

А. Э. Мухамадеев, А. Ф. Дресвянников

**СИНТЕЗ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭЛЕКТРОГЕНЕРИРОВАННЫХ РЕАГЕНТОВ***Ключевые слова: электролиз, сталь 3, анодное растворение, ионы кобальта, феррит кобальта, гексаферрит бария.*

*В данном исследовании продемонстрирована возможность получения ферритов из растворов, содержащих нитрат-ионы, катионы  $Ba^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  электрохимическим методом, основанном на анодном растворении стального электрода в коаксиальном электролизере с последующей термообработкой малорастворимых продуктов электролиза. Экспериментально определены: кислотность раствора pH до и после электролиза, анодный выход по току  $BT_a$ , скорость окисления анода  $V_a$ . Показано, что анодный выход по току превышает 100% вследствие протекания процесса растворения электрода как по электрохимическому, так и по химическому механизму. Интенсивное выделение водорода на катоде способствует организации специфического гидродинамического режима, обеспечивающего интенсивное перемешивание. Генерирование ионов  $OH^-$  на катоде способствует более полному осаждению гидроксидных соединений. Методом рентгеновской дифрактометрии определен фазовый состав продуктов электролиза. Установлено, что при  $100^\circ C$  образуется феррит кобальта, а также оксид железа (III) - гематит в соотношении  $\sim 1:1$ . Высокотемпературная обработка ( $1100^\circ C$ ) несколько увеличивает содержание в образце феррита кобальта (до 64%) и способствует образованию гексаферрита бария в незначительных количествах. ОКР феррита кобальта при этом также возрастает, достигая 43 нм. Отмечены нежелательные явления, протекающие при электролизе, сопряженные с осаждением кобальта на катоде в виде гидроксидов и оксидов, вследствие чего концентрация ионов  $Co^{2+}$  в растворе уменьшается, а также пассивацией металла анода, в некоторых случаях, вплоть до полного прекращения его растворения ввиду присутствия нитрат-ионов с достаточно высокой концентрацией.*

А. E. Mukhamadeev, A. F. Dresvyannikov

**SYNTHESIS OF COBALT FERRITE BY ELECTROGENERATED REACTANTS***Keywords: electrolysis, steel 3, anodic dissolution, cobalt ions, cobalt ferrite, barium hexaferrite.*

*This study demonstrates the possibility of obtaining ferrites from solutions containing nitrate ions and  $Ba^{2+}$  and  $Co^{2+}$  cations using an electrochemical method based on the anodic dissolution of a steel electrode in a coaxial electrolyzer followed by heat treatment of the poorly soluble electrolysis products. The following parameters were determined experimentally: solution acidity (pH) before and after electrolysis, anode current yield ( $BT_a$ ), and anode oxidation rate ( $V_a$ ). It was shown that the anode current yield exceeds 100% due to the electrode dissolution process proceeding by both electrochemical and chemical mechanisms. Intensive hydrogen evolution at the cathode contributes to the organization of a specific hydrodynamic regime that ensures intensive mixing. The generation of  $OH^-$  ions at the cathode contributes to a more complete precipitation of hydroxide compounds. The phase composition of the electrolysis products was determined by X-ray diffractometry. It was established that at  $100^\circ C$ , cobalt ferrite and iron (III) oxide (hematite) are formed in a ratio of  $\sim 1:1$ . High-temperature treatment ( $1100^\circ C$ ) slightly increases the cobalt ferrite content in the sample (up to 64%) and promotes the formation of barium hexaferrite in insignificant amounts. The average crystal size of cobalt ferrite also increases, reaching 43 nm. Undesirable phenomena occurring during electrolysis were noted, associated with the precipitation of cobalt on the cathode in the form of hydroxides and oxides, as a result of which the concentration of  $Co^{2+}$  ions in the solution decreases, as well as passivation of the anode metal, in some cases up to complete cessation of its dissolution due to the presence of nitrate ions in a sufficiently high concentration.*

**Введение**

Ферриты бария, сочетающие в себе высокие магнитные свойства, широко используются в качестве материалов постоянных магнитов. Благодаря своим уникальным свойствам: высокой магнитной анизотропии, высокой температуры Кюри, механической твердости, отличной химической стабильностью и коррозионной стойкостью, они широко применяются в качестве электрических и микроволновых устройств, катализаторов, устройств хранения и записи данных и др. [1]. 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 СВЧ и других 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 в небольших количествах различными элементами ( $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Ce^{4+}$ ,  $Bi^{2+}$  и др). Так, например, в работе [2] исследованы свойства поглощения электромагнитных полей и микроволн композициями  $Co^{2+}-Si^{4+}$  замещённого гексаферрита

бария. В исследовании [3] 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 ортоферриты никеля и кобальта со структурой шпинели. Наряду с традиционным применением соединений системы  $MFe_2O_4$  ( $M=Ni, Co$ ) в качестве магнитомягких материалов [4-6], ферриты используют как материал сенсоров для определения малых концентраций газов [7, 8], анодов в производстве литиевых источников тока [9], полупроводниковых материалов [10], для защиты от электромагнитных излучений [11, 12], в системах адресной доставки лекарств [13].

