействия между Cl^- и SO_4^{2-} на Fe в плоскости (100) и показали, что ингибирование взаимной адсорбции этих двух анионов на поверхности Fe вызвано физической конкурентной адсорбцией данных ионов и их совместным усилением коррозии по сравнению с действием одного вида анионов.

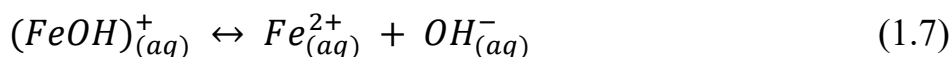
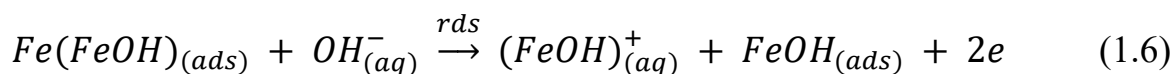
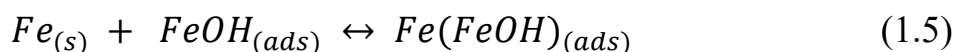
Для определения диапазона активного растворения Хойслер [36] предложил «автокаталитический механизм», основанный на экспериментально наблюдаемом наклоне Тафеля, равном 30 мВ/дек., и порядке протекания реакции при pH, равном 2. Этот механизм состоит из двух последовательностей параллельных реакций растворения железа. В первой последовательности (реакции 1.1–1.3), которая не требует расхода большого количества железа и характеризуется малыми значениями тока коррозии, образуются каталитически активные частицы



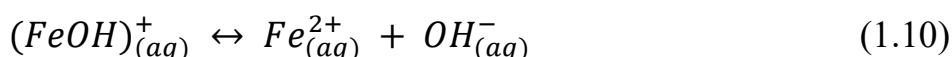
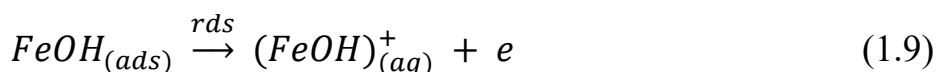
Суммирование реакций 1.1–1.3 дает реакцию 1.4, поэтому часто таким образом в сжатой форме описывается начальная стадия образования катализатора в «автокаталитическом механизме» Хойслера



Согласно Хойслеру, реакции 1.5–1.7 являются второй и основной последовательностью реакций растворения железа, которые производят большую часть анодного тока. Важно отметить, что в этой последовательности стадия 1.6, определяющая скорость, не является истинной стадией элементарной реакции, поскольку она демонстрирует одновременную передачу двух электронов, что маловероятно и не согласуется с электрохимической теорией, описывающей элементарные реакции



Эксперименты, проведенные Бокрисом и соавторами, продемонстрировали наклон Тафеля, равный 40 мВ/дек., и порядок реакции в зависимости от рН, равный –1,2. Авторы исследования Бокрис, Деспич и Дражич предложили механизм, позже названный «механизмом Бокриса, Деспича, Дражича (БДД)» или «последовательным механизмом», который представлен реакциями 1.8 и 1.10. Эта последовательность реакций начинается так же, как и в механизме Хойслера, продемонстрированном уравнениями 1.1–1.3, которые аналогичны реакции 1.8 в последовательном механизме БДД. Однако, в механизме БДД $FeOH_{(ads)}$ не является «второстепенным» агентом, не действует как катализатор в некоем параллельном процессе реакции, при котором вырабатывается большая часть анодного тока. Он проходит «основную стадию» и далее окисляется на последовательной стадии переноса одного электрона посредством реакции 1.9, определяющей скорость. Последний химический этап 1.10 в механизме БДД совпадает с реакцией 1.7 в механизме Хойслера:



Оба этих механизма растворения железа являются автокаталитическими (Хойслер) и последовательными (Бокрис, Деспич, Дражич (БДД)), и получены исходя из стационарных поляризационных кривых вблизи потенциала разомкнутой цепи ПРЦ, предполагая, что каждый элементарный акт соответствует уравнению Тафеля с коэффициентом переноса заряда 0,5 [36, 37].

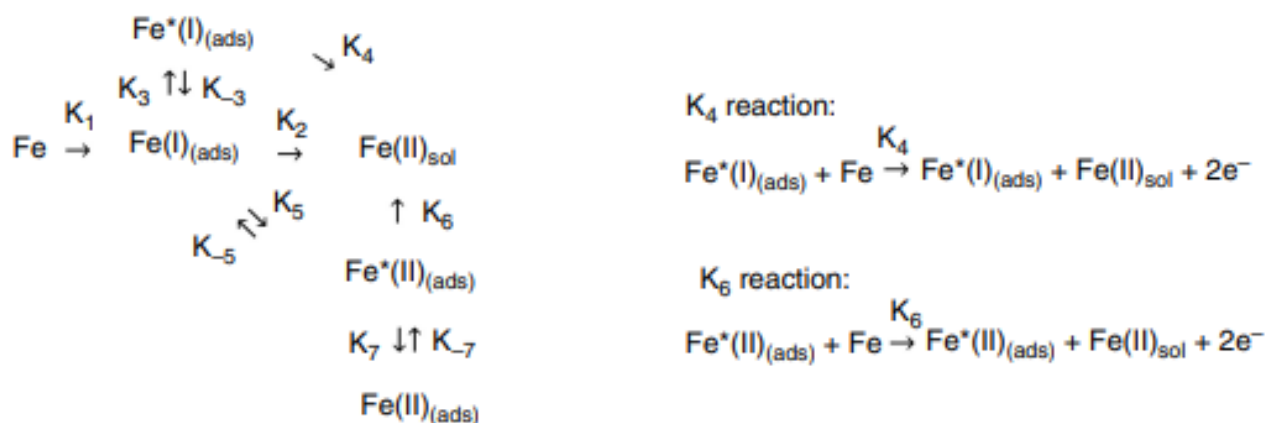


Рисунок 1.3 Схема многолучевого механизма растворения железа, предложенного Кеддамом и др.

Годы спустя Эпелбоин и Кеддам показали, что экспериментальные данные об импедансе растворения железа вблизи ПРЦ содержат высокочастотную емкостную петлю, связанную с емкостью двойного слоя, параллельно с сопротивлением переноса заряда, и низкочастотную индуктивную петлю, связанную с адсорбированными гидроксидными промежуточными соединениями, что, по-видимому, согласуется как с каталитической активностью (Хойслер) так и с последовательным (БДД) механизмом. Однако, при моделировании последовательного механизма (БДД) продемонстрировано, что результирующие спектры импеданса вблизи ПРЦ демонстрируют только одну емкостную петлю, что не согласуется с экспериментальными данными, полученными в этом диапазоне потенциалов. Поэтому исследователи подвергли сомнению некоторые положения, лежащие в основе последовательного механизма (БДД), например, о том, что первая стадия окисления с образованием $FeOH_{(ads)}$ (реакция (1.8)) протекает в

состоянии, близком к равновесному. Основной их аргумент заключался в том, что в диапазоне активного растворения (близком к ПРЦ) потенциал более положителен по сравнению с обратимым потенциалом этой реакции и обратной реакцией восстановления можно пренебречь. Они также поставили под сомнение практику использования коэффициента переноса заряда, равного 0,5, для всех элементарных стадий, поскольку, согласно электрохимической теории, коэффициент переноса заряда для элементарной стадии реакции может принимать любое значение от нуля до единицы [38]. После пересмотра предположения о последовательном механизме (БДД), Эпельбоин и Кеддам смоделировали импедансную характеристику анодного растворения железа вблизи потенциала разомкнутой цепи [39].

В ключевом исследовании 1981 года Кеддам и соавторы изучили механизмы растворения железа при различных значениях pH в более широком диапазоне потенциалов, используя стационарные поляризационные измерения и измерения электрохимического импеданса (ЭХИ) [40–41]. Согласно механизму, предложенному в этом исследовании, воспроизведенном на схеме 1.3, существуют три параллельных пути растворения железа. Эти три пути реконструированы на рисунке 1.4, который можно использовать для доказательства включения механизма БДД (путь 1), механизма Хойслера (путь 2) и дополнительного пути 3.

Первой стадией всех трех маршрутов процесса, предложенных Кеддамом и др., является реакция окисления, зависящая от pH, в ходе которой образуется адсорбированный одновалентным железом промежуточный продукт $\text{Fe(I)}_{(\text{ads})}$ [40–41]. Даже если Кеддам и др. не указывают его состав, сравнивая с первой стадией в механизмах Хойслера [36] и Бокриса [37], можно сделать вывод, что $\text{Fe(I)}_{(\text{ads})}$, вероятно, представлен $\text{FeOH}_{(\text{ads})}$ [37]. На следующих стадиях $\text{Fe(I)}_{(\text{ads})}$ участвует в трех различных параллельных реакциях.

Предполагается, что путь 1 является наиболее важным в области активного растворения. Если учесть, что согласно Кеддаму и соавт.

соединение двухвалентного железа $\text{Fe(II)}_{(\text{aq})}$, показанное на рисунке, может представлять $(\text{FeOH})^+_{(\text{aq})}$, путь 1 аналогичен последовательному механизму БДД, представленному реакциями (10) и (11), с тем отличием, что авторы [40–41], считают первую стадию необратимой, а не близкой к равновесной, как предполагали Бокрис и др. [37].

Путь 2 механизма Кеддама, заметный при более положительных потенциалах, аналогичен автокаталитическому механизму Хойслера по реакциям (7) и (8). Следуя общей первой стадии, на которой формируется $\text{Fe(I)}_{(\text{ads})}$, в дальнейшем он превращается в каталитически активный поверхностный компонент $\text{Fe}^*(\text{I})_{(\text{ads})}$ [40]. По сравнению со второй стадией механизма Хойслера (реакция 1.5) полагают, что $\text{Fe}^*(\text{I})_{(\text{ads})}$ представляет собой $\text{Fe(FeOH)}_{(\text{ads})}$. В основной реакции, определяющей скорость процесса, атом железа окисляется с одновременным высвобождением двух электронов, как и предполагал Хойслер посредством реакции 1.6. Здесь можно высказать те же критические замечания, что и при обсуждении механизма Хойслера, а именно, что эта реакция не может быть элементарной. Единственное различие между самокаталитическим механизмом Хойслера и пути 2 механизма процесса, предложенного Кеддамом — образование каталитически активных соединений $\text{Fe}^*(\text{I})_{(\text{ads})}$ происходит в результате химической реакции, которая, согласно представлениям авторов, «может зависеть от потенциала» [3]. Хотя общая теория скорости протекания химических реакций предполагает, что нерегулярная химическая реакция, подобная рассмотренной, не может зависеть от потенциала, Кеддам и др. использовали это предположение, чтобы лучше согласовать модель с экспериментальными данными поляризационных измерений и результатами ЭХИ.

Путь 3 механизма разветвленных реакций, также заметный при потенциалах, более положительных, чем ПРЦ, включает общую первую стадию, на которой образуется $\text{Fe(I)}_{\text{ads}}$, и за которой следует формирование еще одного каталитически активного соединения — двухвалентного интермедиата железа — $\text{Fe(II)}^*_{\text{ads}}$. По аналогии с механизмом пути 2, сделан

вывод, что $\text{Fe(II)}^*_{\text{ads}}$ представляет собой $\text{Fe(Fe(OH)}_2)_{\text{(ads)}}$. В остальном путь 3 похож на путь 2, причем второй стадией является реакция растворения железа с переносом двух электронов. При еще более положительных потенциалах происходит пассивация железа с образованием $\text{Fe(II)}_{\text{ads}}$ (рис. 1.3).

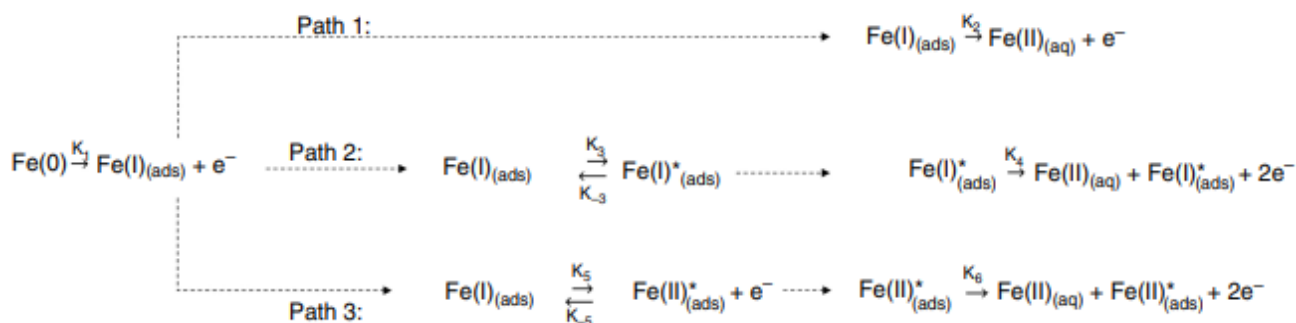


Рисунок 1.4 Измененный многолучевой механизм растворения железа в соответствии со схемой Кеддама и соавт., рис. 1.3 (без учета стадии пассивации)

Морадигади и авторы трансформировали многолучевой механизм (рис. 1.4) и ввели вещества с точным химическим составом, с записью стехиометрически точных стадий реакции (схема, показанная на рис. 1.5, не включает стадию пассивации). Эта схема включает в себя определенную долю неопределенности, однако она позволяет установить связь механизма Кеддама с ранее предложенными последовательными (БДД) и каталитическими механизмами растворения железа в сильноокислых водных растворах. Это также дает прочную основу для расширения схемы Кеддама, учитывающей воздействие на железо хлоридов и углеродистых соединений, присутствующих в водных растворах CO_2 .

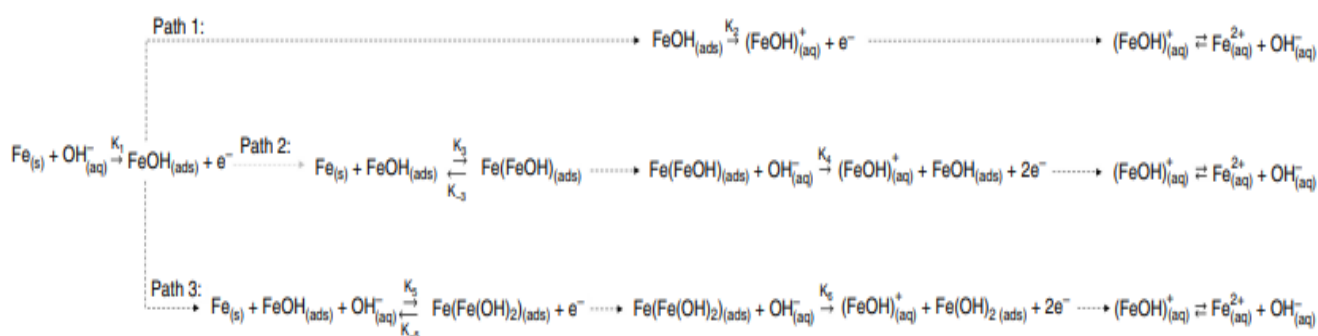


Рисунок 1.5 Трансформированный многолучевой механизм растворения железа, показанный на схеме 1.4 с использованием соединений с точным химическим составом, выведенным по аналогии с последовательным (БДД) и каталитическим (Хойслер) механизмами

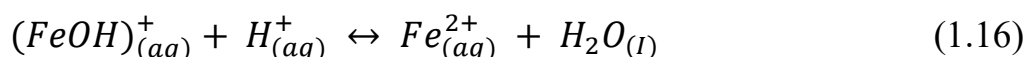
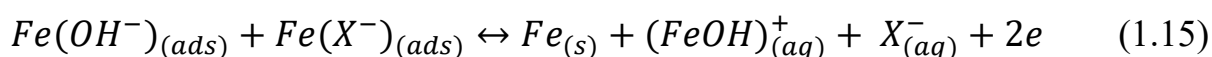
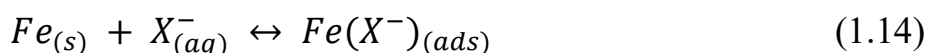
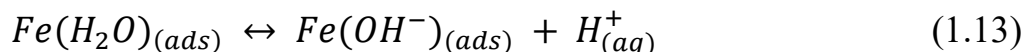
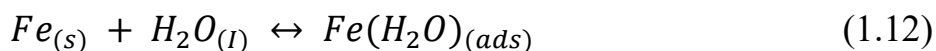
1.1.3 Влияние природы аниона на механизм растворения железа

В литературе сообщается о нескольких важных результатах, касающихся роли анионов в механизме растворения железа [42–49]. Среди них имеются противоречивые выводы относительно роли анионов SO_4^{2-} в механизме растворения железа. Есть данные, указывающие на то, что ионы SO_4^{2-} могут участвовать в растворении железа, в то время как другие результаты указывают на то, что они не оказывают влияния и могут рассматриваться как инертные в отношении этой реакции [42, 44]. С другой стороны, по-видимому, существует консенсус в отношении того, что галогенид-ионы, Cl^- , Br^- и I^- , могут частично вытеснять адсорбированные на поверхности железа OH^- -ионы посредством конкурирующей адсорбции и, таким образом, влиять на растворение железа [42–43, 45, 48–49]. При таком сценарии некоторые исследования утверждают, что галогенид-ионы, такие как Cl^- , могут замедлять анодную реакцию, в то время как в других исследованиях сообщалось об ускоряющем действии ионов Cl^- при растворении железа [42, 48–50]. Влияние йодид-иона I^- на растворение железа рассмотрено Хойслером и Картледжем [45]. Авторы наблюдали S-образные кривые анодной поляризации, указывающие на два наклона Тафеля 60 мВ/дек при более отрицательном потенциале и 30 мВ/дек при более положительном. По мнению авторов, анодное растворение железа протекает в рамках двух параллельных реакций, дающих суммарный ток j_{total}

$$j_{\text{total}} = j_1 + j_2 \quad (1.11)$$

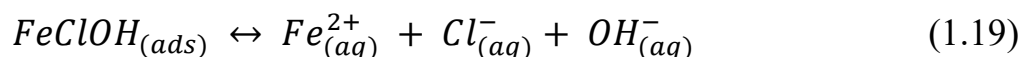
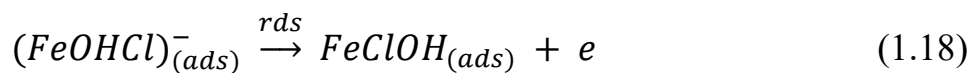
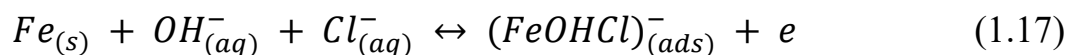
где j_1 - плотность тока, получаемая при растворении железа на поверхности, не содержащей галогенидов (покрытой гидроксидами), наклон Тафеля составляет 30 мВ/дек, и j_2 - плотность тока, получаемая на поверхности железа, покрытой галогенид-ионами, и преобладающая при более отрицательных

потенциалах, наклон Тафеля равен 60 мВ/дек. Влияние каждой составляющей тока зависит от покрытия поверхности галогенид-ионами. Поскольку эти ионы адсорбируются на поверхности железа, а покрытие поверхности гидроксид-ионами уменьшается, плотность тока j_1 уменьшается, учитывая, что каталитический эффект Хойслера ослабевает. Аналогичные механизмы были предложены впоследствии, при этом было высказано предположение, что адсорбированный галогенид-ион конкурирует с гидроксид-ионами путем их адсорбции на поверхности, а затем участвует в механизме реакции растворения железа. Одним из предположений является механизм «ингибирования галогенидов», продемонстрированный реакциями 1.12–1.16. В этом случае адсорбированные промежуточные соединения железа и галогенида $Fe(X^-)_{(ads)}$ (где X является общим галогенид-анионом) «мешают» окислению железа, катализируемому гидроксидом, которое представлено как двухэлектронный перенос согласно (1.15) [42, 48]:



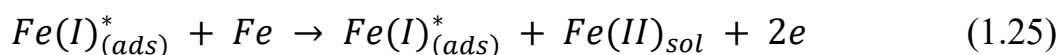
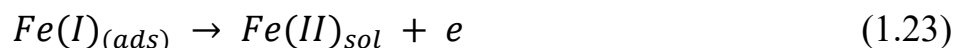
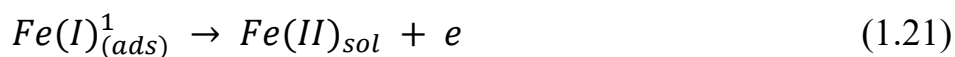
Механизм Куо и Ноб предполагает, что растворение железа протекает по-разному, в зависимости от концентрации ионов хлора [50]. При концентрации выше 0,005 мкМ ионы хлора ускоряют растворение железа, при уменьшении концентрации ниже данного значения они приводят к замедлению реакции. В контексте экспериментов, проведенных в слабокислом растворе (рН 1,1), механизм Куо и Ноб постулирует существование двух параллельных путей растворения железа: первый путь, доминирующий при более высоком анодном потенциале, включает ускорение за счет ионов OH^- в соответствии с механизмом БДД и реакциями 1.8–1.10. При рассмотрении другого пути установлено, что в случае более низкого анодного потенциала,

процесс ускоряется ионами Cl^- , что приводит к образованию адсорбированного промежуточного соединения — хлорогидроксида железа, которое затем восстанавливается в две последовательные стадии (реакции 1.17–1.19):



Макфарлейн и Смедли [47] предложили механизм растворения железа в 4,5 М растворе хлорида и диапазоне pH 0–4, основанный на двух различных наклонах Тафеля, полученных при низкой и высокой плотности тока, начиная с механизма Куо и Ноб [50] для хлоридных растворов, а затем, включая многолучевой механизм [40–41] для сульфатных растворов. В предлагаемом ими механизме реакции 1.20–1.23 имеют сходство с механизмом Куо и Ноб, в то время, как реакции 1.24 и 1.25 напоминают путь 2 механизма Кеддама и др. Разница в том, что в механизмах Куо и Ноб промежуточные продукты — $(\text{FeClOH})_{(ads)}^-$ и $\text{FeClOH}_{(ads)}$ — подвергаются двухэтапному процессу окисления, за которым следует химическая реакция с выделением $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$, как показано уравнениями 1.17–1.19. Напротив, в механизме Макфарлейна и Смедли промежуточным хлоридсодержащим соединением является $\text{FeClOH}_{(ads)}^-$, которое подвергается одноступенчатому окислению с образованием $(\text{FeOH})_{(aq)}^+$ (реакции 1.20 и 1.21), за которыми следует химическая реакция с образованием $\text{Fe}_{(aq)}^{2+}$. В рамках теории Макфарлейна и Смедли реакции 23 и 24 преобладают при более низких анодных потенциалах, где $\text{Fe(I)}_{(ads)}^1$ и $\text{Fe(I)}_{(ads)}$ соответствуют $(\text{FeClOH})_{(ads)}^-$ и $\text{FeOH}_{(ads)}$, соответственно. Кроме того, реакции 1.22–1.25 (которые аналогичны реакциям пути 2 механизма Кеддама) становятся доминирующими при более высоких анодных потенциалах, где $\text{Fe(I)}_{(ads)}^*$ представляет собой каталитическую форму [47]





Дальнейшее сравнение механизма растворения железа в сульфатных и хлоридных растворах проведено Барсиа и Маттосом [46]. Они сообщили, что поляризационные кривые в диапазоне низких анодных токов были такими же, как и те, что опубликованы в работах Кеддама и соавторов, [40–41], т.е. хлорид-ионы не оказывали влияния на механизм реакции растворения железа. По-видимому, согласно результатам ЭХИ, некоторое включение ионов хлора в адсорбированные промежуточные соединения возможно в диапазоне pH 0–2, однако при $pH \geq 3$, действуют механизмы, которые предложены Кеддамом и др. Эти результаты расходятся с некоторыми другими исследованиями, о которых сообщалось выше. Авторы [51] предположили, что при $pH \geq 3$ гидроксид-ионы, присутствуя в высоких концентрациях, выигрывают при конкурирующей адсорбции, при этом не наблюдается влияния других типов ионов на анодное растворение железа.

1.1.4 Влияние Cl^- на анодное растворение железа

Многолетние исследования механизма анодного растворения железа в кислых средах показали, что роль анионов, таких как галогенид-ионы и т.д., не ограничивается тем, что они являются вспомогательными компонентами электролита, поскольку эти ионы могут участвовать в реакциях и изменять электрохимический механизм [41,44,46–50,52]. Как уже обсуждалось выше, галогенид-ионы (в данном случае хлорид-ионы) могут участвовать в анодной реакции, замещая OH^- -ионы на поверхности железа посредством конкурирующей адсорбции [42,45,47–49,52]. Адсорбированные хлориды образуют комплексы с железом, которые участвуют в механизмах его

растворения наряду с адсорбированными гидроксидными промежуточными соединениями.

Cl^- -ионы обычно вызывают точечную коррозию, нарушая пассивную пленку [53–62], поэтому изучение механизмов коррозии хлорид-ионами имеет теоретическое и практическое значение. Задokumentировано множество сообщений о точечной коррозии, вызванной Cl^- -ионами, в частности, разработано несколько моделей, такие как теория адсорбции Улига [63], модель точечных дефектов (МТД), разработанная Макдональдом [64] и теория электрического пробоя Шклярской-Смяловской [65]. Однако, до сих пор нет единого мнения относительно причины, механизма и факторов, влияющих на образование точечных очагов коррозии при участии хлорид-ионов. Поскольку ионы хлора и другие часто сосуществуют в агрессивной среде, в работах [66–73] изучалось совместное действие этих ионов на процессы коррозии металлов. В частности, взаимодействие между ионами Cl^- и NO_3^- является одной из самых сложных проблем и изучалось многими исследователями [68–73]. В большинстве литературных источников [69–73] нитрат-ион позиционируется как ингибитор коррозии. Леки и др. [66] предположили, что ингибирующее действие NO_3^- ионов на коррозию, вызванную ионами Cl^- , можно объяснить конкурирующей адсорбцией. Ньюман и соавторы [67] предположили, что при восстановлении NO_3^- -ионов повышается уровень pH электролита на границе раздела электрод/электролит, что облегчает пассивацию нержавеющей стали. Сазу и др. [68] предположили, что NO_3^- -ионы при низких концентрациях способствуют возникновению точечной коррозии, вызванной ионами Cl^- , однако подавляют ее при более высоких концентрациях нитрат-ионов [69]. Фудзиока и др. [70] сообщили, что ионы NO_3^- не могут подавлять образование очагов травления, но могут незначительно замедлять их рост. Таким образом, из-за сложности экспериментов и разнообразия методов и подходов к изучению взаимодействия ионов NO_3^- и Cl^- требует дополнительных исследований.

1.1.5 Совместное влияние ионов NO_3^- и/или Cl^- на электрохимический процесс

Оценка влияния ионов NO_3^- и/или Cl^- согласно данным циклической вольтамперометрии. Поляризационную кривую в координатах j – E системы Fe/0,5 моль/дм³ H_2SO_4 , можно условно разделить на четыре области [74]. В активной области (I) ток быстро возрастает, и электрохимический процесс в основном контролируется стадией переноса электронов. В области предельного тока (II) ток практически неизменен из-за равных скоростей образования и растворения поверхностной пленки, в которой процесс коррозии в основном контролируется массопереносом. Колебательная область (III) представляла собой активно–пассивную переходную область, и при постоянном регулировании потенциала на уровне $E < E_F$ (потенциал Фладе) наблюдается релаксационный тип колебаний тока. В пассивной области (IV) ток низок и стабилен благодаря защитной пассивной пленке, образовавшейся на поверхности электрода.

В присутствии исключительно ионов NO_3^- в растворе, значение E_{pp} (потенциал полной пассивации) смещается в сторону отрицательных значений с повышением концентрации данных ионов [74]. Это явление обусловлено окислительно-восстановительной реакцией NO_3^- - и Fe^{2+} -ионов [74,75]. Участие ионов H^+ в процессе окисления приводит к росту значения pH на границе раздела фаз, что благоприятно сказывается на образовании пассивной пленки [65]. Fe(II) в пленке $\text{Fe}(\text{OH})_2$ превращается в Fe(III), что увеличивает количественное соотношение ионов $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ и облегчает пассивацию электрода [76]. Если раствор содержит исключительно ионы Cl^- , пассивная область отсутствует, при обратном сканировании потенциала возникают аperiодические колебания тока, указывающие на образование очагов коррозии [77]. Если соотношение концентраций ионов $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^- = 1:1$, пассивная область не наблюдается: поляризационная кривая является плавной, без колебаний тока. В случае количественного соотношения ионов $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^- = 10:1$ электрод пассивируется при более положительном потенциале, что

указывает на подавление агрессивного действия ионов Cl^- на пассивную пленку при высокой концентрации ионов NO_3^- .

Оценка влияния NO_3^- и/или Cl^- -ионов по данным хроноамперометрии. Исходя из полученных хроноамперограмм следует, что ток является низким и стабильным в случае пассивной пленки на поверхности металла, которая была плотной до введения хлорид- и нитрат-ионов. Когда вводимые растворы содержат NO_3^- -ионы с различными концентрациями, ток существенно не изменяется, что указывает на отсутствие разрушения пассивных пленок этими ионами [78]. Однако, если бы в растворах присутствовали исключительно ионы Cl^- , то колебания тока появлялись после определенного периода времени, что характеризовало разрушение ионами Cl^- пассивной пленки с появлением точечной коррозии [77].

1.1.6 Влияние анионов на изменение морфологии поверхности электродов при анодной поляризации

Морфология корродирующей поверхности металла в условиях потенциостатической поляризации является относительно однородной. Кроме того, при введении растворов, не содержащих Cl^- , в пассивной области металла не наблюдалось видимых изменений поверхности. Если вводимый раствор содержит исключительно Cl^- -ионы, появляются явные очаги коррозии. Однако, в присутствии ионов NO_3^- в растворах, содержащих Cl^- , поведение металла является совершенно иным. Если соотношение $\text{C}_{\text{NO}_3^-}/\text{C}_{\text{Cl}^-}$ составляло 1:1, ямки растворения с малыми радиусами весьма многочисленны и, в целом, равномерно распределены. Как сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), так и интегральные количественные результаты доказывают, что существуют синергетическое влияние ионов Cl^- и NO_3^- при их соотношении 1:1. Когда концентрация ионов NO_3^- высока, морфология поверхности аналогична таковой после воздействия растворами, не содержащими Cl^- -ионов. Таким образом, ионами NO_3^- при их высокой концентрации ингибируется точечная коррозия.

Писториус [79] сообщил, что точечную коррозию, вызванную ионами Cl^- , можно разделить на три последовательные стадии: зарождение питтингов, их метастабильный рост и устойчивый рост точечных очагов коррозии.

Поскольку ионы NO_3^- обладают сильными окислительными свойствами, это способствует превращению Fe(II) в пассивной пленке в Fe(III) [74,75]. В соответствии с принципом разделения жестких и мягких кислот и оснований [80] ион жесткой кислоты Fe^{3+} легко соединяется с ионом жесткого основания Cl^- . Таким образом, в присутствии ионов Cl^- на поверхности электрода Fe(III) в пленке превращается в $(\text{FeCl}_n)^{3-n}$ и далее распределяется по объему раствора. Следовательно, Fe(III) , диспергирующийся в пассивной пленке, становится активным дефектным участком, доступным для агрессивного действия ионов Cl^- , что благоприятно для образования микроочагов коррозии. Сазу и др. [59,68,81], Бурштейн [82] использовали модель точечных дефектов (МТД) для объяснения рассеивания Fe(III) , как источника образования язв. В отличие от воздействия раствора, содержащего исключительно ионы Cl^- , активные участки образования точечных очагов растворения увеличивались, их распределение по поверхности становилось более равномерным, поэтому плотность тока быстро возрастала, а время возникновения коррозионного поражения сокращалось. После подачи импульса тока ускоряется превращение Fe(OH)_2 в Fe_3O_4 из-за окислительной способности ионов NO_3^- , что способствует пассивации электрода. Установлено, что E_{pp} (потенциал полной пассивации) смещается в сторону отрицательных значений, пассивная пленка образуется легче с увеличением содержания Cl^- [82]. Между тем, свежееобразованная пленка крайне чувствительна к ионам Cl^- , поэтому активное растворение ускоряется за счет их агрессивного действия. Поскольку оба процесса ускоряются, период колебаний тока сокращается. В процессе роста точечных образований подавляющее большинство ямок исчезает после их зарождения, и переход к стадии роста точечных образований затруднен. Однако, согласно проведенному выше анализу, ионы NO_3^- в низкой концентрации способствуют метастабильному росту точечных образований.

Ионы NO_3^- в высоких концентрациях ингибируют образование очагов точечной коррозии. Аналогичным образом, повышается способность системы к самовосстановлению [69], что приводит к ограничению возникновения и распространения точечных поражений.

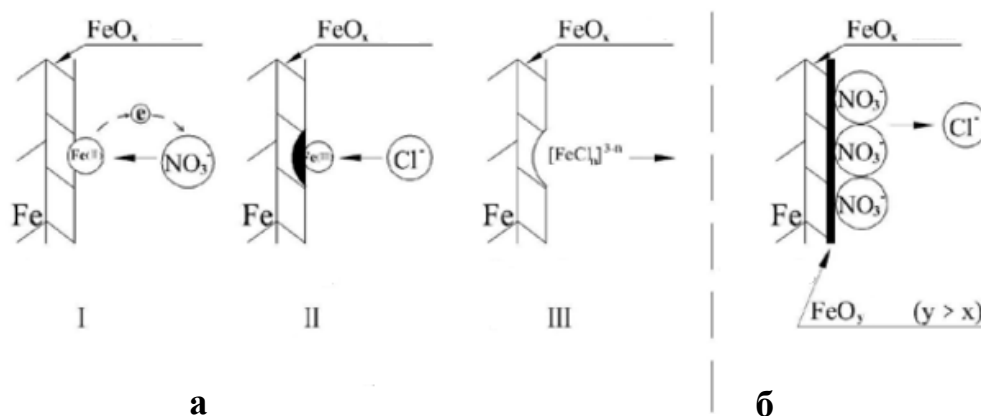
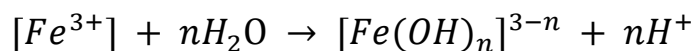


Рисунок 1.6 Стадийное воздействие хлорид- и нитрат-ионов на оксидную пленку железного электрода: а) $C_{\text{NO}_3^-}/C_{\text{Cl}^-} = 1:1$, б) $C_{\text{NO}_3^-}/C_{\text{Cl}^-} = 10:1$

1.2 Гидролиз железа (II, III) и образование смешаннолигандных аквагидрокомплексов в водных растворах

В условиях гидролиза ионов железа протекают реакции формирования гидрокомплексов, для которых характерны определённые константы устойчивости. Процесс образования гидрокомплексов железа(III) напрямую обусловлен степенью полноты гидролиза, выражаемой величиной n :

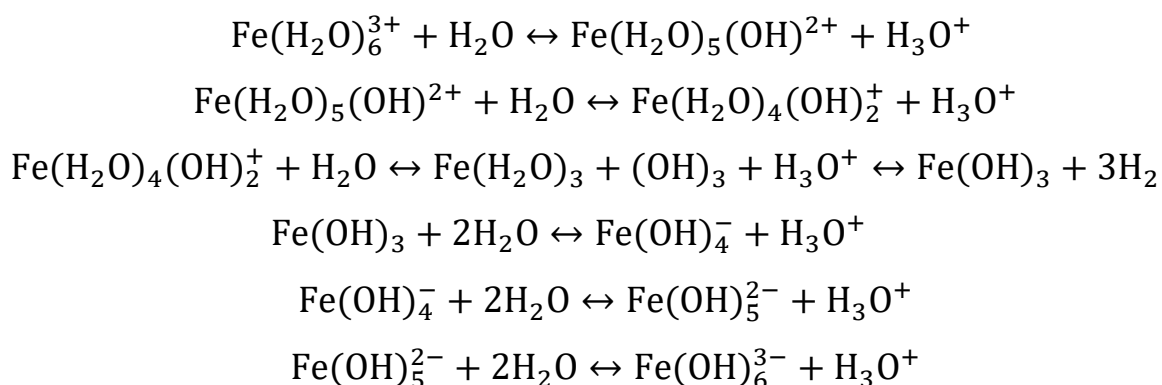


Величина n зависит от температуры и pH. Постадийное образование мооядерных гидрокомплексов $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ и $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$ начинается при pH 1,5; на их долю приходится до 50% присутствующего в растворе ионизованного железа. В интервале pH 2,5–4,0 в водной среде протекает полимеризация мооядерных гидрокомплексов железа(III) с образованием димерных форм — преимущественно $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ и, в меньшей степени, $[\text{Fe}_2(\text{OH})_5]^+$. При повышении pH до 4,5–5,5 доминирующей формой становятся гидратированные катионы Fe^{3+} . Согласно литературным данным, в растворах

с низкой концентрацией ионов Fe^{3+} ($\sim 10^{-5}$ моль/л) формирование полиядерных гидроксокомплексов не наблюдается. Наличие в растворе комплексообразующих анионов смещает равновесие в сторону образования смешаннолигандных моноядерных гидроксокомплексов различного состава, подавляя образование полиядерных структур. Склонность железа, как металла переменной валентности, к формированию смешаннолигандных систем подробно рассмотрена в ряде исследований [87–89]. Как правило, такие комплексы обладают способностью образования хелатных структур [90–93]. При концентрациях $\geq 10^{-3}$ моль/л Fe(III) встречается преимущественно в виде моноядерных комплексов.

1.2.1 Состав и константы устойчивости гидроксокомплексов железа

В водных растворах солей ионы железа присутствуют в различной форме в зависимости от концентрации и pH. В общем случае, гидролиз ионов железа (III) описывается уравнениями:



При повышении pH протекают процессы оляции и оксоляции, в результате которых образуются неорганические полимеры состава $\text{OH/Fe} \approx 1.1$ и $\text{OH/Fe} \approx 5.2$. Одновременно происходит образование двойных цепей октаэдров $\text{FeO}(\text{OH})_6$. Конденсация цепей приводит к формированию сферических кластеров диаметром 2-4 нм, содержащих около 100 атомов Fe. Далее формируются анизотропные частицы $\alpha\text{-FeOOH}$ или $\beta\text{-FeOOH}$ в зависимости от условий и состава прекурсоров [85].

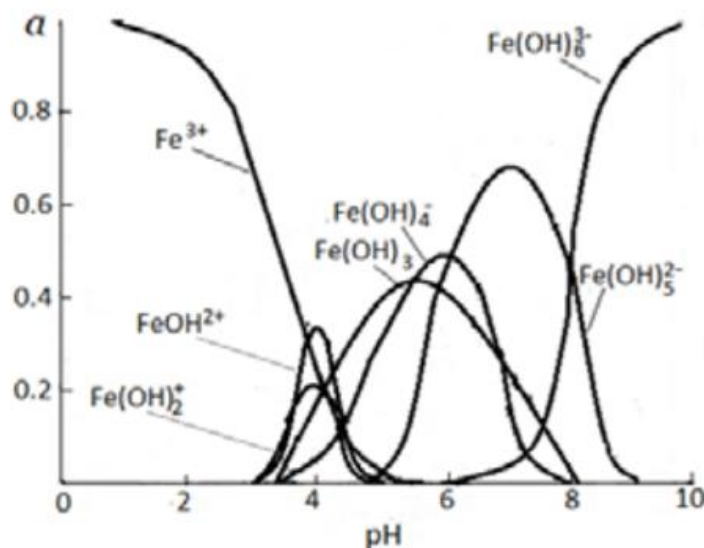


Рисунок 1.7 Распределение гидроксокомплексов железа (III) в зависимости от pH

Состав и константы устойчивости гидроксокомплексов железа (III), рассчитанные по методу Фронеуса на основе данных ионообменного равновесия представлены в таблице 1.1. Данные о распределении ионов железа (III) и их гидроксокомплексов, рассчитанные на основе констант устойчивости, продемонстрированы на рисунке 1.7. В интервале pH 1,5–2,5 в составе раствора доминируют частицы Fe^{3+} . Однако, начиная от pH 3,0 наблюдается гидролиз данных ионов с образованием $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$. Их содержание достигает наивысшего значения при pH 4,0. При этом для $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ $\alpha=0,34$, для $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ $\alpha=0,21$.

Таблица 1.1 – Состав и константы устойчивости гидроксокомплексов железа (III)

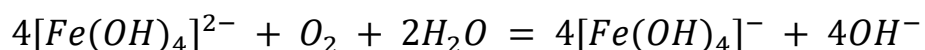
Комплекс	$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	$\text{Fe}(\text{OH})_3$	$\text{Fe}(\text{OH})_4^-$	$\text{Fe}(\text{OH})_5^{2-}$	$\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$
$\lg\beta$	5,84	8,61	10,17	10,68	12,00	14,31

Образование $\text{Fe}(\text{OH})_3$ начинается при pH 3,4. Его содержание увеличивается с повышением pH, достигая 44% при pH 5,8. Далее происходит снижение этой величины, а при pH 8,0 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ в растворе не существует. Максимальное содержание $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ($\alpha=0,50$) наблюдается при pH 6,0. Его образование прекращается при pH 8,4. При pH 5,0 формируется $\text{Fe}(\text{OH})_5^{2-}$. При

pH 7,5 для этого соединения $\alpha=0,6$. В интервале pH 6,0–10,0 в растворе присутствуют ионы $\text{Fe}(\text{OH})_6^{3-}$. Их содержание растёт с 0,1 до 90%.

1.2.2 Моделирование равновесий в системах $\text{Fe}(\text{II}), \text{An}^{n-} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$; $\text{Fe}(\text{II}), \text{An}^{n-} - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-, \text{NH}_3$; $\text{Fe}(\text{II}) - \text{H}_2\text{O} - \text{OH}^-$ с учетом образования гетероядерных соединений

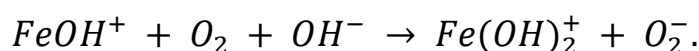
Растворы, содержащие гидроксокомплексы $\text{Fe}(\text{II})$ [94], неустойчивы на воздухе: в течение минут голубой цвет раствора меняется на оранжевый. При этом наблюдается эффект Тиндаля. Данный факт объясняется значительным пересыщением раствора ионами $\text{Fe}(\text{III})$ [95]. Однако, при медленном введении разбавленного раствора, содержащего ионы $\text{Fe}(\text{III})$, в концентрированную щёлочь пересыщения не наблюдается вплоть до некоторой пороговой концентрации $\text{Fe}(\text{III})$ (она связана с природой катиона щёлочи и её концентрацией); например, $\sim 3 \cdot 10^{-4}$ моль/л $\text{Fe}(\text{III})$ в 8,0 М KOH и 3.2 М NaOH [96]. Состав продуктов окисления $\text{Fe}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха [97]: при pH 2 доминирует $[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$. В растворах щёлочи (≥ 2 моль/л) окисление $\text{Fe}(\text{II})$ до $\text{Fe}(\text{III})$ сопровождается переносом электрона от центрального иона к молекуле кислорода без перестройки координационной сферы



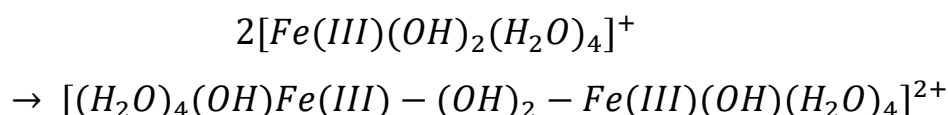
Состав осадков, полученных из растворов $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeCl_3 и $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ действием щелочей или аммиака, выражают формулой $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Однако устойчивым является лишь моногидрат $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, в который при старении превращаются все остальные гидраты [98]. Тригидрат $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, который в соответствии со структурой гидроксидов металлов правильнее обозначать формулой $\text{Fe}(\text{OH})_3$, получают из растворов FeCl_3 и NH_4OH при температуре не выше 2°C [97]. Аммиачные комплексы $\text{Fe}(\text{II})$ устойчивы исключительно в твёрдом состоянии и разрушаются в воде [99].

Поскольку в результате контакта с атмосферой протекает окисление железа(II) до железа(III), на основании многочисленных литературных данных можно предположить, что происходит окисление ионов FeOH^+ ,

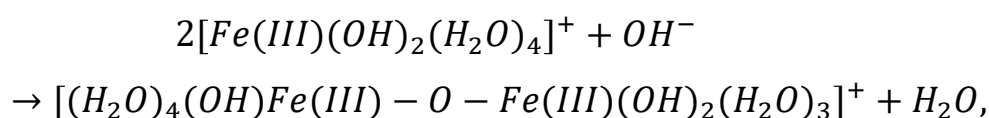
существующих в слабокислых растворах, с образованием зеленого комплекса $[\text{Fe(II)Fe(III)O}_x(\text{OH})_y]^{(7-2x-y)+}$ [100, 101]. Лимитирующей стадией является реакция [101, 102]:



Процесс полимеризации начинается с образованием димеров при помощи двойных ол-мостиков:



или оксо-мостика



с образованием продукта оксигидроксида $\text{FeO}_x(\text{OH})_{3-2x}$, где $x < 1$. При старении он превращается в $\alpha\text{-FeOOH}$ [101].

В результате гидролиза и поликонденсации (при увеличении концентрации $\text{Fe(II)} > 6 \cdot 10^{-2} \text{ M}$) возможно образование полимерных форм типа $\text{Fe}_m(\text{OH})_{(2m-n)}$. В работе [103] упоминается возможность образования димера $\text{Fe}_2\text{OH}^{3+}$.

Авторы статьи [104] определили состав полиядерных гидроксокомплексов Fe(III) , образующихся в растворах, их степень ядерности, количество OH^- групп и заряд полиядерного гидроксокомплекса. В процессе полимеризации на первой стадии (димеризации) образуются насыщенные по OH^- ионам биядерные гидроксокомплексы, окончательная формула биядерного гидроксокомплекса – $[\text{Fe}_2(\text{OH})_{5.7}]^{0.3+}$.

Однако, однозначные данные о формах полиядерных гидроксокомплексов в водных растворах в присутствии различных комплексообразователей на данное время отсутствуют. Малочисленны и противоречивы данные о механизме гетерополиядерного комплексообразования [105, 106].

Указанные закономерности образования гетероядерных и полиядерных соединений железа в растворах находят применение при разработке методов синтеза сложных оксидов железа.

1.3 Сложные оксиды железа – ферриты

Одним из представителей сложных оксидов железа является класс ферритов. Для получения ферритов применяют различные методы. Ферриты представляют собой ионные соединения, образованные двойными оксидами железа и других металлов. Отдельные представители данного класса соединений встречаются в природе в форме минералов и входят в состав некоторых горных пород [107]. В промышленных условиях синтез ферритов осуществляют посредством термической обработки оксидов переходных металлов. Традиционно ферриты классифицируют с учётом их магнитных характеристик и особенностей кристаллической структуры [108].

Среди ферритов выделяют группу материалов, характеризующихся самопроизвольной намагниченностью; в соответствии с магнитными свойствами их подразделяют на мягкие и твёрдые. Данные соединения, как правило, обладают кубической кристаллической структурой и описываются общей формулой MFe_2O_4 , где M — двухвалентные ионы переходных металлов (Ni, Mn, Zn и др.) [109]. К числу твёрдых ферритов относят, в частности, соединения железа с оксидами бария или стронция.

1.3.1 Типы ферритов и их структура

В зависимости от кристаллической структуры ферриты можно подразделить на четыре типа: со структурой шпинели, граната, орто- и гексагональные ферриты.

Ферриты-шпинели. Ферриты со структурой шпинели представляют собой оксидные соединения металлов, описываемые общей химической формулой AB_2O_4 , в которой катионы металлов А и В занимают различные кристаллографические позиции: катионы А локализуются в тетраэдрических узлах, а катионы В — в октаэдрических [110–112].

В зависимости от характера распределения катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям различают три типа шпинельных структур: нормальную (обычную), обратную и смешанную [113–115]. Нормальный тип шпинели описывается формулой $(M^{2+})_A[Me^{3+}]_BVO_4$, где M^{2+} — двухвалентные катионы, Me^{3+} — трёхвалентные катионы; при этом катионы Me^{3+} занимают половину октаэдрических позиций, а распределение катионного распределения по кристаллографическим узлам обозначено с помощью квадратных скобок [116].

В качестве примера нормальной шпинели может быть рассмотрен феррит цинка $ZnFeO_4$: в данной структуре катионы Zn^{2+} локализуются в тетраэдрических позициях, тогда как катионы Fe^{3+} располагаются в октаэдрических узлах кристаллической решётки [113–115, 117–122].

$(Me^{3+})_A[M^{2+}, Me^{3+}]_BVO_4$ представляет собой обратную шпинель, примером которой является Fe_3O_4 , где Fe^{3+} трехвалентный, а Fe^{2+} — двухвалентный ион [113–115, 117–125].

Гексагональные ферриты. Общая формула гексаферритов — $MFe_{12}O_{19}$, где M — Sr, Ba, Pb и т.д. [126,127]. Кристаллическая решетка гексаферритов и структура шпинели похожи, однако в гексагональных ферритах некоторые слои состоят из ионов металлов, имеющих те же ионные радиусы, что и ионы кислорода. В этой решетке есть три различных положения (октаэдрическое, тригонально-бипирамидальное и тетраэдрическое), занятых металлами. Существует шесть типов гексагональных ферритов, обозначаемых буквами M, W, Y, X, Z и U [128–132]. Гексагональные ферриты M, W, Y, X, Z и U-типа состоят из оксидов $(MO + MeO)$ и Fe_2O_3 , где M может означать ионы Ca, Sr, Pb, Ba, La, а Me — катион переходного металла: Mg, Zn, Mn, Co [133].

Все известные гексаферриты характеризуются кристаллической структурой, образованной тремя основными структурными блоками: S, R и T. S-блок включает два шпинельных звена ($A_2Fe_4O_8$) и содержит четыре атома кислорода с тремя атомами металла, расположенными между слоями. R-блок

сформирован тремя шестиугольными слоями, каждый из которых содержит по четыре атома кислорода; при этом в центральном слое один атом кислорода замещён ионом бария (Ba), а химический состав блока описывается формулой $\text{BaFe}_6\text{O}_{11}$. Т-блок, описываемый формулой $\text{Ba}_2\text{Fe}_8\text{O}_{14}$, состоит из четырёх кислородных слоёв, причём ионы Ba замещают ионы кислорода в двух средних слоях [134, 135].

Гексаферриты М-типа с общей формулой $\text{MFe}_{12}\text{O}_{19}$ (где М — Ba, Sr, Pb) первоначально были обозначены термином «ферроксдюр» в целях их отличия от феррошпинелей [109, 135]. Кристаллическая структура гексаферритов М-типа обеспечивает не прямое обменное взаимодействие между магнитными ионами [136]. Данные материалы характеризуются высокой одноосной магнитной анизотропией [137, 138–144] и значительной коэрцитивной силой [139, 140, 144–146], высокой намагниченностью насыщения [137, 139–146], повышенной температурой Кюри [139, 141, 144, 146], исключительной химической стабильностью [138, 139–143, 146, 147], высокой коррозионной стойкостью [139–141, 145, 146] и механической прочностью [147]. Гексаферриты М-типа нашли применение в качестве постоянных магнитов [138, 146, 148–151], носителей информации высокой плотности магнитной записи [139, 147, 149, 150], компонентов телекоммуникационных систем [139, 146], микроэлектромеханических систем [139], микроволновых устройств [139, 142, 143, 145–148, 151] и др.

Гексаферриты W-типа, описываемые формулой $\text{BaMe}_2\text{Fe}_{16}\text{O}_{27}$, где Me — двухвалентный катион, обладают кристаллической структурой, образованной суперпозицией S-блоков (Fe_6O_8) и R-блоков ($\text{BaFe}_6\text{O}_{11}$) [130]. Несмотря на то, что все гексаферриты W-типа характеризуются одноосной анизотропией, их электропроводность существенно превышает соответствующий параметр гексаферритов М-типа [109]. Данные материалы применяются в постоянных магнитах, магнитных головках записи, микроволновых устройствах, а также в бытовой технике [129].

Гексагональные ферриты Х-типа ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{28}\text{O}_{46}$) обладают смешанной кристаллической структурой, сочетающей элементы структур гексаферритов М- и W-типа [109] и образованной чередованием четырёх слоёв, соответствующих структурам М- и W-типа [152, 153].

Гексагональные ферриты Y-типа ($\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$), известные также как феррооксплановые ферриты, характеризуются специфической кристаллической структурой. Проекция структуры $\text{Ba}_2\text{Me}_2\text{Fe}_{12}\text{O}_{22}$ осуществляется вдоль оси b [108, 134], а элементарная ячейка описывается последовательностью блоков STSTST [129, 154]. Ферриты Y-типа относятся к категории мягких ферритовых материалов и находят применение в электронных коммуникационных системах, микроволновых устройствах, а также в качестве мягких магнитов [128, 129].

Гексаферриты Z-типа представляют собой структурную комбинацию гексаферритов М- и Y-типов; их состав соответствует формуле $\text{Ba}_3\text{Me}_2\text{Fe}_4\text{O}_{41}$, а кристаллическая решётка включает 33 плотноупакованных слоя. Данные соединения отличаются сложной картиной магнитной анизотропии и используются в радиопоглощающих материалах, сердечниках индуктивностей, а также в микроволновых устройствах [129].

