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

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань, 2026

Работа выполнена на кафедре аналитической химии, сертификации и менеджмента качества Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор **Дресвянников Александр Федорович**

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

Плетнев Михаил Андреевич, доктор химических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Ижевский государственный технический университет им. М.Т. Калашникова», зав. кафедрой химии и химической технологии

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

Защита диссертации состоится 21 декабря 2026 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета 24.2.312.04, созданного на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», по адресу: 420015 г. Казань, ул. Карла Маркса, 68. Зал заседаний Ученого совета, А-330.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» и на сайте https://www.kstu.ru/event.jsp?id=184674

Автореферат диссертации разослан « » октября 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук, доцент Ж.В. Межевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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, 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 $Ba(NO_3)_2$+0,023 М HCl; 0,3 М $Ba(NO_3)_2$+0,046 М HCl; 0,3 М $Ba(NO_3)_2$+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 $Ba(NO_3)_2$+0,03 М $BaCl_2$, что свидетельствует о большей деградации стального анода в условиях поляризации, по сравнению с растворами, содержащими хлороводородную кислоту: с бóльшим 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 $Ba(NO_3)_2$+0,03 М $BaCl_2$ в реакторе-электролизере с плоскопараллельным расположением электродов при плотности анодного тока 100 мА/см^2 в течение двух часов, преимущественно содержит хорошо окристаллизованные гидроксиды, оксиды железа (II, III) и аморфную фазу. Повышение температуры прокаливания осадка с 950 до 1250ºС приводит к росту выхода гексаферрита бария $BaFe_{12}O_{19}$ до 93 %.

4. Установлено, что при электролизе кислых растворов, например, 0,15 М $Zn(NO_3)_2$+0,046 М HCl, образуется осадок, при сушке которого при 100ºС кристаллизуются моноферрит цинка $ZnFe_2O_4$ в кубической структуре шпинели с выходом 96% и минимальным количеством примеси в виде γ-Fe_2O_3. 100 %-ный выход феррита цинка достигается при высокотемпературной обработке (1100°С) 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 объеме 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 мультифункциональных материалов широкого спектра применения» (FZSG-2023-0008) на оборудовании ЦКП «Наноматериалы 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 странице, 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.

Содержание работы

В первой главе представлен аналитический обзор литературы по теме исследования. Описаны основные механизмы анодного поведения железа и влияние природы аниона, в частности NO_3^- и Cl^- ионов. Показаны основные механизмы электрохимического растворения железа по Бокрису и Хойслеру, а также приведены результаты современных исследований с выявлением дополнительных особенностей. Приведено теоретическое обоснование гидролиза соединений Fe(II,III), показано, что в водных растворах солей ионы железа могут присутствовать в различной форме в зависимости от концентрации и кислотности среды. Представлен обзор ферритов, в частности, классификация по типам, структуре и свойствам. Показаны основные методы синтеза ферритов в водных растворах, например, соосаждение, гидротермальный и другие. Детально описаны немногочисленные электрохимические методы синтеза ферритов. Перечислены области применения синтезированных посредством химических и электрохимических методов ферритов, их физико-химические свойства (магнитные, диэлектрические, оптические, фотокаталитические).

По результатам аналитического обзора литературы дано обоснование актуальности исследований, проводимых в рамках данной диссертационной работы, сформулированы цель, задачи, научная новизна и практическая значимость работы.

В второй главе описаны объекты и методики экспериментальных исследований. Оценку эффективности анодного растворения стали изучали методами поляризационных измерений, хронопотенциометрии, циклической вольтамперометрии и гравиметрии. В качестве объекта исследования выбрана углеродистая сталь Ст3 (содержит ~98% железа), а также растворы, содержащие нитраты бария и цинка, хлорид бария и хлороводородную кислоту. Кроме того, применяли электролиты, содержащие допирующие ионы: магний, кобальт, церий. Для определения фазового и элементного состава твердофазных образцов и размера частиц использовали методы рентгенофазового, термического, электронномикроскопического и локального энергодисперсионного (ЭДА) анализа, динамического светорассеяния.

В третьей главе представлены результаты потенциометрического титрования исследуемых сред, поляризационных измерений, а также анализ полученных дисперсных образцов до и после термической обработки. Для изучения электрохимического поведения стали Ст3 в исследуемых средах использовались методы линейной и циклической вольтамперометрии, хронопотенциометрии.