Ферриты U-типа ($\text{Ba}_4\text{Me}_2\text{Fe}_{36}\text{O}_{60}$) характеризуются наибольшим размером элементарной ячейки среди рассматриваемых гексагональных ферритов. Их кристаллическая структура представляет собой суперпозицию двух блоков М-типа и одного блока Y-типа [109, 129]. Ферриты U-типа обладают выраженной одноосной анизотропией и демонстрируют высокие электромагнитные характеристики [129].

1.3.2 Методы получения ферритов в растворах

Золь-гель метод. Золь-гель-метод представляет собой химическую технологию низкотемпературного синтеза одно- и многокомпонентных материалов, реализуемую в форме ультрадисперсных порошков [155].

Имеется два основных подхода к получению материалов золь-гель методом: синтез с применением алкоксидов металлов в среде органических растворителей и синтез с использованием солей металлов (хлоридов, оксихлоридов, нитратов) в водном растворе. Второй подход характеризуется более низкой себестоимостью и технологической простотой реализации. Это обусловлено тем, что в случае использования алкоксидов контроль протекания реакций существенно осложнён. При этом золь-гель-метод обеспечивает возможность прецизионного регулирования параметров формирования фаз, соблюдения стехиометрических соотношений и достижения однородности дисперсных частиц [156–158].

Отличительными особенностями золь-гель-обработки являются отсутствие необходимости в последующем измельчении конечного продукта и обеспечение равномерного распределения химических элементов в объёме геля.

К числу ограничений метода следует отнести повышенную стоимость исходного сырья в сравнении с минеральными источниками ионов металлов, высокое остаточное содержание углерода в конечных продуктах, необходимость непрерывного и тщательного контроля параметров технологического процесса, значительную продолжительность обработки, а также технологические сложности, возникающие при разделении фаз [157].

Соосаждение. Метод химического совместного осаждения рассматривается как один из наиболее технологически простых и удобных подходов к синтезу магнитных частиц [159]. Сущность метода заключается в формировании однородного продукта посредством одновременного осаждения двух или более катионов.

Схема процесса включает четыре последовательных этапа: зарождение частиц, их рост, укрупнение и агломерацию [160]. Процедура осаждения реализуется путём капельного введения раствора смеси, содержащей хлориды катионов (например, Fe, Sr и др.), в раствор гидроксида натрия (NaOH) или

карбоната натрия (Na_2CO_3). При синтезе гексаферритов в качестве прекурсоров могут применяться карбонаты или нитраты металлов.

После формирования осадка его отделяют от реакционной среды фильтрованием, проводят многократную промывку водой, далее этиловым спиртом до полного удаления хлорид-ионов. В ходе промывки значение pH среды поддерживают на уровне ≤ 8 . Полученные порошки подвергают сушке и прокаливанию при температуре 950 °C в течение трёх часов.

К достоинствам метода относят простоту его осуществления, возможность контроля размера формирующихся частиц, получения однородного материала, характеризующегося малым размером частиц, а также востребованность при масштабном производстве магнитных наночастиц.

В числе недостатков метода следует указать присутствие некоторого количества примесей в конечном продукте, повышенную трудоёмкость реализации процесса, а также нестабильность наноразмерных частиц [160].

Гидротермальный метод. Гидротермальный метод относится к числу наиболее распространённых, технологически простых и экономически доступных подходов к получению ферритов [161]. Данный метод характеризуется высокой скоростью формирования оксидных соединений широкого спектра металлов.

Сущность гидротермального синтеза заключается в автоклавировании раствора солей металлов и основания [162, 163]. Формирование кристаллических структур (включая плёнки, наночастицы, монокристаллы и др.) осуществляется из водных растворов в условиях повышенного давления паров.

При синтезе гексаферритов нитраты железа и соответствующего металла растворяют в дистиллированной воде. Полученную суспензию осаждённых прекурсоров помещают в герметичный автоклав и подвергают контролируемому нагреву — процесс проводят в течение заданного времени при варьируемых температурных режимах. Вследствие относительно высокой

теплоёмкости системы последующее снижение температуры внутри автоклава происходит естественным образом.

К преимуществам гидротермального метода относят: высокую степень чистоты и химическую однородность получаемых продуктов, малый и равномерный размер частиц, возможность контроля их морфологии.

В числе технологических ограничений метода следует выделить необходимость предварительного определения растворимости исходных реагентов, потребность в использовании дорогостоящего оборудования, применение соединений, потенциально провоцирующих коррозионное разрушение материалов автоклава, а также риск аварийного разрушения сосуда высокого давления [161–163].

Электрохимический метод. Электрохимический метод получения микро- и наночастиц ферритов связан с соосаждением, за исключением того, что образование ионов металла происходит путем анодного растворения электродов при электролизе. Ионы переходят через границу раздела фаз электрод-раствор, и в некоторых случаях образуют наночастицы феррита, когда металл анода сначала окисляется в растворе поверхностно-активного вещества. Некоторые преимущества электрохимического синтеза по сравнению с другими методами получения ферритов заключаются в высокой чистоте реагентов и контроле размера частиц. Чистота и желаемый размер частиц могут быть достигнуты путем регулирования плотности тока или расстояния между электродами.

В работе [164] синтезировали образцы феррита цинка при силе тока 5, 10, 20, 30, 40, 50 и 100 мА, используя растворимый цинковый анод. Химический анализ образцов методом ICP продемонстрировал линейную зависимость между силой тока и количеством Zn, включенного в структуру феррита (x), что обеспечило получение феррита цинка с брутто-формулой $Zn_xFe_{(3-x)}O_4$. Содержание Zn^{2+} в структуре увеличивалось с $x = 0,18 \pm 0,02$ до почти стехиометрического состава, $x = 0,93 \pm 0,14$, при росте тока от 5 до 50 мА.

Для электрохимического синтеза феррита никеля [165] использовали два растворимых анода, с рабочей площадью 1 см^2 , чистота анода, состоящего из железа, достигала 99,5%, анода из никеля – 99%. В качестве катода использовали пластину железа площадью 67 см^2 (чистота 99,5%). Электролитом служил 0,04 М водный раствор хлорида тетраметиламмония. Ток, подаваемый с помощью двух потенциостатов/гальваностатов на железные и никелевые аноды, составлял 100 и 50 мА, соответственно. Продолжительность электролиза достигала 30 мин, при постоянной температуре 60°C . Осадок отделяли с помощью магнита, промывали дистиллированной водой и сушили в вакууме при температуре 60°C в течение 12 ч. Методами рентгенографического анализа и ИСП была подтверждена стехиометрия полученного соединения, размеры частиц которого не превышали 20 нм.

В работе [166] предложен электрохимический способ получения гексаферрита бария (ГФБ), который включает получение его суспензии, осаждение в нейтральной или слабощелочной среде и сушку. Суспензию гексаферрита бария получают путем анодного растворения стали Ст3, в растворе электролита, состоящего из гидроксида бария и хлорида натрия с концентрациями $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 7–10 мг/дм³, NaCl 3–5 мг/дм³, соответственно. Условия электролиза: напряжение на клеммах электролизера составляло 8–10 В, температура — $85\text{--}90^\circ\text{C}$, плотность тока $0,11 \text{ А/см}^2$, расстояние между электродами — 5–15 мм.

Наночастицы феррита марганца получены с использованием фольг из железа и марганца в качестве анодов и катода из железа [167]. Чистота железа составила 99,5%, и 99,9% для анодов из марганца. Применяли плотности тока 80 мА/см^2 на железном аноде и 50 мА/см^2 на марганцевой фольге, соответственно, которые устанавливали с использованием потенциостата/гальваностата. В течение электролиза длительностью 30 мин температуру поддерживали на уровне 25°C . В состав электролита входила лимонная кислота.

Наблюдаемые дифракционные пики на рентгенограмме полученного образца соответствовали структуре шпинели $Fd3m$. Рассчитанный размер кристаллитов в соответствии с уравнением Шеррера составил 22 нм, это значение согласуется с величиной, определенной методом Ритвельда. Полученный параметр элементарной ячейки выше, чем у магнетита, и составил 8,3941(7) Å, что свидетельствует о замене атомов железа марганцем в исходной структуре феррита. Принимая во внимание параметр элементарной ячейки $MnFe_2O_4$, равный 8,51260(10) Å, по мнению авторов исследования полученная фаза соответствует формуле $Mn_{0,5}Fe_{2,5}O_4$. Она подтверждена также данными метода ICP.

В работе [168] был использован электрохимический способ синтеза малых частиц магнетита, а также ферритов Mn, Ni и Co. В случае магнетита синтез проводили с использованием системы из двух плоских Fe-электродов площадью 2 см² и 8 см², выступающих в качестве анода и катода, соответственно. Для синтеза ферритов использовалась система из трех электродов. Она состояла из двух плоских анодов (Fe и M, M = Co, Ni и Mn) и цилиндрического катода из Fe, окружающего оба анода. Размер электродов составлял 2 см² для обоих анодов и 90 см² для катода. Время электрохимического синтеза во всех случаях составляло 30 мин, температура — 5°C. Для синтеза указанных продуктов использовали электролит 0,04 М бромид тетрабутиламмония, который энергично перемешивали с помощью магнитной мешалки. Плотность тока, подаваемого на электроды, варьировалась с целью получения частиц близкого размера и состава. Частицы магнетита были получены при плотности тока 45 мА/см². В случае частиц феррита плотность тока на железном аноде поддерживалась равной 45 мА/см², а на втором аноде устанавливалась 45 мА/см², 40 мА/см², 25 мА/см² при получении ферритов Ni, Mn и Co, соответственно. Через 30 мин подачу тока прекращали и извлекали электроды из электролита. Затем наночастицы отделяли от раствора методом магнитной декантации с использованием неодимового магнита (0,6 Т) и заменяли среду дистиллированной водой для

удаления немагнитных побочных продуктов реакции. Этот процесс повторяли три раза. Наночастицы феррита были функционализированы лимонной кислотой путем растворения 50 мг этого соединения в коллоидной системе. После растворения лимонной кислоты pH среды доводили до 5, при этом использовали разбавленный раствор KOH, и нагревали смесь до 80°C в течение 2 часов при интенсивном перемешивании. В конце процесса нанесения покрытия из наночастиц, последнее трижды промывали методом магнитной декантации. Для оценки структурных и магнитных свойств образцы высушивали до порошкового состояния путем лиофилизации концентрированного коллоида в течение 24 часов.

Электросинтезированные наночастицы ферритов имеют форму, близкую к сферической, со средним размером 9 ± 1 нм. Однако, дисперсность образца предполагает, что размер наночастиц колеблется от 9 до 14 нм со стандартным отклонением более 0,35. Используя данный метод синтеза, авторы получали воднодисперсионные наносистемы с частицами большего размера, чем в случае других методах, и без использования органических растворителей. Полученные EDX-спектры показали два общих пика при 6,4 кэВ и 7,1 кэВ, что связано с K_{α} и K_{β} излучениями Fe. Дополнительные пики при 5,9, 7,7 и 7,4 кэВ соответствуют K_{α} - переходам Mn, и K_{β} - переходам Co и Ni, соответственно. Рентгенофазовый анализ показал, что в ходе электрохимического синтеза образуется одна фаза со структурой, подобной шпинели. Замена одного из ионов железа, содержащегося в магнетите на ионы другого переходного металла, приводит к изменению расстояния между плоскостями (311) на сотые доли Å.

Оценено также расстояние между плоскостями (220), равное 2,93 Å у ферритов шпинельного типа. Относительная интенсивность сигналов, зарегистрированных для Fe и Co, хорошо согласуется с соотношением стехиометрических ферритов — 2:1.

Измерения магнитных величин при 10 К показали, что намагниченность насыщения наночастиц меняется в последовательности, аналогичной

наблюдаемой в объемных образцах: $M_S(\text{MnFe}_2\text{O}_4) > M_S(\text{Fe}_3\text{O}_4) > M_S(\text{CoFe}_2\text{O}_4) > M_S(\text{NiFe}_2\text{O}_4)$. С другой стороны, при комнатной температуре этот порядок изменяется.

Однако, число работ, посвященных детальным исследованиям в области электрохимического синтеза ферритов невелико, несмотря на имеющийся потенциал.

1.3.3 Физико-химические свойства ферритов. Гексаферриты

Диэлектрические свойства. Диэлектрические и магнитные характеристики выступают определяющими параметрами при практическом применении гексаферритов, в особенности в контексте их интеграции в качестве функциональных компонентов интегральных микросхем. Среди совокупности эксплуатационных характеристик первостепенное значение для широкого спектра применений имеют удельное электрическое сопротивление и диэлектрическая проницаемость. Последняя может быть представлена в виде абсолютной диэлектрической проницаемости (ϵ_0), либо относительной диэлектрической проницаемости (ϵ_r). Обнаружено, что у хорошо спеченных образцов из $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ и $\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$, легированных 4 мол. % La_2O_3 , ϵ_r составляет ~ 10 , ~ 20 и ~ 15 соответственно при измерении на частоте 10 ГГц, а у образцов, замещенных Co_xTi_x , наблюдаются аналогичные значения, при этом ϵ_r несколько уменьшается с увеличением x [169].

Магнитные свойства. Более качественная спекаемость феррита обуславливает повышение его плотности, что приводит к увеличению числа магнитных моментов в единице объёма и, как следствие, к росту намагниченности насыщения (M_s). Однако термообработка, необходимая для достижения максимальной плотности материала, одновременно стимулирует рост зёрен. Это способствует формированию многодоменных частиц, сопровождающемуся снижением коэрцитивной силы — ввиду того, что отдельные домены оказываются ориентированы антипараллельно и частично компенсируют магнитные моменты друг друга. Таким образом, оптимизация

магнитных характеристик гексагональных ферритов определяется совокупностью факторов — в первую очередь размером частиц исходного материала и параметрами технологического процесса [170].

Материал с высоким содержанием остаточной намагниченности M_r и коэрцитивной силы H_c может быть получен путем смешивания наноразмерных порошков магнита с высоким содержанием M_r , такого как α -железо, и магнита с высокой коэрцитивной силой, такого как $Nd_2Fe_{14}B$, для получения составного магнита [171]. Очевидно, что уменьшение размера зерен до размера домена или ниже этого значения повысит коэрцитивную силу, однако материал с магнитновыравненными доменами также будет обладать более высокой коэрцитивной силой, а ориентированные монокристаллические материалы - приближаться к теоретически максимально допустимым значениям.

В [172] был изготовлен нанокристаллический ГФБ из расплава соли хлорида щелочного металла при низких температурах. Материал аморфен при температуре 600°C , с $M_s = 5,3 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ и $H_c = 270,6 \text{ кА/м}$, однако при температуре 650°C некоторое количество ГФБ кристаллизовалось, и M_s увеличилась до $26,8 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$; при температуре 700°C был получен мелкозернистый ГФБ с шириной частиц 100 нм и толщиной 40 нм , с $M_s = 61,5 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, и $H_c = 374 \text{ кА/м}$.

ГФБ, изготовленный нестехиометрическим водным золь-гель способом при температуре $900^\circ\text{C}/1 \text{ ч}$ с размером зерен всего 200 нм , имел высокую H_c 470 кА/м , но низкую M_s — всего $55,7 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$ [173]. Частицы ГФБ аналогичного размера, полученные из предшественника органического золя при той же температуре, имели гораздо более высокую M_s , равную $70 \text{ А}\cdot\text{м}^2/\text{кг}$, и большое отношение M_r/M_s , равное $0,57$, но низкую коэрцитивную силу, составляющую 240 кА/м [174]. Было показано, что важно предварительно спекать золь-гель порошки ГФБ, содержащие органические соединения, если требуется материал с высокой коэрцитивной способностью. В неспеченных образцах ГФБ был однофазным при температуре 1050°C с коэрцитивной

силой 286 кА/м и намагниченностью насыщения 70 А·м²/кг, однако предварительно спеченные образцы имели такие же характеристики ГФБ, но при температуре на 300°C ниже и со значительно уменьшенным размером зерен, а их свойства были оптимизированы при температуре 900°C, при этом H_c 474 кА/м и M_s 70 А·м²/кг [175].

Метод химического соосаждения обеспечивает формирование продукта при более низких температурных режимах по сравнению со стандартными керамическими методами, а также позволяет получать материалы с уменьшенным размером зёрен. Гексаферрит бария (ГФБ), синтезированный данным способом, как правило, характеризуется повышенной плотностью [176]. Для образцов со средним размером зёрен 0,1 мкм зафиксировано значение намагниченности насыщения, достигающее 64 А·м²/кг [177].

Ферриты-шпинели. Магнитные свойства. Магнитная природа наночастиц $ZnFe_2O_4$ хорошо регулируется, переходя от антиферромагнитного к ферримагнитному и даже суперпарамагнитному состоянию в зависимости от таких характеристик, как размер частиц, способ синтеза и температура отжига. Как правило, объемный феррит цинка является антиферромагнетиком, однако при синтезе наночастиц часто наблюдается суперпарамагнитное поведение из-за эффектов конечного размера и поверхностного спинового беспорядка. Легирование играет решающую роль в формировании магнитных свойств материалов. Исследования показали, что легирование $ZnFe_2O_4$ катионами Co^{2+} или Ni^{2+} , усиливает намагниченность за счет обмена немагнитных ионов Zn^{2+} на более магнитные атомы [178]. В исследовании Ансари и др. показано, что легированный кобальтом феррит цинка демонстрирует повышенную магнитную насыщенность и коэрцитивную силу. Это делает наночастицы $ZnFe_2O_4$ пригодными для применения в магнитных запоминающих устройствах и биомедицинских приложениях, таких как магнитно-резонансная томография (МРТ) [179].

Оптические свойства. Наночастицы феррита цинка демонстрируют сильное оптическое поглощение солнечного света, при этом ширина

запрещенной зоны может регулироваться в зависимости от размера частиц, метода синтеза и легирования. Чистый феррит цинка обычно имеет ширину запрещенной зоны около 1,9–2,1 эВ, что делает его эффективным материалом для фотокаталитических применений. На эти свойства в значительной степени влияют структурные параметры, такие как кристалличность и поверхностные дефекты, а также легирующие добавки, например, Mg^{2+} или Co^{2+} . В исследовании Шоба и др. синтезировали наночастицы $ZnFe_2O_4$, легированные Er, и наблюдали усиление оптического поглощения за счет легирования, которое изменяло электронную структуру. Наночастицы с меньшими размерами кристаллитов, как правило, демонстрируют более высокие значения ширины запрещенной зоны из-за эффектов квантового ограничения [180]. Более того, показано, что золь-гель метод позволяет создавать наночастицы с узкими запрещенными зонами, пригодные для фотокатализа и экологических приложений, таких как разложение загрязняющих веществ и расщепление воды.

Диэлектрические свойства. Микроструктура и условия синтеза наночастиц феррита цинка тесно связаны с их диэлектрическими характеристиками. Ферриты цинка часто демонстрируют относительно высокие диэлектрические постоянные, на которые влияют частота приложенного электрического поля, легирование и размер частиц. Наночастицы феррита цинка, полученные золь-гель методом, продемонстрировали заметные диэлектрические постоянные, как сообщали Ядав и др. Эти значения уменьшались на более высоких частотах из-за запаздывания поляризационного отклика ферритного материала [129]. Диэлектрические свойства также улучшаются за счет легирования. Например, Салман и др. обнаружили, что нестехиометрические структуры $ZnFe_2O_4$ демонстрируют улучшенные диэлектрические свойства. Легирование переходными металлами, такими как кобальт или никель, усиливает поляризацию за счет введения диполей и улучшения диэлектрической релаксации, что делает их полезными для применения в конденсаторах [181].

1.3.4 Практическое применение ферритов в качестве фотокатализаторов и магнитных материалов

Гексаферриты. Гексагональные ферриты применяются в качестве постоянных магнитов, устройств гироманитной электроники (циркуляторы, фильтры, изоляторы и др.), а также в качестве фотокатализаторов процессов деструкции органических соединений в воде. По имеющимся данным, в настоящее время в мире создано и используется в различных отраслях промышленности более 10 000 красителей [182]. Большинство используемых красителей являются трудноудаляемыми, трудноокисляемыми соединениями, канцерогенными и опасными для водных организмов. Поступление красителей в природные источники воды является основной причиной ее загрязнения, засоления и деградации водных экосистем. Многочисленные проекты концентрируются на процессах фотодеструкции, направленных на снижение концентрации опасных красителей. В результате для снижения загрязнения и нагрузки на водоемы отрабатываются экологически чистые технологические решения. В настоящее время для достижения этих целей широко используются электрокатализ [183], фотокатализ [184,185] и биокатализ [186]. Фотокатализаторы широко доступны, химически стабильны и дешевы, однако ширина их запрещенной зоны достаточно велика [187]. Методы синтеза, тип и размеры частиц адсорбента, количество последнего, pH сточных вод, начальная концентрация загрязняющих веществ, общая температура системы, загрузка и размер адсорбируемого материала — некоторые из факторов, которые влияют на адсорбционную способность наночастиц ферритов и соответствующих присадок.

Способность частиц к адсорбции возрастает с увеличением отношения площади поверхности к объему, что обычно имеет место при меньших размерах наночастиц ферритов. Уровень pH раствора также влияет на поверхностный заряд и степень ионизации наночастиц ферритов, которые оказывают влияние на эффективность адсорбции. В водном растворе поверхность наночастицы феррита несет как положительные, так и

отрицательные заряды, в зависимости от значения pH. При более низких значениях pH поверхность фотокатализатора заряжена положительно и притягивает анионы, в то время как при более высоких pH она заряжена отрицательно и притягивает катионы. Таким образом, поверхностный заряд наночастиц феррита и тип загрязняющих веществ, присутствующих в растворе, существенно влияют на эффективность удаления загрязнений [188].

Температура, при которой проводятся экспериментальные испытания, оказывает существенное влияние на адсорбционные свойства наночастиц феррита. Предпочтительный тип химической реакции будет определять, окажет ли повышение или понижение температуры благоприятное или отрицательное воздействие на область свободной адсорбции. При эндотермических процессах адсорбционная способность повышается с ростом температуры, однако при экзотермических реакциях она снижается [189].

В качестве примера можно привести описанные в научной литературе примеры фотокаталитической деструкции азотсодержащих красителей.

Фотокатализ метилового синего. Кобальт-замещенные цинковые ферриты, синтезированные цитратным методом с размером кристаллов 52 нм, показали, что в их присутствии в водных растворах степень конверсии метилового синего под воздействием видимого света составляет 77 % [190]. Наноккомпозит феррита кобальта на основе оксида графена, созданный с помощью процесса соосаждения, разлагает краситель на 99,94 % через 75 минут, при этом фотокатализатор может быть переработан после 5 циклов обработки. 96% метилового синего, разлагается в присутствии феррита висмута с частицами размером 20–30 нм, легированного совместно барием и кальцием, полученного сольвотермальным методом в течение 50 минут.

Фотокатализ метилового оранжевого. Цинковые ферриты, легированные кобальтом и магнием, способствуют разрушению метилового оранжевого на ~ 98% за 60 минут [191]. Феррит цинка, легированный самарием и используемый для деградации метилового оранжевого,

обеспечивает деструкции последнего на 80 % при облучении солнечным светом в течение 80 минут [192].

Фотокатализ конго красного. Кобальт-цинковый феррит, легированный Ni и Se, был синтезирован методом золь-гель самовозгорания с получением продукта со средним размером зерен 51-62 нм. Установлено, что степень деструкции красителя составляет 94,6% при использовании синтезированного фотокатализатора и воздействии солнечного света в течение 60 минут [193].

Ферриты-шпинели. Они имеют достаточно широкое применение, такое как, магнитные устройства, катализаторы, биомедицинские приложения, водоочистка, сенсоры и др.

Каталитическое применение. Ферриты со структурой шпинели широко используются в качестве гетерогенных катализаторов из-за простоты их извлечения из реакционных смесей путем фильтрации или использования внешнего магнитного поля, что делает процесс экономически эффективным и экологически чистым благодаря многократной переработке.

Очистка сточных вод. Многочисленные исследования показали широкое применение наночастиц феррит-шпинели для очистки воды и сточных вод. Роль наночастиц ферритов заключается в их применении в качестве адсорбента загрязняющих веществ и способности катализировать разложение органических загрязнителей в фотокаталитических условиях. Например, CoFe_2O_4 используется при очистке сточных вод благодаря нескольким полезным свойствам. Во-первых, он обладает высокой способностью адсорбировать загрязняющие вещества из воды. Во-вторых, магнитные свойства материала позволяют отделять наночастицы с помощью внешнего магнитного поля, что облегчает их извлечение из очищенной воды [194].

Фотокаталитическое применение. Ферриты являются отличными кандидатами для фотокатализа благодаря своей кристаллической структуре шпинели и запрещенной зоне, способной поглощать видимый свет. Они

способны разлагать широкий спектр загрязняющих веществ [195]. Ферриты-шпинели, такие как NiFe_2O_4 , ZnFe_2O_4 , CuFe_2O_4 и SnFe_2O_4 , обладают невысокой активностью, пригодны для вторичной магнитной переработки, являются недорогими и экологически чистыми. Эти ферриты могут быть соединены с традиционно используемыми фотокатализаторами для придания им магнитных свойств, облегчения разделения с помощью внешнего магнитного поля, а также улучшения фотокаталитического разложения загрязняющих веществ и стабильности процесса.

Биомедицинские приложения. Для использования в биомедицине магнитные наночастицы должны обладать высокими значениями магнитного насыщения и быть биосовместимыми, а также стабильными и неагломерирующимися при диспергировании в воде. Эти наночастицы могут быть использованы внутри отдельных клеток для обеспечения гипертермии магнитной жидкостью, доставки лекарственных препаратов и стимуляции метаболических путей посредством теплового возбуждения. Наночастицы MnFe_2O_4 вызвали интерес в области биомедицины благодаря своим желаемым свойствам, включая простоту синтеза, контролируемый размер, высокую величину намагниченности, суперпарамагнитную природу, способность контролироваться внешним магнитным полем и высокую биосовместимость. Физические свойства CoFe_2O_4 , в частности, его высокая стабильность, вызвали интерес к возможному применению в биомедицине. Так, CoFe_2O_4 используется для визуализации и лечения опухолей головного мозга.

Заключение по главе 1

Таким образом, поведение Fe анода в средах с различным анионным составом достаточно детально исследовано. Экспериментальные результаты электрохимических измерений железного анода и исследования морфологии его поверхности с помощью СЭМ позволяют сделать вывод о том, что нитрат-ионы в низких концентрациях способствуют анодному растворению железа и материалов на его основе, инициируя процесс точечной коррозии, и, таким

образом, ускоряют анодное растворение. Для сравнения, если концентрация ионов NO_3^- в растворе, содержащем Cl^- -ионы, выше, большее количество Fe(II) в пассивной пленке превращается в Fe(III) , что обеспечивает сильные окислительные свойства NO_3^- -ионов, которые формируют достаточно компактную пассивную пленку, противостоящую атаке ионов Cl^- . В то же время способность ионов Cl^- адсорбироваться на поверхности электрода резко снижается в результате конкурирующей адсорбции между NO_3^- - и Cl^- -ионами; таким образом, концентрация Cl^- -ионов уменьшается на границе раздела фаз. В результате снижается вероятность возникновения точечной коррозии, вызванной ионами Cl^- . В целом, учет влияния анионов на характер и кинетику растворения железного анода позволяет определять более эффективный электрический режим, обеспечивающий относительно равномерное растворение электрода и формирование в растворе полигетероядерных и прочих аквагидрокомплексов железа и других металлов, как предшественников сложных оксидов. Однако, комплексообразование Fe(II) , Fe(III) в присутствии катионов Ba(II) и других ионов, образование осадков при различных значениях pH изучено недостаточно.

Выявленные особенности анодного растворения стального (железного) анода, немногочисленные приемы электрохимического синтеза ферритов или их прекурсоров, формирования прекурсоров твердой фазы — сложных оксидов железа в виде полиядерных аквагидрокомплексов, позволяют применять эту информацию при разработке простого метода синтеза сложных оксидов железа с применением растворимых анодов.

Следует заметить, что состав, структура и свойства ферритов существенным образом зависят от метода их получения. Электрохимические методы синтеза прекурсоров ферритов в научной литературе представлены существенно в меньшей степени, нежели другие методы растворного синтеза (золь-гель, осаждения, гидротермальный). Однако, они обладают скрытым потенциалом благодаря возможности получения продуктов высокой чистоты

и управления процессом на протяжении всего синтеза за счет регулирования параметров электролиза.

Детальное изучение влияние состава среды, содержащей хлорид- и нитрат-анионы, а также катионы H_3O^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} , Ce^{3+} , на кинетику анодного растворения железа или его простейшего сплава – углеродистой стали – позволит выбрать эффективные режимы электролиза, при которых возможно формирование полиядерных аквагидроксокомплексов, как прекурсоров ферритов, либо, с учетом метастабильности последних, непосредственно самих ферритов. При этом важным обстоятельством является учет влияния режима электролиза и геометрической конфигурации электролизера на размеры частиц, их морфологию, кристаллическую структуру, оптические и магнитные свойства. Однако, систематические исследования в направлении разработки электрохимических способов получения ферритов в электролизерах с растворимым анодом из углеродистой стали не проводились. Последнее и определяет задачи настоящего исследования.

ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПРЕКУРСОРОВ ФЕРРИТНЫХ СИСТЕМ И ФЕРРИТОВ

2.1 Методики синтеза дисперсных ферритов

Ферриты получали путем анодного растворения железа (Ст.3) в водном растворе, содержащем соли соответствующих металлов (Ba, Sr, Mg, Co, Zn, Ce) и хлороводородную кислоту, с последующим гидролизом продуктов растворения и термообработкой осадков.

Электролиз с использованием растворимого анода из стали 3 осуществляли в электролитической ячейке объёмом 200 мл при поддержании постоянного значения силы тока. Регулирование тока производили с применением источника питания модели «DC Power Supply HY3005F-2» (производитель — Mastech). В качестве анода применяли цилиндрический образец из стали 3 (площадь поверхности $S_a=90 \text{ см}^2$), в качестве катода — проволоку из нержавеющей стали марки 12X18H10 (площадь рабочей поверхности $S_k=3,77 \text{ см}^2$). Кроме того, применяли электрохимические реакторы-электролизеры с плоскопараллельным расположением электродов (оба электрода – сталь 3, $S=12 \text{ см}^2$).

Для приготовления исследуемых растворов использовали реактивы преимущественно квалификации химически чистый, х.ч.»:

- барий азотнокислый (х.ч.) (ГОСТ 3777-76);
- цинк азотнокислый (х.ч.) (ГОСТ 5106-77);
- церий азотнокислый 6-водный (ч.д.а.) (ТУ 6-09-4081-84);
- магний азотнокислый 6-водный (х.ч.) (ГОСТ 11088-75);
- кобальт азотнокислый 6-водный (х.ч.) (ГОСТ 4528-78);
- кислота соляная (х.ч.) (ГОСТ 3118-77);
- барий хлористый 2-водный (х.ч.) (ГОСТ 4108-72).

При проведении экспериментов варьировали концентрацию и состав электролита, плотность тока поддерживалась на уровне 3,0; 5; 10; 20 А/дм².

Электролиз проводили при комнатной температуре и свободном доступе кислорода с длительностью 120 минут.

Перед проведением эксперимента поверхность металла зачищали наждачной бумагой с различными размерами зерен, полировали алмазной пастой, обезжиривали этиловым спиртом, промывали дистиллированной водой, бидистиллятом, высушивали в сушильном шкафу и взвешивали на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. После электролиза аноды вынимали из электролизера, удаляли остатки продуктов растворения, промывали, высушивали и взвешивали. По результатам взвешивания и по закону Фарадея рассчитывали анодный выход по току железа (Fe^{2+}) по формуле:

$$\text{ВТ}_a = \frac{m_{\text{факт}}}{m_{\text{теор}}} \cdot 100\%,$$

где $m_{\text{факт}}$ – фактическая масса железа, растворившегося на электроде; $m_{\text{теор}}$ – теоретическая масса железа, рассчитанная по закону Фарадея

Условия части экспериментов приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Условия экспериментов

№п/п	Состав раствора, моль/л	Плотность тока, А/дм ²	Продолжительность, ч	Расположение электродов
1	0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 0,01 М HCl	10	2	коаксиальное (катод – стержень, анод – цилиндрический)
2	0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 0,14 М HCl	10	2	коаксиальное (катод – стержень, анод – цилиндрический)
3	0,3 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 0,046 HCl	3	2	коаксиальное (катод – стержень, анод – цилиндрический)
4	0,3 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 0,03 BaCl_2	20	2	плоскопараллельное (катод, анод – прямоугольная пластина)

5	0,15 Ba(NO ₃) ₂ + 0,0015 Ce(NO ₃) ₂ + 0,046 HCl	3	2	коаксиальное (катод – стержень, анод – цилиндрический)
6	0,15 Ba(NO ₃) ₂ + 0,15 Co(NO ₃) ₂ + 0,046 HCl	3	2	коаксиальное (катод – стержень, анод – цилиндрический)
7	0,15 Ba(NO ₃) ₂ + 0,15 Mg(NO ₃) ₂ + 0,046 HCl	3	2	коаксиальное (катод – стержень, анод – цилиндрический)
8	0,15 Zn(NO ₃) ₂ + 0,046 HCl	5	1,5	диаметральное; (плоскопараллельный анод, цилиндрический катод)

В процессе электролиза контролировали pH реакционной смеси, используя высокоомный милливольтметр «pH-150M» со стеклянным индикаторным (ЭС-10603) и хлоридсеребряным электродом сравнения. Измерения проводили в межэлектродном пространстве в течение 10 секунд в отсутствие поляризации электродов через каждые 15 мин. По завершении процесса электролиза осадок подвергали стадии созревания в маточном растворе в течение 24 часов при комнатной температуре и условиях естественной аэрации. Осадок отделяли от реакционной смеси методом вакуумного фильтрования с использованием насоса «Chemker», воронки Бюхнера и колбы Бунзена. При этом к осадку добавляли малыми порциями дистиллированную воду до полного удаления хлорид-ионов (Cl⁻) из твёрдой фазы.

Осадок высушивали в термошкафу при температуре 100 °С, после чего проводили его механическое измельчение в ступке до формирования однородной дисперсной системы. Затем выполняли взвешивание полученного порошкообразного материала. Отдельные порции порошковых образцов подвергали термической обработке в муфельной печи марки «ЭКПС-10» в течение 2 часов при варьируемых значениях температуры в диапазоне 950–1250 °С.

2.2 Методы исследования состава и структуры порошков

2.2.1 Сканирующая электронная микроскопия

Для определения размеров и морфологии частиц, также исследования элементного состава отдельных участков образцов применяли сканирующий электронный микроскоп Carl Zeiss Evo LS10 со встроенным энергодисперсионным спектрометром (EDS) Inca X-Max.

В ходе электронно-микроскопического анализа использовали режим SE2 (вторичных электронов) для лучшей визуализации морфологии поверхности, а также для проведения микрозондового количественного и качественного анализа (15 кВ, 150 пА)

Микрозондовый рентгеноспектральный анализ образцов на базе энергодисперсионного спектрометра INCA X-Max (разрешение 127 эВ) включает в себя также построение спектров.

2.2.2 Определение дисперсного состава

Для определения объемного распределения размеров частиц дисперсных образцов использовали метод динамического светорассеивания, реализованного с помощью анализатора MasterSizer 2000 (Malvern) с источником когерентного излучения с постоянной длиной волны ($\lambda=0,63$ мкм) и кремниевой фотодиодной матрицы в качестве детектора. Перед подачей в измерительную зону образец подвергали диспергированию с использованием ультразвукового зонда. Измерение интенсивности рассеянного света осуществлялось при помощи набора светочувствительных детекторов.

Результаты измерений получали в виде стандартного протокола, в котором содержатся: информация об образце и дисперсной фазе (коэффициент преломления частиц, плотность, поглощение); результаты измерений $d(0,5)$ – медиана объемного распределения, $D(1,0)$ – средний арифметический диаметр, а также удельная поверхность образца; графическое представление результатов.

2.2.3 Рентгеновский фазовый анализ синтезированных образцов

Рентгенографический анализ реализован в соответствии с регламентированной методикой на многофункциональном дифрактометре «ДРОН-7» с использованием геометрии Брэгга — Брентано (θ – 2θ). В качестве источника излучения применяли CuK_α -линию с бета-фильтром; эксплуатационные параметры рентгеновской трубки поддерживали на уровне 40 кВ и 20 мА. Регистрация дифрактограмм выполнена в режиме пошагового сканирования в угловом интервале от 10 до 100° с дискретным шагом $0,02^\circ$; экспозиция в каждой измерительной точке составляла 10 с. Подготовка образцов включала запрессовку дисперсного материала в стандартную кювету из плавленого кварца глубиной 0,5 мм. Для фиксации материала дно кюветы предварительно покрывали тонким слоем вакуумной замазки (рамзаевской смазки). Диаметр подготовленного образца достигал 10–15 мм. В ходе съёмки образец подвергался вращению в собственной плоскости со скоростью 5 об/мин — данная процедура обеспечивала усреднение текстурных эффектов и способствовала повышению репрезентативности регистрируемых дифракционных данных. Расчёт межплоскостных расстояний по положениям дифракционных рефлексов проведён в автоматическом режиме с применением программного комплекса MAUD (Materials Analysis Using Diffraction), версия 2.33.

Идентификация кристаллических фаз осуществлена путём сравнительного анализа экспериментально установленных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей дифракционных линий с эталонными данными, представленными в кристаллографической базе JCPDS.

Количественное определение фазового состава осадка выполнено с использованием метода корундовых чисел.

Кроме того, в ряде случаев, при проведении рентгенофазового анализа использовали рентгеновский дифрактометр D2 PHASER (Bruker); для идентификации фаз применяли базу данных PDF-4. Элементный состав

полученных образцов определяли с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра S1 TITAN (Bruker).

2.2.4 Методы термического анализа

Для оценки фазового состава проводили исследование полученных образцов методами синхронного термического анализа (ТГ, ДТГ, ДТА) на термоанализаторе «STA 6000», в интервале 30–810°C, со скоростью 10 град/мин и воздушной среде.

2.2.5 ИК-спектральный метод исследования осадков

Для получения ИК-спектров поглощения/пропускания порошок феррита, в частности, гексаферрита бария предварительно смешивали с KBr и прессовали в таблетки. С целью выявления возможных новообразований проводили исследования продуктов динамического нагрева в интервале температур 30–800°C. Измерения проводили на ИК-Фурье спектрометре «Frontier» (Perkin Elmer) с применением приставки нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО) в спектральном диапазоне 4000-400 см⁻¹.

2.2.6 Методики поляризационных измерений

Объектом исследования являлась сталь 3 с рабочей площадью поверхности 1 см² и изоляцией остальной части поверхности химически стойким лаком. Поляризационные измерения проводили с помощью потенциостата Р-40Х в стандартной электролитической ячейке ЯСЭ-2 при комнатной температуре (20±1°C) и естественной аэрации. В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый электрод, в качестве электрода сравнения – насыщенный хлоридсеребряный электрод марки ЭЛВ-1 (E + 0,222 В). Результаты измерений электродного потенциала представлены относительно хлоридсеребряного электрода сравнения.

Линейная вольтамперометрия. Поляризационные измерения методом линейной вольтамперометрии выполняли в исследуемых растворах в потенциодинамическом режиме при скорости развёртки потенциала 2 мВ/с.

Перед проведением измерений электрод выдерживали в течение 3–5 минут. Начальный потенциал для построения поляризационной кривой устанавливали после фиксации стабильного значения стационарного потенциала ($E_{ст}$), определяемого в режиме непрерывного мониторинга.

Хронопотенциометрия. Хронопотенциометрические измерения стали 3 в исследуемых растворах проводили в условиях разомкнутой цепи ($j=0$) и при анодной гальваностатической поляризации ($j=3, 10, 30$ А/дм²) от стационарного потенциала $E_{ст}$ в течение 1800 секунд.

Циклическая вольтамперометрия. Циклические вольтамперные поляризационные кривые получали с помощью потенциостата Р-40Х от стационарного потенциала $E_{ст}$ стального электрода в исследуемых растворах при скоростях развертки потенциала 1; 10; 100 мВ/с; количество циклов варьировалось от 1 до 10.

2.2.7 Статистическая обработка результатов измерений

В каждом случае при использовании любого метода проводили не менее трех параллельных измерений. Погрешность результатов этом не превышала погрешность применяемого метода измерений. Кроме того, согласно ГОСТ 34100.3 2017/ ISO/IEC Guide 98-3:2008, рассчитывали неопределенность измерений.

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ФЕРРИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАНИЯ РЕАГЕНТОВ

3.1 Формирование прекурсоров оксидных систем на основе Fe(II, III) и Ba(II) в водных растворах

Как показано в главе 1, одним из эффективных методов синтеза ферритов являются электрохимические способы их получения. В этом случае при анодном растворении железа определяющую роль играет кислотность раствора. Как отмечено в литературном обзоре, для объяснения ускоряющего действия гидроксил-ионов предложено несколько механизмов электродной реакции [7–14]. Также известно, что присутствие в растворе нескольких анионов приводит к их совместному участию в электродном процессе [42–49].

Следует заметить, что при изменении pH формирование структуры сложных оксидных систем происходит на стадии выделения твердых фаз при взаимодействии ионов гидроксила и молекул воды с ионами металлов. Применение моделей гетерогенных равновесий для контролируемого синтеза монослоев и гетероструктур методами ионного наслаивания и обмена ионов изучены в работах [196–201]. В работах [202–208] количество констант равновесий полиядерных, гетеролигандных, гетероядерных комплексов представлено в масштабе, недостаточном для создания достоверных моделей систем, содержащих твердые фазы. Затруднения могут возникнуть даже при расчете областей образования моноядерных гидроксокомплексов в гомогенных системах [209, 210]. В работах [211–221] предложена методология построения математических моделей гетерофазных равновесий систем M^{z+} – H_2O – R . В перечисленных исследованиях описаны критерии достоверности моделей: соответствие значений общеизвестных констант справочным данным, сходимость значений констант модели при широком варьировании параметров прекурсоров (исходные концентрации базисных компонентов, щелочного агента и прочие), соответствие расчетного состава твердых фаз данным химического анализа. Методология основана на применении широко

известного правила произведения растворимости K_S , предлагаемых авторами [211] условий выбора приоритетной твердой фазы. К ним относятся: молекулярная растворимость K_0 и растворимость по интермедиату K_I . Кроме того, в указанных выше работах показано, что значение молекулярной растворимости зависит от степени окисления нейтрального соединения. Растворимость по интермедиату K_I определяется принятием постоянства растворимости соединения над соответствующим осадком, однако состав этого соединения отличен от состава осадка. Растворимость по интермедиату объясняет образование нескольких оксидов с одинаковой стехиометрией, однако образующихся при различных значениях pH раствора. Использование условия выбора приоритетной твердой фазы позволяет рассчитать области pH образования осадков с различной стехиометрией, что важно при синтезе осадков прекурсоров оксидов.

В программных продуктах, например, «PHREEQC», «MINEQL+4.1», применяемых большинством исследователей в алгоритмах расчетов используют исключительно K_S .

Поскольку математическая модель гетерогенных равновесий использует число констант более 30, в некоторых работах использована новая индексация этих констант для облегчения распознавания состава соединений.

Методология построения графа равновесий для конкретной системы вида $M^{z+}-H_2O-R$ основана на ряде положений [212, 213]:

1. определяются потенциально возможные для данной системы процессы комплексообразования с привлечением литературных и экспериментальных данных, полученных разными методами.
2. составляются уравнения материального баланса.
3. формируется блок условий образования твердых фаз:
 - для оксидов, оксогидроксидов, халькогенидов применяется условие K_I - растворимость по интермедиату.
 - для гидроксидов – молекулярная растворимость K_0 .

- для определения границ (например, диапазонов pH) выделения твердых фаз – критерий $[M^{z+}]_{\max}$;

4. производится расчет числа частиц при текущих параметрах системы (исходная концентрация базовых компонентов, величина pH) для выявления значимых соединений по:

- критериям значимости: мольные доли соединений в растворе $\alpha > 0,01$; соединениям, определяющим выделение твердых фаз независимо от α ;
- градиенту варьирования значения константы равновесия. Существенно меньший градиент, достаточный для адекватного описания локальных участков экспериментальных кривых, свидетельствует о необходимости учета конкретного соединения.

С помощью модели сложных равновесий может быть осуществлен расчет мольных долей соединений в растворе и в твердой фазе, расчет констант равновесий по данным, определенным экспериментально. Для упрощения работы с формальным описанием предложено подразделять области существования соединений по координате концентрации лиганда, образующего наиболее устойчивые соединения в зависимости от состава осадков.

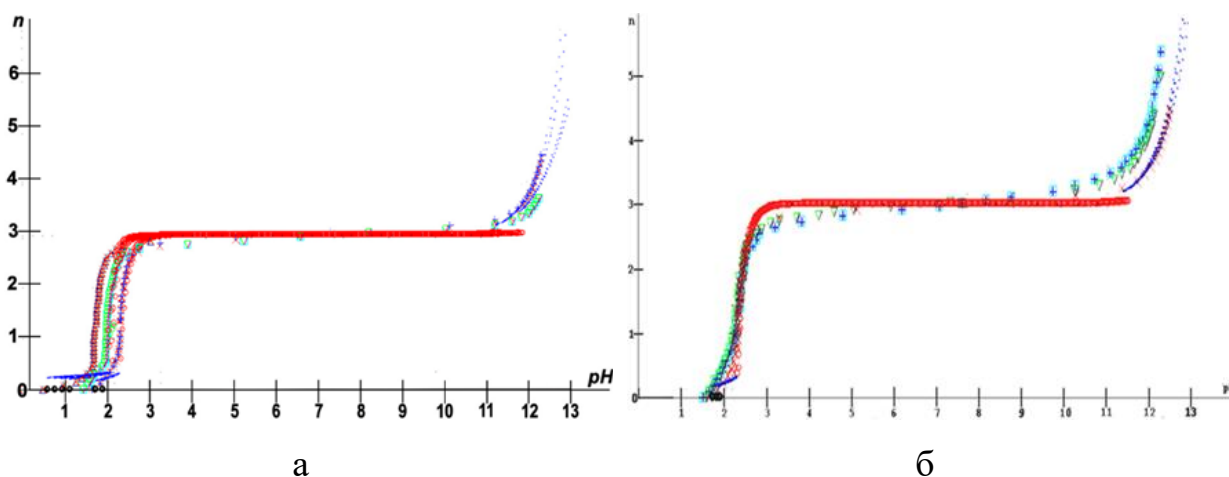
При моделировании подобных систем необходимо наличие массива экспериментальных данных, фундаментальных параметров, таких, как константы равновесия, растворимости и необходимые условия; учет неравновесных состояний и влияния методов исследования; учет ионной силы и вязкости раствора.

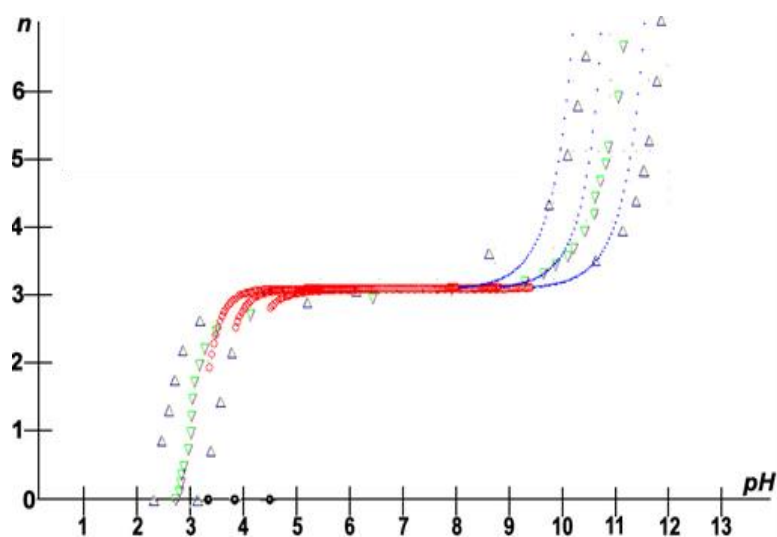
Построение математической модели для прогнозирования состава прекурсоров сложных оксидов или оксидных систем основывается на исследованиях равновесных процессов в системах M^{z+} – H_2O –реагенты. Одним из предпочтительных вариантов с точки зрения информативности и малой трудоемкости является потенциометрический метод измерения pH в зависимости от концентрации базовых компонентов системы.

Поэтому задачей данного этапа исследования является моделирование систем $\text{Fe(II)}\text{--H}_2\text{O--OH}^-$, $\text{Fe(III)}\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ и $\text{Ba(II)}\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ с учетом образования твердых фаз для последующей оценки возможности их формирования в водных растворах [222].

С использованием указанных выше условий растворимости, уравнений материального баланса, вычисленных эффективных констант проведен расчет долей соединений, остаточной концентрации и кривых потенциометрического титрования с учетом образования твердых фаз и областей перекрывания последних.

Модель равновесных состояний в присутствии гетерогенных фаз используется для изучения изменений в системе в зависимости от величины pH. Представленные на рисунках 3.1–3.3 экспериментальные зависимости функции образования n от pH и соответствующие им расчетные зависимости наглядно демонстрируют достоверность модели равновесий и значений вычисленных констант. Следует отметить, что многие константы в справочной литературе отсутствуют, особенно в случае высоких значениях концентраций солей металлов.





в

Рисунок 3.1 Экспериментальные и расчетные зависимости функции образования n от pH :

а – Экспериментальные и расчетные зависимости функции образования по гидроксил-иону от pH по данным потенциометрического титрования систем $FeCl_3-H_2O-OH^-$. Данные представлены для систем с исходными концентрациями $Fe(III)$, моль/л: 0.100; 0.500; 1.00 при температуре $25^\circ C$.

б – Экспериментальные и расчетные зависимости функции образования по гидроксил-иону от pH по данным потенциометрического титрования систем $FeCl_2-H_2O-OH^-$. Данные представлены для нескольких серий экспериментов с исходной концентрацией $Fe(II)$ 0.100 моль/л с варьированием исходной концентрации щелочного агента в диапазоне 0.150–0.280 моль/л при температуре $25^\circ C$.

в – Экспериментальные и расчетные зависимости функции образования по гидроксил-иону от pH по данным потенциометрического титрования систем $FeCl_2$, $FeCl_3-H_2O-OH^-$. Данные представлены для систем с исходными концентрациями $Fe(III)$, моль/л: 0.000050; 0.00050; 0.0010 и $Fe(II)$: 0.100 моль/л при температуре $25^\circ C$.

На рисунках 3.1 (а, б, в) представлены кривые титрования, а также экспериментальная и расчетные зависимости систем $FeCl_2$, $FeCl_3-H_2O-OH^-$ при разных значениях концентрации солей железа. Экспериментальная кривая хорошо согласуется с расчетной зависимостью. Кривые потенциометрического титрования $n = f(pH)$, качественно описываются ступенью, характеризуемой начальным участком и плато, количеством

ступеней, наблюдаемых при переходе одной твердой фазы в другую, и завершающей частью кривой.

Между значениями констант, полученными в данной работе и значениями констант, приведенными в справочной литературе, имеется существенное различие. Это объясняется различными экспериментальными условиями исследований и кинетической инертностью реакций формирования полиядерных комплексов металлов. Неоднозначное описание комплексообразования в растворах ионов металлов также связано с отсутствием учета большей частью исследований образования полиядерных гидроксокомплексов, при этом описание эксперимента осуществляется с учетом исключительно мооядерных форм. Следует отметить, что при исследовании равновесий, несмотря на применение комплекса информативных методов, авторы описывают систему в узком диапазоне концентраций базовых компонентов. Так, например, авторы исследования системы $\text{Cu(I,II)}-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ [223], получив данные методами вольтамперометрии, УФ-спектроскопии, рентгеновской дифрактометрии и описав их математической моделью, заложенной в программном продукте «MEDUSA», пришли к выводу о существовании, помимо аммиакатных, тройных гетеролигандных комплексов, но при этом в условиях образования показаны лишь мооядерные комплексы.

Ионы Fe^{3+} координированы шестью молекулами воды и в отсутствие сильных комплексообразующих агентов существуют исключительно в сильно кислых средах, $\text{pH} < 1$ [224,225]. В составе гексааквакомплекса железа(III) находится в октаэдрическом окружении [226,227]. Несмотря на температурную устойчивость (гидратная оболочка сохраняется до 363 K [228], гексаакваион Fe(III) вступает в химические реакции, в том числе в реакцию гидролиза. Изменение характеристик раствора (pH, температуры, концентрации железа (II), железа (III), бария (II), ионной силы, состава анионов), влияющих на сдвиг равновесного состояния, приводит к взаимодействию молекул координационной сферы с H_2O в объеме раствора. В

результате этого взаимодействия происходит образование продуктов гидролиза Fe(III), находящихся в равновесии с ионами $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Диаграмма распределения аквагидроксоформ железа(III) в системе Fe(III)–H₂O–OH[−] показывает, что до pH 1,0 в растворе присутствуют ионы $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (рис. 3.2), в интервале pH 1,0–2,6 – $[\text{Fe}_2(\text{OH})]^{5+}$ (3,6 мол.%), $[\text{Fe}_4(\text{OH})]^{11+}$ (9,2 мол.%) (рис. 3.3). При pH 2,2 наблюдается формирование полиядерных комплексов $[\text{Fe}_6(\text{OH})_{12}]^{6+}$ (рис. 3.2) до 99 мол.%. При pH 8,0 образуется осадок Fe(OH)₃. В интервале pH 1,6–2,6 присутствует $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$ (рис. 3.3), однако его содержание не превышает 2 мол.%, поскольку участие этого иона в процессе гидролиза железа(III) не является доминирующим.

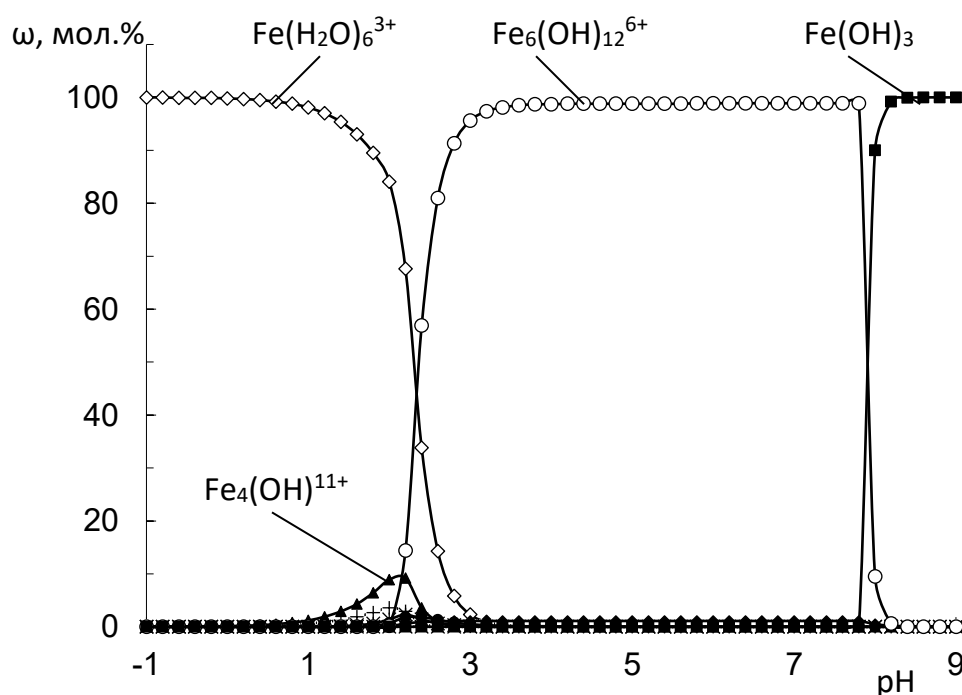


Рисунок 3.2 Диаграмма распределения ионных и молекулярных форм Fe(III)

На рис. 3.3 изображены кривые распределения комплексов железа(II) в зависимости от pH. До pH 5,0 железо находится в виде акваионов. При pH 5,0 начинают формироваться полиядерные $[\text{Fe}_2(\text{OH})]^{3+}$, при этом доля акваионов уменьшается. Максимальная доля $[\text{Fe}_2(\text{OH})]^{3+}$ достигает 40 мол.% при pH 7,60. При этом же значении pH образуются полиядерные формы $[\text{Fe}_{12}(\text{OH})_{12}]^{12+}$, доля которых резко возрастает до 99 мол.% при pH 9,80.

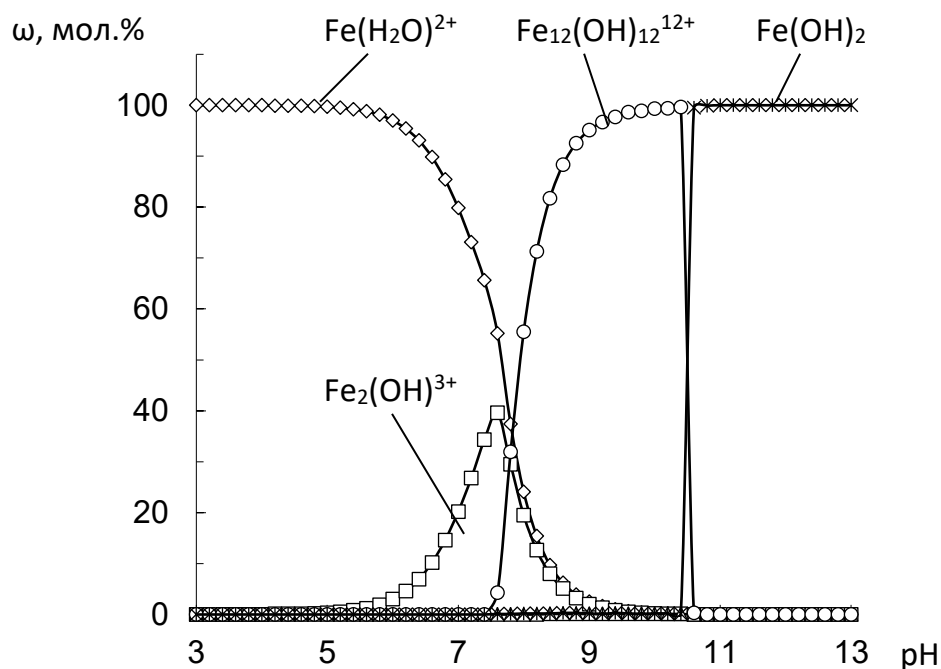


Рисунок 3.3 Диаграмма распределения ионных и молекулярных форм Fe(II)

На рисунке 3.1 представлены зависимости для системы $\text{FeCl}_2\text{--H}_2\text{O--OH}^-$, полученные при концентрации FeCl_2 0.1000 моль/л. Экспериментальная кривая хорошо коррелирует с расчетной при содержании в системе соединений, указанных на рисунке и соответствующих значений констант равновесий. Можно сделать заключение, что в системе $\text{FeCl}_2\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ в значимых концентрациях присутствуют, как моноядерные, так и полиядерные соединения и осадки.

На рисунке 3.4 представлена сумма экспериментальных кривых систем $\text{FeCl}_2\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ и $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$, а также экспериментальная зависимость системы FeCl_2 , $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$, построенная по данным потенциометрического титрования. В отличие от индивидуальных систем $\text{FeCl}_2\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ и $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$, в смешанных системах FeCl_2 , $\text{FeCl}_3\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ показателем образования новых соединений является сдвиг кривых смешанной системы относительно кривых, полученных простой суммой данных титрования растворов отдельных ионов металлов. Наблюдаемые явления имели место и при исследовании растворов Zr (IV), Al (III) [229, 230].

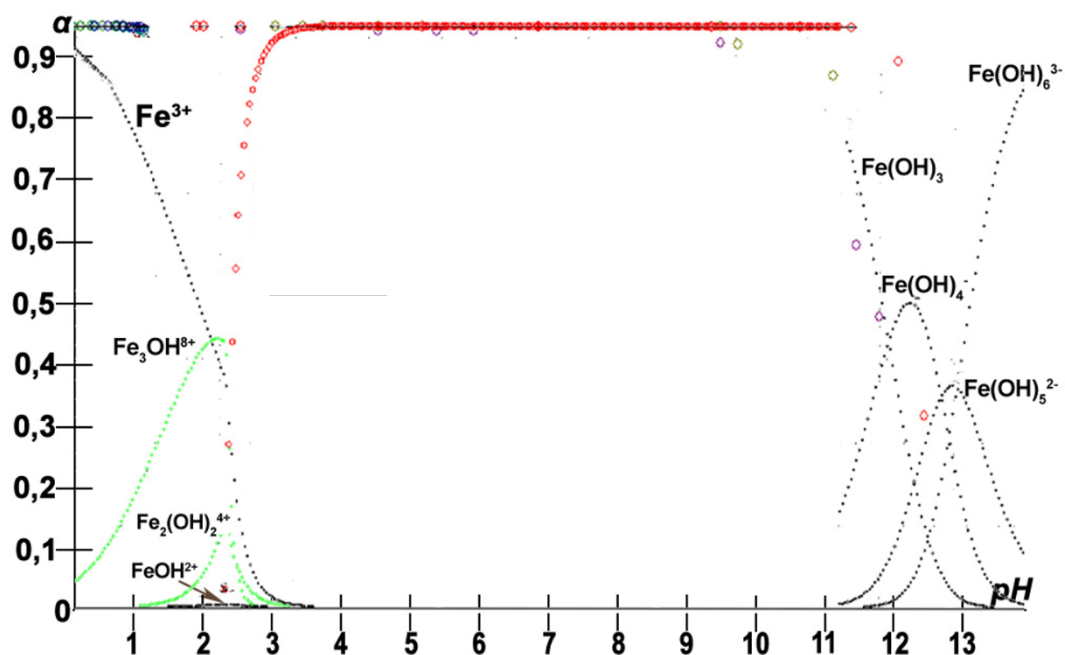


Рисунок 3.4 Экспериментальные кривые остаточной концентрации системы $\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$

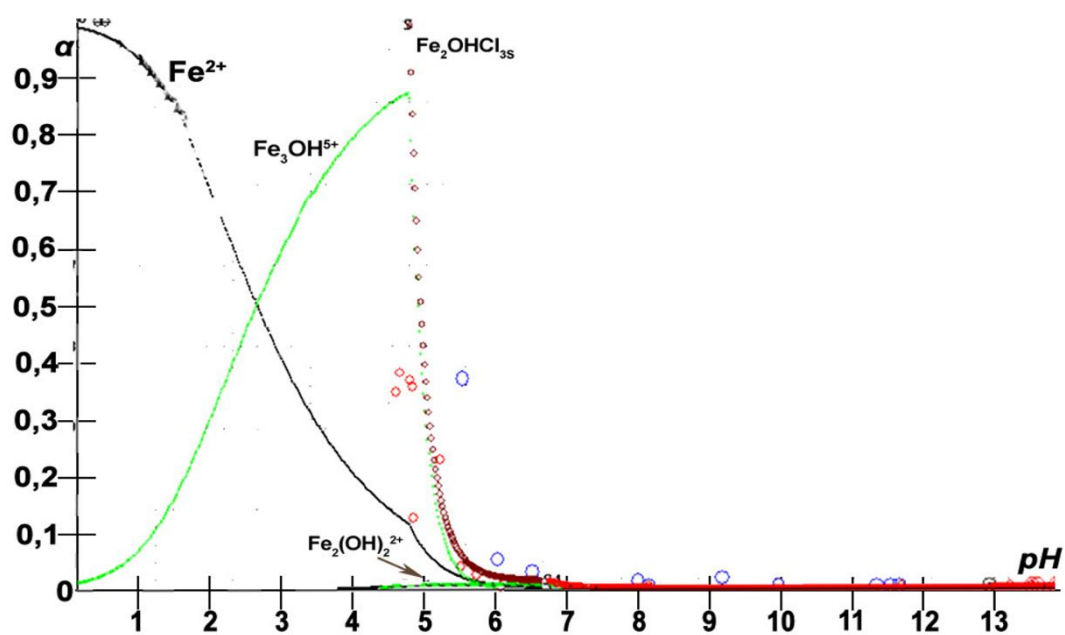


Рисунок 3.5 Расчетная кривая мольных долей соединений системы $\text{Fe(II)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$

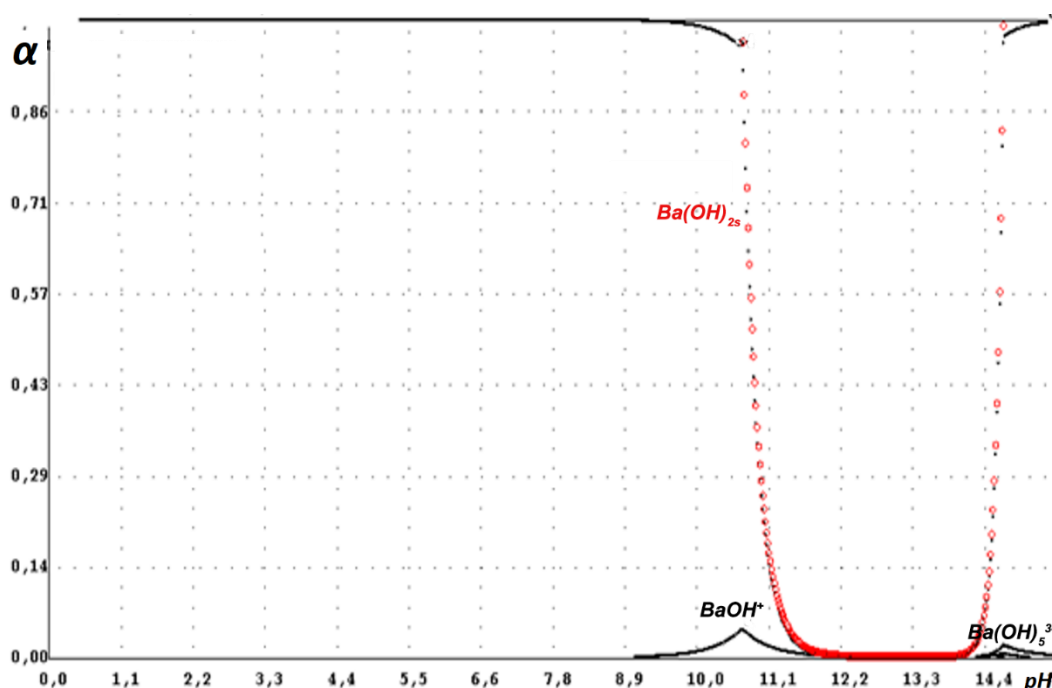


Рисунок 3.6 Расчетная кривая мольных долей соединений системы $\text{Ba(II)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$

Анализ экспериментальных данных позволил представить картину равновесий в системах $\text{FeCl}_2-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$, $\text{FeCl}_3-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$, $\text{Ba(NO}_3)_2-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$ (рис. 3.4–3.6). На рисунке 3.4 приведены экспериментальные кривые остаточной концентрации системы $\text{Fe(III)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$ и расчетные кривые мольных долей соединений. На рис. 3.5. показана расчетная кривая мольных долей соединений системы $\text{Fe(II)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$. Расчетная кривая мольных долей соединений системы $\text{Ba(II)}-\text{H}_2\text{O}-\text{OH}^-$ представлена на рис. 3.6. [значения констант взяты из «Справочника по аналитической химии» Лурье Ю.Ю.].

Результаты расчетов констант равновесий исследуемых систем сведены в таблицу 1. Значения констант представлены в виде соответствующих показателей.

Очевидно, что ионы железа (II, III) и бария (II) не образуют совместных аквагидрокомплексов во всем диапазоне pH.

Таблица 3.1 – Значения констант равновесий и их обозначения для систем Fe(II)/Ba(II)–H₂O–OH[–]

Обозначение константы согласно индексации	Fe(II)		Ba(II)	
	Выражение константы равновесия	-lgK	Выражение константы равновесия	-lgK
pK1	$[\text{FeOH}^+] / [\text{Fe}^{2+}] / [\text{OH}^-]$	9,71	$[\text{BaOH}^+] / [\text{Ba}^{2+}] / [\text{OH}^-]$	2,00
pK2	$[\text{Fe}(\text{OH})_2] / [\text{FeOH}^+] / [\text{OH}^-]$	8,62	$[\text{Ba}(\text{OH})_2] / [\text{BaOH}^+] / [\text{OH}^-]$	1,00
pK2B0XB1	$[\text{Fe}_2\text{OH}^{3+}] / [\text{Fe}^{2+}]^2 / [\text{FeOH}^+]$	4,39	$[\text{Ba}_2\text{OH}^{3+}] / [\text{Ba}^{2+}]^2 / [\text{BaOH}^+]$	0,30
pKB1XB1	$[\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{2+}] / [\text{FeOH}^+]^2$	4,66	$[\text{Ba}_2(\text{OH})_2^{2+}] / [\text{BaOH}^+]^2$	-2,00
pK2B1X2B2	$[\text{Fe}_4(\text{OH})_6^{2+}] / [\text{FeOH}^+]^2 / [\text{Fe}(\text{OH})_2]^2$	7,23	$[\text{Ba}_4(\text{OH})_6^{2+}] / [\text{BaOH}^+]^2 / [\text{Ba}(\text{OH})_2]^2$	-7,00
pK2B0XB1s	$[\text{Fe}^{2+}]^3 \cdot [\text{OH}^-]$	3,80	$[\text{Ba}^{2+}]^3 \cdot [\text{OH}^-]$	3,00
pKB1XB1s	$[\text{Fe}^{2+}]^2 \cdot [\text{OH}^-]^2$	3,85	$[\text{Ba}^{2+}]^2 \cdot [\text{OH}^-]^2$	3,00
pK2B1X2B2s	$[\text{Fe}^{2+}]^4 \cdot [\text{OH}^-]^6$	-11,65	$[\text{Ba}^{2+}]^4 \cdot [\text{OH}^-]^6$	5,00
pK3	$[\text{Fe}(\text{OH})_3^-] / [\text{Fe}(\text{OH})_2] / [\text{OH}^-]$	8,11	$[\text{Ba}(\text{OH})_3^-] / [\text{Ba}(\text{OH})_2] / [\text{OH}^-]$	0,10
pK4	$[\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}] / [\text{Fe}(\text{OH})_3^-] / [\text{OH}^-]$	2,02	$[\text{Ba}(\text{OH})_4^{2-}] / [\text{Ba}(\text{OH})_3^-] / [\text{OH}^-]$	0,02
pK5	$[\text{Fe}(\text{OH})_5^{3-}] / [\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}] / [\text{OH}^-]$	1,25	$[\text{Ba}(\text{OH})_5^{3-}] / [\text{Ba}(\text{OH})_4^{2-}] / [\text{OH}^-]$	-0,20
pK6	$[\text{Fe}(\text{OH})_6^{4-}] / [\text{Fe}(\text{OH})_5^{3-}] / [\text{OH}^-]$	1,02	$[\text{Ba}(\text{OH})_6^{4-}] / [\text{Ba}(\text{OH})_5^{3-}] / [\text{OH}^-]$	1,02
pKB3DWs	Интермедиат $[\text{Fe}(\text{OH})_3^-]$ ([17])	14,92	Интермедиат $[\text{Ba}(\text{OH})_3^-]$ ([17])	4,00
pKB4DWs	Интермедиат $[\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}]$ ([17])	11,10	Интермедиат $[\text{Ba}(\text{OH})_4^{2-}]$ ([17])	11,00
pK2s	Молекулярная растворимость $[\text{Fe}(\text{OH})_2]$	-6,45	Молекулярная растворимость $[\text{Ba}(\text{OH})_2]$	-5,50
pKP4B3	$[[\text{Fe}_4(\text{OH})_{12}^{4-}]] / [\text{Fe}^{2+}]^4 / [\text{OH}^-]^{12}$	-10,10	$[[\text{Ba}_4(\text{OH})_{12}^{4-}]] / [\text{Ba}^{2+}]^4 / [\text{OH}^-]^{12}$	-7,00

Примечание:

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

3.2 Получение гексаферритов с использованием электрогенерированных реагентов

Как изложено в материале литературного обзора, химическое осаждение является одним из самых распространенных методов синтеза оксидных систем на основе железа из водных растворов солей Fe^{2+} и Fe^{3+} с использованием гидроксидов натрия, калия и аммония. Процесс заключается в осаждении катионов железа при мольном соотношении Fe^{2+} и Fe^{3+} , равном 1:2:



Размер, форма и фазовый состав частиц оксидов железа зависят от исходных железосодержащих соединений (хлоридов, сульфатов, нитратов и т.д.), молярного соотношения катионов $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+}$, температуры, pH, а также ионной силы раствора и прочих параметров. Экспериментально установлено, что рост значений pH и ионной силы раствора сопровождается уменьшением размера частиц оксида железа. Согласно данным исследований [231–233], существенное влияние на характеристики получаемого оксида — в том числе на его фазовый состав, дисперсность и магнитные свойства — оказывает мольное соотношение ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Метод соосаждения реализуется в четыре последовательные стадии: одновременное зародышеобразование, рост частиц, их укрупнение и агломерация [234]. После завершения осаждения полученный осадок подвергают фильтрованию с последующим многократным промыванием дистиллированной водой при поддержании значения $\text{pH} < 8$. Далее сформированные порошки сушат, а затем прокаливают в термической установке при температуре 950 °C в течение 3 часов.

Электрохимический способ синтеза рассматривается как наиболее перспективный подход в рамках методов «мягкой химии». Его практическая привлекательность обусловлена простотой реализации, экологической безопасностью и относительно низкой ресурсоёмкостью.

К ключевым преимуществам данного метода относятся:

- возможность получения чистых гидроксидов и оксидов с воспроизводимыми физико-химическими характеристиками;
- контролируемое формирование дисперсных продуктов с заданными параметрами — в том числе определёнными фазовым и химическим составом, формой и размерами частиц — за счёт варьирования электрических параметров процесса электролиза;
- пониженный расход реагентов по сравнению с традиционными химическими методами синтеза.

Для получения ферритов предложен электрохимический способ, включающий два этапа:

1. Анодное растворение электродов из углеродистой стали в водных растворах электролитов, содержащих ионы бария.
2. Термообработку гидролизированных продуктов анодного растворения с целью формирования целевой ферритовой фазы.

Следует отметить, что, как и указывалось ранее, исследования механизма анодного растворения железа ведутся на протяжении длительного времени [235–236], однако единая концептуальная модель данного процесса до настоящего момента не сформирована [237–238]. Согласно устоявшимся представлениям в результате электрохимического взаимодействия с молекулами воды, адсорбированных на поверхности, железо образует поверхностные комплексы $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}}$. С поверхностными комплексами $\text{Fe}(\text{OH})_{\text{адс}}$ могут вступать в реакцию анионы раствора [239]. Стадии формирования поверхностных комплексов предшествует диссоциация хемосорбированных молекул воды с образованием FeOH^+ .

Известно, что присутствие галогенид-ионов в водном растворе способствует интенсификации анодного растворения железа. Влияние хлорид-ионов на кинетику растворения железа являлось предметом обширных экспериментальных исследований. Согласно доминирующей в современной научной литературе точке зрения, активирующий эффект хлорид-ионов обусловлен процессом адсорбционного вытеснения ими гидроксид-ионов

(ОН⁻) с поверхности металла [240–241]. При этом ионы ОН⁻ выступают в качестве реакционноспособных частиц, участвующих в стадиях, определяющих скорость растворения железа. На поверхности железа выявлены адсорбционные центры двух типов, отличающиеся характером действия адсорбирующихся компонентов раствора на кинетику растворения металла. Компоненты, адсорбирующиеся на центрах первого типа, проявляют пассивирующее действие, замедляя растворение железа. На центрах второго типа они функционируют как стимуляторы анодного процесса.

Вследствие этого при изменении условий растворения (например, pH среды, состава электролита, потенциала электрода) возможна трансформация роли поверхностных адсорбционных центров — переход от ингибирующего к активирующему действию и наоборот.

Согласно экспериментальным данным работы [242], определена скорость анодного растворения железа в щелочной среде; полученные результаты сопоставлены с материалами исследований растворения железа в растворе соляной кислоты [243]. Анализ данных показал, что скорость растворения железа в кислых средах примерно в 100 раз ниже, чем в щелочных [244].

В качестве возможного объяснения данного эффекта выдвинуто предположение о том, что повышение концентрации ионов водорода в растворе способствует увеличению степени их адсорбции на поверхности железа, что, в свою очередь, приводит к замедлению процесса растворения [245,246].

В процессе электролиза имеет место подщелачивание электролита, связанное с протекающими в коаксиальном электролизере с существенно отличающимися площадями электродов, электродными и конвективными процессами [247]. Принимая во внимание описанные ранее методологию исследования и моделирование комплексообразования в системе Fe(II)/Ba(II)–H₂O–ОН⁻ представлялось целесообразным провести эксперимент с реальным

электролитом в динамике электролиза. Для этого осуществляли титрование реакционной смеси, накапливаемой в процессе электролиза.

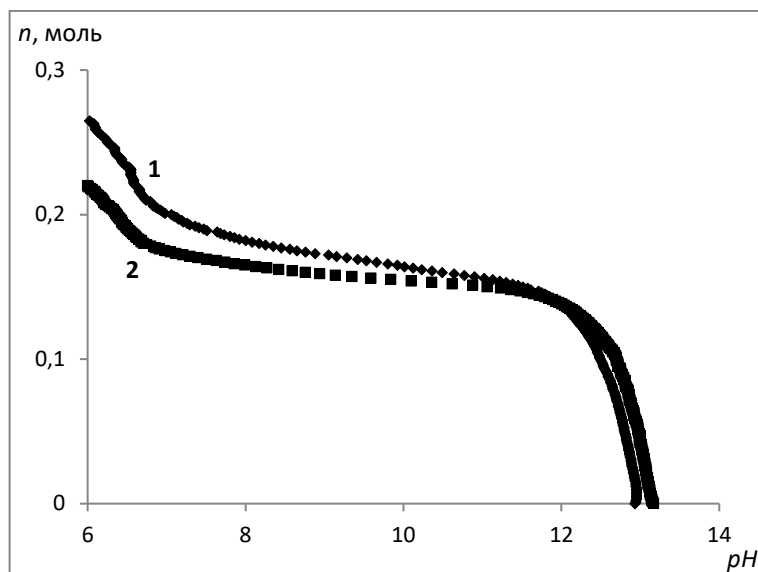


Рисунок 3.7 Кривые титрования реакционной смеси после электролиза pH – n в водных растворах состава: 1 – 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,046$ М HCl ; 2 – 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,03$ М BaCl_2

На рисунке 3.7 представлены результаты потенциометрического титрования пробы реакционной смеси, отобранной из реактора-электролизера. В качестве титранта также использовали раствор хлороводородной кислоты 1,0 М HCl . Время установления стабильных показаний pH достигало 2 мин. Хлороводородная кислота добавлялась в титруемый раствор по капле (~ 0,05 мл), при этом изменения значений pH фиксировали по шкале милливольтметра-pH-метра. По полученным кривым титрования устанавливали объем титранта и pH в точке эквивалентности, далее путем расчета определяли концентрацию гидроксид-ионов:

$$C(\text{OH}^-) = \frac{C_{\text{титрант}} \cdot V_{\text{титрант}}}{V_{\text{исх.р-р}}}$$

Очевидно, что форма кривых титрования коррелирует с формой и значениями, полученными для модельных систем (рис. 3.1). Это позволяет использовать полученные в ходе моделирования данные для интерпретации экспериментальных результатов.

Характеристикой процесса анодного растворения является анодный выход по току, который фиксирует количество железа, перешедшего в раствор при заданном значении тока (табл. 3.2, 3.3). Видно, что при использовании в составе электролита соляной кислоты более высокой концентрации выход по току и скорость окисления анода примерно в два раза выше, чем при использовании разбавленной кислоты.

Таблица 3.2 – Исходные данные и условия эксперимента

№	Состав электролита, моль/л				Плотность тока, мА/см ²	Время синтеза прекурсора, ч
	Ba(NO ₃) ₂	HCl	рН электролита			
			до	После электролиза		
1	0,35	0,021	1,41	12,75	100	1,0
2		0,14	0,85	11,86		

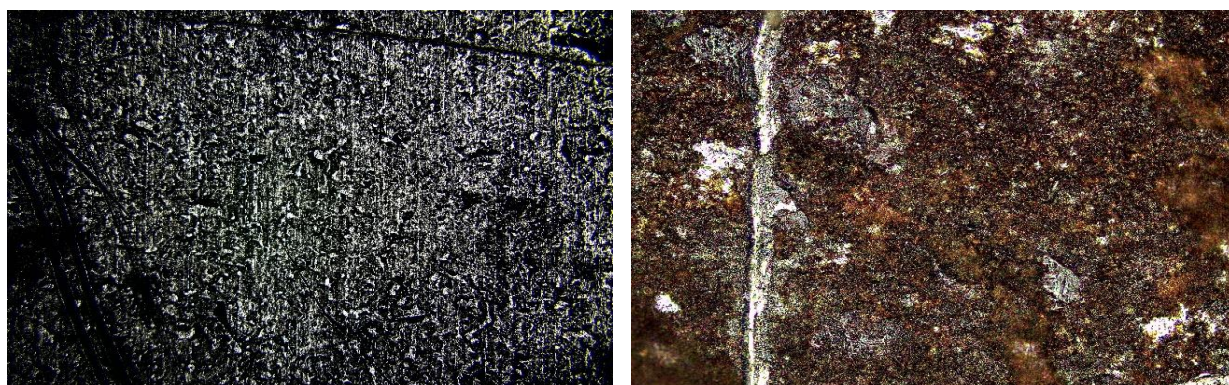


Рисунок 3.8 Фото поверхности анода (стали) до (слева) и после (справа) электролиза; увеличение 10^x

Таблица 3.3 – Оценка скорости окисления стального анода и выход по току в растворах Ba(NO₃)₂ + HCl по результатам гравиметрических измерений

№ п/п	Состав раствора	j, мА/см ²	Скорость окисления, мг/см ² ·ч	ВТ _а , %
1	0,35 М Ba(NO ₃) ₂ +0,14 М HCl	100	72	69
2	0,35 М Ba(NO ₃) ₂ +0,021 М HCl		35	34

Поверхность анода после электролиза имеет неровности (шероховатость) с рассредоточенными на ней продуктами коррозии (рис. 3.8). Отсутствие активного анодного растворения железа обусловлено пассивацией поверхности электрода, которая реализуется за счёт формирования на ней

защитной оксидной плёнки. Это иллюстрируется характерными N-образными поляризационными кривыми с четко выраженной областью пассивности (рис. 3.9).

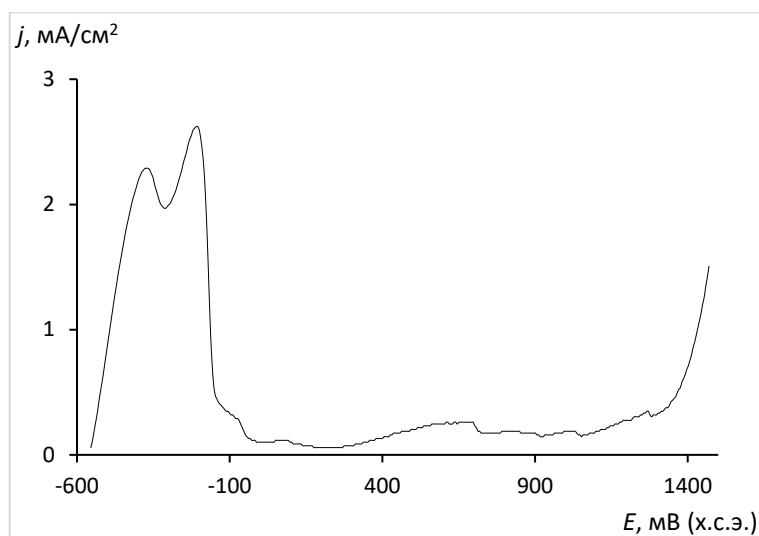


Рисунок 3.9 Анодная поляризационная кривая стального (сталь 3) электрода в водном растворе 0,35 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

Поэтому для активации поверхности стали в электролит вводили определенное количество раствора соляной кислоты, хорошо диссоциирующей с образованием хлорид-ионов и ионов гидроксония. При поляризации железного электрода наблюдается интенсивное анодное растворение, характеризуемое соответствующими поляризационными кривыми (рис. 3.10) и хронопотенциограммами (рис. 3.11).

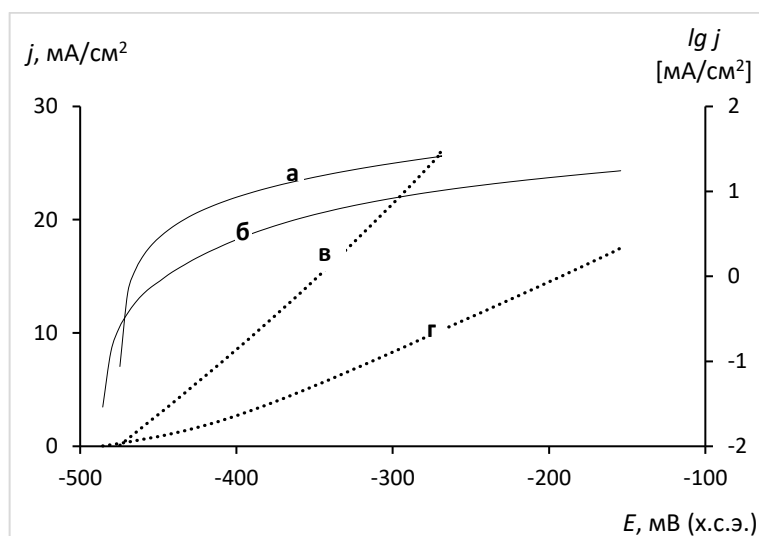
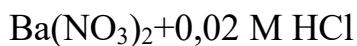


Рисунок 3.10 Поляризационные кривые стального электрода Ст.3 в водном растворе состава: а, в – 0,35 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,14$ М HCl ; б, г – 0,35 М



Выбор соляной кислоты в качестве компонента электролита связан с рядом факторов. Во-первых, соляная кислота, обладает высокой электропроводностью за счет высокой подвижности ионов H_3O^+ . Во-вторых, использование соляной кислоты способствует растворению анода не только электрохимически, но и химически, что обуславливает возможность быстрой ионизации железа. В качестве соли бария выбрали азотнокислую соль в связи с хорошей растворимостью в воде и достаточно высокой электрической проводимостью раствора. Нитрат бария является промышленным отходом некоторых технологических процессов [248] и потенциально может быть применен для получения ферритов электрохимическим способом. Концентрацию в электролите азотнокислого бария довели до 0,35 моль/л, поскольку в этом случае имеют место наивысшее значение растворимости данной соли и высокая электропроводность ее водного раствора (порядка 35,0 мСм/см).

Анализ анодных поляризационных кривых стали Ст. 3 в исследуемых растворах позволяет заключить, что в однокомпонентном растворе нитрата бария (см. рис. 3.9) наблюдается характерная для пассивирующихся металлов форма кривой. На ней отчётливо выделяются: область активного растворения (либо активно-пассивных переходов), в пределах которой фиксируется анодный максимум тока; область пассивного состояния; область транспассивности. При добавлении кислоты имеет место активное растворение металла, причем в случае различных ее концентраций скорость растворения стали отличается (рис. 3.10). При меньшем количестве кислоты наблюдается бóльшая поляризация электрода, что обуславливает формирование растворимых поверхностных комплексов, переход их в раствор [249].

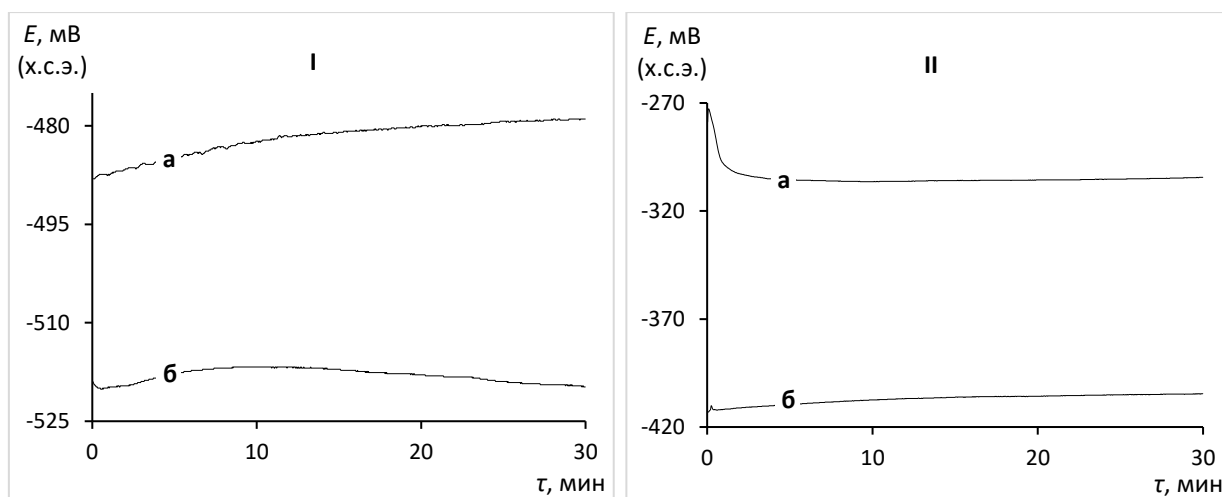


Рисунок 3.11 Хронопотенциограммы стального электрода (Ст.3) в условиях разомкнутой цепи (I) и анодной гальваностатической поляризации (II) при плотности тока 30 мА/см^2 в растворе состава: а – $0,35 \text{ М Ba(NO}_3)_2 + 0,14 \text{ М HCl}$; б – $0,35 \text{ М Ba(NO}_3)_2 + 0,02 \text{ М HCl}$

При высоком содержании кислоты ($>0,1 \text{ М}$) в условиях разомкнутой цепи (рис. 3.11, I, кривая а) потенциал металла монотонно смещается в область более положительных значений, что свидетельствует о некотором замедлении процесса растворения. Несмотря на относительно высокое содержание хлорид-ионов, электрод постепенно пассивируется, что, по-видимому, связано с образованием малорастворимых поверхностных оксидно-гидроксидных пленок. Однако, при меньшем содержании кислоты (рис. 3.11, I, кривая б) потенциал электрода смещается вначале в область более положительных значений, а затем в обратную сторону. Это может свидетельствовать о взаимной адсорбции нитрат-, хлорид-ионов и молекул воды на поверхности электрода и их конкуренции в процессах пассивации-активации стали. При гальваностатической анодной поляризации электрода (рис. 3.11, II, кривая а) в растворе с бóльшим содержанием кислоты стационарный потенциал смещается в сторону более положительных значений ($-0,41 \text{ В}$) по сравнению со стационарным потенциалом стали ($-0,48 \text{ В}$) в растворе с меньшим содержанием кислоты. Далее происходит медленное смещение потенциала в анодную область. В растворе с небольшим количеством кислоты (рис. 3.11, II, кривая б) стационарный потенциал электрода смещается в анодную область на $0,25 \text{ В}$, через 5–7 минут резко сдвигается в сторону более отрицательных

значений, и далее практически не меняется на протяжении всего процесса.

Фазовый состав дисперсного продукта, полученного путем прокаливании сформированного при невысокой концентрации соляной кислоты (0,021 М; табл. 3.4, образец 1) в электролите осадка демонстрирует наличие моно- и гексаферритов бария; однако при росте концентрации соляной кислоты в электролите ~ в 6–7 раз преобладающей фазой является сложный оксид железа (II,III) в количестве 96% масс., ферриты бария присутствуют в небольших количествах (~2%). Это свидетельствует о том, что при относительно высоком содержании хлорид-ионов в кислом растворе ($\text{pH} < 1$) основным процессом является исключительно растворение (коррозия) железа. В случае же небольших количеств соляной кислоты вероятнее всего происходит конкуренция между нитрат и хлорид-ионами при стимулирующей адсорбции, способствующей более равномерному растворению железа и образованию осадка в виде прекурсоров оксидных систем.

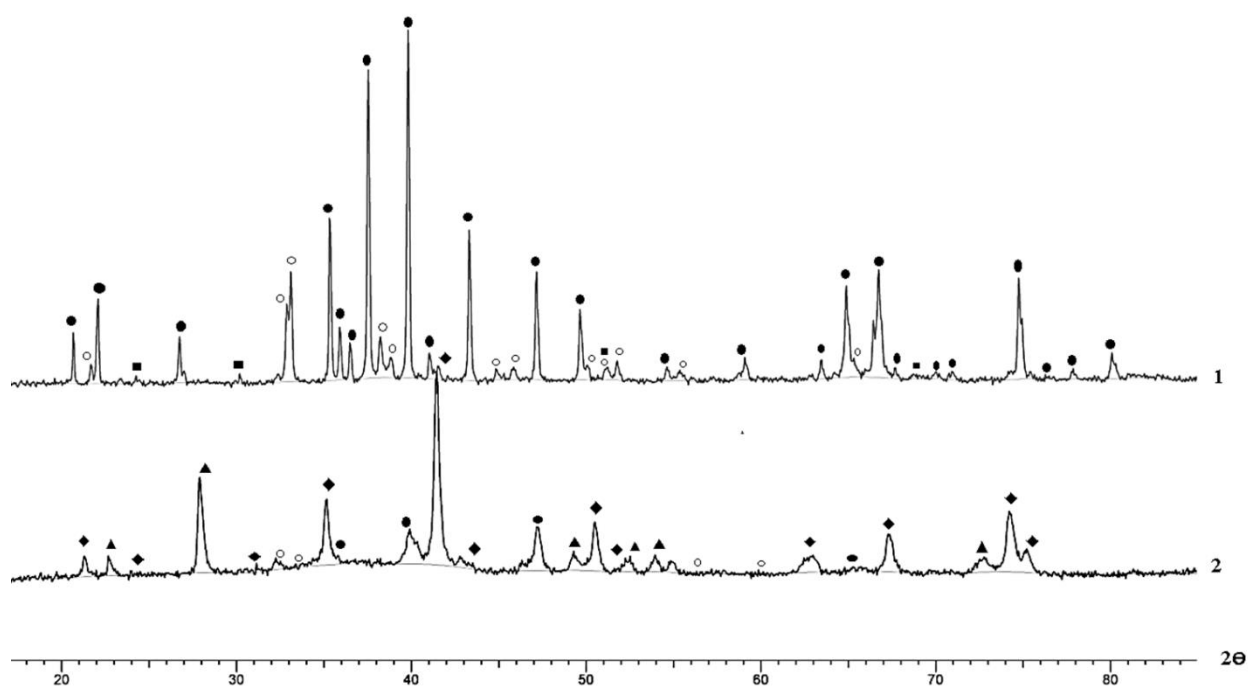


Рисунок 3.12 Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов, прокаленных при 1100°C; номера кривых соответствуют номерам экспериментов в таблицах 3.3, 3.4

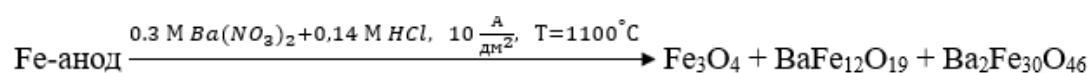
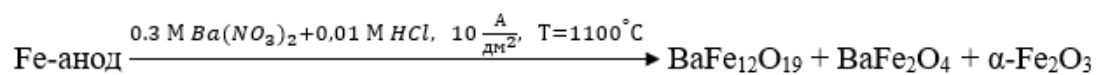
На рисунке 3.12 представлены рентгеновские дифрактограммы образцов осадков, подвергнутых прокаливанию при температуре 1100 °С. Согласно

данным дифрактограммы (рис. 3.12, табл. 3.4), фазовый состав образца 1 характеризуется доминированием гексаферрита бария (76 %) с гексагональной кристаллической структурой, а также присутствием моноферрита бария (23 %) с орторомбической структурой. Доля оксида железа (II, III) в составе образца не превышает 1 %. В образце 2, полученном из электролита с повышенным содержанием соляной кислоты и подвергнутом прокаливанию при 1100 °С, наблюдается существенно иная фазовая картина: содержание ферритов бария незначительно и составляет около 2 %. Преобладающей фазой дисперсного продукта в данном случае выступает оксид железа (II, III).

Таблица 3.4 – Результаты рентгенофазового анализа термообработанных образцов

№, п/п	Фазовый состав	Содержание, %	ОКР, нм	Пространственная группа	Тип кристаллической решётки (сингония)	Параметры элементарной ячейки, Å			
						a	b	c	z
1	BaFe ₁₂ O ₁₉	76	66	P63/mmc (194)	Гексагональная	8.893	-	23.19	-
	BaFe ₂ O ₄	23	29	Bb21m(36)	Орторомбическая	18.99	5.38	8.44	8
	α-Fe ₂ O ₃	1	-	R-3c (167)	Гексагональная	8.33	-	-	-
2	Fe ₃ O ₄	96	35	Fd-3m(227)	Кубическая	5.94	5.92	16.77	8
	Ba ₂ Fe ₃₀ O ₄₆	2	40	R-3m(166)	Гексагональная	5.88	-	84.11	3
	BaFe ₁₂ O ₁₉	2	41	P63/mmc (194)	Гексагональная	5.89	-	23.18	2
	Ba ₂ FeO ₄	<1	-	P12/n1(14)	Моноклинная	6.03	7.65	10.16	4

На основании результатов РФА можно предложить следующие условные схемы превращений в ходе синтеза гексаферрита бария:



В процессе дополнительного изучения электрохимического поведения стали в исследуемых средах получали анодные и катодные поляризационные кривые и хронопотенциограммы. В качестве исследуемых сред были выбраны водные растворы, включающие нитрат бария, хлорид бария и хлороводородную кислоту; составы растворов варьировались за счёт

изменения соотношения указанных компонентов (см. табл. 3.5). На рисунке 3.13 представлены характерные микроизображения поверхности стального анода при поляризации в разных по составу электролитах и электролизерах.

Таблица 3.5 – Электрохимические характеристики анода в исследуемых растворах электролитов

№ п/п	Состав электролита, моль/л	$E_{\text{стац}}$, мВ	$\eta_{\text{та}}$, %
1	0,3 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,046 \text{HCl}$	–454	93,52
2	0,3 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,023 \text{HCl}$	–442	35,97
3	0,3 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,03 \text{BaCl}_2$	–595	72,62

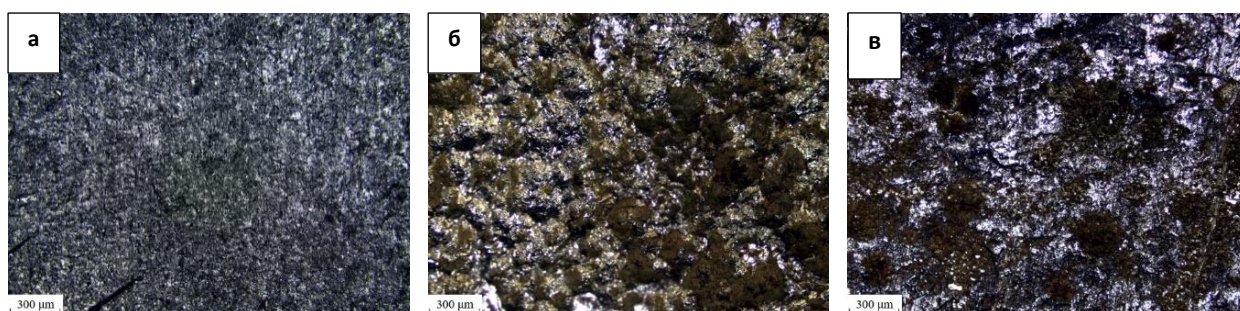


Рисунок 3.13 Характерные микроизображения поверхности стального анода, $10\times$: а) до электролиза; б) после электролиза в электролизере с плоскопараллельным расположением электродов в растворе 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,03$ М BaCl_2 ; в) после электролиза в электролизере с коаксиальным расположением электродов в растворе 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,046$ М HCl .

На рисунке 3.14 представлены анодные поляризационные кривые стали (рис. 3.14, а), а также — хронопотенциограммы (рис. 3.14, б–3.14, г) полученные в различных растворах. Из поляризационных диаграмм видно, что в исследуемых растворах протекает интенсивное анодное растворение стального электрода (рис. 3.14, а (кривые №1 и 2)). При этом токи достигают достаточно высоких величин (несколько десятков mA/cm^2). При уменьшении концентрации соляной кислоты в растворе электролита поляризация электрода возрастает.

Поляризационная кривая 3 (см. табл. 3.6, п.3) характеризуется сложной формой, типичной для пассивирующихся металлов. На представленной

вольтамперной зависимости (рис. 3.14, а) отчётливо выделяются три характерных участка: область активного растворения, пассивная область и область выделения кислорода. Токи растворения железа невелики (около 10 мА/см²).

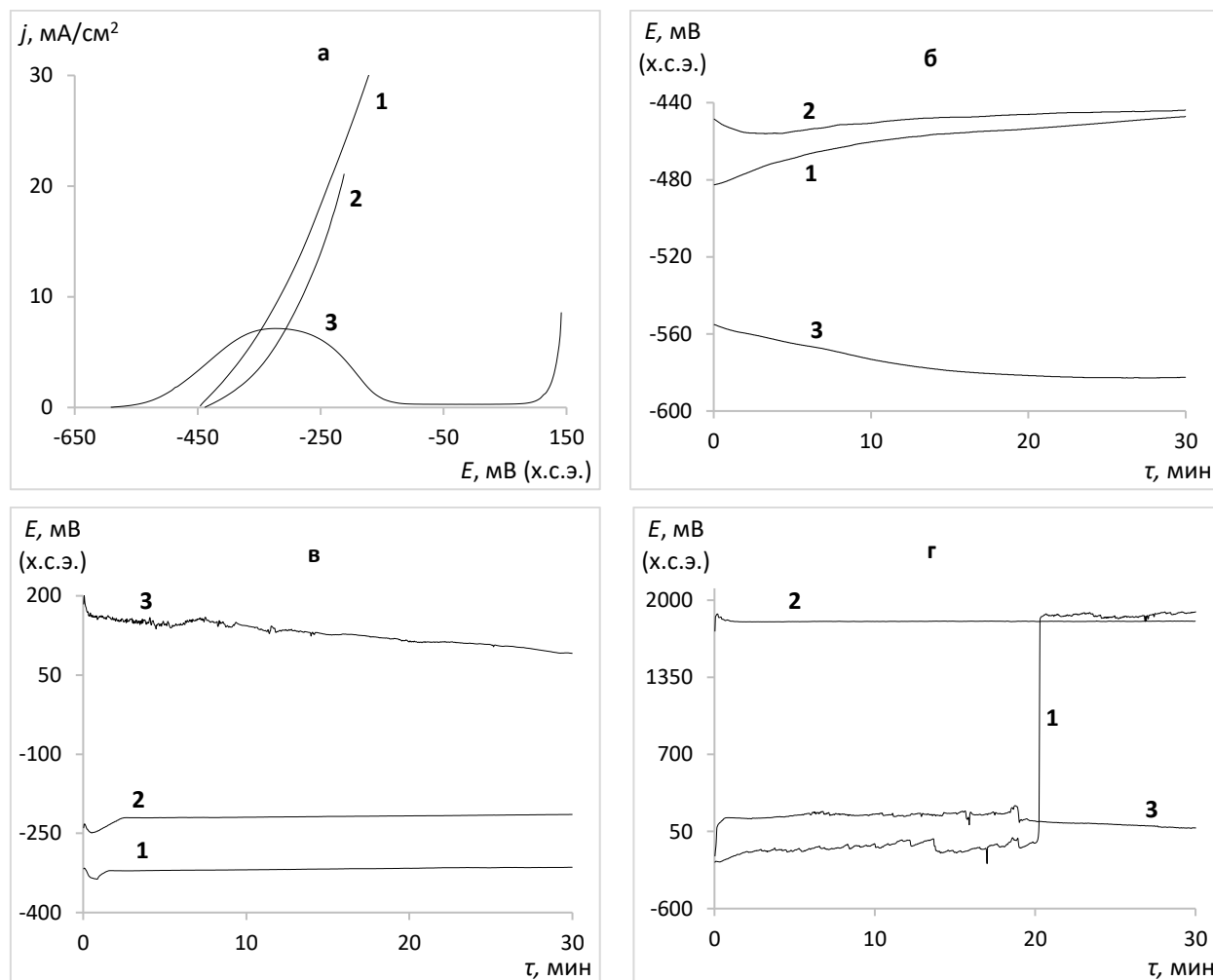


Рисунок 3.14 Анодные поляризационные кривые (а) и хронопотенциограммы стали 3 (б, в, г) (см. табл. 3.6)

Наиболее высокий анодный выход по току достигается в кислом растворе с более высокой концентрацией хлороводородной кислоты (около 100%); при уменьшении концентрации кислоты $ВТ_a$ падает в 3–4 раза. В нейтральном растворе анодный выход по току примерно на 30% ниже по сравнению с раствором 1 (табл. 3.5). Это связано с преобладающим действием нитрат-ионов, которые, в ряде случаев, являются пассиваторами.

Для исследования кинетики анодного процесса использовали также метод хронопотенциометрии. Хронопотенциограммы получены в условиях

разомкнутой цепи ($j=0$) и гальваностатической анодной поляризации при поляризующих токах 30 и 100 мА/см².

Для исследования кинетики анодного процесса использовали также метод хронопотенциометрии. Хронопотенциограммы получены в условиях разомкнутой цепи ($j=0$) и гальваностатической анодной поляризации при значениях поляризующего тока 30 и 100 мА/см².

Изменение потенциала электрода во времени в исследуемых растворах имеет разный вид (рис. 3.14, в–3.14, г). В условиях разомкнутой цепи в растворе, содержащем нитрат и хлорид бария, потенциал электрода монотонно смещается в область более отрицательных значений. Это обусловлено некоторой активацией электрода вследствие совокупного действия нитрат и хлорид ионов. В растворах, содержащих соль нитрата бария с различным количеством хлороводородной кислоты, потенциал электрода смещается в сторону положительных значений, что связано с возможным образованием поверхностных солевых и оксидных пленок. При включении анодного тока плотностью 30 мА/см² (рис. 3.14, в) во всех исследуемых растворах потенциал электрода смещается в анодную область, причем в растворе 3 смещение потенциала происходит значительно. В растворах 1 и 2 в первые две минуты имеет место небольшой скачок потенциала, обусловленный растворением металла и образованием пассивной пленки на поверхности электрода. Кривая 3 имеет ниспадающую ветвь в области отрицательных значений, в первые 10 минут наблюдаются флуктуации потенциала, что, по-видимому, связано с образованием точечных очагов – питтингов. Совершенно иная картина наблюдается на рисунке 3.14, г. При анодном токе с плотностью 100 мА/см² для всех растворов характерно резкое смещение потенциала металла в анодную область от –150 мВ до 1750 мВ. В растворе 1 наблюдается значительные колебания потенциала, связанные с образованием мелких очагов растворения. Через 20 минут происходит резкий скачок потенциала до значения 1880 мВ. Непосредственной причиной значительного изменения потенциала является достижения потенциала

области выделения кислорода с образованием оксидных пленок железа, затрудняющих его дальнейшее растворение. При включении анодной поляризации в растворе, содержащем в два раза меньшую концентрацию соляной кислоты, электродный потенциал моментально смещается до значения 1750 мВ и затем практически не изменяется на всем протяжении процесса, что может свидетельствовать о более глубокой пассивации стали. В растворе 3 наблюдается периодический процесс активации-пассивации электрода, сопровождаемый флуктуациями потенциала.