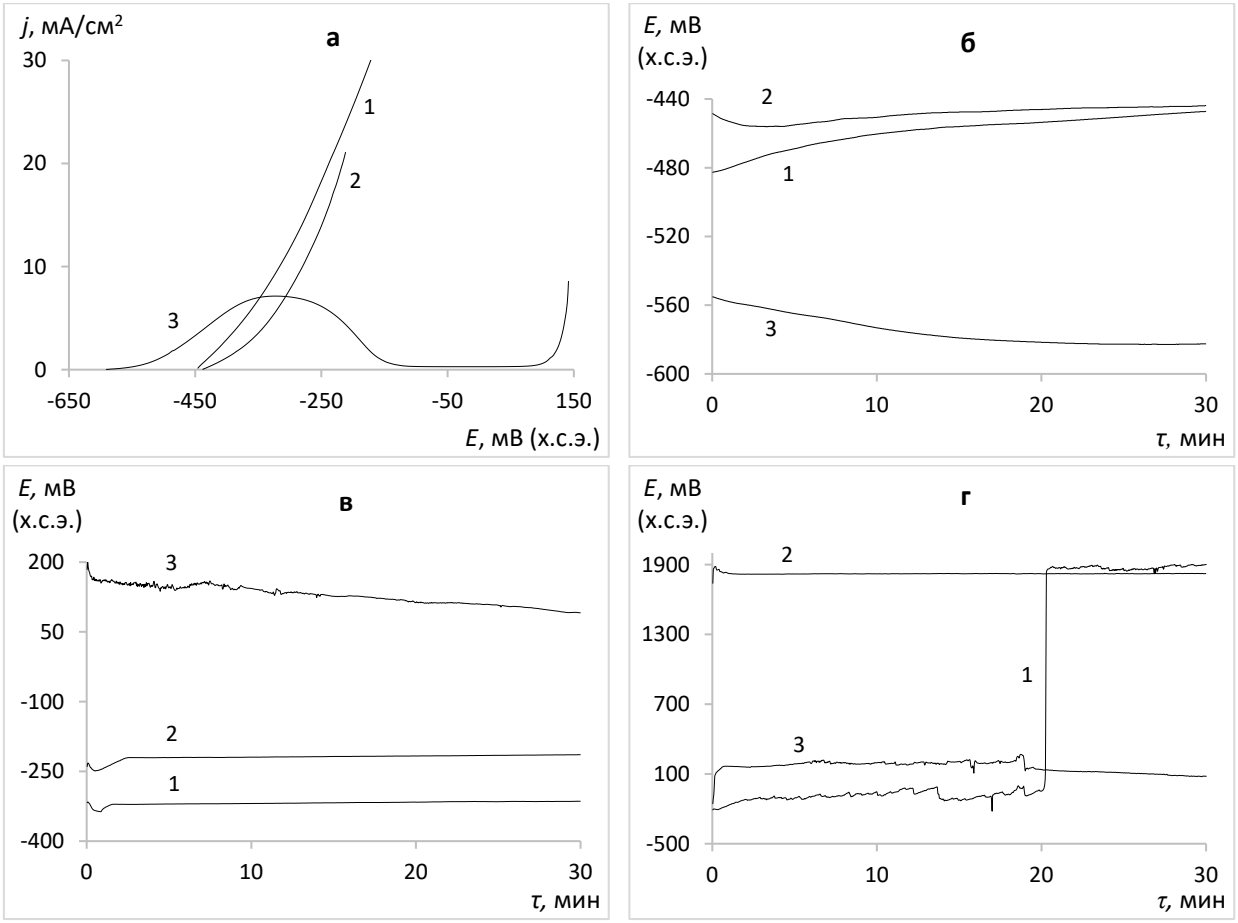


Рисунок 1 Анодные поляризационные кривые (а) и хронопотенциограммы стали Ст3 (б – 0; в – 30 мА/см^2; г – 100 мА/см^2) в растворах: 1 – 0,3 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,046 М HCl; 2 – 0,3 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,023 М HCl; 3 – 0,3 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,046 М $BaCl_2$

Из поляризационных кривых видно, что в исследуемых растворах 1, 2 имеет место достаточно интенсивное анодное растворение стального электрода (рис. 1, а). При этом токи достигают высоких значений (десятки мА/см^2). При уменьшении концентрации HCl в растворе электролита поляризация электрода возрастает. Поляризационная кривая стали в растворе 3 имеет сложный вид, характерный для пассивирующихся металлов. На кривой четко прослеживаются три участка: область активного растворения, пассивности и выделения кислорода.

Таблица 1 – Электрохимические характеристики анода в исследуемых растворах

№ п/п	Состав электролита, моль/л	j, А/дм^2	$E_{стац}$, мВ	BT_a, %	$V_{ок}$, мг/см^2·ч
1	0,3 $Ba(NO_3)_2$+0,046HCl	3	-454	93,52	29,18
2	0,3 $Ba(NO_3)_2$+0,023 HCl	3	-442	35,97	11,22
3	0,3 $Ba(NO_3)_2$+0,03 $BaCl_2$	20	-595	72,62	151,04

В растворе 1 BT_a близок к 100% благодаря растворению железа как по электрохимическому, так и химическому механизму за счет влияния хлороводородной кислоты (табл. 1). В растворе 3 наблюдается наибольшая скорость окисления электрода ввиду высокой анодной плотности тока, а также в два раза

большего количества ионов хлора в растворе, при этом $ВТ_а$ примерно на 20% ниже, чем в растворе 1. Наименьшие показатели $ВТ_а$ и $V_{ок}$ зафиксированы в растворе 1.

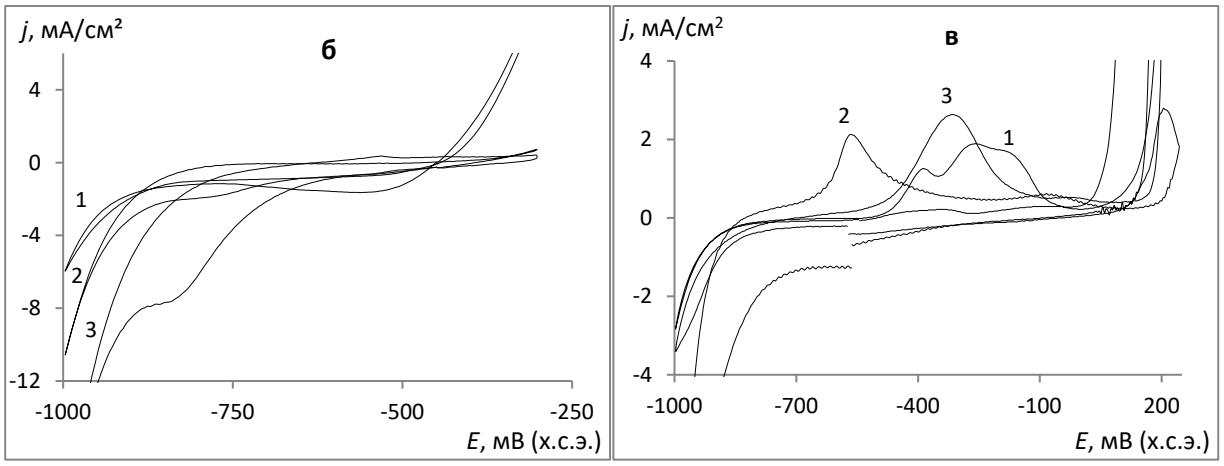


Рисунок 2 ЦВА кривые стали Ст3 при разной скорости развертки потенциала (1 – 1 мВ/с; 2 – 10 мВ/с; 3 – 100 мВ/с) в растворах: б – 0,3 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,023 М HCl; в – 0,3 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,046 М $BaCl_2$

Согласно ЦВА кривым (рис. 2), можно констатировать значительное влияние скорости развертки потенциала на анодный и катодный процессы. В растворе, содержащем большее количество HCl с ростом скорости развертки потенциала, увеличивается анодная поляризация электрода, что приводит к торможению анодного процесса, при этом скорость катодного процесса возрастает. В растворе, содержащем меньшее количество HCl, анодный процесс тормозится интенсивнее.

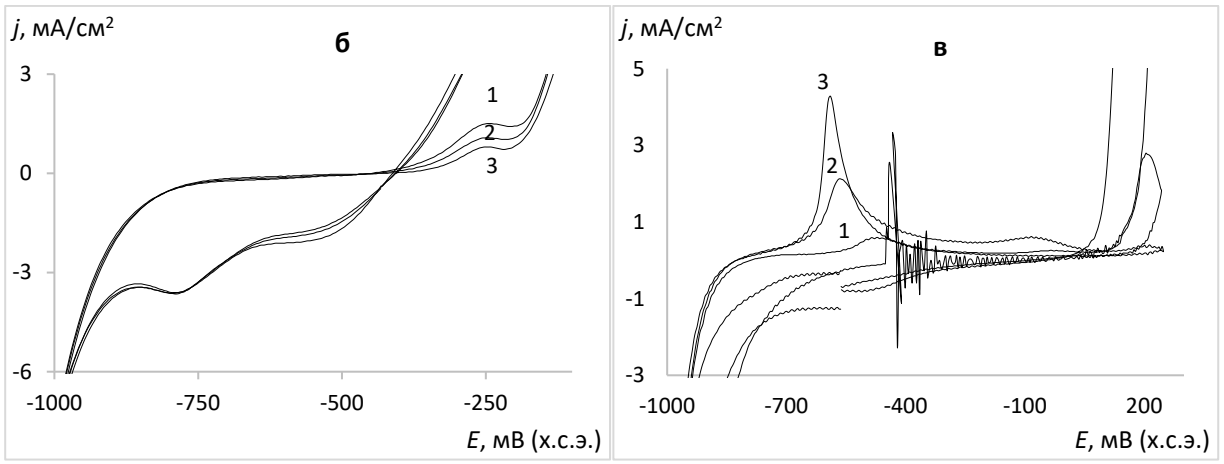


Рисунок 3 ЦВА кривые стали Ст3 при многократном циклировании потенциала (1 – 1 цикл; 2 – 5 циклов; 3 – 10 циклов) в растворах: б – 0,3 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,023 М HCl; в – 0,3 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,046 М $BaCl_2$

Смещение координат ЦВА-кривой в ходе многократного циклирования (рис. 3) в область более отрицательных значений потенциала свидетельствует о потере стабильности металла в условиях анодного растворения. Таким образом, в выбранных средах сталь Ст3 является хорошо растворимым анодом. Это позволяет использовать данный электрод при синтезе прекурсоров сложных оксидов в условиях электрогенерирования реагентов.

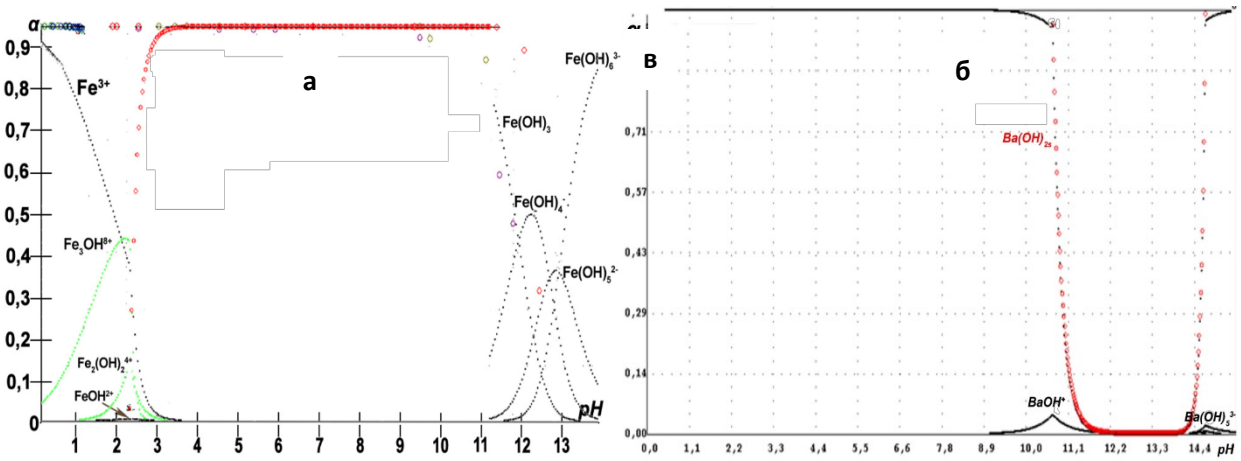


Рисунок 4 Экспериментальные кривые остаточной концентрации системы Fe(III) – H_2O – OH^- (а) и расчетные кривые мольных долей соединений систем Fe(II) – H_2O – OH^-, Fe(III) – H_2O – OH^-, Ba(II) – H_2O – OH^- (б)

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. Моделирование систем Fe(II) – H_2O – OH^-, Fe(III) – H_2O – OH^- и Ba(II) – H_2O – OH^- с учетом образования твердых фаз для последующей оценки возможности их формирования в водных растворах (рис. 4), показывает, что ионы железа (II, III) и бария (II) не образуют совместные гетероядерные аквагидроксокомплексы на всем диапазоне значений pH.