По результатам исследований выбирали режимы анодной поляризации стали 3, которые применяли при электролизе исследуемых растворов в коаксиальном бездиафрагменном электролизере и электролизере с плоскопараллельным расположением электродов. Основное различие между электролизёрами с плоскопараллельным и коаксиальным размещением электродов заключается в форме электродов, распределении силовых линий электрического поля и, соответственно, принципе функционирования. Эти различия связаны с особенностями электрохимических процессов и конструктивными требованиями. При плоскопараллельном размещении электродов электрическое поле однородно, напряжённость поля зависит от расстояния между электродами. При коаксиальном размещении электродов анод и катод расположены соосно – один электрод находится внутри другого. Имеются некоторые особенности: кольцевой межэлектродный зазор обеспечивает равномерное распределение токовой нагрузки и наименьшее гидравлическое сопротивление. При таком расположении электродов площадь анода значительно превышает площадь катода, что в некоторых случаях повышает производительность электрохимического реактора.

Наблюдаемые в процессе электролиза явления можно объяснить следующим образом. Известно, что в растворах проводящих электролитов электромагнитные поля генерируют вихревые токи, которые обуславливают воздействие силы Лоренца на ионы раствора и водорода, изменяя поле потока внутри электролита. В частности, магнитные поля изменяют траектории ионов

водорода, приводя к некоторому отклонению. Это отклонение изменяет распределение и скорость диффузии ионов водорода к поверхности электрода. Известно, что магнитогидродинамические (МГД) эффекты, вызванные электромагнитными полями в электролите, могут усиливать массоперенос, снижая внутреннее сопротивление и сверхпотенциал [250]. Иида и др. [251] обнаружили, что данные эффекты ускоряют межэлектродный поток, снижая рабочее напряжение при электролизе воды. Возникновение заряда на пузырьках водорода обязано эмиссии электронов из катода в двойной слой, в том числе, в тонкую пленку электролита, находящуюся под пузырьком. Благодаря наличию в этой пленке двойного слоя напряженность электрического поля в ней может достигать нескольких миллионов вольт на 1 см [252], что способствует такой эмиссии. Электроны в силу взаимного отталкивания перемещаются по пленке к трехфазной границе и далее на поверхность пузырька. При связи траектории с электромагнитным полем скорость отделения пузырьков меняется, что влияет на распределение продуктов в электролизере. Электромагнитные поля вызывают МГД эффекты, которые нарушают поток электролитов, снижают силы сцепления и ускоряют отделение пузырька от поверхности электрода. Этот механизм снижает омическую поляризацию, одновременно повышая плотность тока и эффективность образования водорода [253,254]. Лин и др. [255] экспериментально наблюдали, что без воздействия внешних полей пузырьки поднимаются вертикально вследствие действия подъемной силы. Когда силы Лоренца воздействуют на ионы водорода, плавучесть и магнитогидродинамические силы объединяются, обеспечивая выход пузырьков. Дiao и др. [256] показали, что силы Лоренца вызывают крутящий момент пузырей, уменьшая их размеры с ростом интенсивности электромагнитного поля.

Очевидно, что соотношение сил Лоренца, действующей на ионы электролита и на газовые пузыри, зависит от соотношения объемов газовой и жидкой фаз и динамики потери ГП заряда. В начальный период электролиза,

когда доля газовой фазы мала, преобладающей силой является сила Лоренца, действующая на ионы электролита, а по мере роста объема газовой фазы доля силы Лоренца, действующей на газовые пузыри, увеличивается.

Отмечено, что гидродинамика процесса зависит от формы и ориентации электродов, конструкции электролизера, наличия диафрагмы или мембраны, режима электролиза, величины и ориентации вектора магнитной индукции. Такое разнообразие факторов позволяет проводить электролиз в одно- и многовихревом режимах, что в несколько раз может интенсифицировать процесс. С технологической точки зрения наиболее выгодно использовать электролизер с вертикальным расположением электродов, когда возможно достичь согласованного действия архимедовой силы и сил Лоренца, действующих на электролит и пузырьки в одном направлении. В этих условиях достигается максимальный эффект, способствующий удалению газов и снижению пересыщения растворенными газами зоны реакции, а также удалению прилипших к электродам пузырьков, экранирующих рабочую поверхность электрода [257].

Некоторые исследователи отмечают наличие эффекта Марангони при электролизе – явление возникновения конвективных потоков в электролите, вызванное градиентом поверхностного натяжения на границе раздела электрод-электролит или электролит-газ. В отличие от обычной конвекции, этот процесс управляется капиллярными силами (макроскопический эффект Марангони). Они возникают во время электролиза воды из-за неравномерного распределения концентрации электролита и температуры жидкости возле газовых пузырьков. Потоки, вызванные градиентом поверхностного натяжения, увеличивают размеры зародышей пузырьков, изменяя динамику их отделения от электрода [258–261]. В результате возникают циркуляционные ячейки (сцепленные вихри), переносящие вещество вдоль границы раздела.

В случае узкоцилиндрического (проволочного) электрода достаточно малого сечения из-за высокой напряженности электрического поля и, в

некоторых случаях, малой проводимости жидкости, например, воды, возникает электроконвекция, представляющая собой сложное явление. Оно связано с прямым преобразованием энергии электрического поля в кинетическую энергию движения жидкости [262]. Классическая функция Онзагера [263] позволяет количественно описывать электрогидродинамические (ЭГД) потоки, вызванные эффектом Вина [264–267]. Стоит отметить, что интенсивность ЭГД потока достаточно велика [268,269] и может внести вклад в конвективный перенос жидкости.

Таким образом, явление конвекции при электролизе водных и других растворов является важным фактором, влияющим, как на электродные процессы, так и на процессы, протекающие в объеме электролита. Это демонстрирует важность учета конвективных потоков, возникающих в электролизерах. В рассматриваемом нами случае результатом описанных выше явлений является существенное изменение рН электролита в процессе электролиза. Характерные зависимости изменения рН реакционной смеси от времени представлены на рисунке 3.15. Проведенные эксперименты показали, что рН электролита меняется во всем объеме электролизера. Это позволяет повысить полноту соосаждения соединений железа и бария в объеме реактора-электролизера.

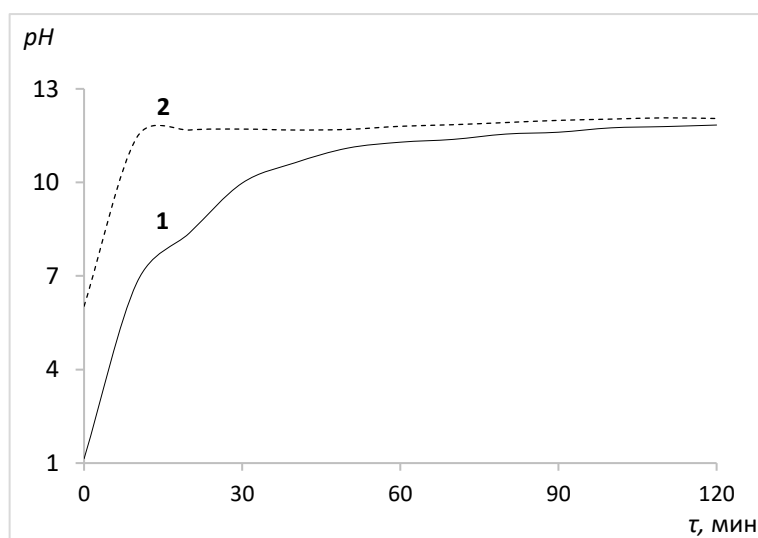


Рисунок 3.15 Изменение рН растворов электролитов в процессе электролиза: 1 – 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,046$ М HCl ; 2 – 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,03$ М BaCl_2 .

Изменение рН реакционной смеси обусловлено специфической гидродинамикой жидкости в электролизере, преимущественно организованной потоком пузырьков водорода, выделяющихся на центральном узкоцилиндрическом электроде в случае коаксиального электролизера, и на плоском катоде в случае плоскопараллельного расположения электродов (рис. 3.15). Пузырьки газа, устремляясь вверх, увлекают собой порции электролита, таким образом организуя движение жидкости, что траектория ее движения представляет собой тор, направленный снизу-вверх, от электрода к периферии. В процессе электролиза происходит подщелачивание объема электролита за счет непрерывного потока OH^- -ионов, образующихся при катодной реакции выделения водорода. В растворе 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,046$ М HCl (рис. 3.15, кривая 1) имеет место более плавная зависимость рН от времени, нежели в растворе 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,03$ М BaCl_2 (рис. 3.15, кривая 2), однако при этом наблюдаются колебания рН, которые, вероятно, связаны с образованием и растворением продуктов электролиза. Напротив, в растворе 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,03$ М BaCl_2 (рис. 3.15, кривая 2) кислотность среды резко возрастает до характерного максимума, затем несколько уменьшается и далее вновь плавно возрастает.

Поскольку анодное растворение стали в условиях электролиза претерпевает изменение, для исследования динамики ее растворения во времени снимали циклические вольтамперные кривые с многократным циклированием в соответствующих растворах при заданной скорости развертки потенциала (рис. 3.16–3.18).

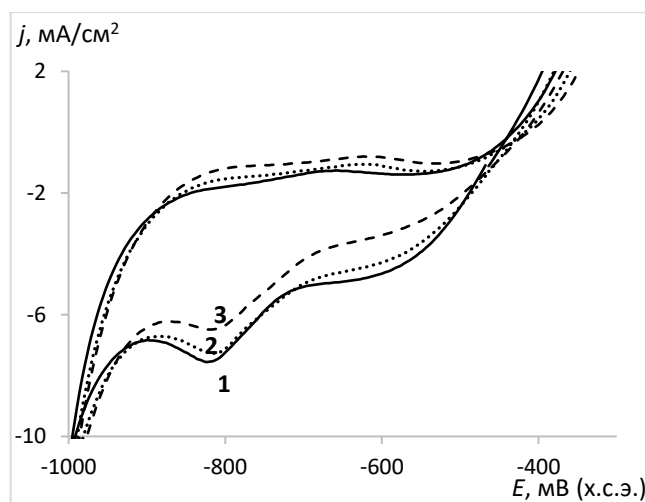


Рисунок 3.16 ЦВА стали 3 в растворе $0,3 \text{ M Ba(NO}_3)_2 + 0,046 \text{ M HCl}$ в условиях многократного циклирования при скорости развертки потенциала 10 мВ/с , число циклов: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10

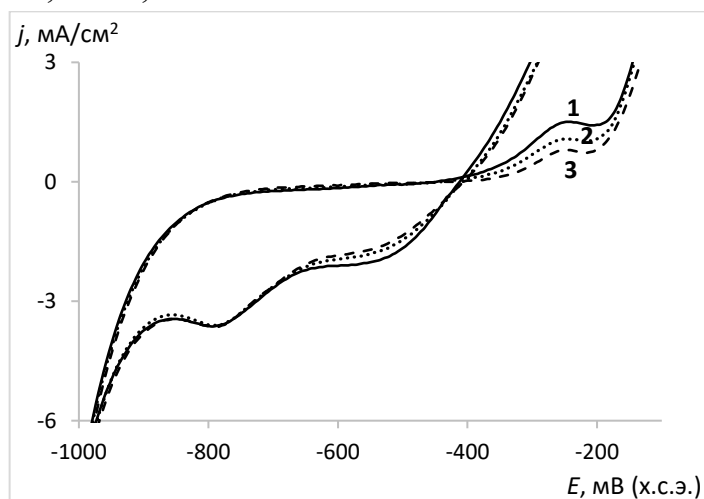


Рисунок 3.17 ЦВА стали 3 в растворе $0,3 \text{ M Ba(NO}_3)_2 + 0,023 \text{ M HCl}$ в условиях многократного циклирования при скорости развертки потенциала 10 мВ/с

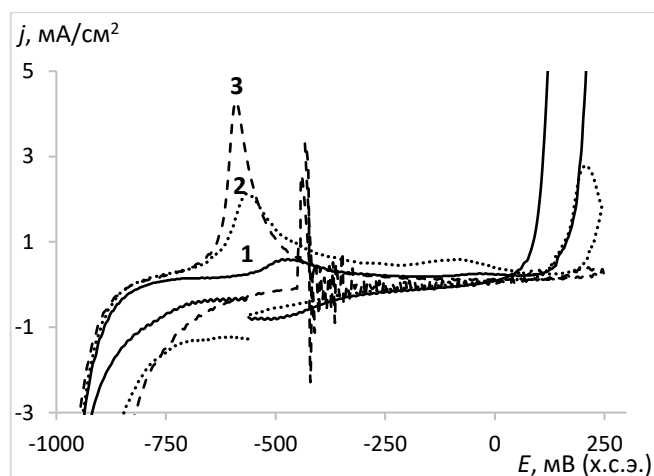


Рисунок 3.18 ЦВА стали 3 в растворе $0,3 \text{ M Ba(NO}_3)_2 + 0,03 \text{ M BaCl}_2$ в условиях многократного циклирования при скорости развертки потенциала 10 мВ/с

Характерно, что в растворе солей бария, имеются только анодные пики тока растворения (например, рис. 3.18), причем с увеличением циклирования анодный пик тока возрастает и потенциал пика смещается в область более отрицательных значений. Для растворов, имеющих в своем составе соляную кислоту вместо хлорида бария, появляются катодные токи пика восстановления, а анодные токи пика растворения электрода заметно меньше (рис. 3.16–3.17).

Смещение координат ЦВА кривой в ходе многократного циклирования свидетельствует о потере стабильности металла в условиях анодного растворения [270]. Влияние скорости поляризации $V_{\text{пол}}$ имеет разный характер в исследуемых растворах. В кислых растворах с увеличением $V_{\text{пол}}$ скорость катодного восстановления деполяризатора возрастает, однако скорость анодного процесса уменьшается, причем сильнее всего это выражено в случае раствора с меньшим содержанием хлороводородной кислоты. Напротив, в нейтральном растворе с увеличением $V_{\text{пол}}$ скорость анодного процесса незначительно растет (рис. 3.19–3.21).

Таким образом, в выбранных средах сталь 3 (железо) является хорошо растворимым анодом. Это позволяет использовать данный анод для осуществления синтеза прекурсоров сложных оксидов в условиях электрогенерирования реагентов.

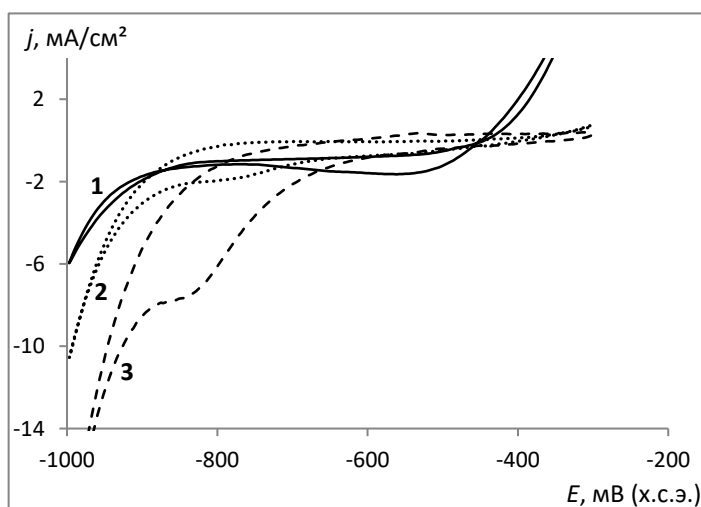


Рисунок 3.19 ЦВА Ст.3 при разных скоростях развертки потенциала (1; 10; 100 мВ/с) в растворе состава: 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ +0,023 М HCl , мВ/с: 1 – 1; 2 – 10; 3 – 100

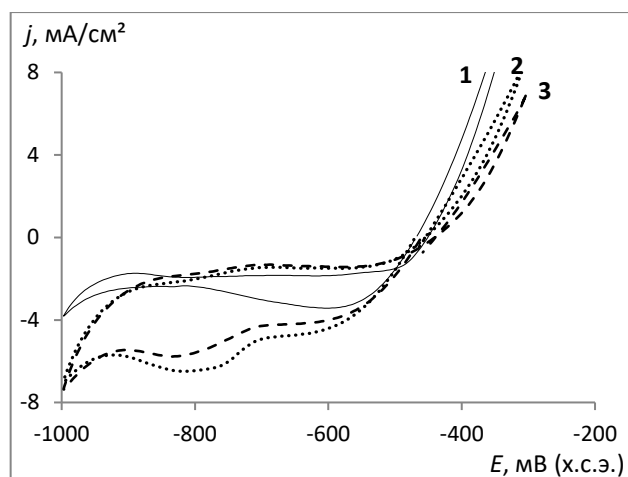


Рисунок 3.20 ЦВА стали 3 при разных скоростях развертки потенциала (1; 10; 100 мВ/с) в растворе состава: 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ +0,046 М HCl

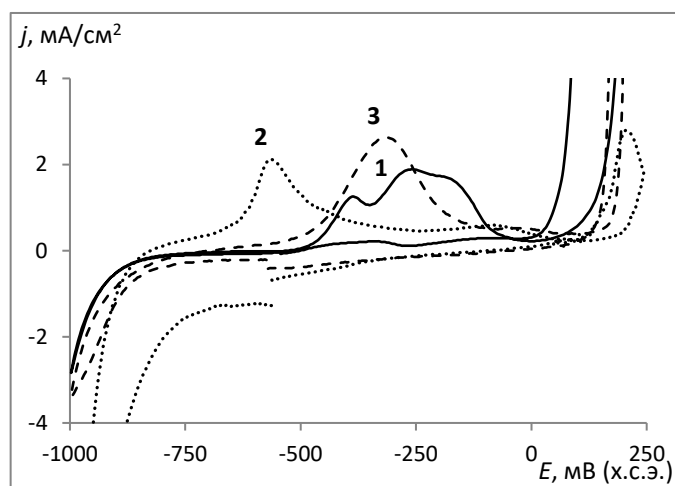


Рисунок 3.21 ЦВА Ст.3 при аналогичных скоростях развертки потенциала в растворе состава 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ +0,03 М BaCl_2

При использовании анода из низкоуглеродистой стали 3 для электролиза в выбранных растворах получают продукты определенного элементного и фазового составов. Как следует из результатов анализа осадков, полученный из электролита состава 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ +0,03 М BaCl_2 в реакторе-электролизере с плоскопараллельным расположением электродов при плотности анодного тока 100 mA/cm^2 в течение двух часов, содержит преимущественно хорошо окристаллизованные гидроксиды и оксиды железа (II, III). Соединения бария находятся в аморфном состоянии. Повышение температуры прокаливания осадка с 950 до 1250°C приводит к появлению гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, содержание в образце которого растет с повышением температуры и достигает 93 % (табл. 3.6., рис. 3.22).

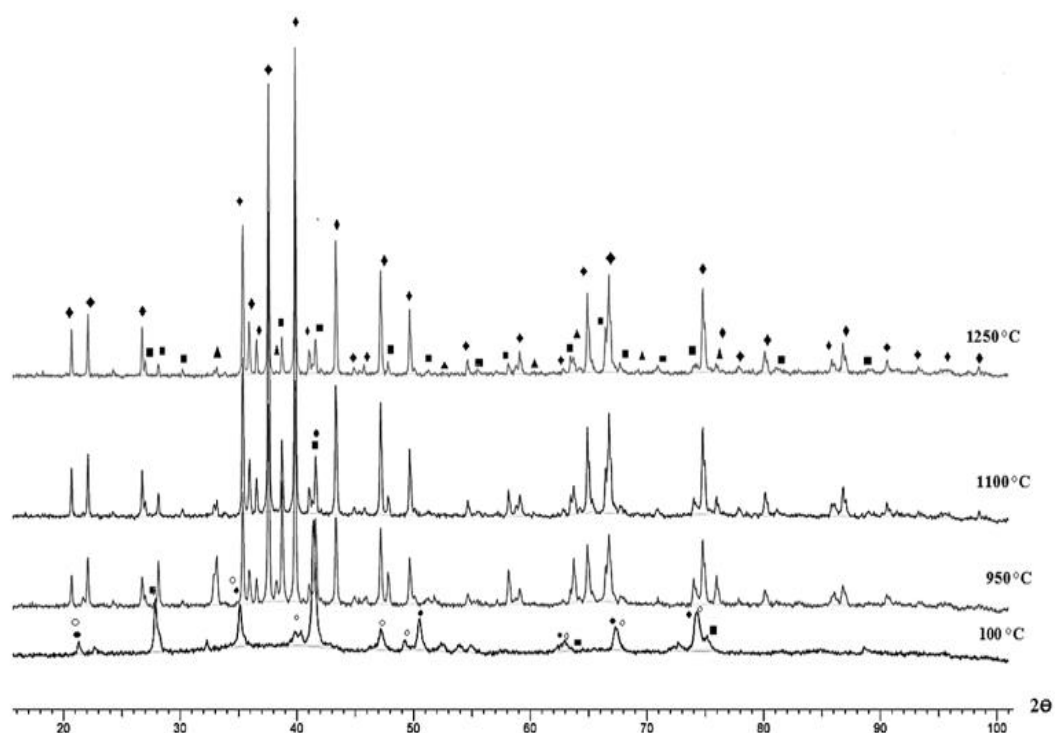


Рисунок 3.22 Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов, полученных при разной температуре

Таблица 3.6 – Данные рентгенофазового анализа исследуемых образцов

№ п/п	Т _{прок.} , °C	Фазовый состав	Содер- жание, %	ОКР, нм	Простран- ственная группа	Тип кристаллической решётки (сингония)	Параметры элементарной ячейки, Å			
							a	b	c	z
1	100	Fe ₃ O ₄	45	34	Fd-3m(227)	Кубическая	8.39	-	-	-
		Fe(OH) ₂	53	34	Fd-3m(227)	Кубическая	8.36	-	-	16
		Fe ₄ O ₅	2	139	Cmcm (63)	Орторомбическая	2.84	9.70	12.30	-
		Fe ₂ O ₃	~1	-	R-3c(167)	Гексагональная	5.03	13.77	-	-
2	950	BaFe ₁₂ O ₁₉	69	59	P63/mmc (194)	Гексагональная	5.89	-	23.19	-
		α-Fe ₂ O ₃	27	63	R-3c(167)	Гексагональная	5.03	-	13.75	-
		Ba ₂ FeO ₄	4	28	Cmc21(36)	Орторомбическая	8.45	19.04	5.38	8
3	1100	BaFe ₁₂ O ₁₉	86	65	P63/mmc (194)	Гексагональная	5.89	-	23.19	-
		α-Fe ₂ O ₃	12	68	R-3c(167)	Гексагональная	5.03	-	13.75	-
		Ba ₂ FeO ₄	2	89	Cmc21(36)	Орторомбическая	8.45	19.04	5.38	8
4	1250	BaFe ₁₂ O ₁₉	93	73	P63/mmc (194)	Гексагональная	5.89	-	23.19	-
		α-Fe ₂ O ₃	6	86	R-3c(167)	Гексагональная	5.03	-	13.75	-
		Ba ₂ FeO ₄	1	92	Cmc21(36)	Орторомбическая	8.45	19.04	5.38	8
5	1100	BaFe ₁₂ O ₁₉	89	68	P63/mmc (194)	Гексагональная	5.89	-	23.19	-
		α-Fe ₂ O ₃	11	81	R-3c(167)	Гексагональная	5.03	-	13.75	-

Примечание: 1-4 электролизер с плоскопараллельными электродами; 5 – коаксиальный электролизер.

При этом содержание оксидных фаз железа снижается. Содержание гексаферрита бария, полученного путем прокаливания при 1100°C осадка из реактора-электролизера с коаксиальным расположением электродов, составляет 89%.

Полученные данные в определенной степени подтверждаются результатами термического анализа.

На ТГ кривой (рис. 3.23) на всём исследованном интервале температуры 30–810°C фиксируется плавная потеря массы образца. Общая потеря составляет 3,21% масс.

На дифференциальной термогравиметрической (ДТГ) кривой, характеризующей скорость потери массы, выделены три интервала. В низкотемпературной области, в интервале температур 30–187°C наблюдается эндотермический эффект, соответствующий удалению слабосвязанных форм воды (дегидратация). Наличие минимума при 58°C свидетельствует о присутствии в образце гигроскопической воды. На основании анализа ТГ кривой потеря массы в этом интервале составляет 1,43% масс.

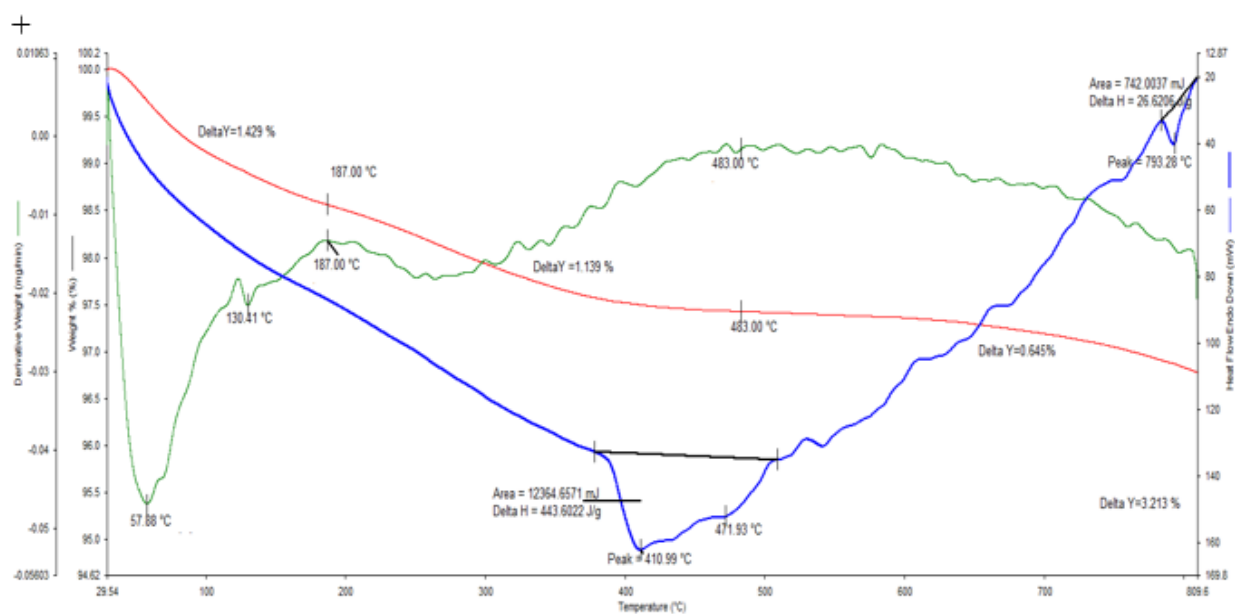


Рисунок 3.23 ТГ, ДТГ, ДТА кривые исследуемого образца, полученного из электролита №3, табл.1 (красная – ТГ, зеленая– ДТГ, синяя – ДТА)

В среднетемпературной области, в интервале значений температуры 187–483°C регистрируется затянутый, седлообразный эндотермический

эффект, без явно выраженного максимума. В этом интервале, как правило, протекает дегидроксилирование — удаление гидроксильной формы воды. В соответствии с ТГ кривой потеря массы в данном случае составляет 1,14% масс.

В высокотемпературной области, в интервале значений температуры 483–810°C, потеря массы составляет 0,64% масс. В этом интервале явно выраженных максимумов эффектов не наблюдается. Следует отметить, что, начиная с 700°C, наблюдается тенденция к дальнейшей потере массы.

Кривые дифференциального термического анализа (ДТА) в низкотемпературной области фиксируют отсутствие явно выраженных максимумов тепловых эффектов. В широком интервале температуры 200–600°C наблюдается постепенное снижение фона с переходом в размытый раздвоенный пик эндотермического эффекта с максимумами при 411°C и 472°C. По-видимому, этот эффект относится к дегидроксилированию гидроксидов. В высокотемпературной области регистрируется эндотермический эффект незначительной интенсивности с максимумом при 793°C. Этому эффекту предшествует экзотермический эффект незначительной интенсивности.

Таблица 3.7 – Результаты термогравиметрического анализа (ТГ–ДТГ)

№ Образца	<u>Интервал температур (максимум эффекта), °C</u> Потеря массы, % масс.			Общая потеря массы в интервале 30–800°C, % масс.
Образец, полученный из электролита №3, табл.3.5	<u>30-187(58↓;130↓)</u> 1,43	<u>187-483(-)</u> 1,14	<u>483-810(-)</u> 0,64	3,21

Полученные данные о потере массы исследуемого образца (получен из электролита 3, табл.3.5) при нагревании (ТГ) с указанием максимумов пиков на дифференциальной кривой (ДТГ) приведены в таблице 3.7; данные дифференциального термического анализа того же образца представлены в таблице 3.8. С помощью математического аппарата программного обеспечения синхронного термоанализатора проведена оценка тепловых

характеристик эндотермического эффекта (табл. 3.8).

Таблица 3.8 – Результаты исследования образца методом дифференциального термического анализа (ДТА)

№ образца	Максимум эффекта, °С	Площадь эффекта, мДж	ΔН, Дж/г
Образец, полученный из электролита №3, табл.3.5	411↓	12364,65	443,60
	472*↓		
	793↓	742,00	26,62

Примечание:

↓- эндотермический эффект

*↓ -эндотермический сглаженный эффект

С целью выявления возможных новообразований при динамическом нагреве, проведено исследование продуктов нагрева в интервале температур 30–800°C на ИК-Фурье спектрометре. ИК-спектр исследуемого образца представлен на рисунке 3.24.

Полученный ИК-спектр сопоставили с литературными данными [271–274]. Согласно экспериментальным данным, ИК-спектр исследуемого образца имеет полосы пропускания при 650, 540, 460 см⁻¹, что близко к полосам пропускания феррита бария (суспензия в вазелиновом масле) в области 400–4000 см⁻¹, где имеются характерные широкие полосы около 450 и 600 см⁻¹ [275].

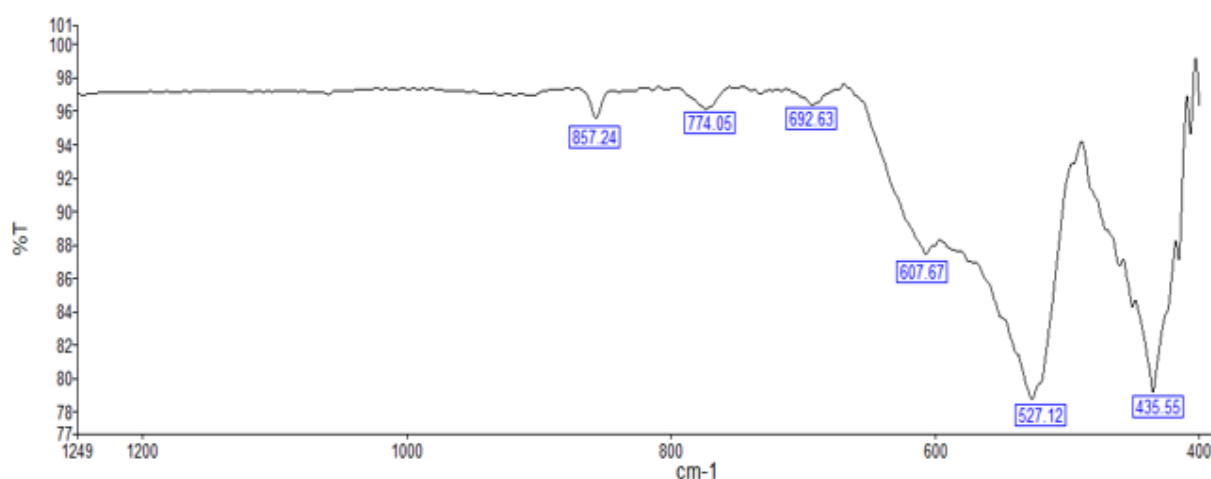


Рисунок 3.24 ИК-спектр продукта динамического нагрева исследуемого образца, полученного из электролита №3, табл.3.5 в интервале значений температуры 30–800°C

Для получения представления о морфологии, размере микрочастиц продуктов синтеза проводили электронномикроскопический анализ и анализ

методом динамического светорассеивания. Кроме того, было проведено определение элементного состава и картирование распределения элементов по поверхности отдельных частиц. Результаты исследования представлены на рисунках 3.25–3.28.

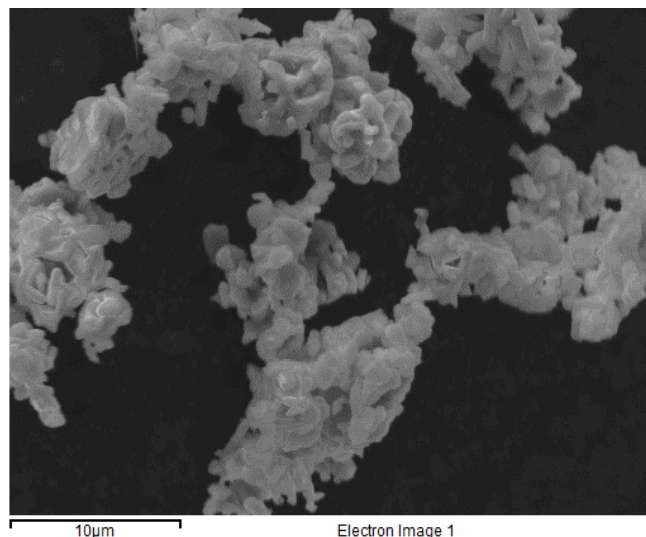


Рисунок 3.25 Микроизображение частиц гексаферрита бария, полученного прокаливанием осадка при 1250°C (образец 3, табл. 3.5)

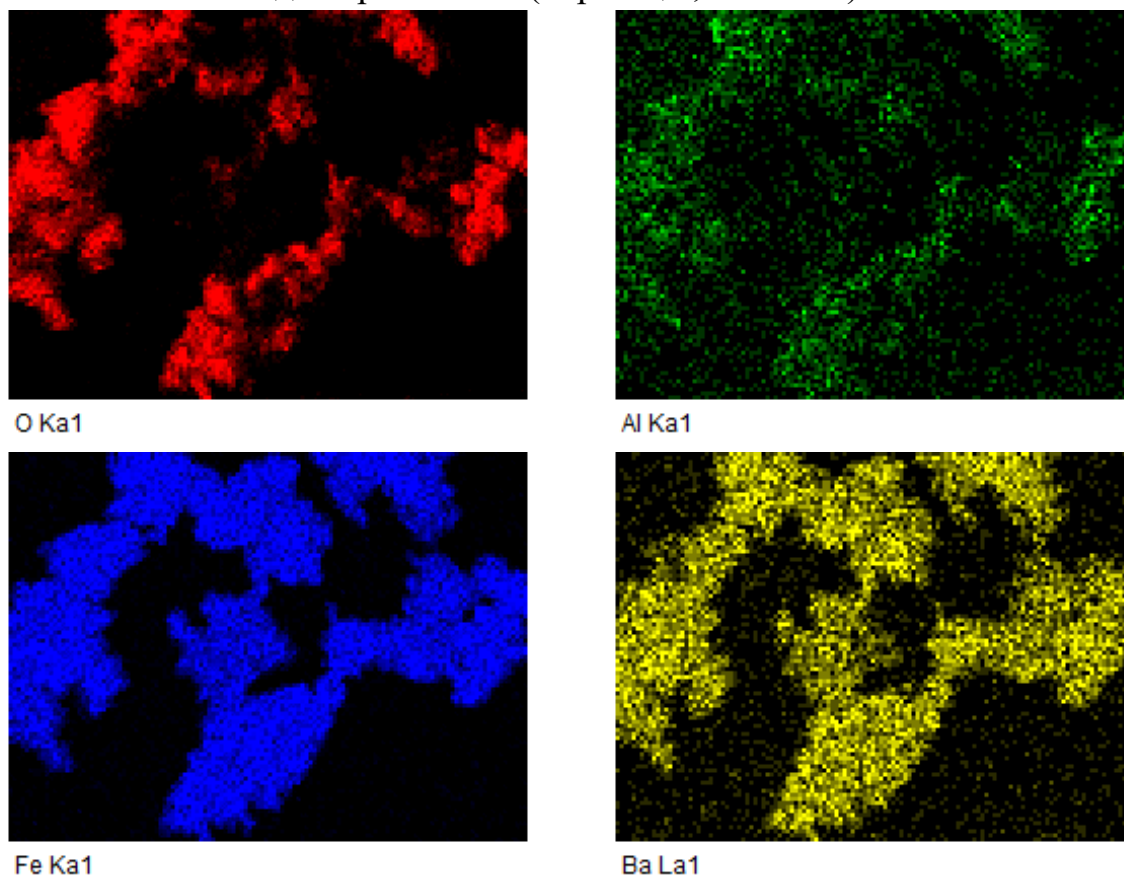


Рисунок 3.26 Результаты энергодисперсионного анализа (ЭДА) образца, прокаленного при 1250°C (образец 3, табл. 3.5)

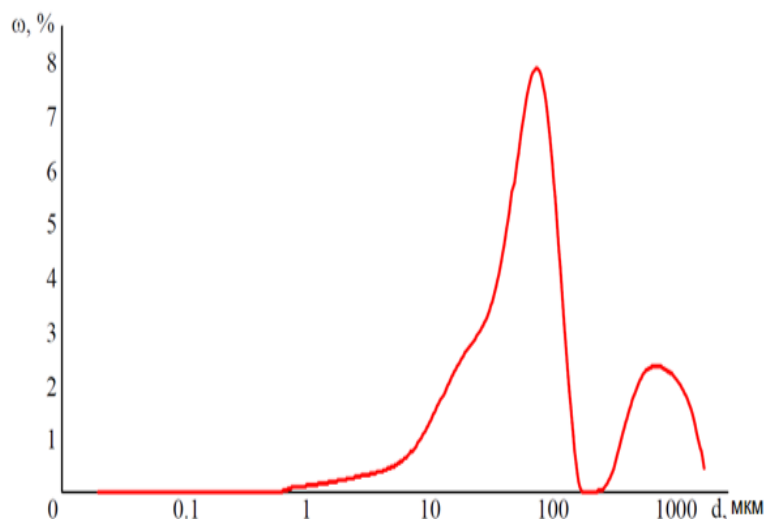


Рисунок 3.27 Распределение частиц образца, прокаленного при 1250°C, по размерам

Согласно данным исследования частиц полученного продукта методом динамического светорассеивания средний арифметический диаметр данных образований – 1,48 мкм; средний объемный диаметр частиц – 227,48 мкм; средний поверхностный диаметр – 29,24 мкм. Очевидно, ярко выраженное бимодальное распределение частиц по размерам.

Полученные результаты коррелируют с результатами электронномикроскопического анализа (рис. 3.28–3.29).

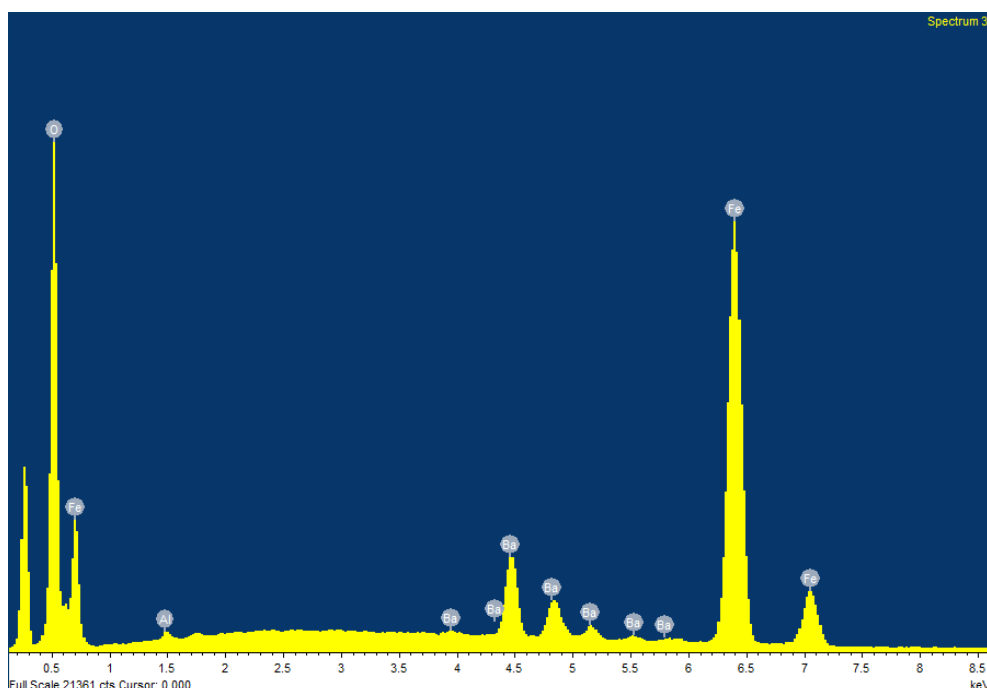


Рисунок 3.28, а Результаты рентгеновского спектрального микроанализа поверхности образца (образец 3, табл. 3.5)

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
O K	14.98	1.9233	16.72	0.13	43.88
Al K	0.07	0.6948	0.22	0.03	0.34
Fe K	30.59	0.9640	68.11	0.20	51.21
Ba L	6.39	0.9172	14.96	0.18	4.58
Totals			100.00		

Рисунок 3.28, б Данные элементного анализа исследуемого образца (образец 3, табл. 3.5)

Результаты локального элементного анализа микрочастиц коррелируют с данными фазового состава исследуемого образца (табл. 3.6).

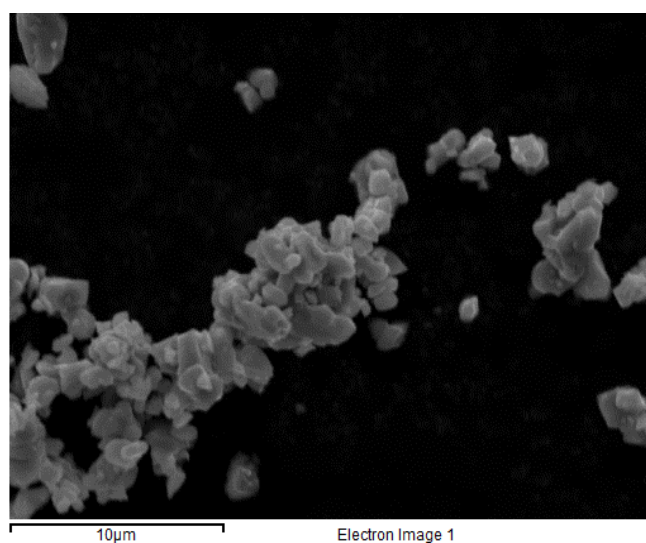
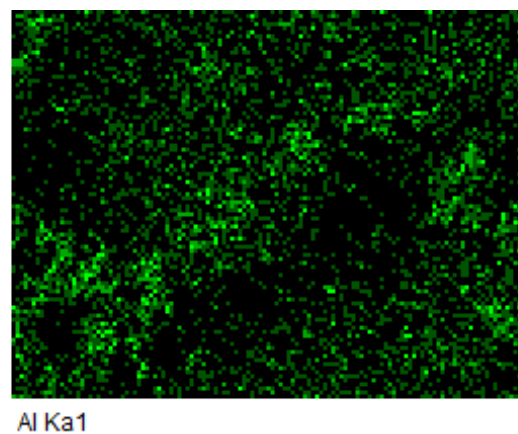
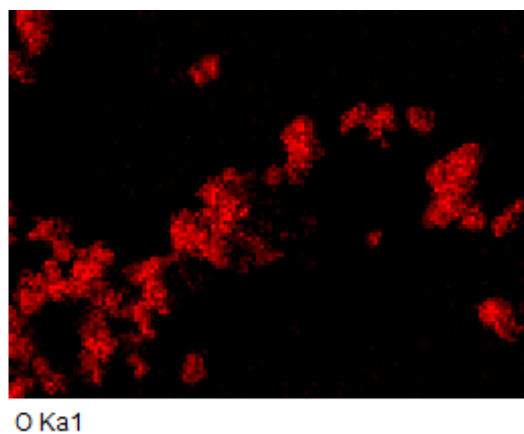


Рисунок 3.29 Микроизображение частиц гексаферрита бария, полученных при 1250°C (образец 1, табл. 3.5)



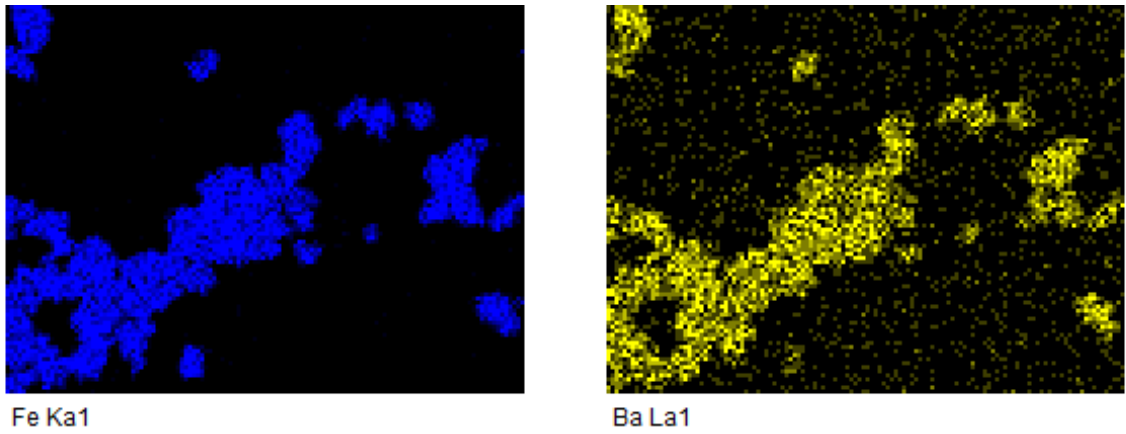


Рисунок 3.30 Результаты энергодисперсионного анализа образца, прокаленного при 1250°С (образец 1, табл. 3.5)

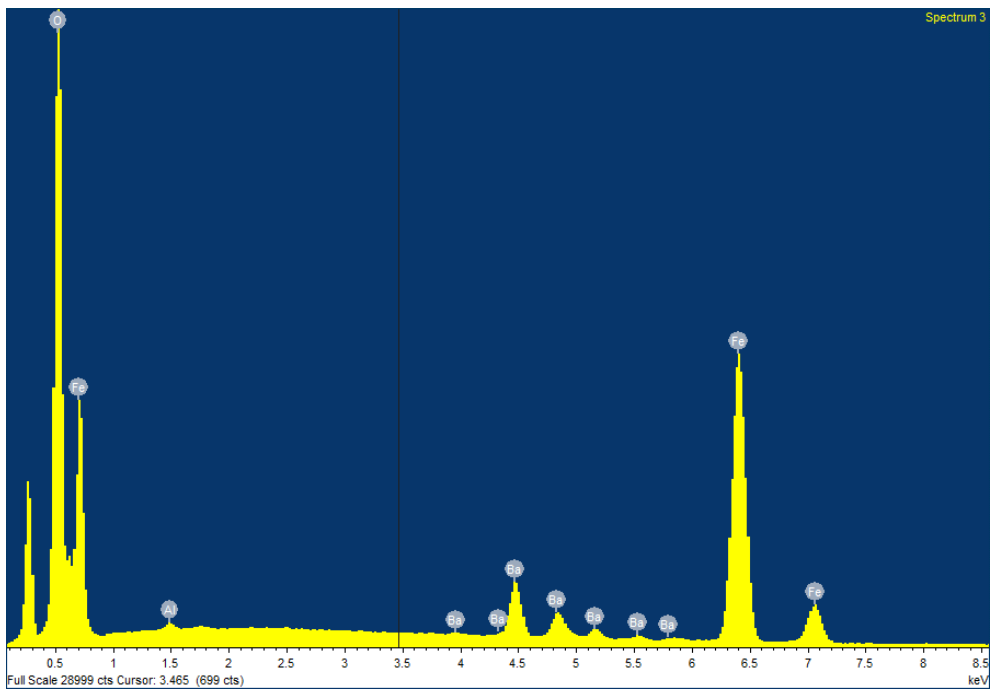


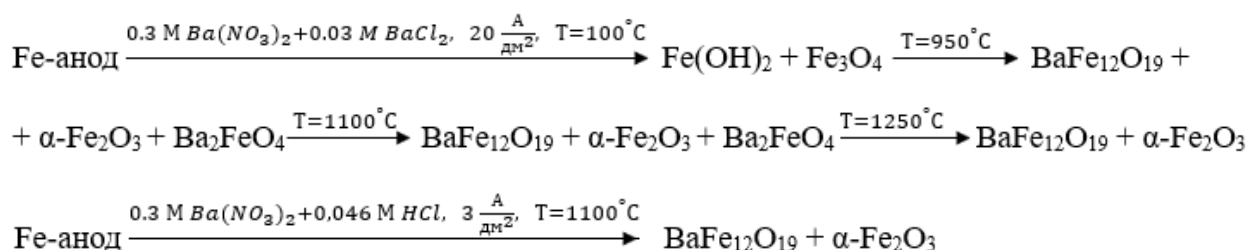
Рисунок 3.31, а Результаты рентгеновского спектрального микроанализа поверхности исследуемого образца (образец 1, табл.3.5)

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc	Corrn		Sigma	
O K	28.93	2.0035	27.94	0.15	60.09
Al K	0.08	0.7105	0.22	0.03	0.29
Fe K	28.55	0.9340	59.15	0.19	36.44
Ba L	5.83	0.8892	12.68	0.16	3.18
Totals			100.00		

Рисунок 3.31, б Элементный состав исследуемого образца (образец 1, табл.3.5)

Результаты электронномикроскопических исследований другого образца (образец 1, табл. 3.5) подтверждают предыдущее заключение.

На основании полученных данных составлены условные схемы превращений в процессе синтеза гексаферрита бария в соответствующих условиях:



Для сравнения результатов в качестве исследуемых сред были выбраны водные растворы, содержащие также нитрат и хлорид стронция, хлороводородную и щавелевую кислоты, с различным соотношением компонентов (табл. 3.11).

В таблице 3.11 приведены данные об убыли массы и скорости анодного окисления стального электрода в средах, содержащих катионы бария (II) и стронция (II). Исходя из представленных результатов можно заключить, что в растворах $\text{Ba(NO}_3)_2$ с добавками кислоты наибольшая скорость окисления и убыли массы электрода характерна для раствора, содержащего HCl , а не $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$. По-видимому, это связано с образованием на поверхности стального электрода малорастворимых продуктов коррозии, например, оксалата железа.

Таблица 3.11 – Результаты гравиметрических исследований процесса анодного растворения стального электрода

№ п/п	Состав электролита	Убыль массы, г	Скорость окисления, мг/см ² ·ч
1	0,35 М $\text{Ba(NO}_3)_2$ + 0,007 М HCl	3,71	98,9
2	0,35 М $\text{Ba(NO}_3)_2$ + 0,002 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	0,49	13,1
3	0,35 М $\text{Sr(NO}_3)_2$ + 0,007 М HCl	0,73	19,5
4	1,0 М $\text{Sr(NO}_3)_2$ + 0,05 М HCl	2,33	27,8

Примечание: условия получения

3 – $j = 100 \text{ мА/см}^2$; $\tau = 1 \text{ ч}$; коаксиальный электролизер

4 – $j = 30 \text{ мА/см}^2$; $\tau = 2 \text{ ч}$; коаксиальный электролизер

Как уже было отмечено, нитрат-анионы являются преимущественно пассиваторами железа [276]. Анодная поляризационная кривая стали 3 в нитратсодержащем растворе имеет вид, характерный для пассивирующегося металла с участками активно-пассивных переходов, областью пассивности и выделения кислорода. При добавлении небольших количеств хлорид-ионов скорость анодного растворения возрастает.

Однако в растворе, содержащем оксалат-ионы скорость растворения стального электрода чуть выше таковой в нитратном растворе (рис. 3.32).