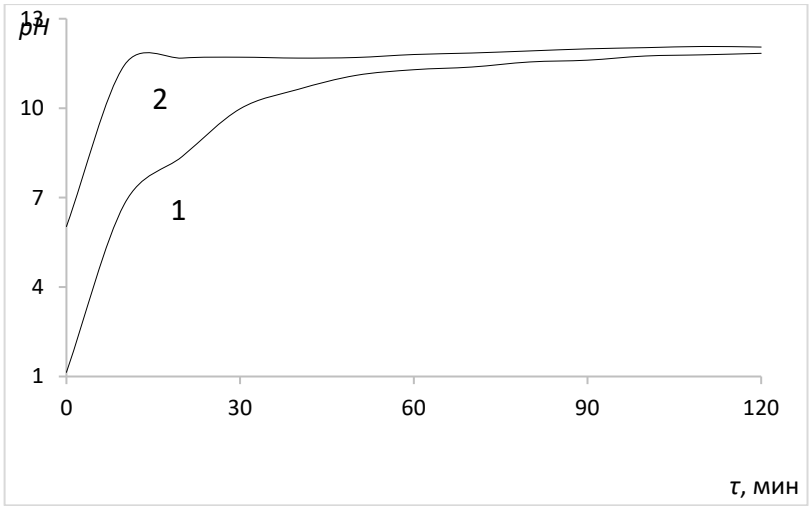


Рисунок 5 Изменение pH растворов электролитов в процессе электролиза:
1 - 0,3 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,046 М HCl; 2 - 0,3 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,03 М $BaCl_2$

Многочисленные исследования подчеркивают важность учета конвекции при электролизе и получении в ходе его продуктов. Считается, что конвективный перенос вещества в объеме электролита обусловлен направленным движением пузырьков водорода, выделяющегося на катоде и увлекающих за собой массы электролита и реагирующих веществ. Движение пузырьков водорода происходит по сложной

траектории, обусловленной приложением выталкивающей силы и силы Лоренца, возникающей вследствие действия электромагнитного поля. Такое сложное вихреобразное движение пузырьков вызывает конвекционное перемещение жидкости, которое обусловливает перенос ионов гидроксила от катода к периферии реактора – электролизера, способствуя их распространению во всем объеме электролита. Это отражается в виде характерных зависимостей изменения pH реакционной смеси в объеме бездиафрагменного электролизера от времени, представленных на рисунке 5. Данное явление позволяет повысить полноту соосаждения соединений железа и бария и других элементов в объеме реактора-электролизера. Следует заметить, что этот процесс зависит от состава электролита: в растворе 1 наблюдается более плавная зависимость pH от времени, нежели в растворе 2.

Методом рентгенофазового анализа синтезированных образцов установлено (рис. 6, табл. 2), что осадок, полученный в реакторе-электролизере с плоскопараллельным расположением электродов и электролитом 0,3 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,03 М $BaCl_2$ при плотности анодного тока 100 мА/см^2 в течение двух часов, содержит преимущественно окристаллизованные гидроксиды и оксиды железа (II, III). Соединения бария в осадке находятся в аморфном состоянии. Повышение температуры его прокаливания с 950^0 до 1250^oC приводит к формированию гексаферрита бария $BaFe_{12}O_{19}$, содержание в образце которого растет с повышением температуры и достигает 93 %. Фазовые превращения осадка косвенно подтверждаются данными синхронного термического анализа и ИК -спектроскопии.

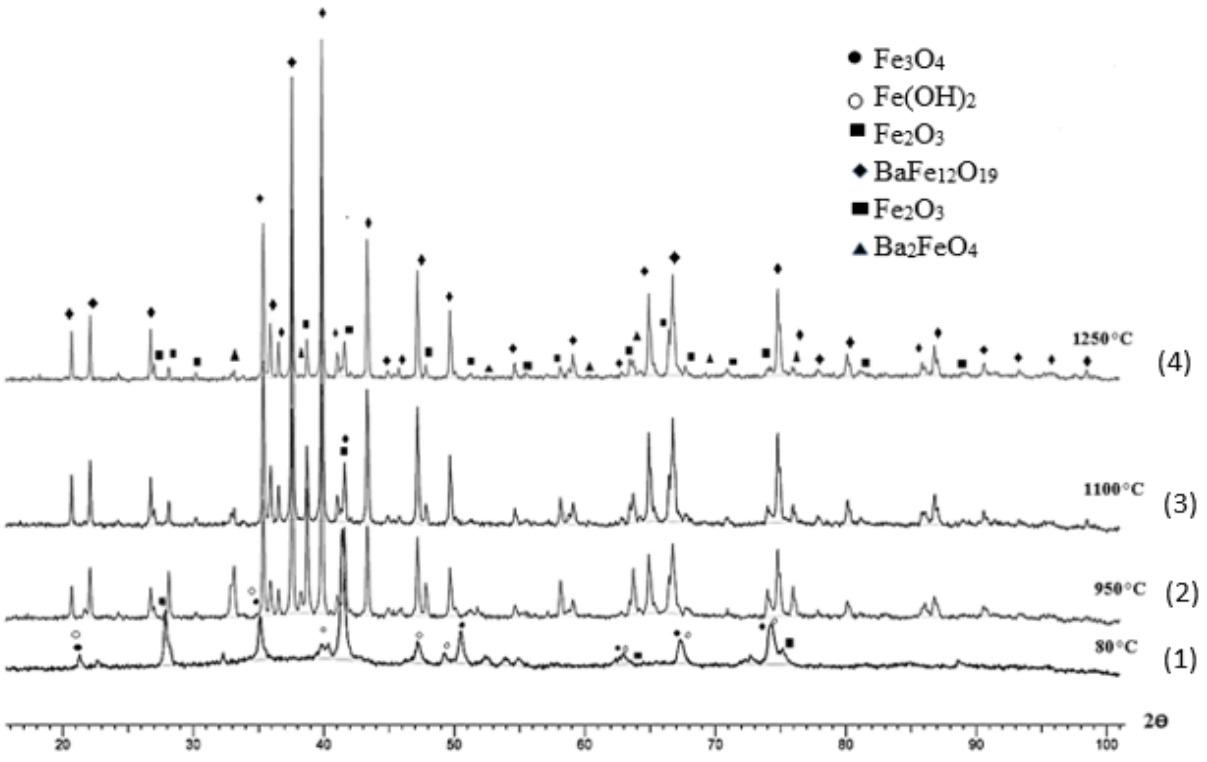


Рисунок 6 Рентгеновские дифрактограммы исследуемых образцов, полученных при температуре: 1 – 80°C; 2 – 950°C; 3 – 1100°C; 4 – 1250°C.

Таблица 2 – Данные рентгенофазового анализа исследуемых образцов

№, п/п	Фазовый состав	Содержание, %	ОКР, нм	Пространственная группа	Тип кристаллической решётки (сингония)	Параметры элементарной ячейки, Å			
						a	B	C	Z
1	Fe_3O_4	45	34	P63/mmc (194)	Кубическая	8.39	-	-	-
	$Fe(OH)_2$	53	34	Bb21m(36)	Кубическая	8.36	-	-	16
	Fe_4O_5	2	139	P41 31(213)	Орторомбическая	2.84	9.70	12.30	-
	Fe_2O_3	~1	-	R-3c(167)	Гексагональная	5.03	13.77	-	-
2	$BaFe_{12}O_{19}$	69	59	P63/mmc (194)	Гексагональная	5.89	-	23.19	-
	Fe_2O_3	27	63	R-3c(167)	Гексагональная	5.03	-	13.75	-
	Ba_2FeO_4	4	28	Cmc21(36)	Орторомбическая	8.45	19.04	5.38	8
3	$BaFe_{12}O_{19}$	86	65	P63/mmc (194)	Гексагональная	5.89	-	23.19	-
	Fe_2O_3	12	68	R-3c(167)	Гексагональная	5.03	-	13.75	-
	Ba_2FeO_4	2	89	Cmc21(36)	Орторомбическая	8.45	19.04	5.38	8
4	$BaFe_{12}O_{19}$	93	73	P63/mmc (194)	Гексагональная	5.89	-	23.19	-
	Fe_2O_3	6	86	R-3c(167)	Гексагональная	5.03	-	13.75	-
	Ba_2FeO_4	1	92	Cmc21(36)	Орторомбическая	8.45	19.04	5.38	8
5	$BaFe_{12}O_{19}$	89	68	P63/mmc (194)	Гексагональная	5.89	-	23.19	-
	Fe_2O_3	11	81	R-3c(167)	Гексагональная	5.03	-	13.75	-

Примечание: 1-4 применялся электролизер с плоскопараллельным расположением электродов; 5 – коаксиальный электролизер.

Содержание гексаферрита бария в образце, полученном путем прокаливания при 1100°С осадка, отобранного из реактора-электролизера с коаксиальным расположением электродов, также приближается к 90%.

Для получения представления о морфологии, размере микрочастиц, элементном составе продуктов синтеза, проводили электронно-микроскопический анализ и, параллельно, картирование распределения элементов по поверхности частиц (рис. 7, 8).

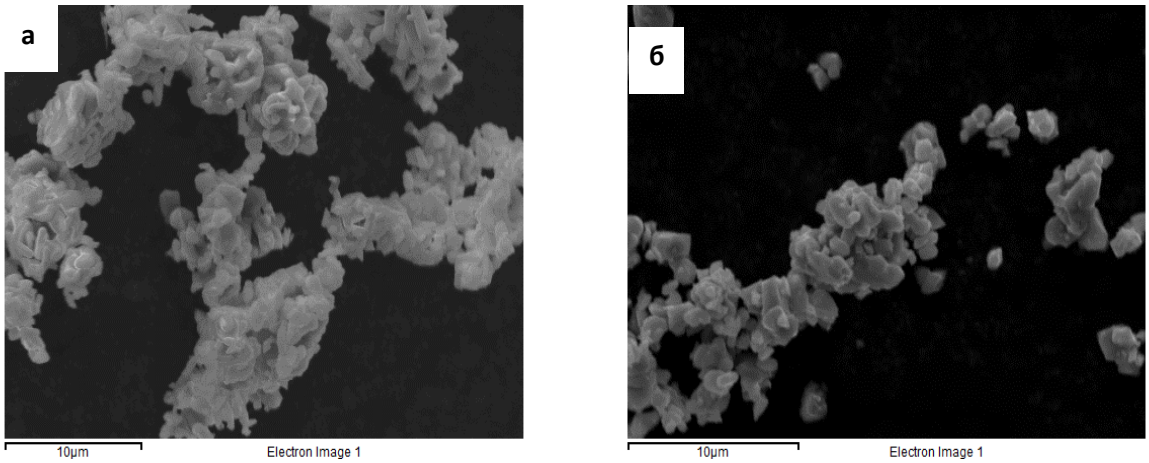


Рисунок 7 Микроизображения частиц гексаферрита бария, синтезированных при 1250°С (а) и 1100°С (б)

Примечание: а – образец 3; б – образец 1 (таблицы 1).