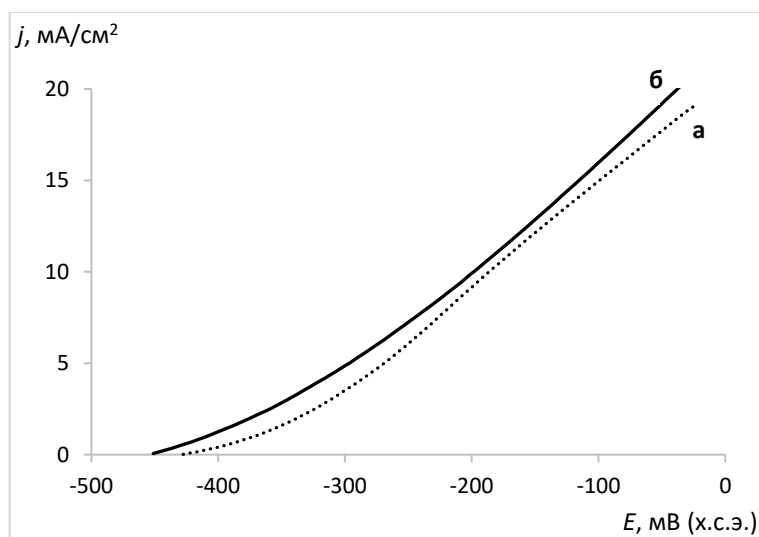


Рисунок 3.32 Анодные поляризационные кривые стали 3 при скорости развертки потенциала 2 мВ/с в растворе: а – 0,35 М Ва(NO₃)₂+0,007 М НСl; б – 0,35 М Ва(NO₃)₂+0,002 М С₂Н₂О

Анализ хронопотенциограмм стального электрода в условиях разомкнутой цепи в растворе, содержащем хлорид-ионы (рис. 3.33), показал, что потенциал стали 3 в первые 5–10 минут смещается в сторону положительных значений, а далее плавно смещается в катодную область.

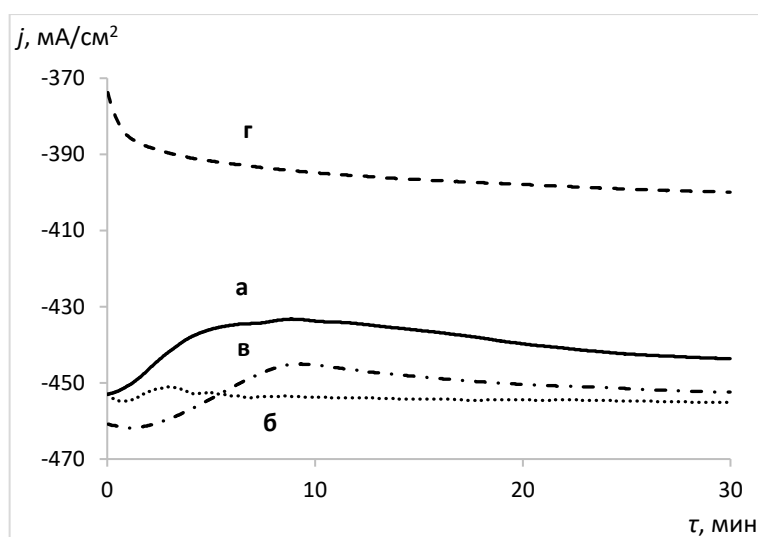


Рисунок 3.33 Хронопотенциограммы стали 3 в условиях разомкнутой цепи ($j=0$) в растворах: а – 0,35 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ +0,007 М HCl ; б – 0,35 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ +0,002 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$; в – 0,35 М $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ +0,007 М HCl ; г – 1 М $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ +0,05 М HCl

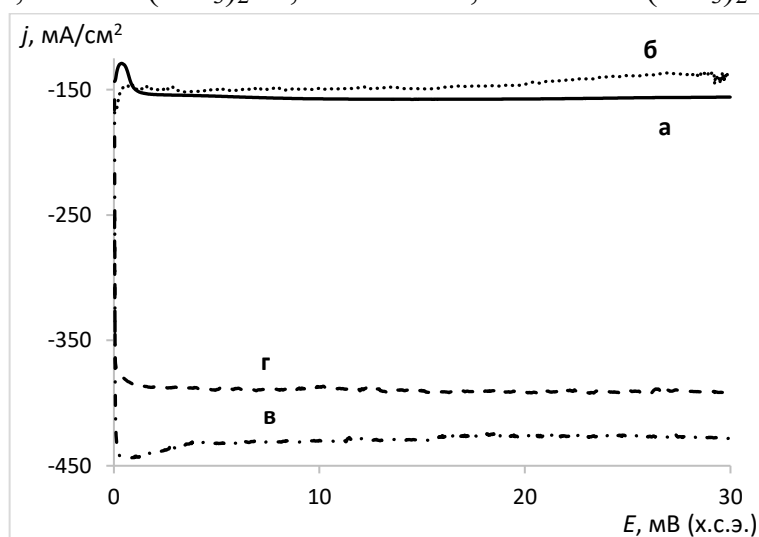


Рисунок 3.34 Хронопотенциограммы стали 3 при анодной гальваностатической поляризации ($j=10$ мА/см²) в растворах: а – 0,35 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ +0,007 М HCl ; б – 0,35 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ +0,002 М $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$; в – 1 М $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ +0,05 М HCl г – 0,35 М $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ +0,007 М HCl

Это свидетельствует о конкурирующей адсорбции хлорид- и нитрат-ионов, влияющих в конечном итоге на растворимость или пассивацию электрода. В растворе, содержащем оксалат-ионы, электродный потенциал практически не меняется на протяжении всей экспозиции.

В условиях анодной гальваностатической поляризации электрода ($j=10$ мА/см²) потенциал стали 3 в растворе, содержащем ионы бария, резко смещается в область более положительных значений (~на 0,3 В). Смещение потенциала в анодную область, свидетельствует об образовании на

поверхности электрода малорастворимых продуктов (рис. 3.34, а, б), сцепленных с основой. В растворе хлоридов стронция потенциал изменяется незначительно (рис. 3.34, в, г).

Для выявления фазовых превращений синтезированных путем электролиза дисперсных продуктов проводили их термический анализ (рис. 3.35, табл. 3.10). У всех исследованных проб в низкотемпературной области в интервале температур 30–170°C регистрируется эндотермический эффект, потери массы составляют порядка 1–2% масс. Этот эффект может быть отнесен к удалению слабосвязанной воды, характерному для тонкодисперсных гидроксидов и оксидов. В среднетемпературной области 170–400°C наблюдается плавная потеря массы, значения потери массы в этой области составляют 1–1,8 % масс. Эта область относится к потере адсорбированной воды и возможной дегидроксилирования гидроксида железа.

В высокотемпературной области 400–850°C для образца №4 потеря массы незначительная (0,79% масс.). В образцах №№1–3 потеря массы составляет порядка 2–4%. Возможно, потери массы в этой области связаны дегидроксилированием присутствующих в исследуемых образцах гидроксидов стронция и бария.

В образце 2 наблюдается наличие в интервале 400–850°C явного эндотермического эффекта, скорее всего соответствующее дегидроксилированию гидроксида бария.

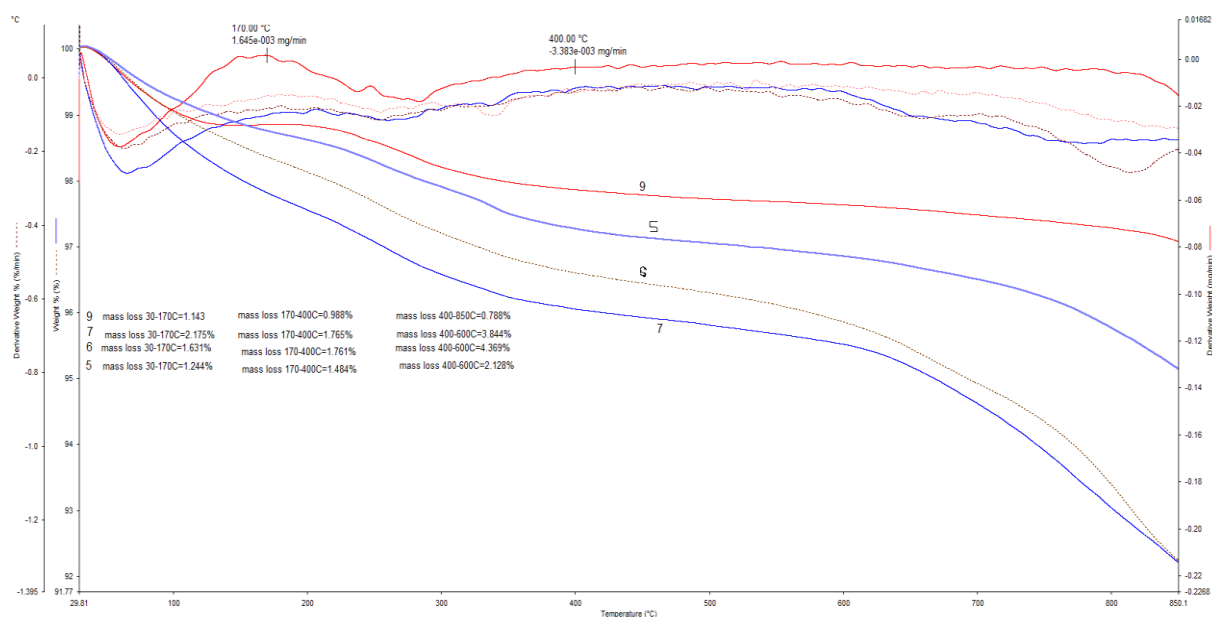


Рисунок 3.35 ТГ, ДТГ, ДТА-кривые синтезированных образцов

У образца 2 в интервале значений температуры 400–850°C наблюдается наличие явного эндотермического эффекта, соответствующего дегидроксилированию гидроксида бария.

Таблица 3.10 – Данные термического анализа дисперсных продуктов электрохимического синтеза

№ п/п	Состав электро лита	Интервал температур (максимум эффекта), °С				Общая потеря массы в интерва ле 30- 850°С, %масс.
		Потеря массы, %масс				
1	I	30-177(60↓)	177-302(255↓)	350-711(-)	698-850(-)	4,88
		1,27	0,83	1,39	1,39	
2	II	30-159(67↓)	159-350(-)	350-711(-)	711-850(-)	7,77
		1,54	1,63	2,02	2,59	
3	III	30-149(63↓)	149-326(-)	326-600(-)	600-850(-)	7,78
		1,96	1,64	0,88	3,36	
4	IV	30-157(58↓)	157-354(275↓)	354-850(-)		2,92
		1,15	0,88	0,89		

Примечание:

I - 0,35 М Ba(NO₃)₂+0,007 М HCl;

II - 0,35 М Ba(NO₃)₂+0,002 М C₂H₂O₄;

III - 0,35 М Sr(NO₃)₂+0,007 М HCl;

IV - 1 М Sr(NO₃)₂+0,05 М HCl

(-) явно выраженный максимум термического превращения отсутствует;

↓-эндотермический эффект

В таблице 3.11 приведены результаты рентгенофазового анализа одного из образцов после термообработки осадка, полученного из электролита, содержащего нитрат стронция, при 1100°C.

Таблица 3.11 – Результаты рентгенофазового анализа синтезированного образца

№	Фазовый состав	Содержание, %	ОКР, нм
1*	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	56	73
	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$	44	59

Примечание: 1* - 1 М $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2 + 0,05$ М HCl

Согласно данным рентгенофазового анализа (табл. 3.11) содержание гексаферрита стронция составляет в образце менее 50% масс. Бóльшая часть продукта состоит из маггемита. По-видимому, это связано с более высоким содержанием нитрат-ионов в электролите относительно хлорид-ионов, вызывающих формирование поверхностных комплексов на аноде [277], растворение которых способствует в конечном итоге образованию значительного количества оксида железа (III).

Была предпринята также попытка оценки возможности получения замещенного церием ГФБ $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ с использованием приема электрогенерирования реагентов. Предполагаемый продукт ($\text{BaCe}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$) синтезировали путем анодного растворения стального цилиндрического электрода в водном растворе, содержащем соли бария и церия, с последующим взаимодействием электрогенерированных реагентов и компонентов раствора, термообработкой образовавшегося осадка.

Анодный выход по току в этом случае при электролизе превышает 100% (табл. 3.12), что свидетельствует о растворении стального электрода, как по электрохимическому, так и химическому механизму. Усредненная скорость анодного окисления электрода составляет около 33 мг/см²·ч. Такая невысокая скорость обусловлена замедлением анодного растворения металла с течением времени за счет образования на его поверхности малорастворимых продуктов. Кислотность реакционной среды в объеме реактора-электролизера в течение

процесса изменялась в широких пределах: от 1.66 у исходного электролита до 12.37 у реакционной смеси по окончании электролиза.

Таблица 3.12 – Результаты электролиза в растворе 1,0 М $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ +0,05 М HCl

ВТ _а , %	V _а , мг/см ² ·ч	рН		мосадка, Г
		до	после	
103.28	32.2	1.66	12.37	7.4

Как упомянуто ранее, повышение рН реакционной среды происходит за счет подщелачивания околочатодного пространства и перемещения продуктов катодной реакции в результате торообразного движения масс раствора выделяющимися пузырьками водорода по направлению от центра к периферии реактора-электролизера. Согласно современным и изложенным выше представлениям часть поверхностных соединений железа в виде полиядерных гидроксоаквакомплексов переходит в раствор [278], где в условиях изменения рН среды превращается в малорастворимые основные соединения железа – предшественники оксидов.

Учитывая тенденции к допированию гексаферритов различными р, d, f - элементами, были проведены исследования по выявлению возможности применения электролиза для получения гексаферритов бария, содержащих такие элементы, в частности, церий [279]. Для этого получали поляризационные кривые и хронопотенциограммы в кислых растворах, содержащих нитраты бария и церия (рис. 3.36, 3.37).

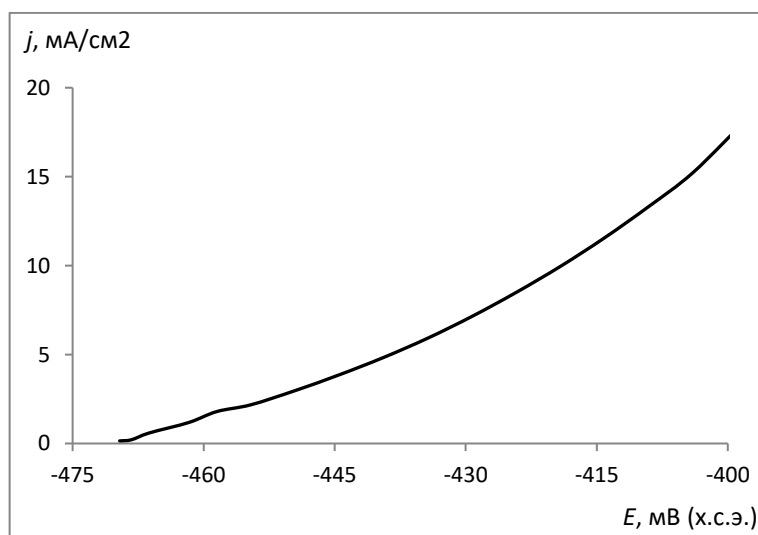


Рисунок 3.36 Анодная поляризационная кривая при скорости сканирования потенциала 2 мВ/с в водном растворе состава, моль/л: 0,15 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ +0,0015 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$ +0,046 HCl

На рисунке 3.36 представлена поляризационная кривая растворения стали в исследуемом растворе. Очевидно, что с увеличением поляризации скорость растворения возрастает, что свидетельствует об активации поверхности электрода преимущественно хлорид-ионами.

Согласно данным хронопотенциометрии установлено, что в условиях разомкнутой цепи (рис. 3.37, а) потенциал электрода монотонно смещается в анодную область, что свидетельствует о медленной пассивации поверхности за счет образования солевой пленки в результате адсорбционного взаимодействия нитрат-ионов и молекул воды. При анодной поляризации $j=30$ mA/cm^2 (рис. 3.37, б) потенциал стали резко смещается в область более положительных значений, при этом через 5–7 минут возникают флуктуации потенциала, свидетельствующие о периодическом возникновении очагов растворения и последующим формированием солевой пленки над ними.

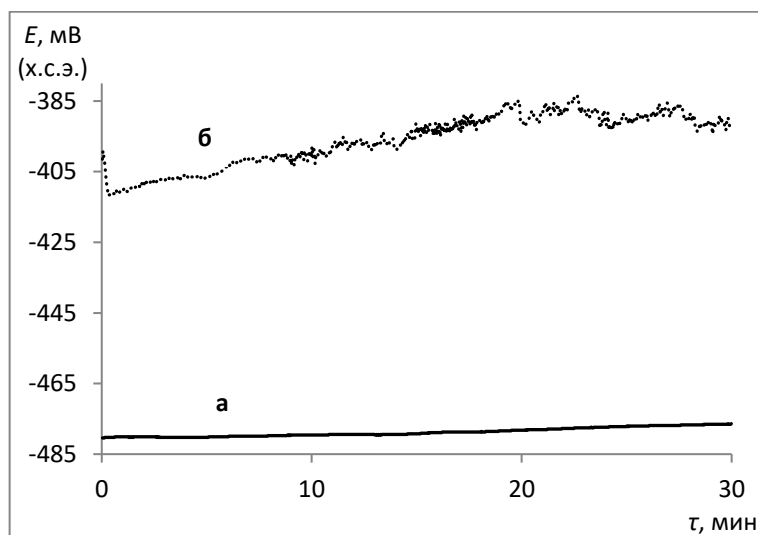


Рисунок 3.37 Хронопотенциограмма стали 3 в условиях разомкнутой цепи (а) и гальваностатической анодной поляризации при плотности тока 30 mA/cm^2 (б)

Кинетику электрохимических процессов на стали 3 в исследуемом растворе изучали методом циклической вольтамперометрии (рис. 3.38). На катодной ветви при потенциале $E -755$ мВ наблюдается пик тока, соответствующий восстановлению доноров протонов. На анодной ветви четко

выраженных пиков не обнаружено, наблюдается плавное увеличение тока с ростом потенциала. В целом, ЦВА кривая характерна для металла, претерпевающего анодное растворение с образованием малорастворимых продуктов на поверхности.

С увеличением количества циклов катодный пик тока увеличивается, а потенциал пика, соответствующий данной реакции, незначительно смещается в сторону положительных значений, что свидетельствует о ускорении восстановления деполяризатора.

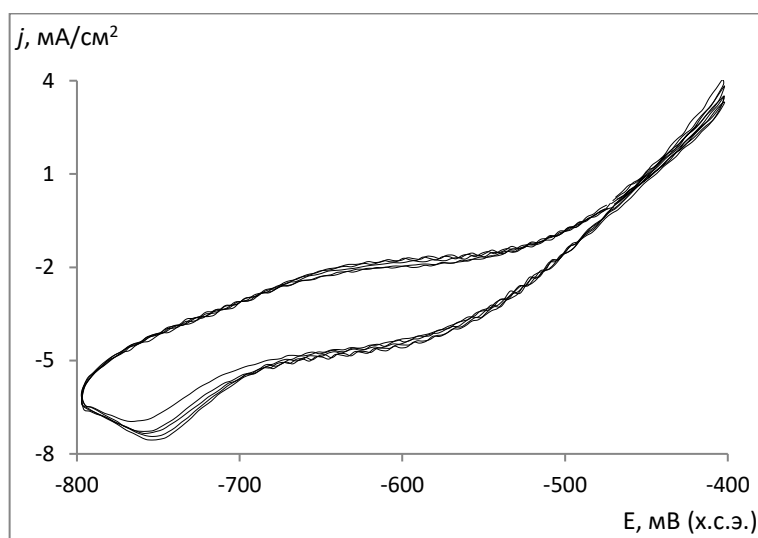


Рисунок 3.38 Циклическая вольтамперограмма (ЦВА) стали 3 при скорости сканирования потенциала 10 мВ/с и многократном циклировании в исследуемом растворе

Из данных рисунка 3.39 и таблицы 3.13 видно, что при низкотемпературной термической обработке осадка (100°C, образец 1) имеет место образование микроколичеств фазы церата бария с примесями оксидов железа (преимущественно магнетита); ГФБ формируется при температуре термообработки 1100°C (образец 2), при этом в исследуемом объекте также присутствует немагнитная примесь в виде оксида железа (III) и оксида церия (IV).

По-видимому, в исходном образце – предшественнике соединения бария находятся в аморфном состоянии. Возможно, что в данном случае синтез $\text{BaFe}_{12-x}\text{Ce}_x\text{O}_{19}$ осложнен малым количеством замещающего иона Ce^{3+} , содержащегося в реакционной среде, недостаточными температурой

прокаливания образца-предшественника и продолжительностью его выдержки при заданной температуре

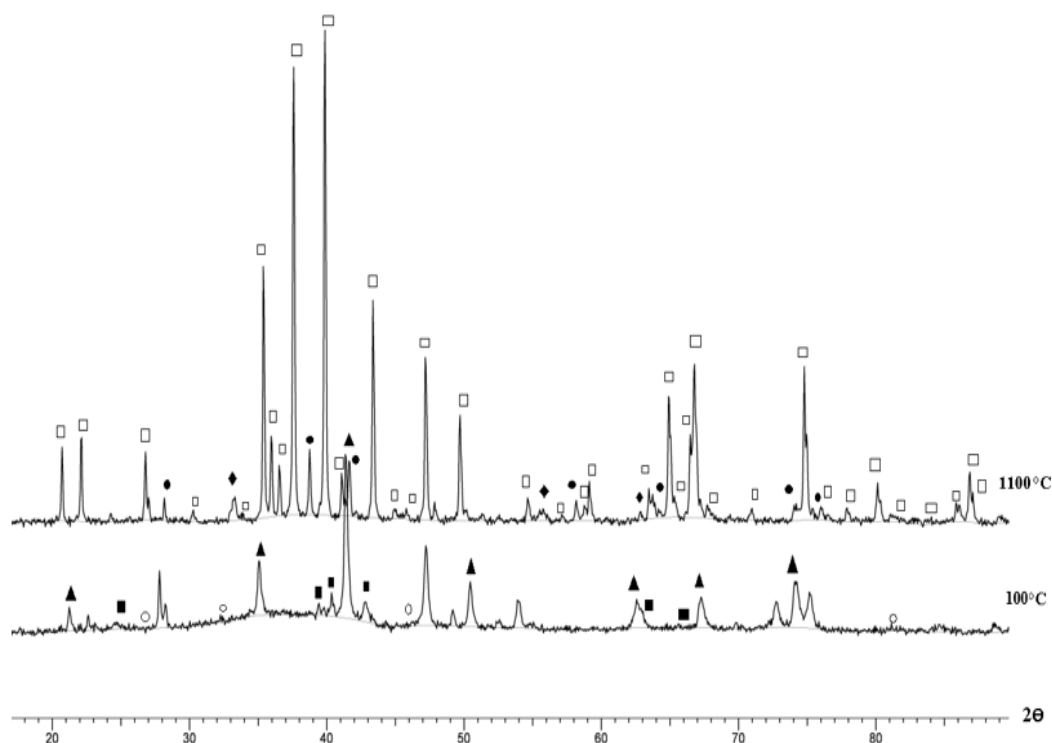


Рисунок 3.39 Рентгеновские дифрактограммы осадка, полученного при электролизе со стальным анодом электролита $0,15 \text{ M Ba(NO}_3)_2 + 0,0015 \text{ M Ce(NO}_3)_2 + 0,046 \text{ M HCl}$ и термообработанного при 100°C и 1100°C

Таблица 3.13 – Результаты рентгенофазового анализа

№ п/п	Т _{пр} , °C	Фазовый состав	Содер- жание, %	ОКР, нм	Пространственная группа	Тип кристаллической решётки (сингония)	Параметры крист. реш.			
							a	b	c	z
1	100	Fe ₃ O ₄	96	39	Fd-3m(227)	Кубическая	8	-	-	8
		FeO ₂	3	32	Pbnm(62)	Орторомбическая	5	10	3	-
		BaCeO ₃	1	-	Pnma(62)	Орторомбическая	6	8	6	4
2	1100	BaFe ₁₂ O ₁₉	94	62	P63/mmc(194)	Гексагональная	6	-	23	2
		α-Fe ₂ O ₃	4	77	R-3c(167)	Гексагональная	6	-	13	6
		CeO ₂	2	34	Fm-3m(225)	Кубическая	5	-	-	-

Характерные микроизображения прокаленного при 1100°C образца, в том числе с поэлементным картированием поверхности, подтверждающим его химический состав, представлены на рисунках 3.40–3.41.

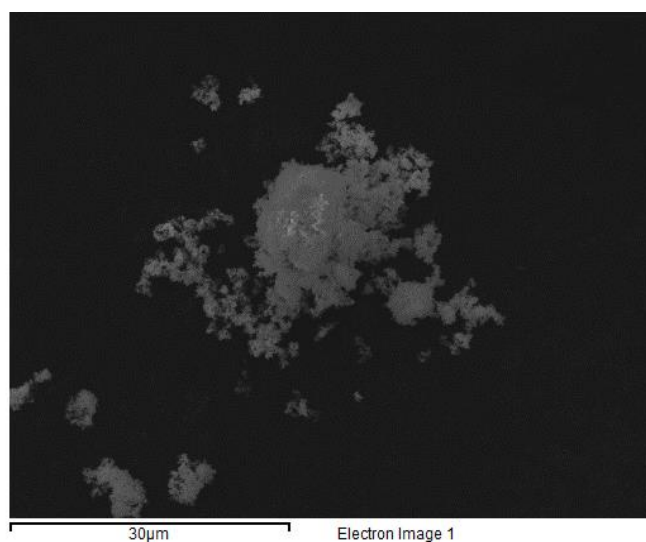


Рисунок 3.40 Микроизображение частиц синтезированного образца

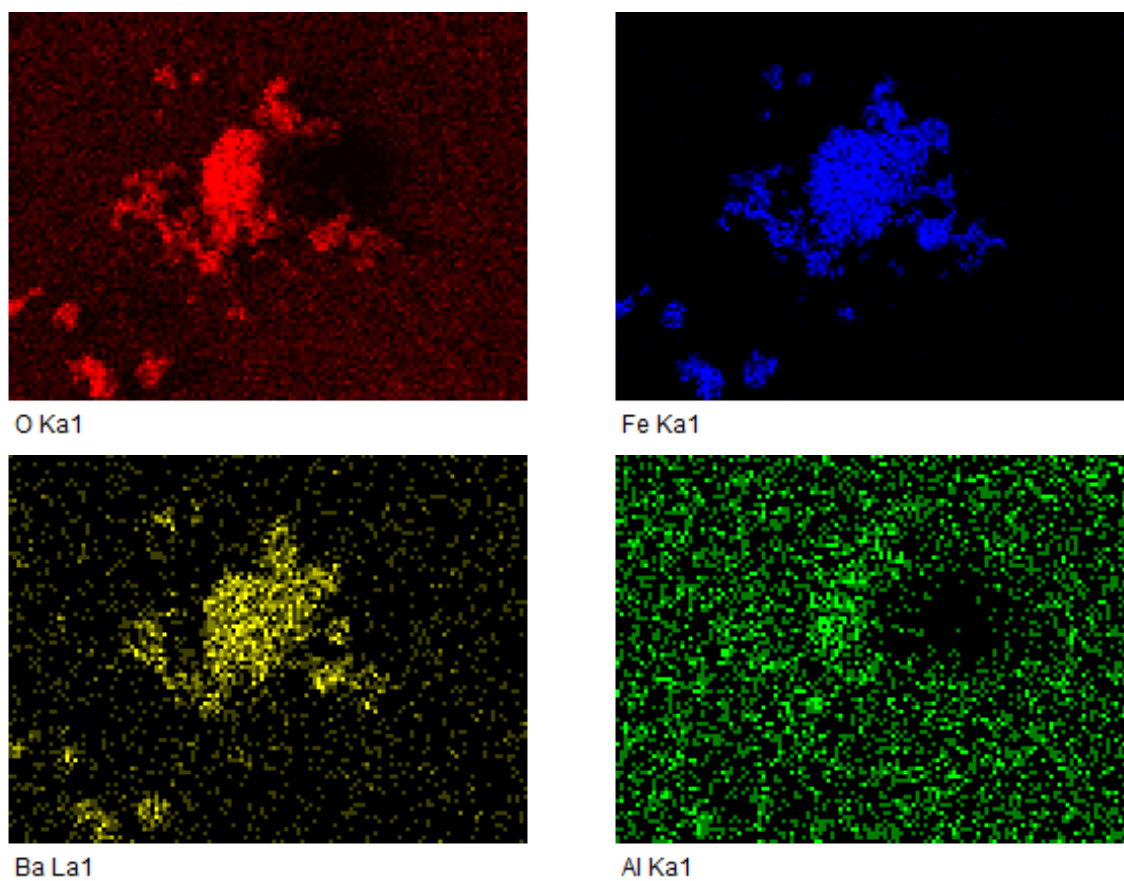


Рисунок 3.41 Результаты энергодисперсионного анализа синтезированного образца

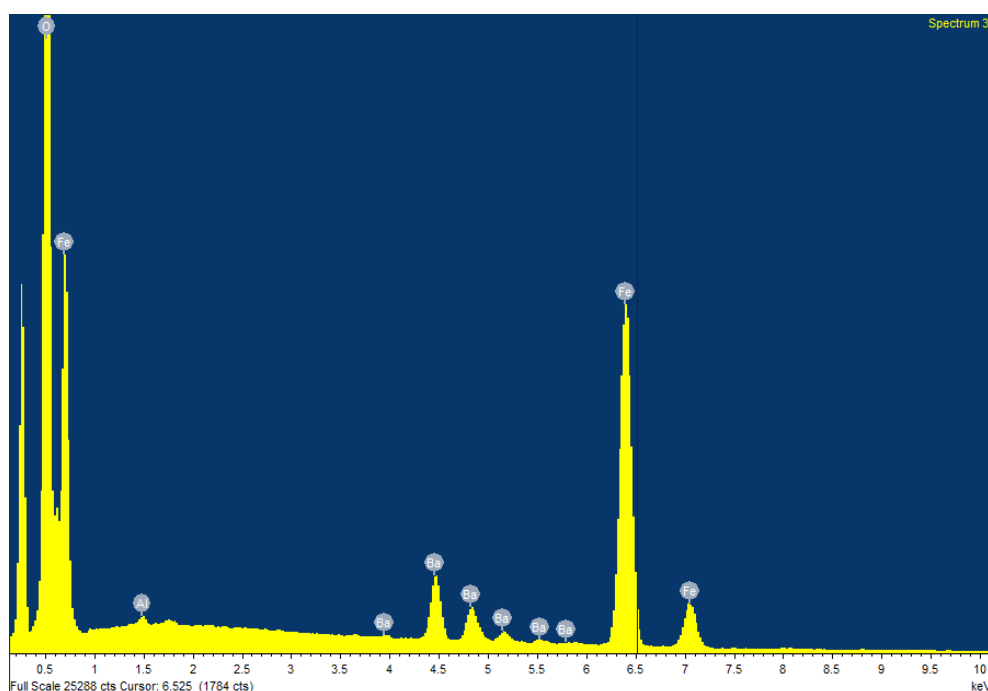


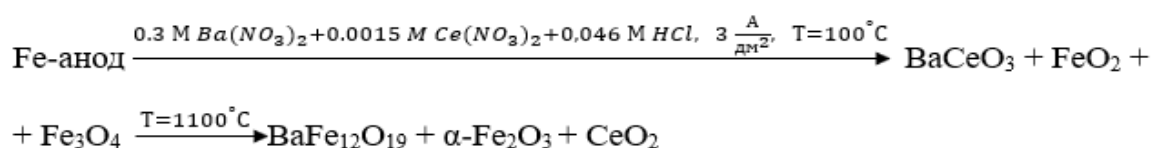
Рисунок 3.42, а Результаты рентгеновского спектрального микроанализа поверхности образца

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
O K	40.34	2.0442	33.22	0.15	65.96
Al K	0.09	0.7181	0.22	0.03	0.25
Fe K	29.81	0.9207	54.50	0.18	31.00
Ba L	6.28	0.8762	12.07	0.15	2.79
Totals			100.00		

Рисунок 3.42, б Элементный состав исследуемого образца

Результаты локального элементного анализа частиц исследуемого образца (рис. 3.42) подтверждают данные рентгенофазового анализа.

В соответствии с изложенным материалом предложена условная схема фазовых переходов в процессе синтеза модифицированного церием гексаферрита бария:



3.3 Синтез моноферритов с применением электрогенерированных реагентов

Получение кристаллических структур на основе гексаферритов со структурой магнетоплюмбита, в которых часть атомов железа замещена атомами других элементов, открывает новые возможности для точного регулирования электрических и магнитных свойств функциональных материалов. При этом может быть достигнут уровень, который требуется производителям электронных устройств, где используются уникальные физические свойства данных материалов. Экспериментальное исследование структуры и свойств кристаллов, замещённых гексаферритов в некоторых случаях демонстрирует образование не просто замещённых структур, но кристаллов, в которых степень замещения железа плавно или скачкообразно меняется. С целью придания ферритам бария более совершенных или дополнительных свойств их легируют, как правило, в небольших количествах различными элементами (Co^{2+} , Ni^{2+} , Ce^{4+} , Bi^{2+} и др). Так, например, в работе [280] исследованы свойства поглощения электромагнитных полей и микроволн композициями $\text{Co}^{2+}\text{--Si}^{4+}$ замещенного гексаферрита бария. В исследовании [281] замещение Fe^{3+} на Co^{2+} и Ti^{4+} позволило предположить, что данный феррит возможно применить в устройствах с микроволновым излучением. Кроме гексаферритов бария, широко используются ферриты никеля и кобальта со структурой шпинели. Наряду с традиционным применением соединений системы MFe_2O_4 ($\text{M} = \text{Ni, Co}$) в качестве магнитомягких материалов [282–284], ферриты используют как материал сенсоров для определения малых концентраций газов [285, 286], анодов в производстве литиевых источников тока [287], полупроводниковых материалов [288], для защиты от электромагнитных излучений [289, 290], в системах адресной доставки лекарств [291].

Общим недостатком методов получения ферритов является применение высоких температур при получении ферритных фаз [292, 293]. Как уже неоднократно упоминалось, одним из перспективных приемов получения ферритов разных типов считается электрохимический метод [116–120]. Преимуществами данного метода являются: простота аппаратного оформления, экологичность, возможность управления процессом синтеза путем регулирования параметров электролиза. Однако, к настоящему времени такой подход недостаточно изучен и практически реализован. Поскольку одними из массово производимых и наиболее современных ферритных материалов являются гексаферриты бария, то одной из задач исследования является разработка способа получения образцов, содержащих ферриты бария и кобальта, либо исключительно кобальта с применением электрогенерированных реагентов [294].

Для обеспечения эффективного синтеза моноферритов и выявления особенностей анодного растворения стали 3 проводили измерения, в частности, вольтамперометрические и потенциометрические.

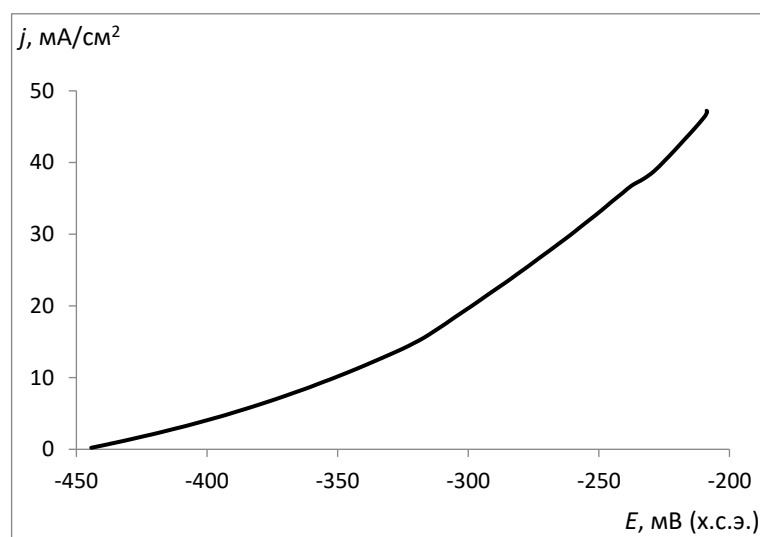


Рисунок 3.43 Анодная поляризационная кривая в растворе состава: 0,15 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ + 0,15 М $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ + 0,046 М HCl

При введении в электролит хлорид-ионов, являющиеся активаторами растворения, в исследуемом электролите протекает интенсивное растворение стального анода (рис. 3.43–3.44).

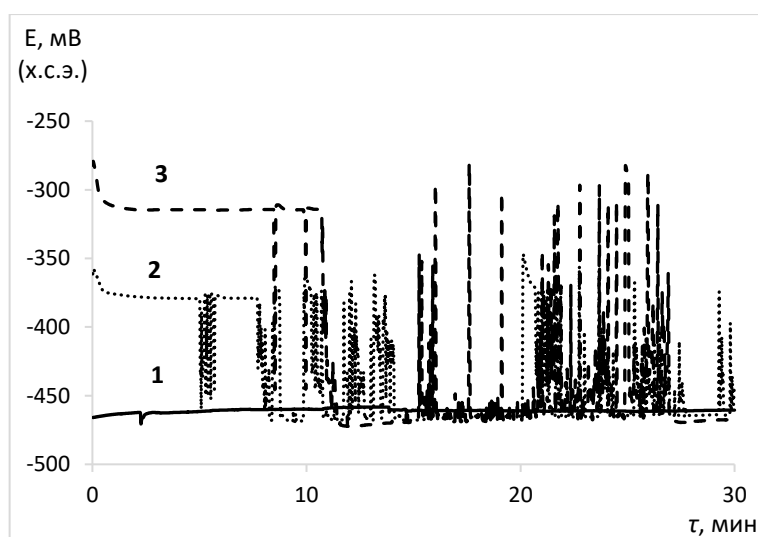


Рисунок 3.44 Хронопотенциограммы стали 3 в условиях разомкнутой цепи и анодной гальваностатической поляризации (15 и 30 mA/cm^2) в исследуемом растворе: 1 – 0 mA ; 2 – 15 mA/cm^2 ; 3 – 30 mA/cm^2 .

При $j=0$ потенциал электрода практически не меняется на протяжении всей экспозиции. При включении тока потенциал электрода резко смещается в анодную область и примерно через пять минут наблюдаются значительные его флуктуации, по-видимому, изначально связанные с конкурирующей адсорбцией нитрат-ионов и молекул воды. При увеличении анодного тока до 30 mA/cm^2 наблюдается аналогичная ситуация, но значительно более четко выраженная. Для оценки скорости деградации анода из стали 3 в исследуемом растворе получали циклические вольтамперные зависимости (рис. 3.45–3.47). Видно, что в процессе циклирования циклические поляризационные кривые смещаются в сторону более отрицательных значений, что косвенно свидетельствует об активном растворении анода.

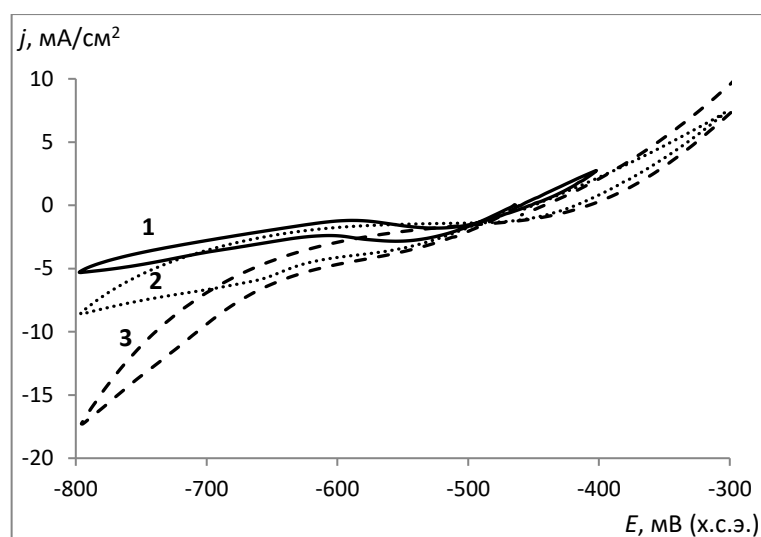


Рисунок 3.45 ЦВА стали 3 в исследуемом растворе при разных скоростях развертки потенциала: 1 – 1 мВ/с; 2 – 10 мВ/с; 3 – 100 мВ/с

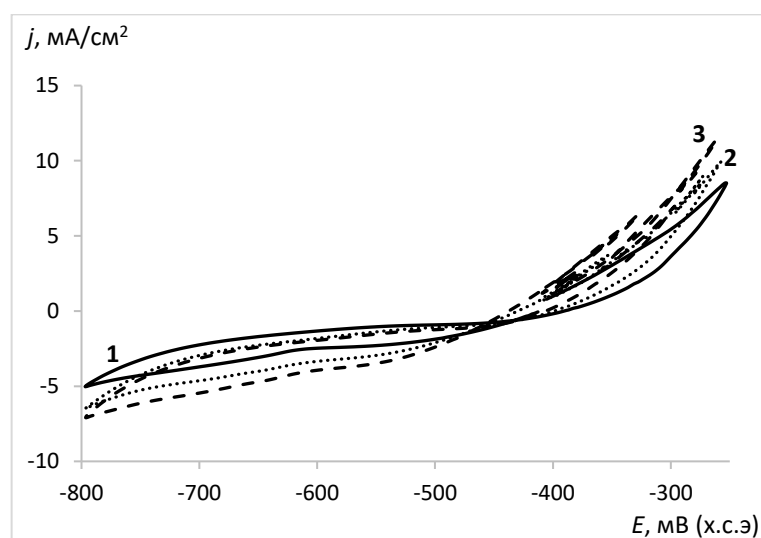


Рисунок 3.46 ЦВА стали 3 в исследуемом растворе при скорости развертки потенциала 10 мВ/с в условиях многократного циклирования, число циклов: 1 – 1; 2 – 5; 3 – 10.

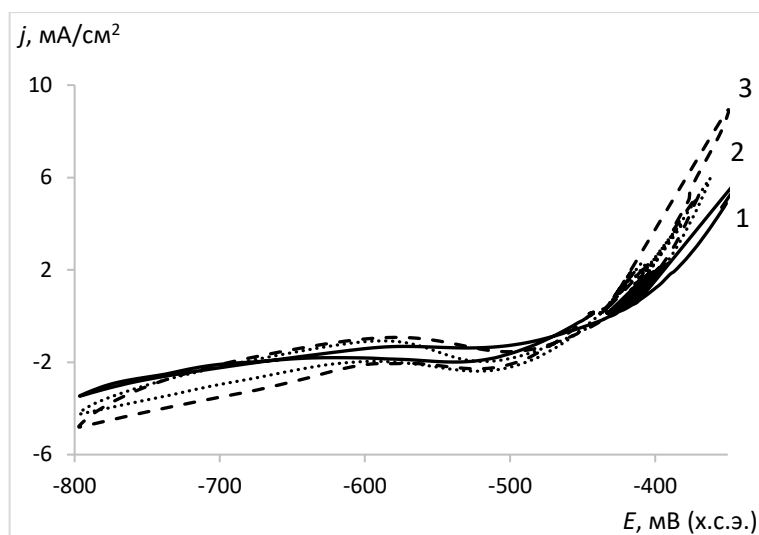


Рисунок 3.47 ЦВА стали 3 в исследуемом растворе при скорости развертки потенциала 1 мВ/с в условиях многократного циклирования

С ростом скорости развертки потенциала увеличивается ток катодного пика восстановления ионов водорода, однако пик анодного тока при этом исчезает. ЦВА имеет петлю в катодной области при всех скоростях сканирования потенциала. Одна из возможных причин этого эффекта связана с нуклеацией (зародышеобразованием) новой фазы. При циклировании электрода наблюдается рост пика катодного тока и анодного тока (1 мВ/с). С увеличением скорости развертки потенциала 10 мВ/с рост катодного тока пика незначителен, а анодный ток пика становится менее выраженным.

Следует заметить, что анодный выход по току, как и уже отмечалось выше, превышает 100%, что, по всей видимости, связано с параллельным протеканием, наряду с электрохимическим процессом, химического растворения железа. В процессе электролиза, как уже неоднократно упоминалось ранее, происходит изменение кислотности раствора во всем объеме реактора-электролизера вследствие интенсивного выделения водорода на катоде и организации за счет этого явления специфического гидродинамического режима в объеме раствора, способствующего перемещению ионов гидроксидов по направлению снизу-вверх, от центра к периферии. Интенсивное выделение водорода также способствует перемешиванию электролита и более полному взаимодействию

электрогенерированных реагентов и компонентов раствора. Условия и результаты электролиза с растворимым стальным анодом в растворе 0,15 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,15 \text{ М Co}(\text{NO}_3)_2 + 0,046 \text{ М HCl}$ сведены в таблицу 3.14.

Таблица 3.14 – Условия и результаты эксперимента

κ , мСм/см	ВТ _а , %	V _а , мг/см ² ·ч	рН раствора при электролизе		m _{осадка} , г
			до	после	
70	105,69	32,97	1,28	12,36	9,43

Часть осадка, полученного в результате процессов, протекающих при электролизе, была высушена при температуре 100°C и прокалена при 1100°C. Как следует из данных рентгенофазового анализа (табл. 3.15 и рис. 3.48) в образце осадка, высушенном при 100°C, зафиксировано появление кристаллической фазы моноферрита кобальта уже при данной температуре, и некоторого количества оксида железа (II, III) приблизительно в соотношении 1:1.

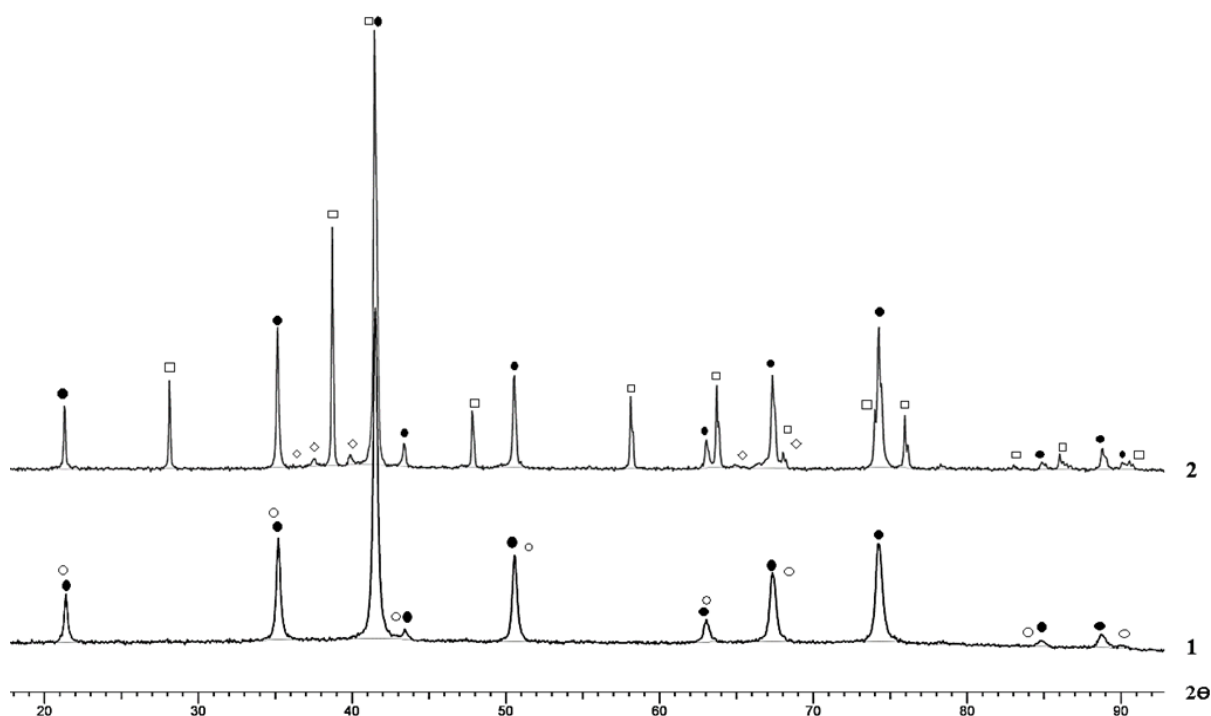


Рисунок 3.48 Рентгеновские дифрактограммы образцов 1 и 2, условное обозначение фаз: ● – CoFe_2O_4 ; ○ – Fe_3O_4 ; □ – Fe_2O_3 ; ◇ – $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$

При увеличении температуры прокаливания образца до 1100°C имеет место образование незначительного количества гексаферрита бария (до 4%), при этом содержание моноферрита кобальта увеличивается с 48 до 64%. ОКР моноферрита кобальта при этом также возрастает, достигая 43 нм.

Таблица 3.15 – Данные рентгенофазового анализа образцов

№	Т _{пр.} , °C	Фазовый состав	Содержание, %	ОКР, нм	Пространственная группа	Тип кристаллической решетки (сингония)
1	100	● CoFe ₂ O ₄	48	34	Fd-3m(227)	кубическая
		○ Fe ₃ O ₄	52	35	Fd-3m(227)	кубическая
2	1100	● CoFe ₂ O ₄	64	43	Fd-3m(227)	кубическая
		□ α-Fe ₂ O ₃	32	76	R-3c(167)	гексагональная
		◇ BaFe ₁₂ O ₁₉	4	57	P63/mmc (194)	гексагональная

Исследуемый процесс имеет ряд особенностей. Во-первых, проведение электролиза с использованием исследуемого электролита сопряжено с осаждением кобальта на катоде в виде гидроксидов и оксидов, вследствие чего концентрация ионов Co²⁺ в растворе уменьшается. Во-вторых, достаточно высокая концентрация нитрат-ионов способствует пассивации металла анода, в некоторых случаях, вплоть до полного прекращения его растворения. Тем не менее, важным экспериментальным результатом является получение при относительно невысокой температуре (100°C) образца, содержащего 48% феррита кобальта. Очевидно, что частицы продукта имеют сложную форму, поскольку представляют собой агрегаты более мелких частиц (рис. 3.49–3.50). При этом Co и Fe распределены по поверхности частиц достаточно равномерно.