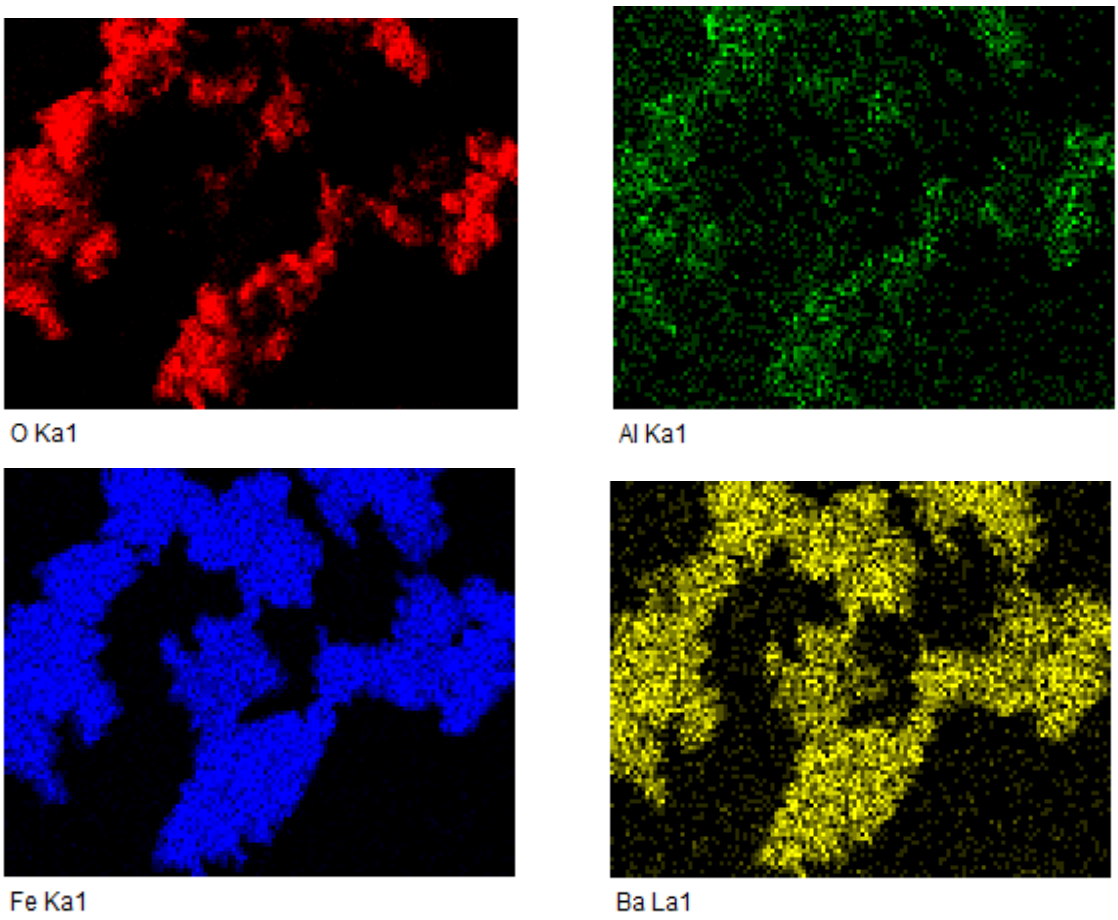


Рисунок 8 Результаты ЭДА образца, полученного прокаливанием осадка при 1250°С (образец 3, табл. 1)

Таблица 3 – Данные элементного анализа исследуемого образца

Элементы, %ат.			
O	Al	Fe	Ba
43,88	0,34	51,21	4,58

Локальный элементный анализ произвольного участка частиц гексаферрита бария демонстрирует наличие минимального количества примесей, например, алюминия - около 0,34 % ат. (табл. 3). Результаты элементного анализа микрочастиц коррелируют с данными фазового состава исследуемого образца.

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

$$\text{Fe-анод} \xrightarrow{0.3\ \text{M}\ Ba(NO_3)_2+0.03\ M\ BaCl_2,\ 20\ \frac{\text{А}}{\text{дм}^2},\ \text{T=100}^\circ\text{C}} \text{Fe(OH)}_2 + \text{Fe}_3\text{O}_4 \xrightarrow{\text{T=950}^\circ\text{C}} \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} +$$

$$+ \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ba}_2\text{FeO}_4 \xrightarrow{\text{T=1100}^\circ\text{C}} \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 + \text{Ba}_2\text{FeO}_4 \xrightarrow{\text{T=1250}^\circ\text{C}} \text{BaFe}_{12}\text{O}_{19} + \alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$$

При электролизе с растворимым стальным анодом раствора 0,15 М $Zn(NO_3)_2$+0,046 М HCl образуется осадок, в котором после высушивания при достаточно низкой температуре (100°С) обнаруживается моноферрит цинка и присутствие в образце незначительного количества γ-Fe_2O_3 (маггемит). При термической обработке осадка (табл. 4) образуется конечный продукт, состоящий исключительно из $ZnFe_2O_4$.

Таблица 4 – Результаты рентгенофазового анализа синтезированных образцов после низко- и высокотемпературной термообработки

№ п/п	Состав электролита	Т, °С	Фазовый состав Образца	Содержание, %	ОКР, нм	Пространственная группа	Тип кристаллической решётки (сингония)
1	0,15 М $Zn(NO_3)_2$ + 0,046 М HCl	100	$ZnFe_2O_4$	96	22	Fd-3m(227)	кубическая
			γ-Fe_2O_3	4	-	P41212(92)	тетрагональная
2		1100	$ZnFe_2O_4$	100	78	Fd-3m(227)	кубическая

Условная схема процесса синтеза:

$$\text{Fe-анод} \xrightarrow{0.15\ \text{M}\ Zn(NO_3)_2 + 0{,}046\ \text{M}\ HCl,\ 5\ \frac{\text{А}}{\text{дм}^2},\ T=100^{\circ}C} ZnFe_2O_4 + \gamma\text{-}Fe_2O_3 \xrightarrow{T=1100^{\circ}C} ZnFe_2O_4$$

Экспериментально доказанным фактом является формирование при электролизе кислых растворов нитрата бария, содержащих ионы магния (II), кобальта (II), фаз моноферритов бария, магния, кобальта. При введении в данный раствор ионов Ce (III), в случае прокаливания осадка, кроме фазы гексаферрита бария, наблюдается формирование фазы CeO_2. В результате электролиза раствора 1,0 М $Sr(NO_3)_2$+0,05 М HCl получен осадок, прокаливание которого при 1100^0C позволило получить продукт с содержанием 44 % $SrFe_{12}O_{19}$.

В четвертой главе представлены фотокаталитические и магнитные характеристики синтезированных дисперсных материалов.

Для оценки эффективности полученные образцы ферритов испытывали на предмет установления их фотокаталитических свойств. В качестве модельного взят водный раствор (100 мг/л) красителя Активного ярко-голубого КХ (3′-(3,5-дихлортриазолиламино)-4-фениламино-1-аминоантрахинон-2-сульфокислоты динатриевая соль) – соединение с брутто-формулой $C_{23}H_{12}C_{l2}N_6Na_2O_8S_2$, (молярная масса 681,40 г/моль), это дихлортриазиновый активный краситель, применяемый в текстильной промышленности и обладающий умеренной токсичностью.

Результаты исследований показали (табл. 5), что образец 1, представленный преимущественно фазой гексаферрита бария, обеспечивает достаточно высокую эффективность деградации красителя (Р) в модельном растворе. При этом данный образец демонстрирует хорошую стабильность, что делает его достойным претендентом на практическое применение при очистке сточных вод.

Таблица 5 – Результаты оценки фотокаталитической активности исследуемых образцов

№	Фазовый состав образца, % масс.	Время, мин	Р, %
1	$BaFe_{12}O_{19}$ - 94 Fe_2O_3 - 6	30	37,4
2	$CoFe_2O_4$ - 64 α-Fe_2O_3 - 32 $BaFe_{12}O_{19}$ – 4		14,6
3	$ZnFe_2O_4$ – 100		10,4

Кроме того, проводили измерение магнитных свойств синтезированных дисперсных образцов: магнитный момент, магнитная восприимчивость и магнитная анизотропия, которые используют для описания магнитных частиц.

Магнитные петли гистерезиса некоторых исследуемых образцов представлены на рисунке 9, магнитные характеристики сведены в таблицу 6.

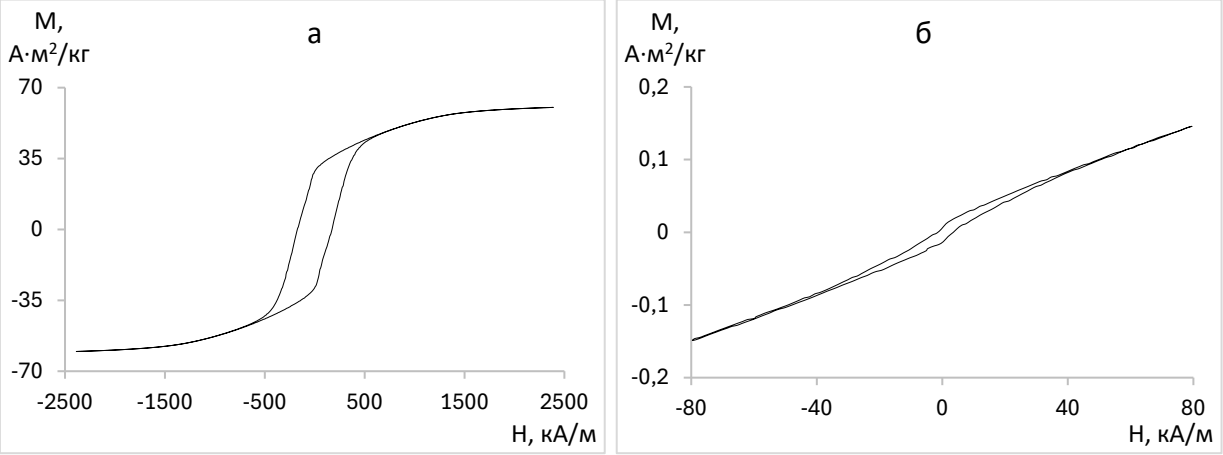


Рисунок 9 Магнитные петли гистерезиса исследуемых образцов ферритов: а – $BaFe_{12}O_{19}$; б – $ZnFe_2O_4$

Таблица 6 – Магнитные характеристики исследуемых образцов

№ образца	Фазовый состав образца, % масс.	M_s, А·м²/кг	M_r, А·м²/кг	H_c, кА/м	M_r/M_s
1	$BaFe_{12}O_{19}$ - 94 Fe_2O_3 - 6	60,2	28,5	173,5	$4{,}7\cdot10^{-1}$
2	$ZnFe_2O_4$ - 100	3,4	0,015	5,8	$4{,}4\cdot10^{-3}$