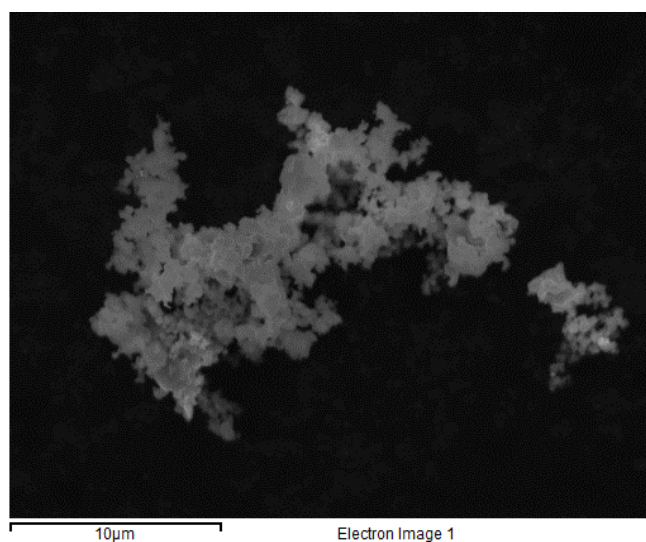


Рисунок 3.49 Микроизображение частиц синтезированного образца

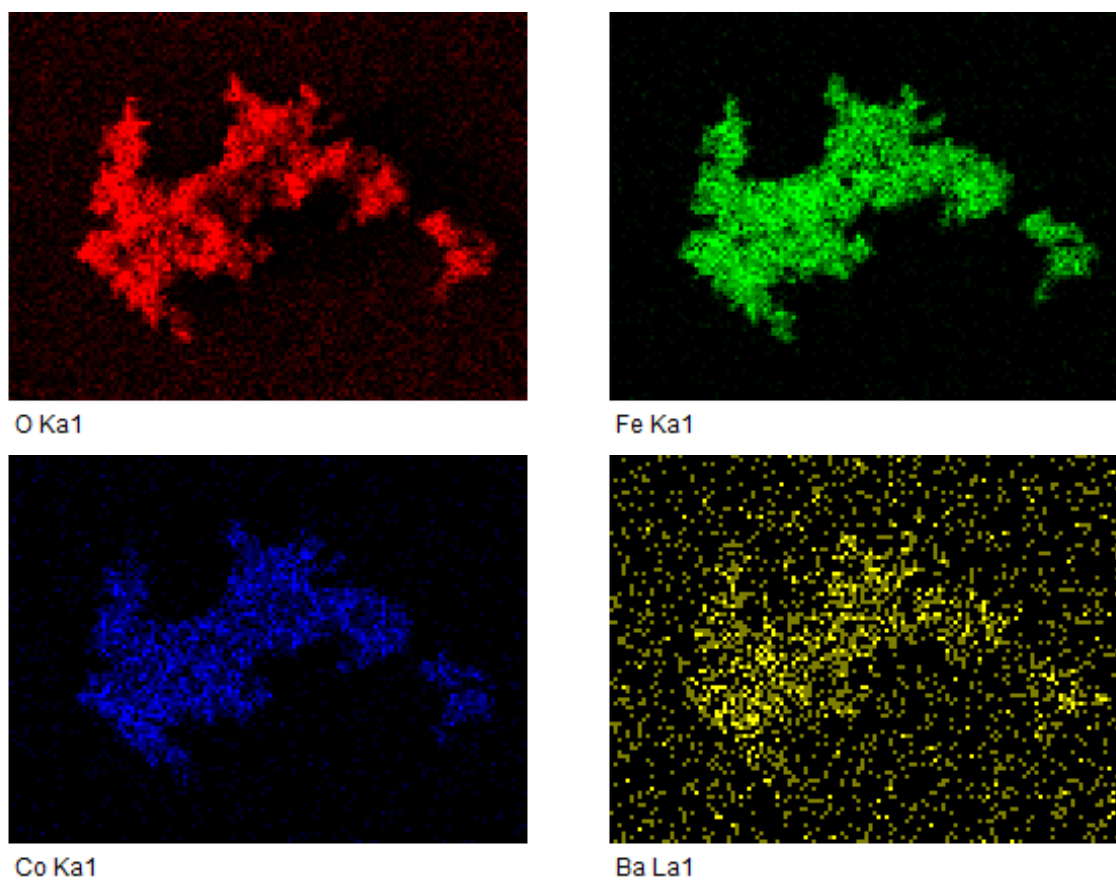


Рисунок 3.50 Результаты энергодисперсионного анализа синтезированного образца

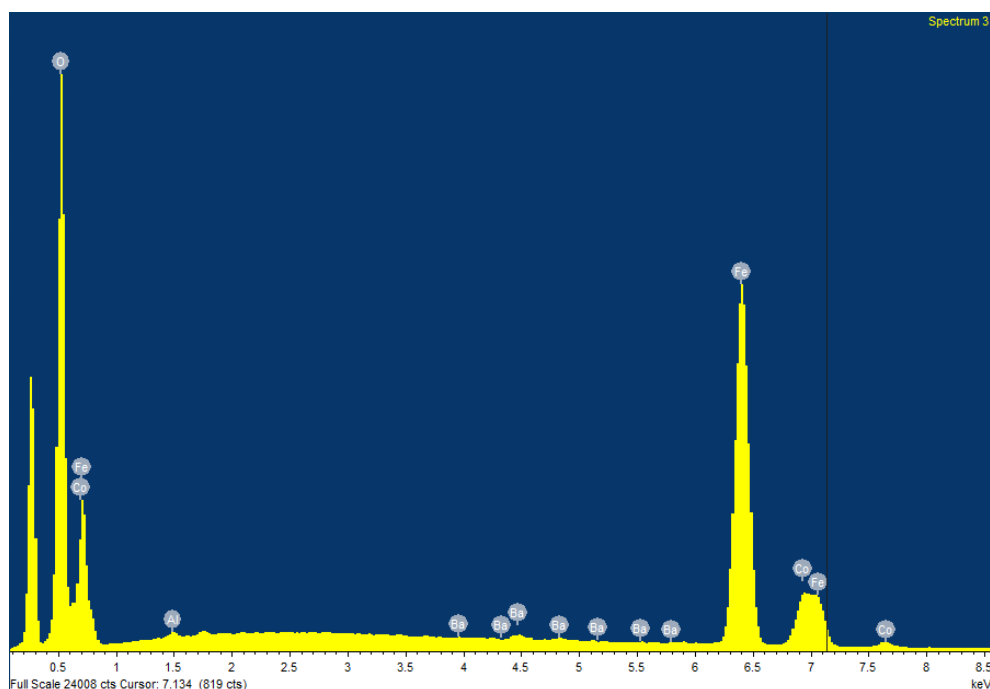
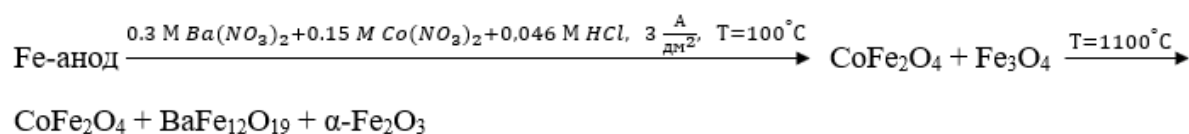


Рисунок 3.51, а Результаты рентгеновского спектрального микроанализа поверхности исследуемого образца

Element	App Conc	Intensity	Weight%	Weight% Sigma	Atomic%
O K	19.09	1.9298	21.08	0.15	48.56
Al K	0.06	0.6983	0.18	0.03	0.24
Fe K	29.54	0.9467	66.52	0.23	43.90
Co K	4.90	0.9266	11.27	0.20	7.04
Ba L	0.41	0.9191	0.96	0.12	0.26
Totals			100.00		

Рисунок 3.51, б Элементный состав исследуемого образца

Результаты локального элементного анализа (рис. 3.51) в целом подтверждают ранее сделанные заключения о фазовом составе полученного образца. На основании результатов исследований условная схема превращений в ходе синтеза может быть представлена следующим образом:



Аналогичным образом проведен синтез образца с применением электролиза со стальным анодом раствора, содержащего, кроме базового состава, нитрат магния [295]. Из данных таблицы 3.16 видно, что анодный выход по току превышает 100%, что связано с отрицательным дифференц-эффектом, обусловленным протеканием наряду с электрохимическим, химического растворения металла. Кислотность раствора изменяется в сторону повышения pH раствора за счет подщелачивания катодного пространства и перемещения продуктов катодной реакции за счет перемещения масс раствора выделяющимися пузырьками водорода по направлению от центра к периферии реактора.

Таблица 3.16 – Результаты электролиза с анодом из стали 3 исследуемого раствора

ВТ _а , %	V _а , мг/см ² ·ч	pH электролита		m _{осадка} , Г
		до	После электролиза	
108,89	34,04	1,27	12,19	7,1

Постоянное насыщение объема раствора электрогенерируемыми гидроксил-ионами способствует более полному осаждению гидроксидов металлов. Согласно данным расчетов, скорость анодного окисления металла составляет 34,04 мг/см²·ч. Столь невысокая скорость растворения металла обусловлена пассивацией анода за счет образования солевой и оксидной пленки с течением процесса, отражающегося на смещении потенциала электрода в пассивную область.

Как следует из данных таблицы 3.17 и рисунка 3.52 при нагревании осадка до 100°C образуются отдельные фазы: моноферрита магния и оксидов железа (II, III) – магнетита и бария (II).

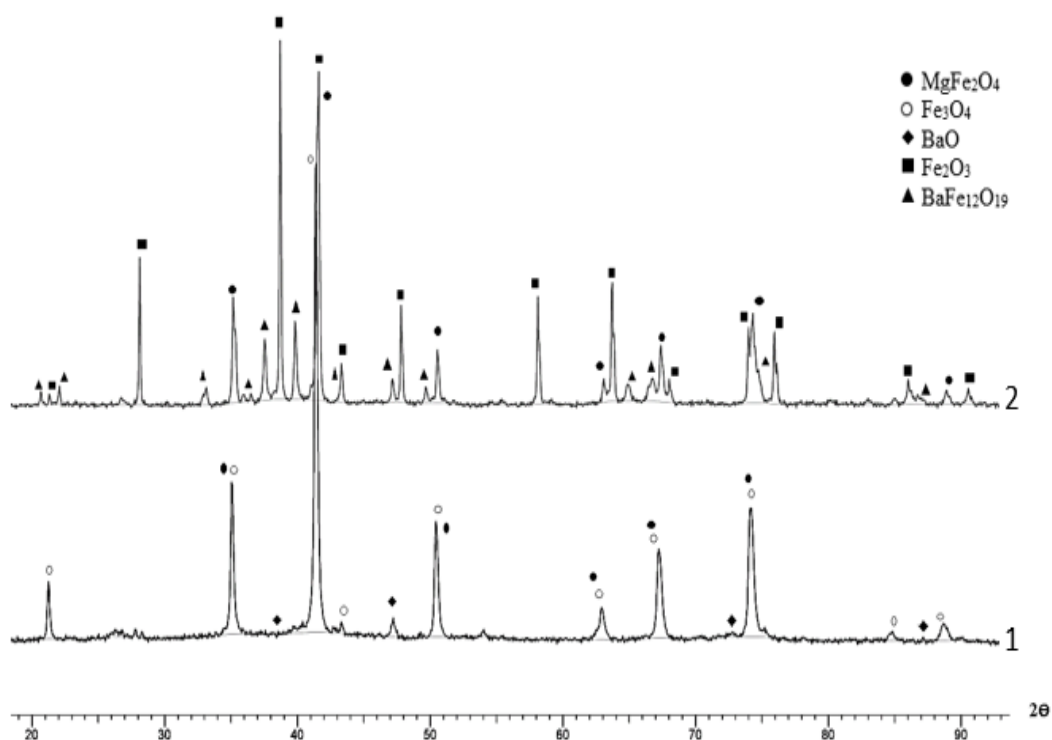


Рисунок 3.52 Рентгеновские дифрактограммы образцов 1 и 2 (номера соответствуют таковым в табл. 3.17)

Возможно, это связано с недостаточной температурой нагрева и продолжительностью термообработки для образования гексаферрита бария. Можно также констатировать тот факт, что соединения бария в осадке в большей степени находятся в аморфном состоянии. Последнее проявляется при нагревании образца до высоких температур, где происходят фазовые превращения с переходом соединений бария в связанное кристаллическое состояние. При высокотемпературной обработке (1100°C) имеет место образование гексаферрита бария, однако его содержание в конечном продукте меньше, чем моноферрита магния.

Таблица 3.17 – Результаты рентгенофазового анализа исследуемых образцов

№	Т _{пр.} , °C	Фазовый состав	Содержание, %	ОКР, нм	Пространственная группа	Тип кристаллической решетки (сингония)
1	100	MgFe ₂ O ₄	50	41	Fd-3m(227)	Кубическая
		Fe ₃ O ₄	50	41	Fd-3m(227)	Кубическая
		BaO	~1	-	P4/nmm(129)	Тетрагональная
2	1100	MgFe ₂ O ₄	38	40	Fd-3m(227)	Гексагональная
		α-Fe ₂ O ₃	50	41	R-3c(167)	Гексагональная
		BaFe ₁₂ O ₁₉	12	54	P63/mmc (194)	Гексагональная

Очевидно, что при выбранных условиях электролиза в осадке формируются магнетит, моноферрит магния и аморфизованный гидроксид бария, которые при прокаливании осадка при температуре 1100°C переходят в маггемит, гексаферрит бария и моноферрит магния в соотношении, масс. %: 50:12:38.

Микроизображения частиц термообработанного образца демонстрируют их агломерированную структуру с достаточно равномерным распределением элементов по поверхности отдельных образований (рис. 3.53–3.54).

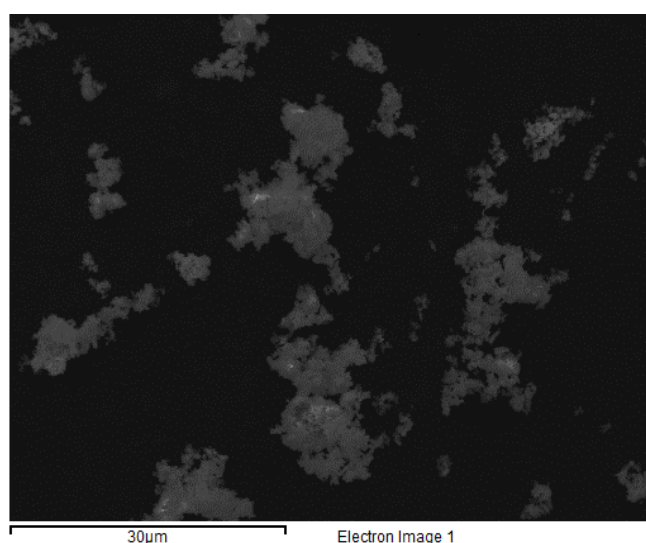
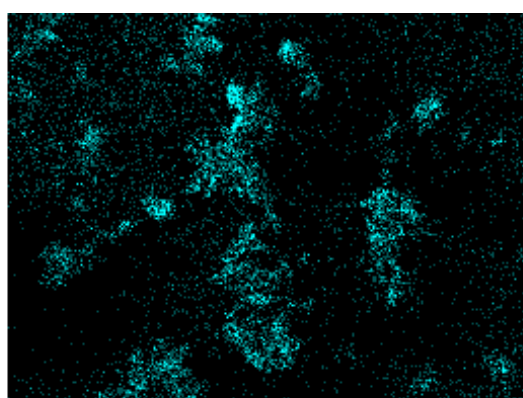
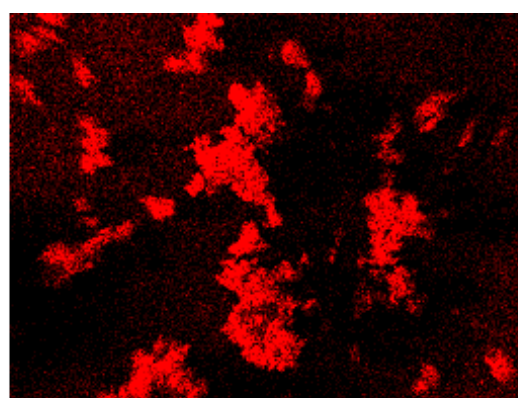


Рисунок 3.53 Микроизображение частиц синтезированного образца



Mg Ka1_2



O Ka1

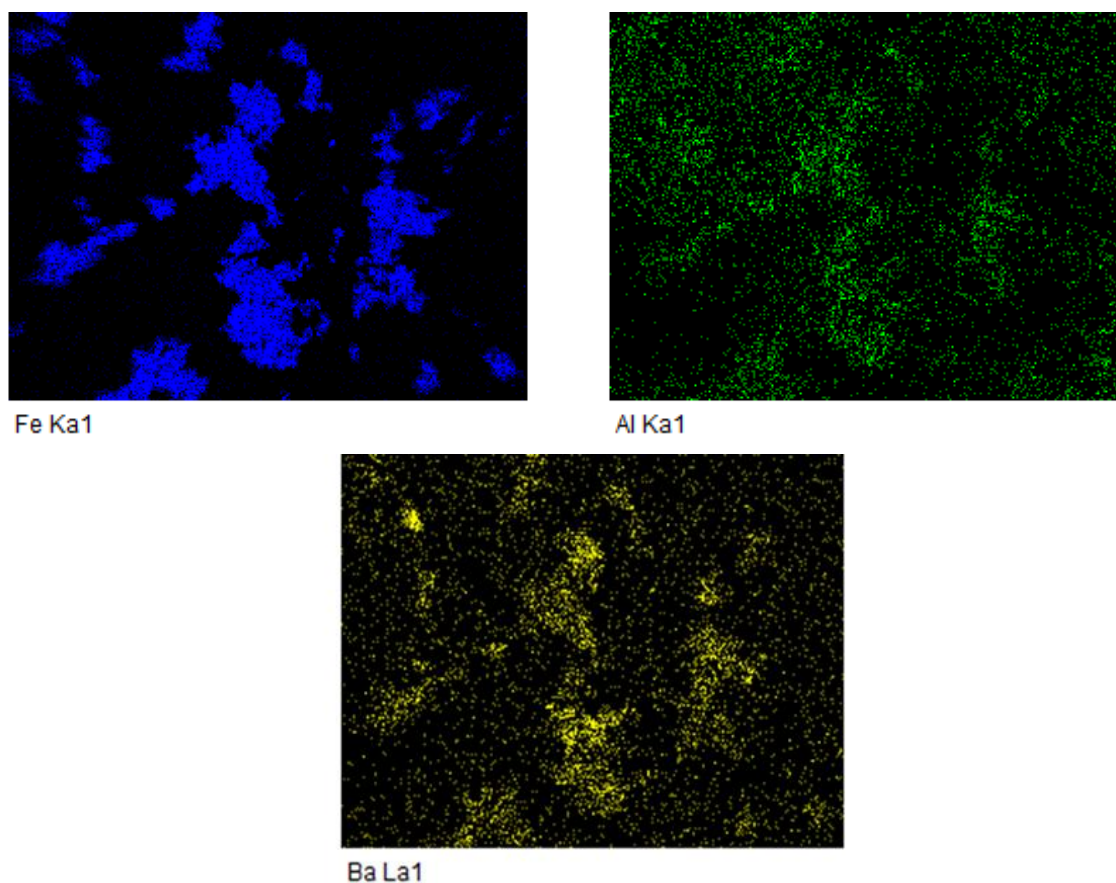


Рисунок 3.54 Результаты энергодисперсионного анализа синтезированного образца

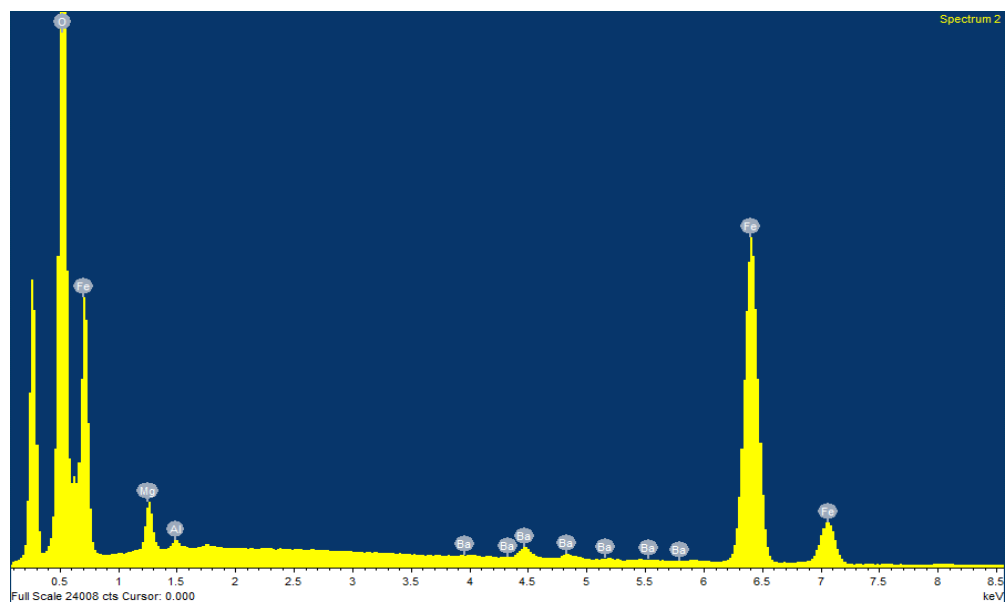
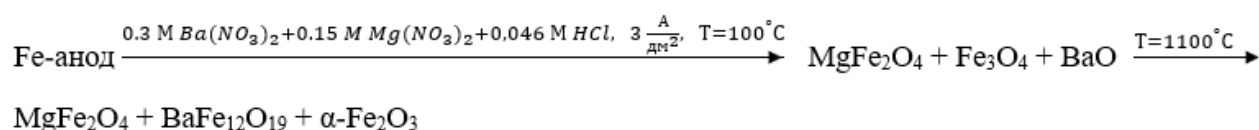


Рисунок 3.55, а Результаты рентгеновского спектрального микроанализа поверхности образца

Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
O K	33.30	2.0114	31.81	0.16	61.48
Mg K	0.59	0.6044	1.87	0.05	2.38
Al K	0.09	0.7141	0.25	0.03	0.29
Fe K	30.42	0.9160	63.85	0.18	35.35
Ba L	1.03	0.8866	2.22	0.12	0.50
Totals			100.00		

Рисунок 3.55, б Элементный состав исследуемого образца

Данные локального элементного анализа (рис. 3.55) подтверждают присутствие магния, железа и бария в исследуемом образце. В соответствии с полученными результатами условная схема превращений в процессе синтеза представляется как:



Как было отмечено выше, ферриты-шпинели — ферромагнитные материалы на основе оксидов железа и переходных металлов с общей формулой MFe_2O_4 (где M — двухвалентный катион, $\text{M} = \text{Zn, Ni, Cd, Mg}$). Этот тип ферритов кристаллизуется в кубической решетке с пространственной группой $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. [296]. Одним из востребованных представителей этого типа ферритов является моноферрит цинка ZnFe_2O_4 , относящийся к группе нормальной шпинели, в которой ионы Zn занимают тетраэдрические позиции, а ионы Fe — октаэдрические. Наночастицы моноферрита цинка обладают низкой коэрцитивной силой и остаточной намагниченностью, высокой магнитной проницаемостью, низкой стоимостью и нетоксичностью [297–301]. Этот магнитомягкий материал широко используется в качестве основы газовых датчиков, сенсоров, катализаторов, адсорбентов катионов тяжелых металлов, диэлектриков [302–307]. По причине высокой пожароопасности и токсичности литиевых батарей моноферрит цинка является одним из

перспективных электродных материалов экологически безопасных батарей нового поколения [308]. В связи с пониженной токсичностью ионов цинка по сравнению с другими металлами возможно его использование в биомедицине (доставка лекарств, МРТ, магнитная гипертермия и др.) [309]. Выбор метода синтеза является основополагающим фактором при получении материалов с заданными характеристиками. Для синтеза ферритов-шпинелей применяют стандартный керамический метод [310], золь-гель технологии [311], метод разложения органического компонента реакционной смеси [312], микроэмульсионный метод [313], гидротермальный [314], электрохимический и прочие. В этой связи представляет интерес создания методики синтеза моноферрита цинка с применением электрогенерирования реагентов в коаксиальном реакторе-электролизере со стальным растворимым анодом. Для этого решаются сопутствующие задачи: выявление закономерностей электрохимического поведения стального (сталь 3) анода в исследуемом электролите, а также – изменения pH реакционной смеси в процессе электролиза [315].

Для металлов семейства железа в водных растворах, содержащих ионы NO_3^- , анодная поляризационная кривая имеет вид с тремя характерными участками: анодно-анионная активация, область пассивности и область перепассивации. Однако, при добавлении в электролит небольшого количества Cl^- ионов наблюдается исключительно активное растворение металла анода (рис. 5.56), что в данном случае является необходимым условием, способствующим генерированию в растворе ионов железа (II).

В условиях стационарности (рис. 3.57, а) потенциал стали достаточно медленно смещается в сторону более положительных значений, что связано с некоторой пассивацией поверхности металла.

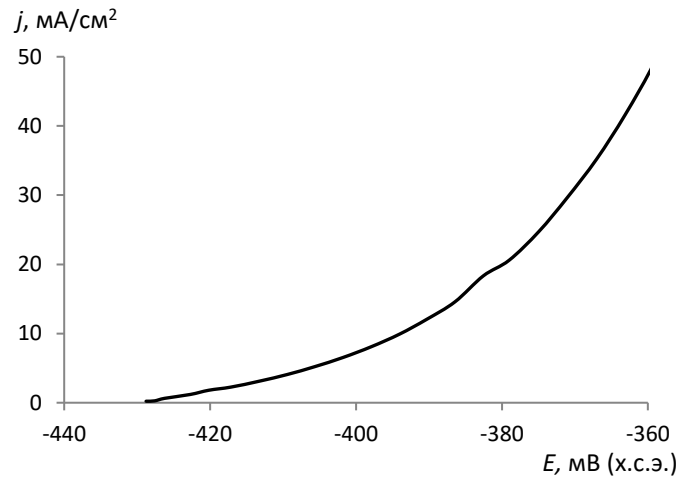


Рисунок 3.56 Анодная поляризационная кривая Ст.3 в водном растворе 0,15 М $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 0,046$ М HCl при скорости развертки потенциала 2 мВ/с

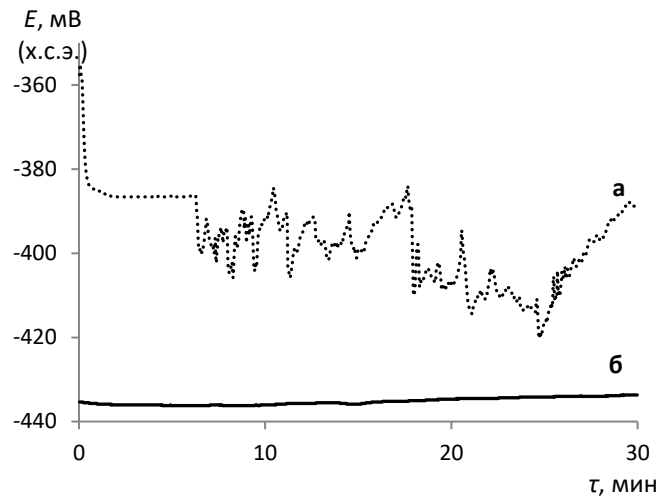


Рисунок 3.57 Хронопотенциограмма Ст.3 при разомкнутой цепи $j=0$ (а) и анодной поляризации $j=30$ mA/cm^2 (б) в исследуемом растворе

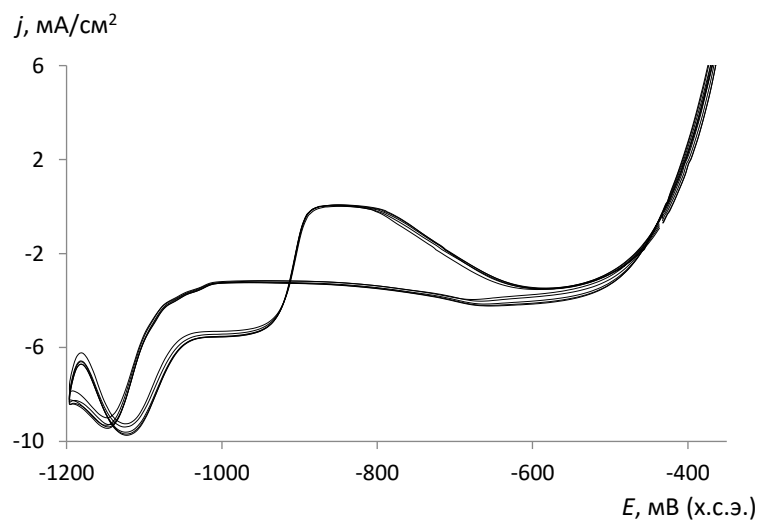


Рисунок 3.58 Циклическая вольтамперограмма стали 3 в исследуемом растворе в условиях многократного циклирования

При гальваностатической поляризации (рис. 3.57, б) в момент включения тока потенциал резко смещается в анодную область до примерно -355 мВ и в течение 1 минуты происходит его быстрый спад вплоть до значения -386 мВ, что может свидетельствовать об образовании активных поверхностных комплексов. В течение 5 минут потенциал стали находится в условиях стационарности, после чего возникают значительные по амплитуде колебания потенциала на протяжении всего времени экспозиции, связанные с периодической активацией и пассивацией локальных участков поверхности металла.

Для общей оценки электрохимических процессов на стальном электроде снимали циклические вольтамперограммы (пример ЦВА представлен на рис. 3.58). Электрохимическое поведение стали 3 в исследуемых средах характеризуется необратимыми процессами анодного растворения с образованием более глубоких локальных очагов, что подтверждается наличием пересечений катодной и анодной ветвей ЦВА и визуальным наблюдением.

Таблица 3.18 – Экспериментальные данные, полученные в процессе электролиза со стальным анодом раствора $0,15 \text{ M Zn(NO}_3)_2 + 0,046 \text{ M HCl}$

ВТ _а , %	V _а , мг/см ² ·ч	рН электролита		масса, г
		До	после	
106,68	55,42	1,73	6,86	5,45

На катодной ветви ЦВА (рис. 3.58) четко прослеживается один пик тока с максимумом при потенциале -1148 мВ, соответствующий реакции восстановления ионов цинка (II).

Сложная форма циклической вольтамперной кривой, практически не изменяющейся при многократном циклировании, свидетельствует о протекании сложных процессов на поверхности электрода в исследуемом растворе, включающих, в том числе, развитие локальных очагов растворения и формирования оксидных поверхностных слоев, что подтверждается визуальным наблюдением.

Выход по току превысил 100% вследствие образования ионов железа (III), путем окисления ионов железа (II) в растворе, а также выкрашивания нерастворимых примесей из анода при высокой плотности тока. Кислотность электролита при этом изменяется в достаточно узких пределах от кислой до практически нейтральной среды (табл. 3.18).

Таблица 3.19 – Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов после низко- и высокотемпературной термообработки

№ п/п	Наименование системы	T, °C	Фазовый состав	Содержание, %	ОКР, нм	Пространственная группа	Тип кристаллической решётки (сингония)
1	0,15 M $Zn(NO_3)_2$ + 0,046 M HCl	100	$ZnFe_2O_4$	96	22	Fd-3m(227)	кубическая
			$\gamma\text{-}Fe_2O_3$	4	-	P41212(92)	тетрагональная
2		1100	$ZnFe_2O_4$	100	78	Fd-3m(227)	кубическая

Из данных таблицы 3.19 можно сделать вывод о том, что моноферрит цинка образуется в процессе высушивания осадка при достаточно низкой температуре (100°C). При этом обнаружено также присутствие в образце незначительного количества фазы оксида железа (III): $\gamma\text{-}Fe_2O_3$ (маггемит). Эти данные косвенно подтверждаются результатами термического анализа (рис. 3.59, табл. 3.20).

На термогравиметрической кривой исследованном образце осадка, полученного при электролизе, (зелёная линия) в интервале температуры нагрева 25–600°C наблюдается плавная потеря массы (2,04+8,53+2,71=13,28% масс.) В интервале температуры 655–1100°C потеря массы незначительна, она составляет (13,33–13,28=0,05 %масс). Наличие потери массы образцом в низкотемпературной области характерно для процессов удаления слабосвязанной (адсорбированной молекулярной) формы воды. В среднетемпературной области (300–600°C), как правило, происходит удаление структурной (гидроксильной) формы воды. На ДСК кривой видно, что плавная потеря образцом массы до 400°C сопровождается эндотермическими эффектами незначительной интенсивности.

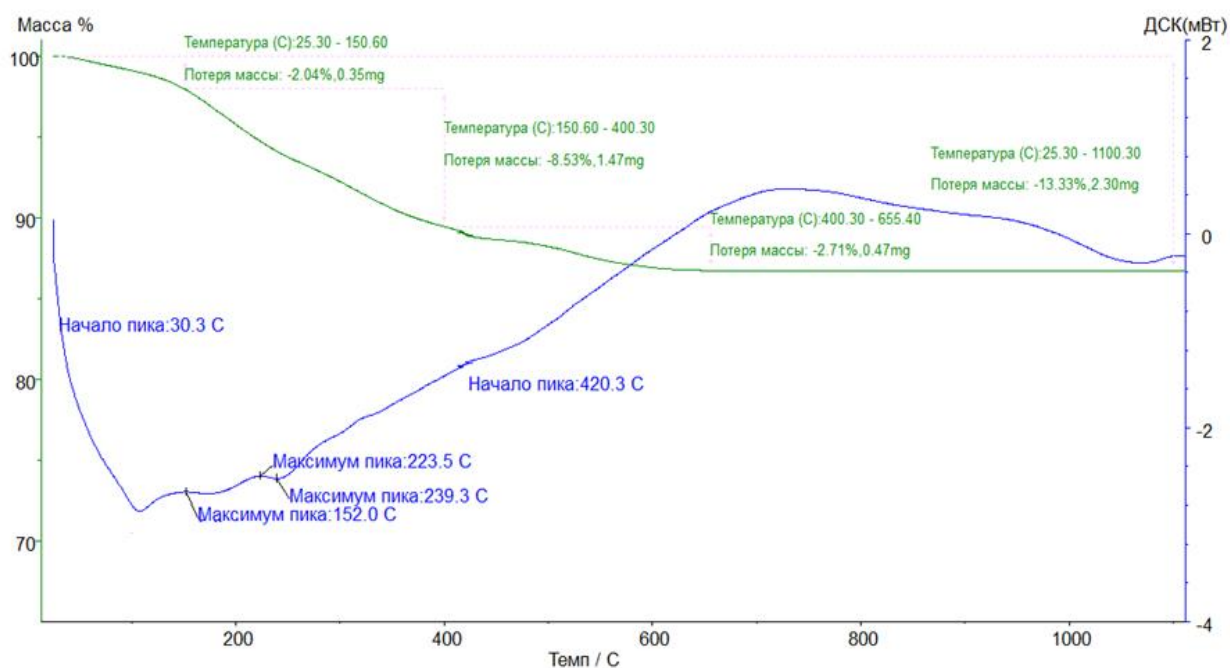


Рисунок 3.59 ТГА, ДТГ-кривые выделенного из раствора продукта синтеза

Начиная с 400°C вплоть до 1000°C имеет место протяженный экзотермический эффект. Такой характер эффекта может быть отнесен к структурным перестроениям в формирующихся кристаллах. Полученные данные о наблюдаемых термоэффектах сведены в таблицу 3.20.

Исходя из полученных результатов можно отметить отсутствие острой необходимости в высокотемпературной обработке осадка, и, хотя в этом случае выход продукта составляет 100%, повышение температуры влияет на размер кристаллитов моноферрита цинка в плане их существенного роста.

Таблица 3.20 – Результаты термического анализа

№	Наименование образца	Интервал температуры, °C потеря массы, % масс.			Общая потеря массы в интервале 30-1100°C, % масс
		25-150 2,04	150-400 8,53	450-655 2,71	
1	Осадок продукта синтеза (Т _{пр.} =100°C)				13,33

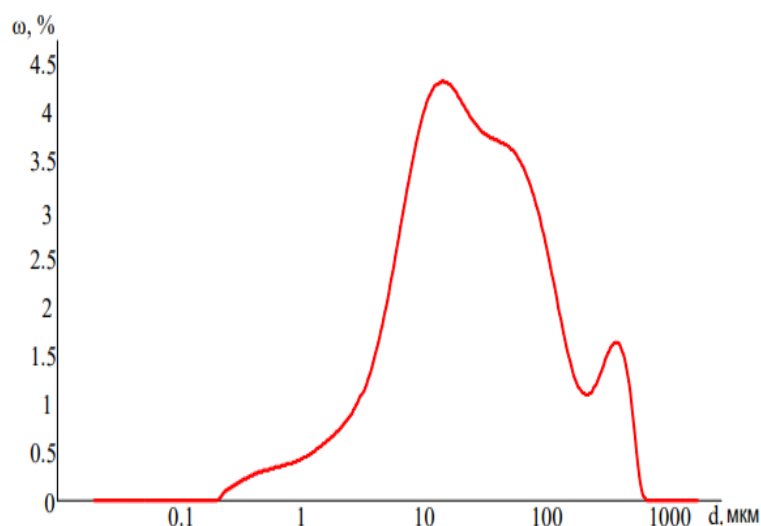


Рисунок 3.60. Распределение частиц по размерам образца моноферрита цинка, полученного прокаливанием осадка.

Распределение частиц по размерам полученного прокаливанием образца моноферрита цинка демонстрирует бимодальный характер (рис. 3.60). Средний арифметический диаметр – 0,44 мкм; средний объемный размер агрегированных частиц составляет 69,68 мкм. Эти размеры коррелируют с данными сканирующей электронной микроскопии (рис. 3.61–3.62).

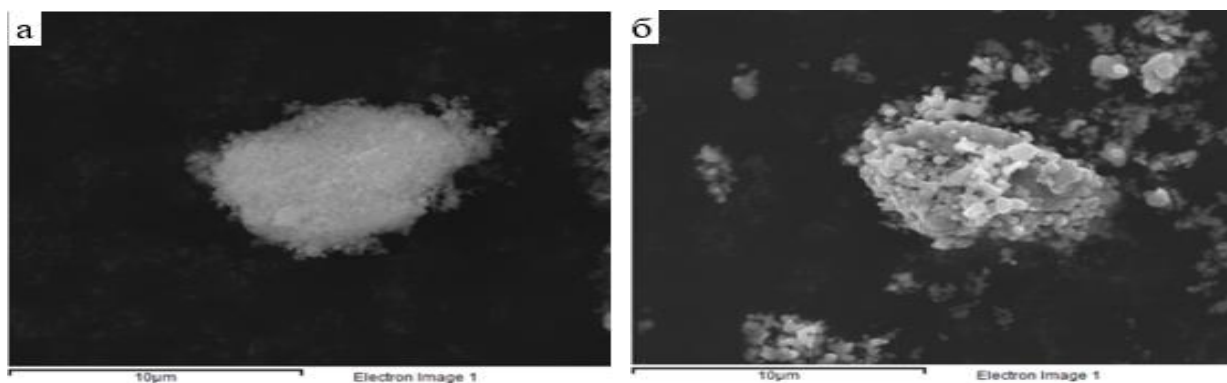


Рисунок 3.61. Микроизображения частиц моноферрита цинка: а – 100°C; б – 1100°C

Локальный элементный анализ произвольного участка микрочастицы моноферрита цинка (рис. 3.63) демонстрирует наличие минимального количества примесей (например, Al 0,80 % ат.) и соответствие элементного состава основной структурной формуле ZnFe_2O_4 , ат. %: O 68,11; Fe 19,89; Zn 11,11.

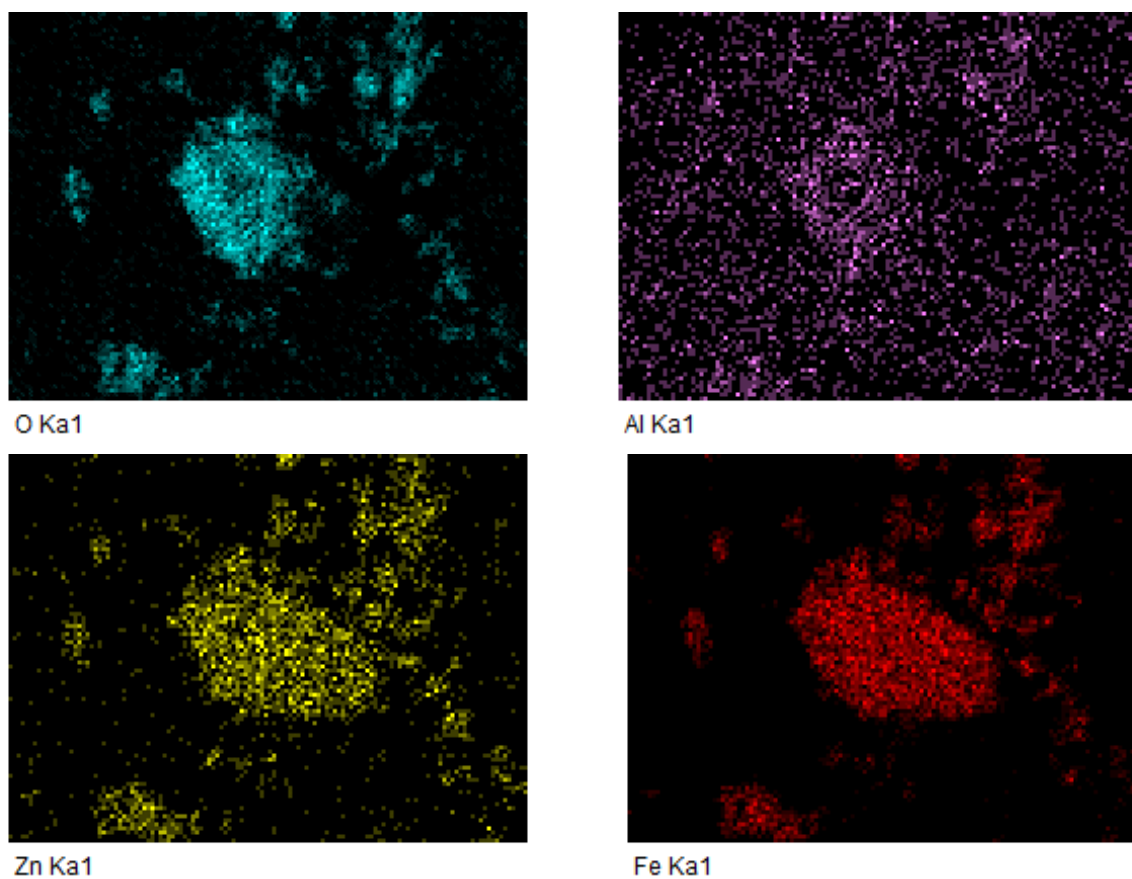


Рисунок 3.62 Результаты энергодисперсионного анализа образца, прокаленного при 1100°C

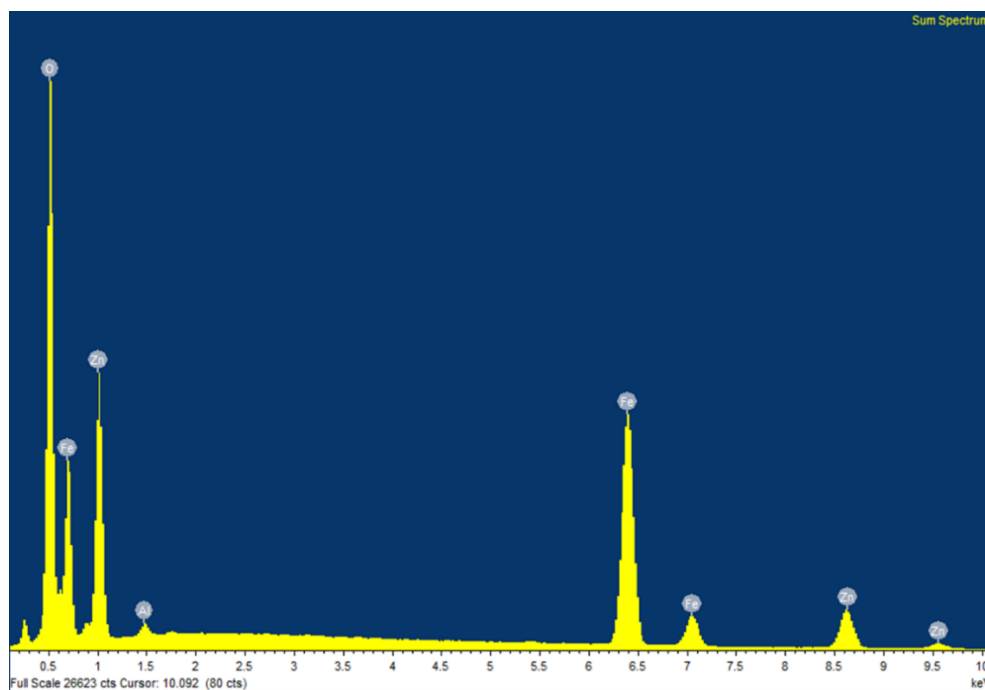


Рисунок 3.63 а. Результаты рентгеновского спектрального микроанализа поверхности образца

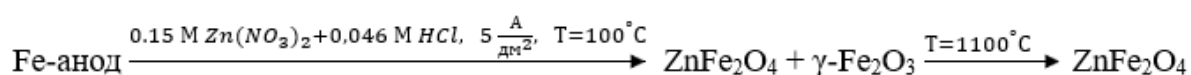
Element	App	Intensity	Weight%	Weight%	Atomic%
	Conc.	Corrn.		Sigma	
O K	1.16	1.8153	36.93	0.33	68.11
Al K	0.01	0.6701	0.81	0.10	0.88
Fe K	0.59	0.9146	37.65	0.36	19.89
Zn L	0.16	0.3882	24.62	0.36	11.11
Totals			100.00		

Рисунок 3.63 б. Элементный состав исследуемого образца

Таким образом, в процессе электролиза повышение pH реакционной среды во всем объеме электролизера-реактора происходит за счет интенсивной генерации OH^- -ионов на катоде и их быстрого перемещения от центра к периферии реактора в результате направленного перемещения пузырьков водорода, выделяющегося на узкоцилиндрическом катоде. Взаимодействие электрогенерированных ионов (OH^- , Fe^{2+}) с компонентами электролита приводит к образованию частиц осадка, размеры которых увеличиваются в результате агрегирования (средний размер агрегатов 69,68 мкм).

По результатам рентгенофазового анализа осадка установлено, что образование моноферрита цинка с минимальным количеством примеси в виде Fe_2O_3 возможно при низкотемпературной обработке осадка 100°C . Моноферрит цинка кристаллизуется в кубической решетке с размером кристаллитов порядка 20 нм. 100 % выход моноферрита цинка достигается при высокотемпературной обработке (1100°C) осадка после высушивания. При этом размер кристаллитов увеличивается до 78 нм.

Условная схема процесса синтеза может быть представлена следующим образом:



Заключение по главе 3

На основе современных данных о комплексообразовании в водных растворах и результатов собственных исследований апробирована математическая модель систем $\text{Fe(II)}\text{--H}_2\text{O--OH}^-$, $\text{Fe(III)}\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ и $\text{Ba(II)}\text{--H}_2\text{O--OH}^-$ с учетом образования твердых фаз. Данная математическая модель гетерогенной системы позволяет по результатам эксперимента в широком интервале значений исходных параметров вычислять значения констант равновесий; прогнозировать стехиометрию соединений, присутствующих в растворе, являющихся предшественниками твердых фаз и, непосредственно, самих твердых фаз. Рассчитанные кривые базируются на константах, взятых из литературных источников или полученных на основе данных эксперимента. Сопоставляя экспериментальные и расчетные зависимости $n=f(\text{pH})$ и $\alpha=f(\text{pH})$ в исследуемых системах, можно сделать заключение о наиболее вероятном диапазоне значений pH, при котором возможно формирование осадка гидроксо- или оксигидроксосоединений, являющихся предшественниками соответствующих оксидов. Таким образом, владея информацией о существовании тех или иных соединений в растворе или в виде осадка в зависимости от pH можно целенаправленно применять эту информацию для синтеза прекурсоров оксидов, в том числе, и сложных оксидов, например, ферритов бария.

Экспериментально установлено, что наибольшая скорость окисления стали 3 достигается в растворе $0,3 \text{ M Ba(NO}_3)_2 + 0,03 \text{ M BaCl}_2$ при плотности тока 20 A/дм^2 и составляет $15,1 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ при последующем (1100°C) выходе гексаферрита бария 86% и моноферрита бария 2%. В то же время в растворе $0,3 \text{ M Ba(NO}_3)_2 + 0,046 \text{ M HCl}$ при плотности тока 3 A/дм^2 скорость окисления стали составляет $2,9 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, выход при 1100°C гексаферрита бария – 89%; в растворе $0,3 \text{ M Ba(NO}_3)_2 + 0,023 \text{ M HCl}$ при плотности тока 3 A/дм^2 – $1,1 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$; в растворе $0,3 \text{ M Ba(NO}_3)_2 + 0,140 \text{ M HCl}$ при плотности тока 10 A/дм^2 – $7,2 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$ при последующем (1100°C) преобладающем выходе оксида железа

(магнетит 96 %); в 0,3 М $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 + 0,010$ М HCl при плотности тока 10 А/дм^2 – $3,5 \text{ г/м}^2 \cdot \text{ч}$, при прокаливании осадка (1100°C) выход гексаферрита бария – 76% совместно с моноферритом бария – 23%.

Выявлено, что присутствие небольшого количества Cl^- -ионов в исследуемом растворе позволяет активировать сталь 3 и, как следствие, интенсифицировать ее анодное растворение в процессе электролиза с последующим взаимодействием продуктов растворения, электрогенерированных OH^- -ионов и компонентов электролита. В процессе электролиза повышение pH реакционной среды во всем объеме электролизера-реактора происходит за счет интенсивной генерации OH^- ионов на катоде и их быстрого перемещения от центра к периферии реактора в результате направленного движения пузырьков водорода, выделяющегося на узкоцилиндрическом или плоском катоде. Применение коаксиального бездиафрагменного электролизера с существенно различающимися площадями электродов позволяет управлять гидродинамикой электролиза, организуя конвективный поток электролита за счет интенсивного выделения водорода на центральном электроде, направленного от центра к периферии по торообразной траектории (за счет действия подъемной силы и силы Лоренца), что позволяет за короткий период времени существенно, на 6–11 единиц, изменить pH реакционной смеси во всем объеме электролизера. Используя электролизер в качестве реактора, возможно за счет взаимодействия продуктов растворения анода, электрогенерированных OH^- -ионов и ионов-компонентов электролита осаждать прекурсоры оксидов, в том числе сложных, включая ферриты.

Использование реакторов-электролизеров, как с плоскопараллельным, так и с коаксиальным расположением электродов и растворимым анодом из стали 3, дает возможность формировать в водном растворе при анодной плотности тока порядка 30 и 100 мА/см^2 предшественники гексаферритов бария, представленные преимущественно аморфными гидроксидами бария и железа с некоторой долей кристаллических оксидов железа. Их

термообработка позволяет получать гексаферрит бария, причем выход последнего (прекурсор которого получен из нейтрального раствора) возрастает до 93% с повышением температуры нагрева с 950° до 1250°C.

Установлено, что в водном растворе, содержащем NO_3^- и Cl^- в соотношении 3:1, углеродистая сталь 3, являющаяся анодом при электролизе подвержена активному растворению. Выяснено, что при продолжительной гальваностатической анодной поляризации имеет место некоторая пассивация электрода, связанная с образованием малорастворимых продуктов на поверхности. Установлено, что в составе образца, сформированного при высокотемпературной обработке осадка (1100°C), с помощью рентгенофазового анализа обнаружены фазы: $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ (94%), $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CeO_2 .

Аналогично, с помощью электрохимического растворения металла в коаксиальной бездиафрагменной ячейке с растворимым анодом с последующим высушиванием осадка при 100°C получили моноферрит магния в совокупности с практически количественно равноценным содержанием магнетита и соединений бария, преимущественно в аморфном состоянии. При нагревании осадка, полученного при электролизе, до высокой температуры (1100°C) имеет место формирование фазы $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, а также происходит превращение магнетита в маггемит с сохранением фазы моноферрита магния MgFe_2O_4 .

Продемонстрирована возможность синтеза с выходом 96% моноферрита цинка непосредственно в коаксиальном реакторе-электролизере с растворимым стальным анодом и использованием электрогенерирования реагентов. Взаимодействие электрогенерированных ионов (OH^- , Fe^{2+}) с компонентами электролита приводит к образованию частиц моноферрита цинка с минимальным количеством примесей в виде $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, размеры которых увеличиваются в результате агрегирования (средний объемный размер агрегатов – 69,68 мкм). Моноферрит цинка кристаллизуется в кубической решетке с размером кристаллитов порядка 20 нм. 100 % выход моноферрита цинка достигается при высокотемпературной обработке

(1100°C) порошка, полученного высушиванием осадка. При этом размер кристаллитов увеличивается до 78 нм.

Полученные результаты демонстрируют возможность управления процессом синтеза ферритов путем варьирования условий электролиза и параметров термообработки полученного при электролизе продукта.

Таким образом, можно констатировать возможность получения гексаферрита бария из продуктов, синтезированных с применением электрогенерированных реагентов и их последующей термообработки, а также моноферрита цинка, образующегося в виде осадка в процессе электролиза водного раствора соответствующего состава.

ГЛАВА 4. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИНТЕЗИРУЕМЫХ ФЕРРИТОВ

4.1 Фотокаталитические свойства исследуемых образцов

В результате быстрого развития промышленности загрязнение воды является серьёзной проблемой по всему миру. Большинство отраслей, включая химическую, нефтехимическую, текстильную, пищевую, фармацевтическую промышленность, полиграфию используют красители для улучшения качества продукции. Все эти предприятия в совокупности образуют большое количество опасных стоков, часть которых поступает в соседние с предприятиями озёра, реки и прочие водоёмы. Поскольку эти пигменты не биоразлагаемы, являются мутагенными и причиной хронических заболеваний, они одинаково опасны, как для человека, так и для жизни водоемов. Одним из самых экологичных способов удаления красителей и других трудноразлагаемых органических соединений из промышленных стоков является фотокаталитическая деградация. Для этой цели используются различные оксидные полупроводниковые фотокатализаторы, включая оксиды цинка (ZnO), никеля (NiO), меди (CuO), железа (Fe_2O_3), редуцированный оксид графена. Благодаря эффективности и фотокоррозионной устойчивости, магнитные оксидные материалы со шпинельной структурой приобрели популярность как фотокатализаторы. Гексаферриты превосходят шпинельные ферриты по магнитным свойствам, хорошей химической и термической стабильности и повышенной коррозионной устойчивости. Для оценки эффективности полученные образцы ферритов испытывали на предмет установления их фотокаталитических свойств. В качестве модельного вещества взят краситель Активный ярко-голубой КХ (3'-(3,5-дихлортриазолиламино)-4-фениламино-1-аминоантрахинон-2-сульфо кислоты динатриевая соль) — органическое соединение с химической брутто-формулой $\text{C}_{23}\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$, (молярная масса 681,40 г/моль), дихлортриазиновый активный краситель, придающий целлюлозе ярко-

голубой цвет с красноватым оттенком и обладающий умеренной токсичностью (рис. 4.1). Как и другие триазиновые активные красители, он закрепляется в процессе взаимодействия с красителем функциональных групп волокна (или иного окрашиваемого материала) с образованием ковалентной связи.

Следует отметить многочисленность подобных структур: Активный ярко-голубой КХ не отличается по цветовым характеристикам от Активного ярко-голубого К, монохлортриазинового красителя практически того же состава. Дихлортриазиновых от монохлортриазиновых красителей отличают более мягкие условия крашения, большее сродство к субстрату, меньшая ровняющая способность. Дихлортриазиновые активные красители химически взаимодействуют с субстратом в мягких условиях («Х» в названии обозначает окрашивание из «холодной» ванны). При 20–30°C, в присутствии щелочного агента, в гидроксид- или аминогруппе окрашиваемого вещества атом водорода замещается на остаток красителя, то есть вместо связи триазинового фрагмента красителя с одним из атомов хлора образуется связь с азотом или кислородом соответствующих групп окрашиваемого субстрата (второй хлор-заместитель может взаимодействовать так же или гидролизываться).

Основные свойства красителя активного ярко-голубого КХ таковы: порошок синего цвета, растворим в воде. рН водного раствора составляет 5,5–6,5 [316].