Образец 1 – порошок гексаферрита 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 173,5 кА/м. Исходя из полученных данных (рис. 9, табл. 6) можно констатировать, что у образца 1 значение H_c достаточно высоко, что указывает на формирование магнитотвердого материала, перспективного для создания постоянных магнитов. Образец 2, идентифицированный как моноферрит цинка, является классическим антиферромагнетиком с практически отсутствующей петлей гистерезиса, пренебрежимо малыми 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 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,023 М HCl; 0,3 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,046 М HCl; 0,3 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,03 М $BaCl_2$ 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 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,023 М HCl; 0,3 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,046 М HCl; 0,3 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,03 М $BaCl_2$ значения стационарного потенциала составляют: -442 мВ; -454 мВ; -595 мВ, а анодного выхода по току: 36%; 94%; 73 %, соответственно. При циклировании наибольшее смещение потенциала порядка 100 мВ в сторону более отрицательных значений наблюдается в растворе 0,3 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,03 М $BaCl_2$, что свидетельствует о большей деградации стального анода в условиях поляризации, по сравнению с растворами, содержащими хлороводородную кислоту: с бóльшим 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 М $Ba(NO_3)_2$ + 0,03 М $BaCl_2$ в реакторе-электролизере с плоскопараллельным расположением электродов при плотности анодного тока 100 мА/см^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^{o}C приводит к росту выхода гексаферрита бария $BaFe_{12}O_{19}$ до 93 %.

5. Выявлено, что при использовании кислых растворов при электролизе, например, 0,15 М $Zn(NO_3)_2$ + 0,046 М HCl, получают осадок, при сушке которого при 100^{0}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 γ-Fe_2O_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·м^2/кг, остаточной намагниченности M_r 28,5 А·м^2/кг, коэрцитивной силы H_c 175 кА/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 работ, опубликованных автором по теме диссертации

Публикации в журналах, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Министерства науки и высшего образования Российской Федерации:

1. Dresvyannikov A.F., Mukhamadeev A.E., Khairullina A.I., Valeeva E.E. Electrochemical synthesis of barium ferrite precursors using recycled industrial iron // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология / Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya / ChemChemTech. 2025. Т. 68. № 12. С. 74-82.
2. Дресвянников А.Ф., Мухамадеев А.Э. Синтез гексаферрита бария с использованием электрогенерированных реагентов // Неорганические материалы. 2026. Т. 62. № 5. С. 523-538.
3. Мухамадеев А.Э., Дресвянников А.Ф., Григорьева И.О. Синтез дисперсных железосодержащих оксидных систем с применением электрохимического растворения углеродистой стали // Вестник технологического университета. 2024. Т. 27. № 9. С. 71-75.
4. Мухамадеев А.Э., Дресвянников А.Ф. Синтез феррита кобальта с применением электрогенерированных реагентов // Вестник технологического университета. 2025. Т. 28. № 6. С. 61-64.
5. Мухамадеев А.Э., Дресвянников А.Ф., Хайруллина А.И. Получение ферритов бария и магния с использованием электрохимического синтеза прекурсоров // Вестник технологического университета. 2025. Т. 28, № 8. С. 66-69.
6. Мухамадеев А.Э., Дресвянников А.Ф. Синтез замещенного гексаферрита бария с применением электрогенерированных реагентов // Бутлеровские сообщения. 2025. Т. 84, № 10. С. 52-57.
7. Мухамадеев А.Э., Бахтеев С.А., Юсупов Р.А., Дресвянников А.Ф. Формирование прекурсоров оксидных систем на основе Fe(II, III) и Ba(II) в водных растворах // Вестник технологического университета. 2025. Т. 28. № 11. С. 112-119.
8. Мухамадеев А.Э., Дресвянников А.Ф., Султанов Т.П. Синтез феррита цинка в водных растворах с помощью электрогенерированных реагентов // Вестник технологического университета. 2026. Т. 29, № 3. С. 79-85.

Публикации в других научных изданиях и сборниках конференций:

1. Мухамадеев А.Э., Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф. Электрохимический синтез дисперсных ферритов бария и стронция из отходов железа // Приоритетные направления развития науки и технологий : доклады XXXI международной науч.-практич. конф. – Тула, 2022. С. 5-9.
2. Мухамадеев А.Э., Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф. Направленный электрохимический синтез сложных оксидных систем на основе железа для создания эффективных электродных материалов // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах : материалы X Всероссийской конференции с международным участием – Воронеж, 23-25 сентября 2024 г. С. 91-92.
3. Мухамадеев А.Э., Дресвянников А.Ф., Григорьева И.О. Получение гексаферритов бария и стронция с использованием электрохимического метода // XXII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии : сборник тезисов докладов – Фед. тер. «Сириус», С. 7-12 октября 2024 г. С. 174.
4. Мухамадеев А.Э., Дресвянников А.Ф., Григорьева И.О. Получение ферритов бария с использованием анодного растворения углеродистой стали // Фундаментальные и прикладные вопросы электрохимического и химико-каталитического осаждения и защиты металлов и сплавов : сборник тезисов докладов III Междунар. конф., памяти член-кор. РАН Ю.М. Полукарова, Москва, 26-27 ноября 2024 г. С. 131.
5. Мухамадеев А.Э., Григорьева И.О., Дресвянников А.Ф. Электрохимическая переработка некондиционного металлического железа с образованием сложных оксидных систем // Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии : сборник тезисов докладов I Всерос. науч. конф. с междунар. уч., Казань, 20-23 ноября 2023 г., С. 60-62.
6. Мухамадеев А.Э., Дресвянников А.Ф. Получение ферритов в электролизере с растворимым анодом // Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии : сборник тезисов докладов II Всерос. науч. конф. с междунар. уч., Казань, 28-31 октября 2025 г., С. 84-86.
7. Мухамадеев А.Э., Дресвянников А.Ф., Григорьева И.О., Хайруллина А.И. Закономерности поведения стального анода при синтезе прекурсоров ферритов бария // Теоретические и прикладные аспекты электрохимических процессов и защита от коррозии : сборник тезисов докладов II Всероссийской науч. конф. с междунар. уч., Казань, 28-31 октября 2025 г., С. 84-86.