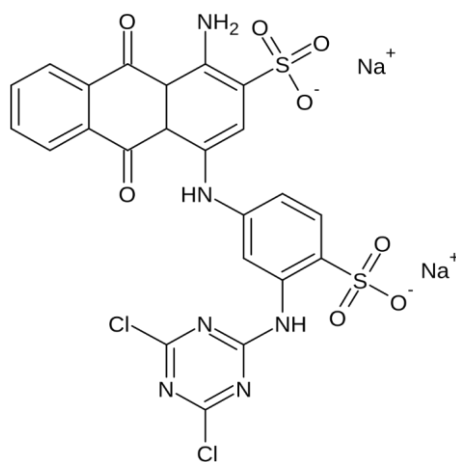


Рисунок 4.1 Структурная формула красителя Активный ярко-голубой КХ

Изучение фотокаталитической активности синтезированных материалов проводили на модельном растворе красителя «активный ярко-голубой КХ» с концентрацией 100 мг/л. Для выбора оптимальных условий снимали спектр поглощения раствора красителя в диапазоне длин волн 400–900 нм с помощью спектрофотометра ПФ-3000. Используя полученный спектр, выбирали оптимальные условия количественного определения красителя в водном растворе. Дальнейшие измерения проводили при $\lambda_{\text{max}} = 601$ нм, размер кюветы 10 мм, температура $20 \pm 1^\circ\text{C}$. Далее, 50 мл исходного раствора органического красителя помещали в химический стакан, добавляли 0,1 г фотокатализатора. В качестве фотокатализаторов брали синтезированные образцы, описанные в главе 3. Фазовый состав данных образцов представлен в таблице 4.1. Измерение оптической плотности раствора красителя после отбора проб осуществляли спектрофотометрическим методом через равные промежутки времени (30 минут). Расчет степени превращения красителя, подвергнувшегося каталитической деструкции (Р), проводили по формуле:

$$P = \frac{A_0 - A}{A_0} \cdot 100,$$

где A_0 – начальная оптическая плотность раствора; A – текущее значение оптической плотности раствора.

Эксперимент по фотокаталитическому разложению органического красителя проводили в созданной автором фотокаталитической реакционной системе. В качестве источника света использовали 40 W светодиодную лампу, функционирующую в красно-синем диапазоне спектра. Расстояние от источника света до поверхности реакционной системы составляло 50 мм. Перед началом эксперимента реакционную среду тщательно перемешивали, изолируя от света, в течение 0,5 ч для достижения равновесия адсорбции/десорбции. Контрольный опыт с облучением без катализатора показал 0,5% превращения красителя в исследуемой среде, контрольный опыт с катализатором в темноте – 0,01 % превращения, без катализатора и без облучения – 0 % превращения.

Таблица 4.1 – Результаты оценки фотокаталитической активности исследуемых образцов

№	фотокатализатор, условное обозначение феррита	Фазовый состав образца, % масс.	Время процесса, мин	P, %
1	BaFe ₁₂ O ₁₉	BaFe ₁₂ O ₁₉ - 94 Fe ₂ O ₃ - 6	30	37,4
2	BaCo _x Fe _{12-x} O ₁₉	CoFe ₂ O ₄ - 64 α -Fe ₂ O ₃ - 32 BaFe ₁₂ O ₁₉ – 4		14,6
3	ZnFe ₂ O ₄	ZnFe ₂ O ₄ – 100		10,4

Известно, что в присутствии ферритов-шпинелей фотодеградация органических загрязнений может быть легко осуществима. При облучении загрязненной воды световой энергией, в присутствии наночастиц ферритов со структурой шпинели электрон (e^-) возбуждается, переходя из валентной зоны в зону проводимости фотокатализатора, оставляя после себя фотогенерированную дырку (h^+), при условии, что энергия света превышает энергию запрещенной зоны фотокатализатора. Образовавшийся e^- легко улавливается растворенным в воде газообразным кислородом, имеющимся в зоне проводимости [317,318], активный свободный радикал кислорода далее реагирует с ионом водорода с образованием активного свободного гидроксильного радикала и гидроксильного иона. Фотогенерируемая дырка (h^+) вступает в реакцию с водой с образованием активных гидроксильных свободных радикалов. Благодаря высокой адсорбционной способности ферритов-шпинелей загрязняющие вещества находятся в непосредственной близости от активных радикалов и затем легко атакуются гидроксильными радикалами, образуясь на поверхности фотокатализатора, после чего легко разлагаются. [319]. За этим следует последующая десорбция продуктов разложения с активной поверхности феррита. В дополнение к радикальному воздействию на органические соединения, возможными путями разложения органических загрязнителей могут быть: прямое восстановление электронами зоны проводимости и окисление дырками валентной зоны [320]. Благодаря малой ширине запрещенной зоны при использовании ферритов в качестве

фотокатализаторов может использоваться электромагнитное излучение видимой области спектра, поэтому они весьма востребованы при очистке природных и сточных вод от загрязняющих веществ [321,322].

Результаты предварительных исследований показали, что образец 1, представленный преимущественно фазой ГФБ, сохраняет высокую эффективность конверсии дихлортриазинового красителя в модельном растворе, демонстрирует хорошую стабильность и повторное использование на протяжении пяти циклов, что делает его перспективным для практического применения при очистке сточных вод.

4.2 Магнитные свойства исследуемых образцов

К магнитным свойствам относят такие характеристики, как магнитный момент, магнитная восприимчивость и магнитная анизотропия, которые используют для описания магнитных частиц.

Для измерения намагниченности использовали вибрационный магнитометр VSM LakeShore 7407 [109].

В настоящем исследовании проводили измерения магнитных свойств синтезированных дисперсных образцов. Порошковые образцы были иммобилизованы в пластиковые капсулы и жёстко закреплены в специальном вращающемся держателе. Максимальный вес каждого исследуемого образца не превышал 54,1 мг. Магнитные петли гистерезиса и соответствующие характеристики измеряли при температуре 300 К с использованием указанного выше прибора с максимальным полем 12 кЭ [323].

Магнитные петли гистерезиса исследуемых образцов представлены на рисунке 4.2, а магнитные характеристики сведены в таблицу 4.2.

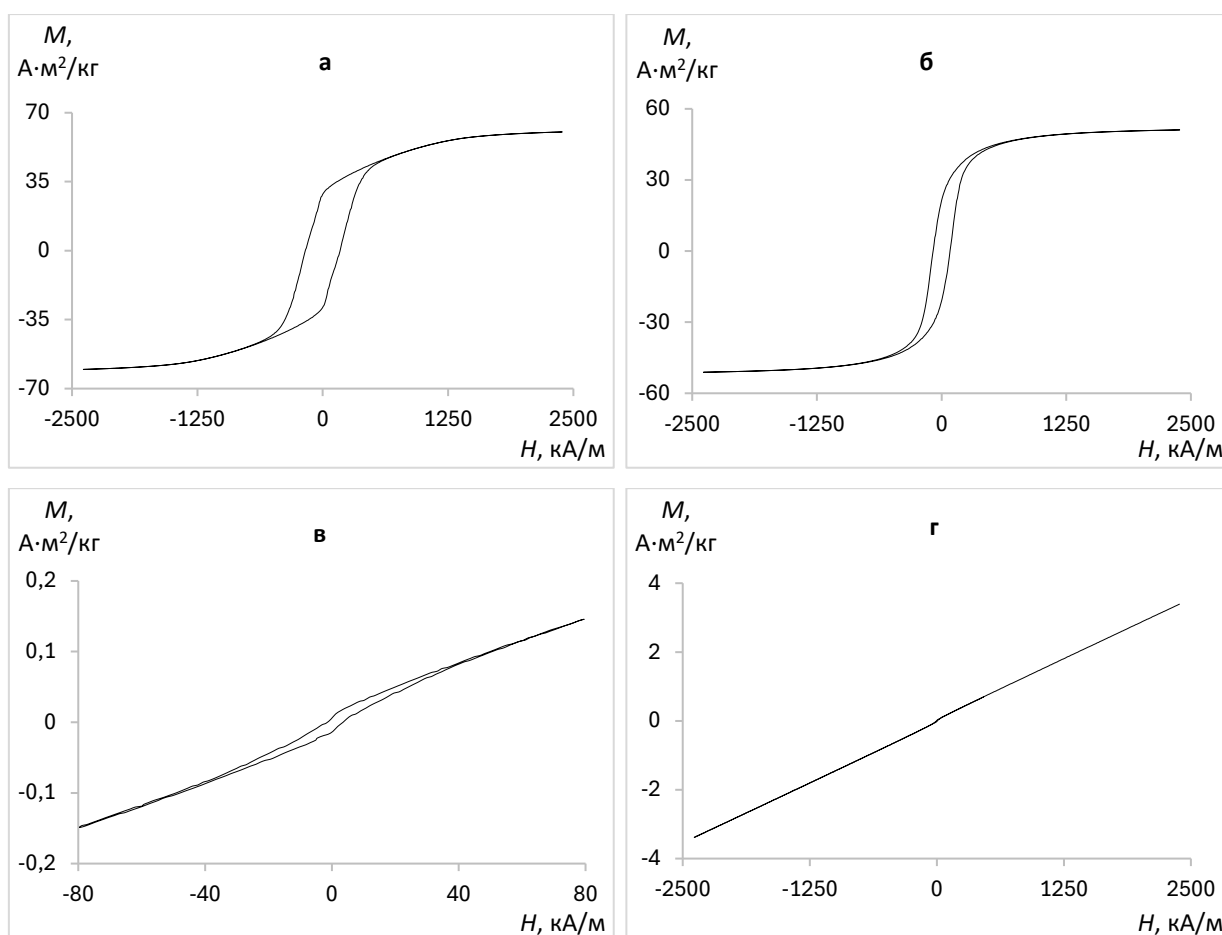


Рисунок 4.2 Магнитные петли гистерезиса исследуемых образцов ферритов: а – 1; б – 2; в, г – 3

Таблица 4.2 – Магнитные характеристики исследуемых образцов

№ образца феррита		M_s , А·м ² /кг	M_r , А·м ² /кг	H_c , А/м	$\frac{M_r}{M_s}$
1		60,2	28,5	175	$4,7 \cdot 10^{-1}$
2		51,1	21	85	$4,1 \cdot 10^{-1}$
3	±80 А/м	0,15	0,005	3,5	$3,3 \cdot 10^{-2}$
	±2500 А/м	3,4	0,015	5,8	$4,4 \cdot 10^{-3}$

Примечание: 1 – $BaFe_{12}O_{19}$; 2 – $BaCo_xFe_{12-x}O_{19}$; 3 – $ZnFe_2O_4$

Поскольку М-гексаферрит бария является важным для промышленности материалом [109], его химический состав и структура изучены достаточно подробно (главы 1, 3 диссертации). Исследованиям фазовых превращений в оксидных системах, имеющих место в процессе синтеза гексаферритов посвящено большое количество публикаций, из которых можно заключить, что все аспекты, связанные с магнитными и электрическими характеристиками связаны с особенностью методов их получения [324–328]. На основе анализа полученных данных можно констатировать, что у первых

двух образцов (1, 2) значение H_c выше 79,58 А/м, что указывает на формирование магнитотвердого материала, перспективного для создания постоянных магнитов (рис. 4.2, табл. 4.2). Из всех исследованных образцов образец 1 — порошок ГФ — имеет самые высокие значения намагниченности насыщения M_s (60,2 А·м²/кг), остаточной намагниченности M_r (28,5 А·м²/кг), коэрцитивной силы H_c 175 А/м. Известно, что коэрцитивная сила H_c магнитных материалов определяется в основном их магнитокристаллической анизотропией, уменьшение намагниченности приводит к увеличению поля магнитной анизотропии $H_a = 2K/M_s$, где K — постоянная одноосной магнитной анизотропии гексаферрита.

У образца 2, представляющего собой механическую смесь моноферрита кобальта, гексаферрита бария и оксида железа (III), отмечено меньшее значение H_c 85 А/м. Возможно, это объясняется снижением интенсивности межзеренного взаимодействия. Несмотря на общее снижение магнитной энергии и коэрцитивной силы эти образцы характеризуются как магнито жесткие составы [109] и могут быть использованы на практике в качестве материала постоянных магнитов. Уменьшение намагниченности насыщения и остаточной намагниченности является соразмерным, о чем свидетельствует практически неизменная величина коэффициента прямоугольности петли гистерезиса $S_q = \underline{M_r}/M_s$. Также это объясняется достаточно крупными размерами частиц, наблюдаемых в этих образцах. Коэффициент квадратичности образца 1 близок к значению 0,5. Это может свидетельствовать о том, что в магнитном поведении этого образца отражается влияние относительно небольших ($\sim 0,5$ мкм) размеров составляющих.

Что касается образца 3, исследованного в узком (± 80 А/м) и широком (± 2500 А/м) диапазонах напряженности магнитного поля, то данный образец, идентифицированный как моноферрит цинка, является классическим антиферромагнетиком с практически отсутствующей петлей гистерезиса и соответствующими характеристиками: пренебрежимо малой коэрцитивной силой и коэффициентом прямоугольности.

Это свидетельствует о наличии антиферромагнитных доменов частиц, где в процессах намагниченности преобладает движение магнитной доменной стенки, а не вращение вектора намагниченности. Также это объясняется большими размерами частиц, наблюдаемых в этих образцах.

Заключение по главе 4

Таким образом, исследования фотокаталитических свойств синтезированных образцов продемонстрировали достаточно высокую эффективность синтезированного с применением электрогенерированных реагентов гексаферрита бария в процессах очистки воды фотодегradацией. Степень конверсии дихлортриазинового красителя (Активный ярко-голубой КХ (3'-(3,5-дихлортриазолиламино)-4-фениламино-1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты динатриевая соль) в водном растворе в присутствии малого количества гексаферрита бария в течение 30 мин. при облучении светом видимого диапазона достигает 37,4 %. Кроме того, предварительные исследования показали, что данный фотокатализатор может применяться многократно.

Из всех исследованных объектов – синтезированных ферритов, образец, представленный гексаферритом бария, имеет наиболее высокие значения намагниченности насыщения M_s 60,2 А·м²/кг, остаточной намагниченности M_r 28,5 А·м²/кг и коэрцитивной силы H_c 175 А/м, при этом уменьшение намагниченности насыщения и остаточной намагниченности является соразмерным, о чем свидетельствует практически неизменная величина коэффициента прямоугольности петли гистерезиса. Это указывает на формирование магнитотвердого материала, который может быть применен при создании постоянных магнитов.

Синтезированный моноферрит цинка, является классическим антиферромагнетиком с практически отсутствующей петлей гистерезиса и соответствующими характеристиками: пренебрежимо малой коэрцитивной силой и коэффициентом прямоугольности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Разработаны и научно обоснованы методы получения ферритов с использованием растворимого анода из углеродистой стали и электрогенерированных реагентов: моноферрита цинка с небольшой долей оксида железа – осаждением в процессе электролиза кислых растворов нитрата цинка, гексаферрита бария – прокаливанием осадка, полученного при электролизе кислых и нейтральных растворов, содержащих нитрат бария и хлорид-ионы.
2. Установлено, что в процессе электролиза имеет место повышение pH реакционной среды в объеме бездиафрагменного электролизера-реактора, вызванное интенсивной генерацией OH^- - ионов на катоде и их перемещением с массами электролита, обеспечиваемого направленным движением пузырьков выделяющегося на катоде водорода; при электролизе базовых растворов состава: $0,3 \text{ M Ba(NO}_3)_2 + 0,023 \text{ M HCl}$; $0,3 \text{ M Ba(NO}_3)_2 + 0,046 \text{ M HCl}$; $0,3 \text{ M Ba(NO}_3)_2 + 0,03 \text{ M BaCl}_2$ pH среды меняется с 1,60 до 12,50; 1,27 до 12,28; и с 6,17 до 11,91, соответственно.
3. Показано, что при анодном растворении стали 3 в электролитах: $0,3 \text{ M Ba(NO}_3)_2 + 0,023 \text{ M HCl}$; $0,3 \text{ M Ba(NO}_3)_2 + 0,046 \text{ M HCl}$; $0,3 \text{ M Ba(NO}_3)_2 + 0,03 \text{ M BaCl}_2$ значения стационарного потенциала составляют: -442 мВ; -454 мВ; -595 мВ, а анодного выхода по току: 36%; 94%; 99 %, соответственно. При циклировании наибольшее смещение потенциала порядка 100 мВ в сторону более отрицательных значений наблюдается в растворе $0,3 \text{ M Ba(NO}_3)_2 + 0,03 \text{ M BaCl}_2$, что свидетельствует о большей деградации стального анода в условиях поляризации, по сравнению с растворами, содержащими хлороводородную кислоту: с большим ее содержанием – смещение потенциала в сторону более отрицательных значений составляет 50 мВ, а с меньшим содержанием – 10 мВ.
4. Установлено, что осадок, полученный из электролита состава $0,3 \text{ M Ba(NO}_3)_2 + 0,03 \text{ M BaCl}_2$ в реакторе-электролизере с плоскопараллельным расположением электродов при плотности анодного тока 100 mA/cm^2 в течение двух часов, преимущественно содержит хорошо окристаллизованные

гидроксиды и оксиды железа (II, III) и аморфную фазу. Повышение температуры термообработки осадка с 950 до 1250°C приводит к росту выхода гексаферрита бария $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ до 93 %.

5. Выявлено, что при использовании кислых растворов при электролизе, например, $0.15 \text{ Zn}(\text{NO}_3)_2 + 0.046 \text{ HCl}$, получают осадок, при сушке которого при 100°C кристаллизуется преимущественно (выход до 96%) моноферрит цинка ZnFe_2O_4 в кубической структуре шпинели с размерами кристаллитов порядка 20 нм и с минимальным количеством примеси в виде $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. 100 %-ный выход феррита цинка достигается при высокотемпературной обработке (1100°C) порошка, полученного высушиванием осадка, размер кристаллитов при этом увеличивается до 78 нм.

6. Установлено, что наилучшими магнитными свойствами обладает синтезированный с применением электрогенерированных реагентов образец, содержащий гексаферрит бария (93%): значения намагниченности насыщения M_s 60,2 А·м²/кг, остаточной намагниченности M_r 28,5 А·м²/кг, коэрцитивной силы H_c 175 А/м.

Установленные закономерности анодного растворения электрода из низкоуглеродистой стали в растворах, содержащих катионы щелочных, щелочноземельных и d, f – металлов, могут быть применены при проектировании процессов получения из стальных отходов моно- и гексаферритов с использованием прекурсоров, синтезированных с применением электрогенерированных реагентов. Дальнейшие исследования, проведенные с применением предлагаемых методов в электролитах более сложного катионного состава и анализ полученных результатов позволят получать более сложные по составу и структуре ферриты и оценить влияние их фазового состава на электрические и магнитные свойства.

Предлагаемые подходы к синтезу сложных оксидов на основе железа и других элементов могут служить базой для создания эффективных фотокатализаторов процессов разложения сложных органических соединений при очистке промышленных сточных вод, а также – материалов устройств электроники.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ И СОКРАЩЕНИЙ

БДД	Бокрис, Деспич, Дражич
ГФБ	гексаферрит бария
ДТА	дифференциальный термический анализ
ДТГ	дифференциальная термическая гравиметрия
ИК-спектр	инфракрасный спектр
МГДЭ	магнитогидродинамический эффект
МТД	модель точечных дефектов
ПРЦ	потенциал разомкнутой цепи
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
СЭХМ	сканирующая электрохимическая микроскопия
ТГ	термогравиметрия
ТФП	теория функционала плотности
ЭГД	электродинамика
ЭДА	энергодисперсионный анализ
ЦВА	циклическая вольтамперограмма

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lotz H. Localised corrosion of iron and steel in the Callovo-Oxfordian porewater after 3 months at 120°C: characterizations at micro and nanoscale and formation mechanisms / H. Lotz, D. Neff, F. Mercier-Bion, C. Bataillon, P. Dillmann, E. Gardes, I. Monnet, J. J. Dynes, E. Foy // *Corrosion Science*. – 2023. – Vol. 219, No. 111235.
2. Fu Z. Understanding atomic interaction between cuprous oxide film and aggressive chloride solution / Z. Fu, X. Zhang, X. Guo, D. Legut, D. Zhang // *Corrosion Science*. – 2024. – Vol. 227, No. 111718.
3. Shao Z. A protective role of Cl⁻ ion in corrosion of stainless steel / Z. Shao, D. Yu, D. Shao, Y-F. Du, D. Zheng, Z. Qiu, B. Wu // *Corrosion Science*. – 2024. – Vol. 226, No. 111631.
4. Razaghi Z. Electrochemical noise and impedance study on the corrosion of electroplated Ni-Cr coatings in HBF₄ aqueous solution / Z. Razaghi, M. Rezaei, S. Hadi Tabaian // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2020. – Vol. 859, No. 113838.
5. Ma H. Cheng Impedance investigation of the anodic iron dissolution in perchloric acid solution / H. Ma, G. Li, S. Chen, S. Zhao, X. Cheng // *Corrosion Science*. – 2002. – Vol. 44, No. 6. P. 1177–1191.
6. Cozlica D. K. In situ, real-time imaging of redox-active species on Al/Cu galvanic couple and corrosion inhibition with 2-mercaptobenzimidazole and octylphosphonic acid / D. K. Cozlica, B. Hernandex-Concepcion, J. Izquierdo, R. M. Souto, I. Milošev // *Corrosion Science*. – 2023. – Vol. 217, No. 111114.
7. Li P. Effect of chloride ion content on pitting corrosion of dispersion-strengthened-high-strength steel / P. Li, M. Du // *Corrosion Communications*. – 2022. – Vol. 7. – P. 23–34.
8. Liu Z. Effect of chloride ion on the corrosion behavior of SiN stainless steel in concentrated hot nitric acid media / Z. Liu, L. M. Zhang, W. Q. Chen, A. Ma, Y.

Zheng, W. Yan, Y. F. Li, Y. Y. Shan, X. W. Hu, C. Kan, Y. Zheng // Corrosion Science. – 2023. – Vol. 225, No. 111604.

9. El-Naggar M. M. Effects of Cl^- , NO_3^- and SO_4^{2-} anions on the anodic behavior of carbon steel in deaerated 0,50 M NaHCO_3 solutions / M. M. El-Naggar // Applied Surface Science. – 2006. – Vol. 252, No. 18. – P. 6179–6194.

10. Bockris J. O'M. The kinetics of deposition and dissolution of iron: effect of alloying impurities / J. O'M. Bockris, D. Drazic // Electrochimica Acta. – 1962. – Vol. 7. – P. 293–313.

11. Lorenz W. J. Über den Einfluß von sulfationen auf die kinetik der anodischen Eisenauflösung in sauren lösungen / W. J. Lorenz G. Eichkorn und C. Mayer // Corrosion Science. – 1967. – Vol. 7. – P. 357–365.

12. Lorenz W. J. Der einfluss von halogenidionen auf die anodische auflösung des eisens / W. J. Lorenz // Corrosion Science. – 1965. – Vol. 5. P. 121–131.

13. McCarferty E. Validation of corrosion rates measured by the Tafel extrapolation method / E. McCarferty // Corrosion Science. – 2005. – Vol. 47. – P. 3202–3215.

14. Gabrielli C. Contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics / C. Gabrielli, M. Keddam // Electrochimica Acta. – 1996. – Vol. 41, No. 7/8. – P. 957–965.

15. Harrington D. A. Electrochemical impedance of multistep mechanisms: a general theory / D. A. Harrington // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1998. – Vol. 449. – P. 9–28.

16. Deng C.-M. On the localized corrosion of AA5083 in a simulated dynamic seawater/air interface—Part 2: effects of wetting time / C.-M. Deng, D.-H. Xia, R. Zhang, Y. Behamian, W. Hu, N. Birbilis. // Corrosion Science. – 2023. – Vol. 221, No. 111367.

17. Barcia O. E. The role of chloride and sulphate anions in the iron dissolution mechanism studied by impedance measurements / O. E. Barcia, O. R. Mattos // Electrochimica acta. – 1990. – Vol. 35, No. 6. – P. 1003–1009.

18. Barcia O. E. Reaction model simulating the role of sulphate and chloride in anodic dissolution of iron / O. E. Barcia, O. R. Mattos // *Electrochimica acta*. – 1990. – Vol. 35, No. 10. – P. 1601–1608.
19. Zhang Q. Separation and kinetic study of iron corrosion in acidic solution via a modified tip generation/substrate collection mode by SECM / Q. Zhang, Z. Ye, Z. Zhu, X. Liu, J. Zhang, F. Cao // *Corrosion Science*. – 2018. – Vol. 139. – P. 403–409.
20. Li H. A novel cerium organic network modified graphene oxide prepared multifunctional waterborne epoxy-based coating with excellent mechanical and passive/active anti-corrosion properties / H. Li, Q.-H. Zhang, X.-Z. Meng, P. Liu, L.-K. Wu, F.-H. Cao // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Vol. 465, No. 142997.
21. Cristoforetti A. In-situ measurement of electrochemical activity related to filiform corrosion in organic coated steel by scanning vibrating electrode technique and scanning micropotentiometry / A. Cristoforetti, J. Izquierdo, R. M. Souto, F. Deflorian, M. Fedel, S. Rossi // *Corrosion Science*. – 2024. – Vol. 227, No. 111669.
22. Li H. Active/passive protection and anti-UV waterborne epoxy coatings based on low defect functionalized PDA-GO-CeO₂ material for excellent corrosion control / H. Li, Q.-H. Zhang, X.-Z. Meng, H.-J. Yan, H.-S. Hu, L.-K. Wu, F.-H. Cao // *Chemical Engineering Journal*. – 2024. – Vol. 479, No. 146859.
23. Calado L. M. Novel smart and self-healing cerium phosphate-based corrosion inhibitor for AZ31 magnesium alloy / L. M. Calado, M. G. Taryba, Y. Morozov, M. J. Carmezim, M. F. Montemo // *Corrosion Science*. – 2020. – Vol. 170, No. 108648.
24. Li H. 2-Mercaptobenzimidazole-inbuilt metal-organic-frameworks modified graphene oxide towards intelligent and excellent anti-corrosion coating / H. Li, Y. Qiang, W. Zhao, S. Zhang // *Corrosion Science*. – 2021. – Vol. 191, No. 109715.
25. Attaei M. Highly protective polyolefin coating modified with ceria nano particles treated with N,N,N',N'-Tetrakis(2-hydroxyethyl)ethylenediamine for corrosion protection of carbon steel / M. Attaei, M. G. Taryba, R. A. Shakoor, R. Kahraman,

- A. C. Marques, M. F. Montemor // Corrosion Science. – 2022. – Vol. 198, No. 110162.
26. Xia D.-H. Sensing corrosion within an artificial defect in organic coating using SECM / D.-H. Xia, J. Wang, Z. Wu, Z. Qin, L. Xu, W. Hu, Y. Behnamian, J.-L. Luo // Sensors and Actuators B Chemical. – 2019. – Vol. 280. – P. 235–242.
27. Luyao H. Acceleration of corrosion of 304 stainless steel by outward extracellular electron transfer of *Pseudomonas aeruginosa* biofilm / H. Luyao, W. Chang, D. Zhang, Y. Huang, Z. Li, Y. Lou, H. Qian, C. Jiang, X. Li, J. M.C. Mol // Corrosion Science. – 2022. – Vol. 199, No. 110159.
28. Qian H. Multi-mode scanning electrochemical microscopic study of microbiologically influenced corrosion mechanism of 304 stainless steel by thermoacidophilic archaea / H. Qian, W. Chang, T. Cui, Z. Li, D. W. Guo, C. T. Kwok, L. M. Tam, D. Zhang // Corrosion Science. – 2021. – Vol. 191, No. 109751.
29. Qian H. Accelerating effect of catalase on microbiologically influenced corrosion of 304 stainless steel by the halophilic archaeon *Natronorubrum tibetense* / H. Quia, D. Zhang, T. Cui, W. Chang, F. Cao, C. Du, X. li // Corrosion Science. – 2021. – Vol. 178, No. 109057.
30. Li X. Effect of pretreatments on the hydrogen evolution kinetics of pure titanium using impedance and SECM technologies / X. Li, Q. Zhang, X.-Z. Meng, L.-K. Wu, F. Cao // Corrosion Science. – 2021. – Vol. 191, No. 109726.
31. Fushimi K. An SECM observation of dissolution distribution of ferrous or ferric ion from a polycrystalline iron electrode / K. Fushimi, M. Seo // Electrochimica Acta. – 2001. – Vol. 47, No. 1–2. – P. 121–127.
32. Izquierdo J. Imaging local surface reactivity on stainless steels 304 and 316 in acid chloride solution using scanning electrochemical microscopy and the scanning vibrating electrode technique / J. Izquierdo, L. Martín-Ruíz, B. M. Fernández-Pérez, L. Fernández-Mérida, J. J. Santana, R. M. Souto // Electrochimica Acta. – 2014. – Vol. 134. – P. 167–175.
33. Ye Z. In situ SECM mapping of pitting corrosion in stainless steel using submicron Pt ultramicroelectrode and quantitative spatial resolution analysis / Z. Ye,

- Z. Zhu, Q. Zhang, X. Liu, J. Zhang, F. Cao // *Corrosion Science*. – 2018. – Vol. 143. – P. 221–228.
34. Li H. Corrosion retardation effect of a green cauliflower extract on copper in H_2SO_4 solution: electrochemical and theoretical explorations / H. Li, S. Zhang, Y. Qiang // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – Vol. 321, No. 114450.
35. Meng X.-Z. Temperature-dependent structure of 3.5 wt.% NaCl aqueous solution: theoretical and Raman investigation / X.-Z. Meng, X. Li, Q. Zhang, L. Wu, F. Cao // *Journal of Molecular Liquids*. – 2021. – Vol. 1253, No. 132279.
36. Heusler K. E. Der einfluß der wasserstoffionenkonzentration auf das elektrochemische verhalten des aktiven eisens in sauren lösungen der mechanismus der reaktion $\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}$ / K. E. Heusler // *Zeitschrift für Elektrochemie Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*. – 1958. – Vol. 62. – P. 582–587.
37. Bockris J. O'M. The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron / J. O'M Bockris, D. Drazic, A. R. Despic // *Electrochimica Acta*. – 1961. – Vol. 4, No. 2–4. – P. 325–361.
38. Bard A. J. *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, 2-nd edition / A. J. Bard, L. R. Faulkner – NY: John Wiley and Sons, Inc., 2001. – 95 p.
39. Epelboin I. Faradaic impedances: diffusion impedance and reaction impedance / I. Epelboin, M. Keddam // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1970. – Vol. 117, No. 8. – P. 1052–1056.
40. Keddam M. Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance: I. Experimental results and reaction model / M. Keddam, O. R. Mottos, H. Takenouti // *Journal of Electrochemical Society*. – 1981. – Vol. 128. – P. 257–266.
41. Keddam M. Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance. II. Determination of the reaction model / M. Keddam, O.R. Mattos, H. Takenouti // *Journal of Electrochemical Society*. – 1981. – Vol. 128. – P. 266–274.
42. Drazic D. M. Iron and its electrochemistry in an active state // Conway B. E., Bockris J. O., White R. E. *Modern aspect of electrochemistry* – Boston, MA: Springer US, 1989. – P. 69–192.

43. Marcus P. Corrosion mechanisms in theory and practice, 3-d edition / P. Marcus – Boca Raton, FL: CRC Press, 2011. – P. 173-174.
44. Aleksanyan A. Yu. The effect of chloride and sulfate anions on the iron dissolution rate in neutral and nearly neutral media / A. Yu. Aleksanyan, I. I. Reformatskaya, A. N. Podobaev // Protection of Metals. – 2007. – Vol. 43, No. 2. – P. 125–128.
45. Heusler K. E. The Influence of iodide ions and carbon monoxide on the anodic dissolution of active iron / K. E. Heusler, G. H. Cartledge // Journal of the Electrochemical Society. – 1961. – Vol. 108, No. 8. – P. 732–741.
46. Barcia O. E. The role of chloride and sulphate anions in the iron dissolution mechanism studied by impedance measurements / O. E. Barcia, O. R. Mattos // Electrochimica Acta. – 1990. – Vol. 35, No. 6. – P. 1003–1009.
47. MacFarlane D. R. The dissolution mechanism of iron in chloride solutions / D. R. MacFarlane, S. I. Smedley // Journal of the Electrochemical Society. – 1986. – Vol. 133, No. 11. – P. 2240–2244.
48. Darwish N. A. The influence of chloride ions on the kinetics of iron dissolution / N. A. Darwish, F. Hilbert, W. J. Lorenz, H. Rosswag // Electrochimica Acta. – 1973. – Vol. 18, No. 6. – P. 421–425.
49. Foroulis Z. A. Effect of plastic deformation on the anodic dissolution of iron in acids / Z.A. Foroulis // Journal of the Electrochemical Society. – 1966. – Vol. 113, No. 6. – P. 532–536.
50. Kuo H. C. Electrodeposition kinetics of iron in chloride solutions: VI. Concentrated acidic solutions / H. C. Kuo, K. Nobe // Journal of the Electrochemical Society. – 1978. – Vol. 125, No. 6. – P. 853.
51. Moradighadi N. Investigation of iron dissolution mechanism in acidic solutions with and without dissolved CO₂. Part I: electrochemical impedance spectroscopy measurements / N. Moradighadi, H. Wang, L. Wang, A. Seyeux, A. Pailleret, P. Marcus, S. Nesic // Corrosion. – 2024. – Vol. 80, No. 7. – P. 705–723.

52. McCafferty E. Kinetics of iron corrosion in concentrated acidic chloride solutions / E. McCafferty, N. Hackerman // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1972. – Vol. 119, No. 8. – P. 999–1009.
53. Janik-Czachor M. An assessment of the processes leading to pit nucleation on iron / M. Janik-Czachor // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1981. – Vol. 128, No. 12. – P. 513–519.
54. Wang C. Investigation of chloride-induced pitting processes of iron in the H_2SO_4 solution by the digital holography / C. Wang, S. Chen, X. Yang, L. Li // *Electrochemical Communications*. – 2004. – Vol. 6, No. 10. – P. 1009–1015.
55. Punckt C. Sudden onset of pitting corrosion on stainless steel as a critical phenomenon / C. Punckt, M. Bölscher, H. H. Rotermund, A. S. Mikhailov, L. Organ, N. Budiansky, J. R. Scully, J. L. Hudson // *Science*. – 2004. – Vol. 305, No. 5687. – P. 1133–1136.
56. Pagitsas M. Chlorates induce pitting corrosion of iron in sulfuric acid solutions: an analysis based on current oscillations and a point defect model / M. Pagitsas, M. Pavlidou, S. Papadopoulou, D. Sazou // *Chemical Physics Letters*. – 2007. – Vol. 434, No. 1–3. – P. 63–67.
57. Lin B. A study on the initiation of pitting corrosion in carbon steel in chloride-containing media using scanning electrochemical probes / B. Lin, R. Hu, C. Ye, Y. Li, C. Lin // *Electrochimica Acta*. – 2010. – Vol. 55, No. 22. – P. 6542–6545.
58. Zimer A. M. Temporal series micrographs coupled with polarization curves to study pit formation under anodic polarization / A. M. Zimer, E. C. Rios, L. H. Mascaro, E. C. Pereira // *Electrochemical Communications*. – 2011. – Vol. 13, No. 12. – P. 1484–1487.
59. Sazou D. Potential oscillations induced by localized corrosion of the passivity on iron in halide containing sulfuric acid media as a probe for a comparative study of the halide effect / D. Sazou, M. Pavlidou, M. Pagitsas // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2012. – Vol. 675. – P. 54–67.
60. Gupta R. K. Metastable pitting characteristics of aluminium alloys measured using current transients during potentiostatic polarization / R. K. Gupta, N. L.

- Sukiman, M. K. Cavanaugh, B. R. W. Hinton, C. R. Hutchinson, N. Birbilis // *Electrochimica Acta*. – 2012. – Vol. 66. – P. 245–254.
61. Yoon H. Pitting corrosion resistance and repassivation behavior of C-bearing duplex stainless steel / H. Yoon, H. Y. Ha, T. H. Lee, S. D. Kim, J. H. Jang, J. Moon, N. Kang // *Metals*. – 2019. – Vol. 9, No. 9. – P. 930.
62. Wang Z. Low temperature sealing process and properties of kovar alloy to DM305 electronic glass / Z. Wang, Z. Gao, J. Chu, D. Qiu, J. Niu // *Metals*. – 2020. – Vol. 10, No. 7. – P. 941.
63. Uhlig H. H. Adsorbed and reaction-product films on metals / H. H. Uhlig // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1950. – Vol. 97, No. 11. – P. 215–22.
64. Macdonald D. The point defect model for the passive state / D. Macdonald Digby // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1992. – Vol. 139, No. 12. – P. 3434–3449.
65. Szklarska-Smialowska Z. Mechanism of pit nucleation by electrical breakdown of the passive film / Z. Szklarska-Smialowska // *Corrosion Science*. – 2002. – Vol. 44, No. 5. – P. 1143–1149.
66. Leckie H. P. Environmental factors affecting the critical potential for pitting in 18–8 stainless steel / H. P. Leckie, H. H. Uhlig // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1966. – Vol. 113, No. 12. – P. 1262–1267.
67. Newman R. C. A micro-electrode study of the nitrate effect on pitting of stainless steels / R. C. Newman, M. A. A. Ajjawi // *Corrosion Science*. – 1986. – Vol. 26, No. 12. – P. 1057–1063.
68. Sazou D. Nitrate ion effect on the passive film breakdown and current oscillations at iron surfaces polarized in chloride-containing sulfuric acid solutions / D. Sazou, M. Pagitsas // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Vol. 47, No. 10. – P. 1567–1578.
69. Ma H. Influence of nitrate and chloride ions on the corrosion of iron / H. Ma, C. Yang, G. Li, W. Guo, S. Chen, J. Luo // *Corrosion*. – 2003. – Vol. 59, No. 12. – P. 1112–1119.

70. Fujioka E. The inhibition of pit nucleation and growth on the passive surface of iron in a borate buffer solution containing Cl^- by oxidizing inhibitors / E. Fujioka, H. Nishihara, K. Aramaki // *Corrosion Science*. – 1996. – Vol. 38, No. 11. – P. 1915–1933.
71. Seyedi M. Inhibitive effect of nitrate on pitting corrosion of 17-4ph stainless steel / M. Seyedi, M. Mirjalili, I. Taji, O. Armat, M. Moayed *Corrosion*. – 2017. – Vol. 73. – P.181–191.
72. Jegdic B. Pitting corrosion testing of stainless steel AISI 304 in chloride solutions / B. Jegdic, B. Bobic // *Zavarivanje i zavarene konstrukcije* – 2015. – Vol. 60, No. 3. – P. 101–108.
73. Street S. The effect of nitrate on salt layers in pitting corrosion of 304l stainless steel / S. Street, W. Xu, M. Amri, L. Guo, S. J. M. Glanvill, P. D. Quinn, J. F. W. Mosselmans, C. Rau, T. Rayment, A. Davenport // *Journal of Electrochemical Society*. – 2015. – Vol. 162, No. 9. – P. 457–464.
74. Huang Y. H. Effects of low pH on nitrate reduction by iron powder / Y. H. Huang, T. C. Zhang // *Water Res.* – 2004. – Vol. 38, No. 11. – P. 2631–2642.
75. Xu J. Promotion effect of Fe^{2+} and Fe_3O_4 on nitrate reduction using zero-valent iron / J. Xu, Z. Hao, C. Xie, X. Lv, Y. Yang, X. Xu // *Desalination*. – 2012. – Vol. 284. – P. 9–13.
76. Engell H. J. Stability and breakdown phenomena of passivating films / H. J. Engell // *Electrochimica Acta*. – 1977. – Vol. 22, No. 9. – P. 987–993.
77. Sazou D. Non-linear dynamics of the passivity breakdown of iron in acidic solutions / D. Sazou, M. Pagitsas // *Chaos Solitons and Fractals*. – 2003. – Vol. 17, No. 2–3. – P. 505–522.
78. Saraby-Reintjes A. Theory of competitive adsorption and its application to the anodic dissolution of nickel and other iron-group metals. II. The steady state in the prepassive, passive and transpassive potential ranges / A. Saraby-Reintjes // *Electrochimica Acta*. – 1985. – Vol. 30, No. 3. – P. 403–417.

79. Burstein G. T. The nucleation and growth of corrosion pits on stainless steel / G. T. Burstein, P. C. Pistorius, S. P. Mattin // *Corrosion Science*. – 1993. – Vol. 35, No. 1–4. – P. 57–62
80. Pearson R. G. Hard and soft acids and bases / R. G. Pearson // *Journal of American Chemical Society*. – 1963. – Vol. 85, No. 22. – P. 3533–3539.
81. Pavlidou M. Potential oscillations induced by the local breakdown of passive iron in sulfuric acid media. An evaluation of the inhibiting effect of nitrates on iron corrosion / M. Pavlidou, M. Pagitsas, D. Sazou. // *Journal of Solid State Electrochemistry*. – 2015. – Vol. 19. – P. 3207–3217
82. Burstein G. T. Passivity and localized corrosion // *Shreir's Corrosion*. – 2010. – Vol. 2. – P. 731–752.
83. Файзуллоев Э. Ф. Процессы образования гидроксокомплексов железа (III): автореф. дис. ... канд. хим. наук. – Душанбе, 2015. – 149 с.
84. Файзуллоев Э. Ф. Гидроксильное комплексообразование Fe(III) в растворах различного состава / Э. Ф. Файзуллоев, М. М. Рахимова, М. А. Исмоилова, Х. Ч. Камилов // *Вестник ТНУ. Серия естественных наук*. – 2014. – № 1–4 (153). – С. 76–81.
85. Михайлов В. И. Получение и физико-химические свойства материалов на основе нанодисперсных оксидов алюминия и железа (III): дис. ...канд. хим. наук – Сыктывкар, 2016. – 120 с.
86. Файзуллоев Э. Ф. Моделирование процессов гидроксильного процессов комплексообразования железа / Э. Ф. Файзуллоев, М. М. Рахимова, Дж. А. Давлатшоева, М. А. Исмоилова // *Наука и инновация ТНУ. Серия естественных и экономических наук*. – 2014. – № 1. С. 112–115.
87. Rakhimova M. M. Iron complexes with monocarboxylate anions: models of their formation / M. M. Rakhimova, T. M. Nurmatov, N. Z. Yusupov, M. A. Ismailova, E. Faizullaev // *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. – 2013. – Vol. 58, No. 6. – P. 719–723.

88. Юсупов З. Н. Комплексообразование в окислительно-восстановительных системах / З. Н. Юсупов, М. М. Рахимова – Душанбе: ТНУ Сино, 2013. – 270 с.
89. Yusupov N. Z. Complication of Iron (II) (III) in aqueous solutions of monobasic organic acid, models of the processes / N. Z. Yusupov, E. F. Faizullaev, A. K. Ismatov, Sh. Bekbudova, M. M. Rakhimova, N. O. Rakhimova // Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем (Крестовские чтения): материалы VIII Всероссийской школы-конференции молодых ученых – Иваново: ОАО Издательство «Иваново», 2013. – С. 45.
90. Рахимова М. М. Комплексообразование ионов Fe, Co, Mn и Cu с одно- и многоосновными органическими кислотами, нейтральными лигандами в водных растворах: дис. ...док. хим. наук. – Душанбе, 2013. – 328 с.
91. Жоробекова Ш. Ж. Нековалентные комплексы гуминовых веществ / Ш. Ж. Жоробекова – Бишкек: Илим, 2021. – 268 с.
92. Bercovic A. M. Evaluation of the Hg^{2+} binding potential of fulvic acids from fluorescence excitation-emission matrices / A. M. Bercovic, F. S. G. Einschlag, M. C. Gonzalez, R. P. Diez Photochemical and Photobiological Sciences. – 2013. – Vol. 12, No. 2. – P. 384–392.
93. Orsetti S. Pb (II) binding to humic substances an equilibrium and spectroscopic study / S. Orsetti, J. I. Macro-Brown, E. M. Andrade, F. V. Molina // Environmental Science and Technology. – 2013. – Vol. 7. – P. 657–670.
94. Камнев А. А. Электронная спектроскопия растворимых форм гидроксосоединений железа в водных растворах щелочей / А. А. Камнев, Б. Б. Ежов // Координационная химия. – 1990. – Т. 16, № 12. – С. 1585–1728.
95. Камнев А. А. Электронная спектроскопия гидроксокомплексов железа (III) в водных растворах щелочей / А. А. Камнев Б. Б. Ежов, О. Г. Маландин // Координационная химия. – 1988. – Т. 14, № 1. – С. 25–29.
96. Ежов Б. Б. Электрохимическое поведение гидроксокомплексов железа (III) / Б. Б. Ежов, А. А. Камнев, О. Г. Маландин, А. В. Васев. // Электрохимия. – 1987. – Т. 23, № 7. – С. 997–1008.

97. Чалый В. П. Гидроокиси металлов: закономерности образования, состав, структура и свойства / В. П. Чалый. – Киев: «Наукова думка», 1972. – 152 с.
98. Пашкова Е. В. Твердые растворы на основании ферритов, манганитов и кобальтитов / Е. В. Пашкова, Е. Б. Новосадова, В. П. Чалый // Известия АН СССР. Неорганические материалы. – 1988. – Т. 4, № 2. – С. 247–250.
99. Угай Я. А. Неорганическая химия / Я. А. Угай. – М.: Высш. школа, 1989. – 463 с.
100. Мацеевский Б. П. Кинетика окисления некоторых соединений железа(II) в водных растворах кислородом: автореф. дис. ... канд. хим. наук / Б. П. Мацеевский. – Рига, 1962. – 45 с.
101. Young R. A. The Rietveld method / R. A. Young – NY: Oxford University Press., 1993. – 345 p.
102. Masiva T. Formation of Fe(II)-Fe(III) intermediate green complex on oxidation of ferrous ion neutral and slightly alkaline sulphate solution / T. Masiva, K. Hashimoto, S. Shimodaria // Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1973. – Vol. 35, No. 12 – P. 4167–4170.
103. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами / Е. Д. Бабенков. – М.: Наука, 1977. – 356 с.
104. Давыдов Д. Ю. Гидролиз катионов металлов с образованием полиядерных гидроксокомплексов в растворах / Д. Ю. Давыдов, В. В. Торопова, Н. И. Торопова, А. С. Титов // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50, № 3. – С. 527–531.
105. Евсей Е. А. Физико-химические параметры совместного гидролиза ионов железа(III) с катионами кобальта(II) и цинка(II) в водных растворах / Е. А. Евсей, А. М. Кириллов, М. Н. Копылович, А. К. Баев // Журнал неорганической химии. – 2003. – Т. 48, № 10. – С. 1747–1754.
106. Копылович М. Н. Изучение системы $\text{Fe}^{3+} - \text{M} - \text{NO}_3^- - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M}^{2+} - \text{Co}^{2+}$, Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) при подщелачивании раствора / М. Н. Копылович, Е. А. Евсей, А. К. Баев, А. М. Кириллов // Журнал прикладной химии. – 2000. – Т. 73, № 7. – С. 1137–1140.

107. Cullity B. D. Introduction to magnetic materials, 2-nd edition / B. D. Cullity, C. D. Graham – Wiley-IEEE Press, 2008. – 550 p.
108. Hench L. L. Principles of electronic ceramics / L. L. Hench, J. K. West – Wiley, 1990. – 546 p.
109. Pullar R. C. Hexagonal ferrites: a review of the synthesis, properties and applications of hexaferrite ceramics. Progress in Materials Science. – 2012. – Vol. 57, No. 7 – P. 1191–1334.
110. Reddy D. H. K. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification / D. H. K. Reddy, Y.-S. Yun // Coordination Chemistry Reviews. – 2016. – Vol. 315. – P. 90–111.
111. Kefeni K. K. Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment / K. K. Kefeni, B. B. Mamba // Sustainable Materials and Technologies. – 2020. – Vol. 23, No. 4. – P. e00140.
112. Verwey E. J. W. Physical properties and cation arrangement of oxides with spinel structures I. cation arrangement in spinels / E. J. W. Verwey, E. L. Heilmann // The Journal of Chemical Physics. – 1947. – Vol. 15, No. 174. – P. 174–180.
113. Šutka A. Spinel ferrite oxide semiconductor gas sensors / A. Šutka, K. A. Gross // Sensors and Actuators B Chemical – 2016. – Vol. 222. – P. 95–105.
114. Ramimoghadam D. Progress in electrochemical synthesis of magnetic iron oxide nanoparticles / D. Ramimoghadam, S. Bagheri, S. B. A. Hamid // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – Vol. 368, No. 40. – P. 207–229.
115. Yadav R. S. Magnetic properties of $\text{Co}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ spinel ferrite nanoparticles synthesized by starch-assisted sol-gel autocombustion method and its ball milling / R. S. Yadav, J. Havlica, M. Hnatko, P. Šajgalík, C. Alexander, M. Palou, E. Bartoničková, M. Boháč, F. Frajkorová, J. Masilko, M. Zmrzlý, L. Kalina, M. Hajdúchová, V. Enev // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2015. – Vol. 378. – P. 190–199.
116. Burdett J. K. Role of the crystal-field theory in determining the structures of spinels / J. K. Burdett, G. D. Price, S. L. Price // Journal of the American Chemical Society. – 1982. – Vol. 104. – P. 92–95.

117. Issa B. Magnetic nanoparticles: Surface effects and properties related to biomedicine applications / B. Issa, I. Obaidat, B. Albiss, Y. Haik // *International Journal of Molecular Science*. – 2013. – Vol. 14, No. 11. – P. 21266–21305.
118. Greenberg E. On the compressibility of ferrite spinels: a high-pressure X-ray diffraction study of MFe_2O_4 ($M = Mg, Co, Zn$) / E. Greenberg, G. K. Rozenberg, W. M. Xu, R. Arielly, M. Pasternak, A. Melchior, G. Garbarino, L. Dubrovinskiy // *High Pressure Research*. – 2009. – Vol. 29, No. 4. – P. 764–779.
119. Paramesh D. Influence of nickel addition on structural and magnetic properties of aluminium substituted Ni–Zn ferrite nanoparticles / D. Paramesh, K. V. Kumar, P. V. Reddy // *Processing and Application of Ceramics* – 2016. – Vol. 10, No. 3 – P. 161–167.
120. Antao S. M. Cation ordering in magnesioferrite, $MgFe_2O_4$, to 982 °C using in situ synchrotron X-ray powder diffraction / S. M. Antao, I. Hassan, J. B. Parise // *American Mineralogist*. – 2005. – Vol. 90. – P. 219–228.
121. O’neill H. St. C. Temperature dependence of the cation distribution in zinc ferrite ($ZnFe_2O_4$) from powder XRD structural refinements / H. St. C. O’neill // *European Journal of Mineralogy*. – 1992. – Vol. 3, No. 3. – P. 571–580.
122. Ferrimagnetism, Engineering LibreTexts (2020) Available from: [https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_\(Materials_Science\)/Magnetic_Properties/Ferrimagnetism](https://eng.libretexts.org/Bookshelves/Materials_Science/Supplemental_Modules_(Materials_Science)/Magnetic_Properties/Ferrimagnetism).
123. Singh S. Nanosize dependent electrical and magnetic properties of $NiFe_2O_4$ ferrite / S. Singh, N. K. Ralhan, R. K. Kotnala, K. C. Verma // *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. – 2012. – Vol. 50. – P. 739–743.
124. Nejati K. Preparation and magnetic properties of nano size nickel ferrite particles using hydrothermal method / K. Nejati, R. Zabihi // *Chemistry Central Journal*. – 2012. – Vol. 6, No. 23.
125. Mokhosi S. Assessing the structural, morphological and magnetic properties of polymer-coated magnesium-doped cobalt ferrite ($CoFe_2O_4$) nanoparticles for biomedical application / S. Mokhosi, W. Mdlalose, S. Mngadi, M. Singh, T. Moyo

// Journal of Physics Conference Series, IOP Publishing. – 2019. – Vol. 1310, No. 012014.

126. Went J. J. Hexagonal iron-oxide compounds as permanent-magnet materials / J. J. Went, G. W. Rathenau, E. W. Gorter, G. W. van Oosterhout // Physiscal Review. – 1952. – Vol. 86. – P. 424–425.

127. Belrhazi H. Permanent magnets elaboration from BaFe₁₂O₁₉ hexaferrite material: simulation and prototype / H. Belrhazi, M. Y. E. Hafidi, M. E. Hafidi // Research and Development in Material Science. – 2019. – Vol. 11, No. 2.

128. Stergiou C. A. Y-type hexagonal ferrites for microwave absorber and antenna applications / C. A. Stergiou, G. Litsardakis // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – Vol. 405. – P. 54–61.

129. Jotania R. Crystal structure, magnetic properties and advances in hexaferrites: a brief review / R. Jotania // AIP Conference Proceedings. – 2014. – Vol. 1621, No. 10. – P. 596–599.

130. Mahmood S. Structural and magnetic properties of (Mg,Co)₂W hexaferrites / S. Mahmood, Q. Al-Shiab, I. Bsoul, Y. Maswadeh, Q. Mohaidat, A. Awadallah // Current Applied Physics. – 2018. – Vol. 18. – P. 590–598.

131. Izadkhah H. Utilizing alternate target deposition to increase the magnetoelectric effect at room temperature in a single-phase M-type hexaferrite / H. Izadkhah, S. Zare, S. Somu, F. Lombardi, C. Vittoria // MRS Communications. – 2017. – Vol. 7. – P. 97–101.

132. Kitagawa Y. Low-field magnetoelectric effect at room temperature / Y. Kitagawa, Y. Hiraoka, T. Honda, T. Ishikura, H. Nakamura, T. Kimura // Nature Materials. – 2010. – Vol. 9, No. 10. – P. 797–802.

133. Muleta G. The study of optical, electrical and dielectric properties of cadmium and zinc substituted copper ferrite nanoparticles / G. Muleta – Ethiopia: Arba Minch University, 2018. – P. 1–38.

134. Albanese G. Recent advances in hexagonal ferrites by the use of nuclear spectroscopic methods / G. Albanese // Journal de Physique Colloques. – 1977. – Vol. 38. – P. 1–85.

135. Maswadeh Y. Synthesis and structural characterization of non-stoichiometric barium hexaferrite materials with Fe:Ba ratio of 11.5-16.16 / Y. Maswadeh, S. Mahmood, A. Awadallah, A. N. Aloqaily // IOP Conference Series Materials Science and Engineering. – 2015. – Vol. 92, No. 012019.
136. Kanagesan S. Structural and magnetic properties of conventional and microwave treated Ni–Zr doped barium strontium hexaferrite / S. Kanagesan, S. Jesurani, R. Velmurugan, S. Prabu, T. Kalaivani // Materials Research Bulletin. – 2012. – Vol. 47, No. 2. – P. 188–192.
137. Kruželák J. Investigation of strontium ferrite activity in different rubber matrices / J. Kruželák, I. Hudec, R. Dosoudil, R. Sýkora // Journal of Elastomers and Plastics. – 2015. – Vol. 47, No. 3 – P. 277–290.
138. Xia A. Hexagonal $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ ferrites: hydrothermal synthesis and their sintering properties / A. Xia, C. Zuo, L. Chen, C. Jin, Y. Lv // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2013. – Vol. 332. – P. 186–191.
139. Ghahfarokhi S. M. A study of the properties of $\text{SrFe}_{12-x}\text{Co}_x\text{O}_{19}$ nanoparticles / S. M. Ghahfarokhi, F. Ranjbar, M. Z. Shoushtari // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2014. – Vol. 349. – P. 80–87.
140. Nga T. T. V. Synthesis of ultrafine $\text{SrLa}_x\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ particles with high coercivity and magnetization by sol-gel method / T. T. V. Nga, N. P. Duong, T. D. Hien // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – Vol. 475. – P. 55–59.
141. Zhang Z. Electromagnetic and microwave absorption properties of $\text{Fe-Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{Fe}_{11.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{19}$ shell-core composites / Z. Zhang, X. Liu, X. Wang, Y. Wu, Y. Liu // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2012. – Vol. 324, No. 13. – P. 2177–2182.
142. Zhang Z. Effect of Nd–Co substitution on magnetic and microwave absorption properties of $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ hexaferrites / Z. Zhang, X. Liu, X. Wang, Y. Wu, R. Li // Journal of Alloys and Compounds. – 2012. – Vol. 525. – P. 114–119.
143. Chen N. Microwave absorption properties of La-substituted M-type strontium ferrites / N. Chen, K. Yang, M. Gu // Journal of Alloys and Compounds. – 2010. – Vol. 490, No. 1–2. – P. 609–612.

144. Šepelák V. The mechanically induced structural disorder in barium hexaferrite, $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$, and its impact on magnetism / V. Šepelák, M. Myndyk, R. Witte, J. Röder, D. Menzel, R. H. Schuster, H. Hahn, P. Heitjans, K.-D. Becker // *Faraday Discussions*. – 2014. – Vol. 170. – P. 121–135.
145. Yuan C. L. Microwave adsorption of $\text{Sr}(\text{MnTi})_x\text{Fe}_{12-2x}\text{O}_{19}$ particles / C. L. Yuan, Y. S. Tuo // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – Vol. 342. – P. 47–53.
146. Handoko E. Magnetic and microwave absorbing properties of $\text{BaFe}_{12-2x}\text{Co}_x\text{Zn}_x\text{O}_{19}$ ($x = 0.0; 0.2; 0.4; 0.6$) nanocrystalline / E. Handoko, S. Iwan, S. Budi, A. B. Susila, M. Marpaung, M. Randa, Z. Jalil, C. Kurniawan, N. Sofyan, M. Alaydrus // *Materials Research Express*. – 2018. – Vol. 5, No. 6.
147. Mallick K. K. Magnetic properties of cobalt substituted M-type barium hexaferrite prepared by co-precipitation / K. K. Mallick, P. Shepherd, R. J. Green // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2007. – Vol. 312, No. 2. – P. 418–429.
148. Liu Q. Investigation on Zn–Sn co-substituted M-type hexaferrite for microwave applications / Q. Liu, Y. Liu, C. Wu // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2017. – Vol. 444. – P. 421–425.
149. Tyagi S. Synthesis and characterization of microwave absorbing $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ nanocomposite / S. Tyagi, H. B. Baskey, R. C. Agarwala, V. Agarwala, T. C. Shami // *Transactions of the Indian Institute of Metals*. – 2011. – Vol. 64, No. 6. – P. 607–614.
150. Tyagi S. Microwave absorption study of carbon nano tubes dispersed hard/soft ferrite nanocomposite / S. Tyagi, P. Verma, H. B. Baskey, R. C. Agarwala, V. Agarwala, T. C. Shami // *Ceramic International*. – 2012. – Vol. 38, No. 6. – P. 4561–4571.
151. Sharbati A. Microwave absorption studies of nanocrystalline $\text{SrMn}_{x/2}(\text{TiSn})_{x/4}\text{Fe}_{12-x}\text{O}_{19}$ prepared by the citrate sol-gel method / A. Sharbati, J. M. V. Khani, G. R. Amiri // *Solid State Communications*. – 2012. – Vol. 152, No. 3. – P. 199–203.

152. Ul-ain B. To explore a new class of material (X-type hexaferrites) for N₂O decomposition / B. Ul-ain, A. Zafar, S. Ahmed // *Catalysis Science and Technology* – 2015. – Vol. 5, No. 2. – P. 1076–1083.
153. Ueda H. Magnetocrystalline anisotropy of single crystals of M-, X-, and W-type strontium hexaferrites / H. Ueda, H. Shakudo, H. Y. Santo, Y. Fujii, C. Michioka, K. Yoshimura // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 2018. – Vol. 87, No. 104706.
154. Mohebbi M. Growth of Y-type hexaferrite thin films by alternating target laser ablation deposition / M. Mohebbi, C. Vittoria // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2013. – Vol. 344. – P. 158–161.
155. Phulé P. P. Wood T. E. *Ceramics and glasses, sol-gel synthesis of* // Buschow K. H. J., Cahn R. W., Flemings M. C., et al. *Encyclopedia of materials: science and technology* – Oxford: Elsevier, 2001. – P. 1090–1095.
156. Peterson D. S. *Sol-gel technique* // Li D. *Encyclopedia of microfluidics and nanofluidics* – NY: Springer Science and Business Media, 2013. – P. 1–7.
157. Muresan L. M. Corrosion protective coatings for Ti and Ti alloys used for biomedical implants // Tiwari A., Rawlins J., Hihara L. H. *Intelligent coatings for corrosion control* – Boston: Butterworth-Heinemann, 2015. – P. 585–602.
158. Xu P. Polymer-ceramic nanocomposites: ceramic phases // Buschow K. H. J., Cahn R. W., Flemings M. C., et al., *Encyclopedia of materials: science and technology*, Oxford: Elsevier, 2001. – P. 7565–7570.
159. Liu S., Ma C., Ma M.G., Xu F. Magnetic nanocomposite adsorbents // Kyzas G. Z., Mitropoulos A. C. *Composite nanoadsorbents* – Elsevier, 2019. – P. 295–316.
160. Rane A. V., Kanny K., Abitha V. K., Thomas S. Methods for synthesis of nanoparticles and fabrication of nanocomposites // Bhagyaraj M. S., Oluwafemi O. S., Kalarikkal N., Thomas S. *Synthesis of inorganic nanomaterials* – Woodhead Publishing, 2018. – P. 121–139.
161. Allaedini G. Magnetic properties of cobalt ferrite synthesized by hydrothermal method / G. Allaedini, S. M. Tasirin, P. Aminayi // *International Nano Letters*. – 2015. – Vol. 5, No. 4. – P. 183–186.

162. Gan Y. X. Hydrothermal synthesis of nanomaterials / Y. X. Gan, A. H. Jayatissa, Z. Yu, X. Chen, M. Li // *Journal of Nanomaterials*. – Vol. 2020, No. 8917013.
163. O'Hare D. Hydrothermal synthesis // Buschow K. H. J., Cahn R. W., Flemings M. C., Ilshner B., Kramer E. J., Mahajan S. *Encyclopedia of materials: science and technology* – Oxford: Elsevier, 2001. – P. 3989–3992.
164. Rivero M. Synthesis and structural characterization of $Zn_xFe_{3-x}O_4$ ferrite nanoparticles obtained by an electrochemical method / M. Rivero, A. del Campo, A. Mayoral, E. Mazario, J. Sanchez-Marcos, A. Munoz-Bonilla // *Royal Society of Chemistry Advances*. – 2016. – Vol. 6, No. 46. – P. 40067–40076.
165. Galindo R. Electrochemical synthesis of $NiFe_2O_4$ nanoparticles: characterization and their catalytic applications / R. Galindo, E. Mazario, S. Gutiérrez, M.P. Morales, P. Herrasti // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2012. – Vol. 536. – P. 241–244.
166. Патент 2554200 Российская Федерация. Способ получения гексаферрита бария; № 2013131968/05; заявлено 09.07.2013; опубликовано 27.06.2015 / Калаева С.З., Макаров В.М., Яманина Н.С., Шипилин А.М., Шевелев А.В., Шипилин М.А; заявитель и патентообладатель: ФГБОУ ВПО «Ярославский государственный технический университет».
167. Mazarío E. High specific absorption rate and transverse relaxivity effects in manganese ferrite nanoparticles obtained by an electrochemical route / E. Mazarío, J. Sanchez-Marcos, N. Menendez, M. Cañete, A. Mayoral, S. Rivera-Fernandez, J. M. de la Fuente, P. Herrasti *Journal of Physical Chemistry C*. – 2015. – Vol. 119, No. 12. – P. 6828–6834.
168. Ovejero J. G. Electrochemical synthesis and magnetic properties of $MFeO_4$ ($M=Fe, Mn, Co, Ni$) nanoparticles for potential biomedical applications / J. G. Ovejero, A. Mayoral, M. Cañete, M. García, A. Hernando, P. Herrasti // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. – 2019. – Vol. 19, No. 4. – P. 2008–2015.

169. Narang S.B. Microwave dielectric properties of M-type barium, calcium and strontium hexaferrite substituted with Co and Ti / S. B. Narang, L. S. Huidara // *Journal of Ceramic Processing Research*. – 2006. – Vol. 7, No. 2. – P. 113–116.
170. Richter H.G. On the magnetic properties of fine-milled barium and strontium ferrite / H. G. Richter, H. Dietrich // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 1968. – Vol. 4, No. 3. – P. 263–267.
171. Fischer R. Importance of ideal grain boundaries of high remanent composite permanent magnets / R. Fischer, H. Kronmuller // *Journal of Applied Physics*. – 1998. – Vol. 83. – P. 3271–3275.
172. Wang C. S. Structure and magnetic properties of Zn Ti-substituted Ba-ferrite particles for magnetic recording / C. S. Wang, F. L. Wei, M. Lu, D. H. Han, Z. Yang // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 1998. – Vol. 183. – P. 241–246.
173. Surig C. Effects of variations in stoichiometry on M-type hexaferrites / C. Surig, D. Bonnenberg, K. A. Hempel, P. K. Kerduck, H. J. Klaar, C. Sauer // *Journal de Physique IV France* // 1997. – Vol. – 7. – P. 315–316.
174. Chiba M. Ferrites / M. Chiba, C. Uemura, Y. Koizumi – proc. ICF6, Kyoto and Tokyo, 1992. – 89 p.
175. Matijevic E. Uniform colloidal barium ferrite particles / E. Matijevic // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1987. – Vol. 117. P. 593–595.
176. Roos W. Formation of chemically coprecipitated barium ferrite / W. Roos // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1980. – Vol. 63, No. 11–12. – P. 601–603.
177. Roos W. Microwave absorption and static magnetic properties of coprecipitated barium ferrite / W. Roos, H. Haak. Voight, K. Hempel // *Journal of Physique Colloques*. – 1977. – Vol. 38. – P. 1–35.
178. Pradhan D. K. Correlation of dielectric, electrical and magnetic properties near the magnetic phase transition temperature of cobalt zinc ferrite / D. K. Pradhan, S. Kumari, V. S. Puli, P. T. Das, D. K. Pradhan, A. Kumar, J. F. Scott, R. S. Katiyar // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2017. – Vol. 19. – P. 210–218.

179. Ansari L. Synthesis, characterization and MRI application of cobalt-zinc ferrite nanoparticles coated with DMSA: an in-vivo study / L. Ansari, I. Sharifi, H. Ghadrijan, N. Azarpira, F. Momeni, H. Zamani, N. Rasouli, M. Mohammadi // *Applied Magnetic Resonance*. – 2021. – Vol. 52, No. 11. – P. 33–45.
180. Shoba M. Structural, optical and dielectric studies of Er substituted zinc ferrite nanospheres / M. Shoba, S. Kaleemulla // *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. – 2017. – Vol. 111, P. 447–457.
181. Salman M. Non-stoichiometric zinc ferrite nanostructures: dielectric, magnetic, optical and photoelectrochemical properties / M. Salman, M. Khan, S. Saleem, S. Ali, F. Hussain, R. Muhammad, A. Khesro, Abdullah, Y. Ling // *Materials Today Communications*. – 2021. – Vol. 28, No. 102662.
182. Iram M. Adsorption and magnetic removal of neutral red dye from aqueous solution using Fe₃O₄ hollow nanospheres / M. Iram, C. Guo, Y. Guan, A. Ishfaq, H. Liu // *Journal Hazardous Mater.* – 2010. – Vol. 181, No. 1–3. – P. 1039–1050.
183. Brillas E. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review / E. Brillas, C. A. Martínez-Huitle // *Applied Catalysis B*. – 2015. – Vol. 166–167. – P. 603–643.
184. Creutzig F. The underestimated potential of solar energy to mitigate climate change / F. Creutzig, P. Agoston, J. C. Goldschmidt, G. Luderer, G. Nemet, R. C. Pietzcker // *Nat. Energy*. – 2017. – Vol. 2, No. 17140. – P. 1–9.
185. Chu S. The path towards sustainable energy / S. Chu, Y. Cui, N. Liu // *Nature Materials*. – 2017. – Vol. 16. – P. 16–22.
186. Tran N. H. Insight into metabolic and cometabolic activities of autotrophic and heterotrophic microorganisms in the biodegradation of emerging trace organic contaminants / N. H. Tran, T. Urase, H. H. Ngo, J. Hu, S. L. Ong // *Bioresource Technology*. – 2013. – Vol. 146. – P. 721–731.
187. Singh S. Different fuel adopted combustion syntheses of nano-structured NiCrFeO₄: A highly recyclable and versatile catalyst for reduction of nitroarenes at room temperature and photocatalytic degradation of various organic dyes in unitary

- and ternary solutions / S. Singh, S. Sharma, U. Manhas, I. Qadir, A.K. Atri, D. Singh // American Chemical Society Omega. – 2022. – Vol. 7, No. 23. – P. 19853–19871.
188. Malik R. Lanthanide loaded dopamine modified spinel nanoferrites: novel photocatalyst with enhanced catalytic activity / R. Malik, T. Garg, V. Kumar, K. B. Tikoo, B. Chudasama, S. Singhal // Journal of Sol-Gel Science and Technology. – 2023. – Vol. 106. – P. 1–16.
189. Ahmad S. I. Nano cobalt ferrites: doping, structural, low-temperature, and room temperature magnetic and dielectric properties—A comprehensive review / S. I. Ahmad // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2020. – Vol. 562, No. 169840.
190. Chahar D. Photocatalytic activity of cobalt substituted zinc ferrite for the degradation of methylene blue dye under visible light irradiation / D. Chahar, S. Taneja, S. Bisht, S. Kesarwani, P. Thakur, A. Thakur, P. B. Sharma // Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 851, No. 156878.
191. Cheng P. Visible-light responsive zinc ferrite doped titania photocatalyst for methyl orange degradation / P. Cheng, C. Deng, M. Gu, W. Shangguan // Journal of Materials Science. – 2007. – Vol. 42. – P. 9239–9244.
192. Zhang, G. Preparation and characterization of multi-functional CoFe_2O_4 – ZnO nanocomposites / G. Zhang, W. Xu, Z. Li, W. Hu, Y. Wang // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – Vol. 321, No. 10. – P. 1424–1427.
193. Mukherjee A. Effect of Y-doping on optical properties of multiferroics BiFeO_3 nanoparticles / A. Mukherjee, S. M. Hossain, M. Pal, S. Basu // Applied Nanoscience. – 2012. – Vol. 2. – P. 305–310.
194. To Loan N. T. CoFe_2O_4 nanomaterials: effect of annealing temperature on characterization, magnetic, photocatalytic, and photo-fenton properties / N. T. To Loan, N. T. Hien Lan, N. T. Thuy Hang, N. Quang Hai, D. T. Tu Anh, V. Thi Hau, L. Van Tan, T. Van Tran // Processes. – 2019. – Vol. 7, No. 12.
195. Revathi J. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 and Ni-doped CoFe_2O_4 nanoparticles by chemical Co-precipitation technique for photo-degradation of organic dyestuffs under direct sunlight / J. Revathi, M. J. Abel, V. Archana, T.

Sumithra, R. Thiruneelakandan, J. Joseph prince // *Physica B: Physics of Condensed Matter*. – 2020. – Vol. 587, No. 412136.

196. Tolstoy V. Low temperature synthesis of $\text{Cu}_{0.3}\text{IrO}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nanocrystals by successive ionic layer deposition and their electrocatalytic properties in oxygen evolution reaction during water splitting in acidic medium / V. Tolstoy, M. Kaneva, N. Fedotova, A. Levshakova // *Ceramics International*. – 2020. – Vol. 46, No. 12. – P. 20122–20128.

197. Laptenkova A. V. Layer-by-layer synthesis of ferrocyanides of transition metals, as a new method of controlled self-assembly of cathodic materials / A. V. Laptenkova, V. P. Tolstoy, A. A. Selyutin // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2064, No. 030008.

198. Ermakov S. S. Novel electrochemical sensors with electrodes based on multilayers fabricated by layer-by-layer synthesis and their analytical potential / S. S. Ermakov, K. G. Nikolaev, V. P. Tolstoy // *Russian Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 85, No. 8. – P. 880–900.

199. Chufarova N. A. Ion exchange as a method for the formation of $\text{Cd}_x\text{Pb}_{1-x}\text{S}$ thin-film solid solution / N. A. Chufarova, K. K. Lyahova, F. S. Stumpf, L. N. Maskaeva, V. F. Markov // *AIP Conference Proceedings*. – 2019. – Vol. 2063, No. 040013.

200. Yurk V. M. Kinetics and mechanism of the formation of the solid phase during the deposition of PbSe films using inhibitors of selenocarbamide oxidation / V. M. Yurk, L. N. Maskaeva, V. F. Markov, A. V. Bel'tseva, A. A. Uritskaya // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2020. – Vol. 94, No. 12. – P. 2435–2440.

201. Chufarova N. A. Ion-exchange transformation for the targeted synthesis of solid solutions of metal chalcogenides / N. A. Chufarova, L. N. Maskaeva, V. F. Markov // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2020. – Vol. 94, No. 12. – P. 2413–2420.

202. Huang G. Y. Theoretical study of Ga_2Se_3 , Ga_2Te_3 and $\text{Ga}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$: band-gap engineering / G.Y. Huang, N. M. Abdul-Jabbar, B. D. Wirth // *Acta Materialia*. – 2014. – Vol. 71. – P. 349–369.

203. Huang G.-Y. First-principles study of the structure and band structure of Ga₂Se₃ / G.-Y. Huang, N. M. Abdul-Jabbar, B. D. Wirth // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2013. – Vol. 25, No. 22. – Article 225503.
204. Campos C. E. M. Age-induced phase transitions on mechanically alloyed amorphous GaSe / C. E. M Campos, J. C. de Lima, T. A. Grandi, S. M. de Souza, P. S. Pizani // *Solid State Communications*. – 2007. – Vol. 142, No. 5. – P. 270–275.
205. Okamoto T. Anomalous anisotropy in the absorption coefficient of vacancy-ordered Ga₂Se₃ / T. Okamoto, M. Konagai, N. Kojima, A. Yamada, K. Takahashi, Y. Nakamura, O. Nittono // *Journal of Electronic Materials*. – 1993. – Vol. 22, No. 2. – P. 229–232.
206. George K. Telluroether and selenoether complexes as single source reagents for low pressure chemical vapor deposition of crystalline Ga₂Te₃ and Ga₂Se₃ thin films / K. George, C. H. de Groot, C. Gurnani, A. L. Hector, R. Huang, M. Jura, W. Levason, G. Reid // *Chemistry of Materials*. – 2013. – Vol. 25, No. 9. – P. 1829–1836.
207. Ng T. L. Metal-organic vapor phase epitaxial growth of cubic gallium selenide, Ga₂Se₃ / T. L. Ng, N. Maung, G. Fan, I. B. Poole, J. O. Williams, A. C. Wright, D. F. Foster, D. J. Cole-Hamilton // *Chemical Vapor Deposition*. – 1996. – Vol. 2, No. 5. – P. 185–189.
208. Afifi M. A. Determination and analysis of optical constants for Ga₂Se₃ films near absorption edge / M. A. Afifi, A. E. Bekheet, H. T. El-Shair, I. T. Zedan // *Physica B: Condensed Matter*. – 2003. – Vol. 325. – P. 308–318.
209. Kochergina L. A. The thermodynamic characteristics of complex formation in the zinc(II) ion–threonine system in aqueous solution / L. A. Kochergina, E. L. Ratkova, G. G. Gorboletova // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – Vol. 81, No. 4. – P. 549–555.
210. Gorboletova G. G. The thermodynamic characteristics of complex formation between Ni²⁺ ions and D, L-threonine in aqueous solution / G. G. Gorboletova, L. A. Kochergina // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2007. – Vol. 81, No. 7. – P.1082–1087.

211. Yusupov R. A. Calculation of the regions of solid phase precipitations in the metal ion–water–complexing agent systems / R. A. Yusupov, S. A. Bakhteev // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2009. – Vol. 83, No. 12. – P. 2188–2190.
212. Yusupov R. A. Calculation of sediment existence regions in metal ion–H₂O–complex forming agent systems taking intermediate solubilities into account / R. A. Yusupov, S. A. Bakhteev, S. G. Smerdova // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2010. – Vol. 84, No. 7. – P. 1263–1265.
213. Khalilova A. A. Model and algorithm for calculating the formation of phases in aqueous solutions of metal salts / A. A. Khalilova, A. S. Mal'tsev, S. A. Bakhteev, R. A. Yusupov, Z. T. Dinh, E. A. Fedorova, L. N. Maskaeva, V. F. Markov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Vol. 93, No. 5. – P. 845–850.
214. Dinh Z. T. Calculating the equilibrium constants of a Sn(II)–H₂O–OH[–] system with allowance for precipitation / Z. T. Dinh, S. A. Bakhteev, R. A. Yusupov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol. 88, No. 6. – P. 927–931.
215. Fedorova E. A. Equilibria in a ZnCl₂–H₂O–NaOH system, according to data from potentiometric titration, and selecting conditions for the hydrochemical synthesis of ZnS and ZnSe films / E. A. Fedorova, L. N. Maskaeva, V. F. Markov, S. A. Bakhteev, R. A. Yusupov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2018. – Vol. 92, No. 12. – P. 2575–2582.
216. Fedorova E. A. Simulating equilibrium processes in the Ga(NO₃)₃–H₂O–NaOH system / E. A. Fedorova, S. A. Bakhteev, L. N. Maskaeva, R. A. Yusupov, V. F. Markov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. Vol. 90, No. 6. – P. 1274–1279.
217. Markov V. F. Modeling a heterogeneous Cu(II)–H₂O–OH[–]–NH₃ system with data from measuring pH / V. F. Markov, R. A. Yusupov, S. A. Bakhteev, E. A. Sitnikova, A. T. Suleimanov, K. A. Karpov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2020. – Vol. 94, No. 12. – P. 2459–2466.
218. Fedorova E. A. Study of equilibria in the CuCl₂–H₂O–NaOH system by potentiometric titration / E. A. Fedorova, L. N. Maskaeva, V. F. Markov, Z. T. Dinh,

- S. A. Bakhteev, R. A. Yusupov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2019. – Vol. 93, No. 5. P. 970–975.
219. Mahmood B. A. Extraction of Ag(I) ion traces from aqueous solutions using inorganic thin film and nanocrystalline sorbents / B. A. Mahmood, S. A. Bakhteev, M. A. Mohaisen A. S. Maltsev, Z. T. Dinh, R. A. Yusupov // Annals of Tropical Medicine and Public Health. – 2020. – Vol. 23, No. 231353.
220. Yusupov R. A. pH shifts in the Pb(II)–H₂O–OH[–] system / R. A. Yusupov, S. A. Bakhteev // Modern Synthetic Methodologies for Creating Drugs and Functional Materials: Proceedings of the IV International Conference. AIP Conference Proceedings. – 2021. – Vol. 2388, No. 020041.
221. Tulenin S. S. Diagrams of the formation of In₂S₃ and In₂Se₃ films on vitroceramic upon precipitation, according to potentiometric titration / S. S. Tulenin, S. A. Bakhteev, R. A. Yusupov, L. N. Maskaeva, V. F. Markov // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2013. – Vol. 87, No. 10. – P. 1771–1777.
222. Мухамадеев А. Э. Формирование прекурсоров оксидных систем на основе Fe(II, III) и Ba(II) в водных растворах / А. Э. Мухамадеев, С. А. Бахтеев, Р. А. Юсупов, А. Ф. Дресвянников // Вестник технологического университета. – 2025. – Т. 28, № 11. – С. 112–119.
223. Vazquez-Arenas. J. Electrochemical study of binary and ternary copper complexes in ammonia-chloride medium / J. Vazquez-Arenas, I. Lazaro, R. Cruz // Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 52. – P. 6106–6117.
224. Ротинян А. Л. Катодная поляризация при образовании сплава железо-кобальт и причины деполяризации и сверхполяризации / А. Л. Ротинян, Е. Н. Молоткова // Журнал прикладной химии. – 1959. – Т. 25, № 11. – С. 2502–2507.
225. Ройтер В. А. Электрохимическая поляризация металлических электродов. I. Механизм поляризации железного электрода / В. А. Ройтер, В. А. Юза, В. С. Полуян // Журнал физической химии. – 1939. – Т. 13, № 5. – С. 605–620.
226. Edelstein A. S. Nanomaterials: synthesis, properties and applications / A. S. Edelstein, K. C. Cammarata. – Taylor and Francis, 1996. – 596 p.

227. Лякишев Н. П. Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник: в 3 т.: т. 1 / Н. П. Лякишев – М.: Машиностроение, 1996. – 992 с.
228. Altenpohl D. Aluminum viewed from within / D. Altenpohl. – Düsseldorf: Aluminium-Verlag, 1982. – 590 p.
229. Petrova E. V. Physicochemical properties of precursors of $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--ZrO}_2$ oxide ceramics prepared by electrochemical method / E. V. Petrova, A. F. Dresvyannikov, M. Ahmadi Daryakenari, A. I. Khairullina // Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2016. – Vol. 90, No. 5. – P. 1021–1026.
230. Sorokina I. D. Heteronuclear compounds formed in the systems based on Fe(II), Fe(III), Al(III), SO_4^{2-} , Cl^- – H_2O – OH^- , and NH_3 / Sorokina I. D., A. F. Dresvyannikov, R. A. Yusupov, F. V. Devyatov // Russian Journal of Applied Chemistry. – 2010. – Vol. 83, No. 4. – P. 593–597.
231. Alp E. A comparative study: synthesis of superparamagnetic iron oxide nanoparticles in air and N_2 atmosphere / E. Alp, N. Aydogan // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2016. – V. 510. – P. 205–212.
232. Karaagac O. A simple way to obtain high saturation magnetization for superparamagnetic iron oxide nanoparticles synthesized in air atmosphere: optimization by 108 experimental design / O. Karaagac, H. Kockar // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2016. – V. 409. – P. 116–123.
233. Alibeigi S. Phase transformation of iron oxide nanoparticles by varying the molar ratio of Fe^{2+} : Fe^{3+} / S. Alibeigi, M. R. Vaezi // Chemical Engineering and Technology. – 2008. – V. 31, No. 11. – P. 1591–1596.
234. Kannan Y. B. Synthesis and characterization of some ferrite nanoparticles prepared by co-precipitation method / Y. B. Kannan, R. Saravanan, N. Srinivasan, K. Praveena, K. Sadhana // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. – 2016. – V. 27. – P. 12000–12008.
235. Asakura S. Kinetics of anodic processes on iron in alkaline solutions / S. Asakura, K. Nobe // Journal of the Electrochemical Society. – 1971. – V. 118, No. 4. – P. 536–541.

236. Florianovich G. M. On the mechanism of the anodic dissolution of iron in acid solutions / G. M. Florianovich, L. A. Sokolova, Ya. M. Kolotyrkin // *Electrochimica Acta*. – 1967. – V. 12, No. 7. – P. 879–887.
237. Ejaz A. The effects of hydrogen on anodic dissolution and passivation of iron in alkaline solutions / A. Ejaz, Zh. Lu, J. Chen, Q. Xiao, X. Ru, G. Han, T. Shoji // *Corrosion Science*. – 2015. – V. 101. – P. 165–181.
238. Moreira F. C. Electrochemical advanced oxidation processes: a review on their application to synthetic and real wastewaters / F. C. Moreira, R. A. R. Boaventura, E. Brillas, V. J. P. Vilar // *Applied Catalysis B: Environmental*. – 2017. – V. 202. – P. 217–261.
239. Christiansen K. A. Anodic dissolution of iron. I. General mechanism / K. A. Christiansen, H. Heg, K. Michelsen, G. Bech Nielsen // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1961. – V. 15, No. 2. – P. 300–320.
240. Вигдорович В. И. Анодное растворение металлов группы железа в широком интервале концентраций HCl / В. И. Вигдорович, Л. Е. Цыганкова // *Коррозия: материалы, защита*. – 2007. – № 9. – С. 1–7.
241. Разыграев В. П. Об ингибировании реакции активного растворения железа ионами галоидов / В. П. Разыграев, М. В. Лебедева // *Коррозия: материалы, защита*. – 2009. – № 6. С. 26–29.
242. Кабанов Б. Н. Растворение и пассивация железа в щелочных растворах / Б. Н. Кабанов, Д. И. Лейкис // *Доклады АН СССР*. – 1947. – Т. 58, № 8. С. 1685–1688.
243. Кузнецов В. А. О механизме действия ингибиторов при растворении железа в кислотах / В. А. Кузнецов, З. А. Иофа // *Журнал физической химии*. – 1947. – Т. 21, № 2. – С. 201–214.
244. Kabanov B.N. Kinetics of electrode process on their iron electrode / B. N. Kabanov, R. X. Burhtein, A. N. Frumkin // *Discussions of the Faraday Society*. – 1947. – V. 1. – P. 259–269.

245. Bonhoeffer K.F. Abhangigkeit der anodischen eisenauflösung von der saurekonzentration / K. F. Bonhoeffer, K. E. Heusler // Zeitschrift für Physikalische Chemie. – 1956. – V. 8, No. 5/6. – P. 390–393.
246. Дресвянников А. Ф. Синтез гексаферрита бария с использованием электрогенерированных реагентов / А. Ф. Дресвянников, А. Э. Мухамадеев // Вестник технологического университета. – 2026. – Т. 62, № 5, С. 523–538.
247. Yamauchi T. Barium ferrite powders prepared by microwave-induced hydrothermal reaction and magnetic property / T. Yamauchi, Y. Tsukahara, T. Sakata, H. Mori, T. Chikata, S. Katoh, Y. Wada // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 2009. – V. 321, No 1. – P. 8–11.
248. Dresvyannikov A. F. Electrochemical synthesis of barium ferrite precursors using recycled industrial iron / A. F. Dresvyannikov, A. E. Mukhamadeev, A. I. Khairullina, E. E. Valeeva // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2025. – Т. 68, № 12. – С. 74–82.
249. Li Y. H. The effect of magnetic field on the dynamics of gas bubbles in water electrolysis / Y. H. Li, Y. J. Chen // Scientific Reports. – 2021. – Vol. 11, No. 9346.
250. Iida T. Water electrolysis under a magnetic field / T. Iida, H. Matsushima, Y. Fukunaka // Journal of the Electrochemical Society. – 2007. – Vol. 154, No. 8. – P. E112–E115.
251. Салем Р.Р. Теоретическая электрохимия / Р. Р. Салем – М.: Вузовская книга, 2006. – 326 с.
252. Kaya M. F. Investigation of alkaline water electrolysis performance for different cost-effective electrodes under magnetic field / M. F. Kaya, N. Demir, M. S. Albawabiji, M. Tas // International Journal of Hydrogen Energy. – 2017. – Vol. 42, No. 28. – P. 17583–17592.
253. Liu H.-bo. Porous electrode improving energy efficiency under electrode-normal magnetic field in water electrolysis / H.-bo Liu, H. Xu, L.-ming Pan, Z. Dinghan // International Journal of Hydrogen Energy. – 2019. – Vol. 44, No. 41. – P. 22780–22786.

254. Lin M. Y. Effects of magnetic field and pulse potential on hydrogen production via water electrolysis / M. Y. Lin, L. W. Hourng // *International Journal of Energy Research* – 2014. – Vol. 38. – P. 106–116.
255. Diao Z. Electrochemical noise analysis of the effects of a magnetic field on cathodic hydrogen evolution / Z. Diao, P. Dunne, G. Zangary, J. M. D. Coey // *Electrochemistry Communications*. – 2009. – Vol. 11, No. 4. – P. 740–743.
256. Зайченко В. Н. Кондукционное возбуждение электромагнитной силы в электролите при электролизе воды / *Электронная обработка материалов* / В. Н. Зайченко, И. А. Слободянюк // *Электронная обработка материалов*. – 2017. – Т. 53, № 2. – С. 65–69.
257. Lubetkin S. The motion of electrolytic gas bubbles near electrodes / S. Lubetkin // *Electrochimica Acta*. – 2002. – Vol. 48, No. 4. – P. 357–375.
258. Yang X. Marangoni convection at electrogenerated hydrogen bubbles / X. Yang, D. Baczyzmalski, C. Cierpka, G. Mutschke, K. Eckert // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2018. – Vol. 20, No. 17. – P. 11542–11548.
259. Park S. Solutal Marangoni effect determines bubble dynamics during electrocatalytic hydrogen evolution / S. Park, L. Liu, C. Demirkir, O. V. D. Heijden, D. Lohse, D. Krug, M. T. M. Koper // *Nature Chemistry*. – 2023. – Vol. 15, No. 11. – P. 1532–1540.
260. Bashkatov A. On the growth regimes of hydrogen bubbles at microelectrodes / A. Bashkatov, S. S. Hossain, G. Mutschke, X. Yang, H. Rox, I. Z. Weidinger, K. Eckert // *Physical Chemistry Chemical Physics* – 2022. – Vol. 24, No. 43. – P. 26738–26752.
261. Jones T. B. Electrohydrodynamically enhanced heat transfer in liquids – A review / T. B. Jones // *Advances in Heat Transfer*. – 1978. – Vol. 14. – P. 107–148.
262. Landau L. M. *Electrodynamics of continuous media* / L. M. Landau, E. M. Lifshitz – London: Pergamon press ltd, 1960. – 417 p.
263. Gross M. J. Electrically induced convection in dielectric liquids / M. J. Gross, J. E. Porter // *Nature*. – 1966. – Vol. 212. – P. 1343–1345.

264. Martin P. J. Conductivity models of electrothermal convection in a plane layer of dielectric liquid / P. J. Martin, A. T. Richardson // *Journal of Heat Transfer*. – 1984. – Vol. 106. – P. 131–136.
265. Agrät N. Linear convective patterns in cylindrical geometry for unipolar injection / N. Agrät, A. Castellanos // *Physics of Fluids*. – 1990. – Vol. 2. – P. 37–44.
266. Fernandes D. V. Electrohydrodynamic instability of dielectric liquid between concentric circular cylinders subjected to unipolar charge injection / D. V. Fernandes, H. D. Lee, S. Park, Y. K. Suh // *Journal of Mechanical Science and Technology*. – 2013. – Vol. 27, No. 2. – P. 461–467.
267. Fernández J. Radial mass flow in electrohydrodynamically enhanced forced heat transfer in tubes / J. Fernández, R. Poulter // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 1987. – Vol. 30, No. 10. – P. 2125–2136.
268. Atten P. Electroconvection in a wire-cylinder geometry with forced flow and its effect on heat transfer / L. Elouadie, B. Malraison // *IEEE Industry Applications Society Annual Meeting*. – Vol. 2. – 1989. – P. 2078–2083.
269. Atten P. EHD convection in a dielectric liquid subjected to unipolar injection: coaxial wire/cylinder geometry / P. Atten, L. Elouadie // *Journal of Electrostatics*. – 1995. – Vol. 34, No. 2. – P. 279–297.
270. Tolbert N. E. The C₂ oxidative photosynthetic carbon cycle / N. E. Tolbert // *Annual Review of Plant Physiology Plant Molecular Biology*. – 1997. – Vol. 48. – P. 1–25.
271. Mosleh Z. Effect of annealing temperature on structural and magnetic properties of BaFe₁₂O₁₉ hexaferrite nanoparticles / Z. Mosleh, P. Kameli, M. Ranjbar, H. Salamati // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40, No. 5. – P. 7279–7284.
272. Li Y. Synthesis, structure and magnetic properties of hexagonal BaFe₁₂O₁₉ ferrite obtained via a hydrothermal method / Y. Li, A. Xia, C. Jin // *Journal of Materials Science – Materials in Electronics*. – 2016. – Vol. 27, No. 10. – P. 10864–10868.

273. Zhao W. Y. Lattice Vibration characterization and magnetic properties of M-type barium hexaferrite with excessive iron / W. Y. Zhao, P. Wei, X. Y. Wu, W. Wang, Q. Zhang // *Journal of Applied Physics*. – 2008. – Vol. 103, No. 6. – P. 063902-1–063902-5.
274. El Shater R. E. Study of the sintering temperature and the sintering time period effects on the structural and magnetic properties of M-type hexaferrite $\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$ / R. E. El Shater, E. H. El-Ghazzawy, M. K. El-Nimr // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2018. – Vol. 739. – P. 327–334.
275. Liu J. Synthesis and properties of single domain sphere-shaped barium hexaferrite nano powders via an ultrasonic-assisted Co-precipitation route / J. Liu, P. Liu, X. Zhang, D. Pan, P. Zhang, M. Zhang // *Ultrasonics Sonochemistry*. – 2015. – Vol. 23. – P. 46–52.
276. Колотыркин Я. М. О механизме влияния анионов раствора на кинетику растворения металлов. Роль взаимодействия / Я. М. Колотыркин, Ю. А. Попов, Ю. В. Алексеев // *Электрохимия*. – 1973. – Т. 20, № 9. – С. 624–629.
277. Попов Ю. А. Основные аспекты современной теории пассивного состояния металлов / Ю. А. Попов // *Успехи химии*. – 2005. – Т. 74, № 5. – С. 435–451.
278. Мухамадеев А. Э. Синтез дисперсных железосодержащих оксидных систем с применением электрохимического растворения углеродистой стали / А. Э. Мухамадеев, А. Ф. Дресвянников, И. О. Григорьева // *Вестник технологического университета*. – 2024. – Т. 27, № 9. – С. 71–75.
279. Мухамадеев А. Э. Синтез замещенного гексаферрита бария с применением электрогенерированных реагентов / А. Э. Мухамадеев А. Ф. Дресвянников // *Бутлеровские сообщения*. – 2025. – Т. 84, № 10. – С. 52–57.
280. Abbas S. M. Electromagnetic and microwave absorption properties of $(\text{Co}^{2+} - \text{Si}^{4+})$ substituted barium hexaferrites and its polymer composite / S. M. Abbas, R. Chatterjee, A. K. Dixit, A. V. R. Kumar, T. C. Goel // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – Vol. 101, No. 074105.

281. Verma S. Structural and magnetic properties of Co-Ti substituted barium hexaferrite thick films / S. Verma, O. P. Pandey, A. Paesano Jr., P. Sharma // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – Vol. 678. – P. 284–289.
282. Khan M. Effect of concentration of SiC on physicochemical properties of $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{SiC}$ nanocomposites / M. Khan, H. Pawar, M. Kumari, C. Patra, G. Patel, U. K. Dwivedi, D. Rathore // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 840, No. 155596.
283. Sun F. Magnetic photocatalyst $\text{CoFe}_2\text{O}_4\text{-Ag}_2\text{O}$ with magnetic aggregation bed photocatalytic reactor for continuous photodegradation of methyl orange / F. Sun, J. He, P. Wu, Q. Zeng, C. Liu, W. Jiang // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 397, No. 125397.
284. Hien N. T. Preparation of exchange coupled $\text{CoFe}_2\text{O}_4/\text{CoFe}_2$ nanopowders / N. T. Hien, N. X. Truong, V. T. K. Oanh, P. V. Hai, N. X. Ca, H. T. Van, N. V. Vuong // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – Vol. 511, No. 166984.
285. Labchir N. Microwave response of coplanar waveguide based on electrodeposited CoFe_2O_4 nanowires / N. Labchir, A. Hannour, A. A. Hssi, D. Vincent, J. P. Chatelon, D. Dufeu, A. Ihlal, M. Sajieddine // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2020. – Vol. 510, No. 166952.
286. Möller L. CoFe_2O_4 -filled carbon nanotubes as anode material for lithium-ion batteries / L. Möller, E. Thauer, A. Ottmann, L. Deeg, R. Ghunaim, S. Hampel, R. Klingeler // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 834, No. 155018.
287. Yang X. Electrospun aeolotropic electrically conductive neoteric janus nanostrips array functionalized by enhance up-conversion luminescence and magnetism / X. Yang, J. Tian, H. Qi, Y. Sheng, Y. Xie, W. Yu, X Dong // *Materials Today Communications*. – 2020. – Vol. 24, No. 101035.
288. Chouaibi H. Improved conductivity and reduced dielectric loss of Cu-substituted NiFe_2O_4 for high frequency applications / H. Chouaibi, J. Khelifi, A. Benali, E. Dhahri, M. A. Valente, A. Koumina // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2020. – Vol. 839, No. 155601.

289. Tan C. Core-shell magnetic covalent organic framework nanocomposites as an adsorbent for effervescent reaction-enhanced microextraction of endocrine disruptors in liquid matrices / C. Tan, J. Li, W. Liu, Q. Zhao, X. Wang, Y. Li // *Chemical Engineering Journal*. – 2020. – Vol. 396, No. 125191.
290. Wang Y. Magnetic and conductive textile with high electromagnetic shielding performance prepared by synchronous thiol-ene click chemistry / Y. Wang, Y. Song, Q. Qi, W. Wang, D. Yu // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2019. – Vol. 58, No. 51. – P. 23154–23165.
291. Yadav R.S. NiFe₂O₄ nanoparticles synthesized by dextrin from corn-mediated sol-gel combustion method and its polypropylene nanocomposites engineered with reduced graphene oxide for the reduction of electromagnetic pollution / R. S. Yadav, I. Kuřitka, J. Vilcakova, M. MacHovsky, D. Skoda, P. Urbánek, M. Masař, M. Jurča, M. Urbánek, L. Kalina, J. Havlica // *American Chemical Society Omega*. – 2019. – Vol. 4, No. 26. – P. 22069–22081.
292. Martirosyan K. S. Barium hexaferrite nanoparticles: Synthesis and magnetic properties / K. S. Martirosyan, E. Galstyan, S. M. Hossain, Yi-Ju Wang, D. Litvinov // *Materials Science and Engineering B*. – 2011. – Vol. – P. 8–13.
293. Xiao-Lan H. Iron oxide nanoparticles / H. Xiao-Lan, Chirkov C., Vasile B.S., G. Lizeng, J. Darson, M. Mohan, P. Lathiy, W. Jing, R. Lakra, R. Kumar, P. K. Sahoo, S. Kumar, A. Soam, K. C, Verma, N. Goyal – London: IntechOpen, 2022. – 180 p.
294. Мухамадеев А. Э. Синтез феррита кобальта с применением электрогенерированных реагентов / А. Э. Мухамадеев, А. Ф. Дресвянников // *Вестник технологического университета*. – 2025. – Т. 28, № 6. – С. 61–64.
295. Мухамадеев А. Э. Получение ферритов бария и магния с использованием электрохимического синтеза прекурсоров / А. Э. Мухамадеев А. Ф. Дресвянников, А. И. Хайруллина // *Вестник технологического университета*. – 2025. – Т. 28, № 8. – С. 66–69.

296. Gaffar S. Synthesis techniques and advance applications of spinel ferrites: A short review / S. Gaffar, A. Kumar, U. Riaz // *Journal of Electroceramics* – 2023. – Vol. 51, No. 4. – P. 246–257.
297. Dastjerdi O. D. A review of synthesis, characterization, and magnetic properties of soft spinel ferrites / O. D. Dastjerdi, H. Shokrollahi, S. Mirshekari // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2023. – Vol. 153, No. 110797.
298. Hao A. Recent advances in spinel ferrite-based thin films: synthesis, performances, applications, and beyond / A. Hao, X. Ning // *Frontiers in Materials*. – 2021. – Vol. 8, No. 718869.
299. Mukherjee S. Synthesis and characterization of trivalent Al substituted zinc ferrite using ethylene diamine (EDA) as ligand / S. Mukherjee // *Non-Metallic Material Science*. – 2020. – Vol. 2, No. 2. – P. 8–14.
300. Sheikh. A. A Thorough study of zinc ferrite nanoparticles with reference to green synthesis / A. Sheikh, P. Jain // *International Journal of Nanomedicine and Nanosurgery*. – 2016. – Vol. 2, No. 3.
301. Goldman A. Modern ferrite technology / A. Goldman – Springer, New York, 2006. – 438 p.
302. Zhao X. Experimental modelling studies on the removal of dyes and heavy metal ions using ZnFe_2O_4 nanoparticles / X. Zhao, L. Baharinikoo, M. D. Farahani, B. Mahdizadeh, A. A. K. Farizhandi // *Sci. Rep.* – 2022. – Vol. 12, No. 5987.
303. Hu P. Fuel additives and heat treatment effects on nanocrystalline zinc ferrite phase composition / P. Hu, Dean Pana, X. Wang, J. Tian, J. Wang, S. Zhang, A. A. Volinskiy // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2011. – Vol. 323, No. 3. – P. 569-573.
304. Tatarchuk T. Magnesium-zinc ferrites as magnetic adsorbents for Cr (VI) and Ni (II) ions removal: Cation distribution and antistructure modeling / T. Tatarchuk, M. Myslin, I. Lapchuk, A. Shyichuk, A.P. Murthy, R. Gargula, P. Kurzydło, B.F. Bogacz, A.T. Pędziwiatr // *Chemosphere*. – 2021. – Vol. 270, No. 129414.

305. Mahmoodi N. M. Zinc ferrite nanoparticle as a magnetic catalyst: Synthesis and dye degradation / N.M. Mahmoodi // *Materials Research Bulletin*. – 2013. – Vol. 48, No. 10. – P. 4255–4260.
306. Wu K. Zinc ferrite-based gas sensors: a review / K. Wu, J. Li, C. Zhang // *Ceramics International*. – 2019. – Vol. 45, No. 9. – P. 11143–11157.
307. Fareed S. Selective oxygen sensor prepared using Ni-doped zinc ferrite nanoparticles / S. Fareed, A. Jamil, F. Afsar, F. Sher, C. Li, X. Xu, M. A. Rafiq // *Journal of Electronic Materials*. – 2019. – Vol. 48, No. 9. – P. 5677–5685.
308. Pradhan K. Zinc ferrite nanoparticles as electrode material for supercapacitors / K. Pradhan, U. Singh, S. Shukla, S. P. Duttagupta, S. Saxena // *Nanotechnology*. – 2025. – Vol. 36, No. 15. – P. 155401.
309. Anooj E. S. Evaluation of the Zinc Ferrite Nano particles for Bio-applications / E. S. Anooj, S. J. Sreelekshmi, S. T. Gopukumar, P. K. Praseetha // *International Journal of Pharmaceutical Sciences Review and Research*. – 2017. – Vol. 46, No. 4. – P. 22–26.
310. Bhatt K. K. Room temperature magnetism in zinc nano ferrite synthesized by a novel oxalate-ceramic method / K. K. Bhatt, Y. S. Niwate, S. S. Garje, D. C. Kothari // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – Vol. 161. – P. 256–259.
311. Shabel'skaya N. P. Technological features of the preparation of zinc ferrite using a sol-gel process/ N. P. Shabel'skaya, M. A. Egorova, A. M. Radzhabov, V. A. Ul'yanova, Yu. A. Gaidukova // *Inorganic Materials*. – 2023. – Vol. 59, No. 3. – P. 251–256.
312. Семченко В. В. Синтез и каталитические свойства наноразмерного феррита цинка / В. В. Семченко, Н. П. Шабельская, Я. А. Кузьмина // *Успехи современного естествознания* – 2018. – №. 4. – С. 36–41.
313. Zhu H. Microemulsion-based synthesis of porous zinc ferrite nanorods and its application in a room-temperature ethanol sensor / H. Zhu, X. Gu, D. Zuo, Z. Wang, N. Wang, K. Yao // *Nanotechnology*. – 2008. – Vol. 19, No. 40. – P. 405503.

314. Lestari K. R. Morphological of zinc ferrite nanostructure using the hydrothermal synthesis / K. R. Lestari // International Journal of Science Review. – 2022. – Vol. 4, No. 2. – P. 179–184.
315. Дресвянников А.Ф. Синтез феррита цинка в водных растворах с помощью электрогенерированных реагентов / А. Ф. Дресвянников, А. Э. Мухамадеев, Т. П. Султанов // Вестник технологического университета. – 2026. – Т. 29, № 3. – С. 79–85.
316. Kefeni K. K. Photocatalytic application of spinel ferrite nanoparticles and nanocomposites in wastewater treatment: Review / K. K. Kefeni, B. B. Mamba // Sustainable Materials and Technologies. – 2020. – Vol. 23, No. 4. – P. e00140
317. Степанов Б. И. Введение в химию и технологию органических красителей / Б. И. Степанов – изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: «Химия», 1984. – 589 с.
318. Henderson M. A. A surface science perspective on TiO₂ photocatalysis / M. A. Henderson // Surface Science Reports. – 2011. – Vol. 66, No. 6–7. – P. 185–297.
319. Tseng T. K. A review of photocatalysts prepared by sol-gel method for VOCs removal / T. K. Tseng, Y. S. Lin, Y. J. Chen, H. Chu // International Journal of Molecular Sciences. – 2010. – Vol. 11, No. 6. – P. 2336–2361.
320. Lee T. Mussel-inspired nitrogen-doped graphene nanosheet supported manganese oxide nanowires as highly efficient electrocatalysts for oxygen reduction reaction / T. Lee, E. Jeon, B. Kim. Journal of Materials Chemistry. – 2014. – Vol. 2, No. 17. – P. 6167–6173.
321. Mamba G. Graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) nanocomposites: A new and exciting generation of visible light driven photocatalysts for environmental pollution remediation / G. Mamba, A. K. Mishra // Applied Catalysis B Environmental. – 2016. – Vol. 198. – P. 347–377.
322. Casbeer E. Synthesis and photocatalytic activity of ferrites under visible light: A review / E. Casbeer, V. K. Sharma, X. Li // Separation and Purification Technology. – 2012. – Vol. 87, No. 18. – P. 1–14.

323. Dom R. Synthesis of solar active nanocrystalline ferrite, MFe_2O_4 (M: Ca, Zn, Mg) photocatalyst by microwave irradiation / R. Dom, R. Subasri, K. Radha, P. H. Borse // *Solid State Communications*. – 2011. – Vol. 151, No. 6. – P. 470–473.
324. Janasi S. R. The effects of synthesis variables on the magnetic properties of coprecipitated barium ferrite powders / S. R. Janasi, M. Emura, F. J. G. Landgraf, D. Rodrigues // *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. – 2002. – Vol. 238, No. 2–3. – P. 168–172.
325. An G. Barium hexaferrite nanoparticles with high magnetic properties by salt-assisted ultrasonic spray pyrolysis / G. An, T. Hwang, J. Kim, J. Kim, N. Kang, S. Kim, Y. Choi, Y. Choa // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2014. – Vol. 583. – P. 145–150.
326. Aydogan E. Morphology and magnetic properties of barium hexaferrite ceramics synthesized in x wt% NaCl-(100-x) wt% KCL molten salts / E. Aydogan, S. Kaya, A. F. Dericioglu // *Ceramics International*. – 2014. – Vol. 40, No. 1. – P. 2331–2336.
327. Dursun S. Comparison of the structural and magnetic properties of submicron barium hexaferrite powders prepared by molten salt and solid state calcination routes / S. Dursun, R. Topkaya, N. Akdogan, S. Alkoy // *Ceramics International*. – 2012. – Vol. 38, No. 5. – P. 3801–3806.
328. Rashad M. M. Synthesis and magnetic properties of barium hexaferrite powders using organic acid precursor method / M. M. Rashad, I. A. Ibarhim // *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*. – 2013. – Vol. 26, No. 2. – P. 1639–1644.