Ферриты бария получают такими методами, как: керамический, соосаждения, гидротермальный, золь-гель, цитратный и др. [14-15]. Их общим недостатком является применение высоких температур для получения ферритных фаз. Одним из перспективных приемов получения ферритов разных типов считается электрохимический метод [16-18]. 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 нереализован. Поскольку одними из массово производимых и наиболее современных ферритных материалов являются гексаферриты бария, то целью настоящего исследования является разработка относительно простого и доступного способа получения образцов, содержащих ферриты бария и кобальта, с применением электрогенерированных реагентов.

### Экспериментальная часть

Электрохимический синтез гексаферрита бария, допированный кобальтом, проводился в бездиафрагменном коаксиальном электролизере с цилиндрическим анодом из стали (Ст.3) и катодом из нержавеющей стали в виде стержня, причем

Таблица 1 – Условия электролиза

Table 1 – Electrolysis conditions

Состав электролита, моль/л	Рабочий объем электролита, л	Плотность тока, А/дм <sup>2</sup>	Напряжение, В (в начале и конце электролиза)	Продолжительность, час
0,15 $Ba(NO_3)_2$ 0,15 $Co(NO_3)_2$ 0,046 HCl	0,18	3	9,7-6,3	2

### Результаты и обсуждение

Следует заметить, что анодный выход по току по железу превышает 100%, что, по всей видимости, связано с параллельным протеканием, наряду с электрохимическим процессом, химического

растворения железа. В процессе электролиза 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, площадь анода во много раз превышала площадь катода ( $S_a \gg S_k$ ). При проведении экспериментов использовали источник постоянного тока марки Mastech. В качестве электролита применяли водный раствор солей: нитрата бария (х.ч.), нитрата кобальта (ч.д.а.) с небольшим количеством концентрированной соляной кислоты (х.ч.). Условия электролиза представлены в таблице 1. ( $S_a \gg S_k$ ). При проведении экспериментов использовали источник постоянного тока марки Mastech. В качестве электролита применяли водный раствор солей: нитрата бария (х.ч.), нитрата кобальта (ч.д.а.) с небольшим количеством концентрированной соляной кислоты (х.ч.). Условия электролиза представлены в таблице 1.

Для созревания осадка его подвергали выдержке в маточном растворе в течение суток. Далее осадок отфильтровывали, многократно промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали при температуре 100°C. Полученный образец прокаливали в муфельной печи при температуре 1100°C. Методом рентгеновской дифракции определяли фазовый состав исследуемых объектов.

В ходе эксперимента также определяли: анодный выход по току  $V_{Ta}$ , скорость окисления анода  $V_a$ , рН электролита (до и после электролиза), массу осадка  $m_{осадка}$  и удельную электропроводность раствора  $\chi$ .

Определение фазового состава синтезированных образцов производился методом рентгенофазового анализа с помощью рентгеновского дифрактометра D2 PHASER, Bruker. Идентификацию кристаллических фаз осуществляли путем сопоставления полученных экспериментальных значений межплоскостных расстояний и относительных интенсивностей с эталонными, приведенными в международной картотеке PDF-2. Значения параметров кристаллитов D(ОКР) рассчитывались с помощью программы EVA по базовому уравнению Селякова-Шеррера.

растворения железа. В процессе электролиза 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 гидроксила по направлению снизу-вверх, от центра к периферии. Интенсивное выделение водорода также

способствует перемешиванию электролита и более полному взаимодействию электрогенерированных реагентов и компонентов раствора.

Таблица 2 – Результаты исследований

Table 2 – Research results

κ, мСм/см	ВТ <sub>а</sub> , %	V <sub>а</sub> , мг/см <sup>2</sup> ·ч	рН раствора при электролизе		Посадка, 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 рентгенофазовоструктурного анализа (таблица 3 и рис.1) в образце, термообработанном при 100°C, зафиксировано появление кристаллической фазы ортоферрита кобальта и некоторого количества оксида железа (II,

III) приблизительно в соотношении 1:1. При увеличении температуры прокаливания образца до 1100°C имеет место образование незначительного количества гексаферрита бария (до 4%), при этом содержание ортоферрита кобальта увеличивается с 48 до 64%. ОКР ортоферрита кобальта при этом также возрастает, достигая 43 нм.

Таблица 3 – Данные рентгенофазовоструктурного анализа образцов

Table 3 – Data from X-ray phase structure analysis of samples

№	Температура термообработки, °C	Фазовый состав	Содержание, %	ОКР, нм	Пространственная группа	Тип кристаллической решетки (сингония)
1	100	● CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	48	34	Fd-3m(227)	Cubic
		○ Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	52	35	Fd-3m(227)	Cubic
2	1100	● CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	64	43	Fd-3m(227)	Cubic
		□ α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	32	76	R-3c(167)	Hexagonal
		◇ BaFe <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	4	57	P63/mmc (194)	Hexagonal

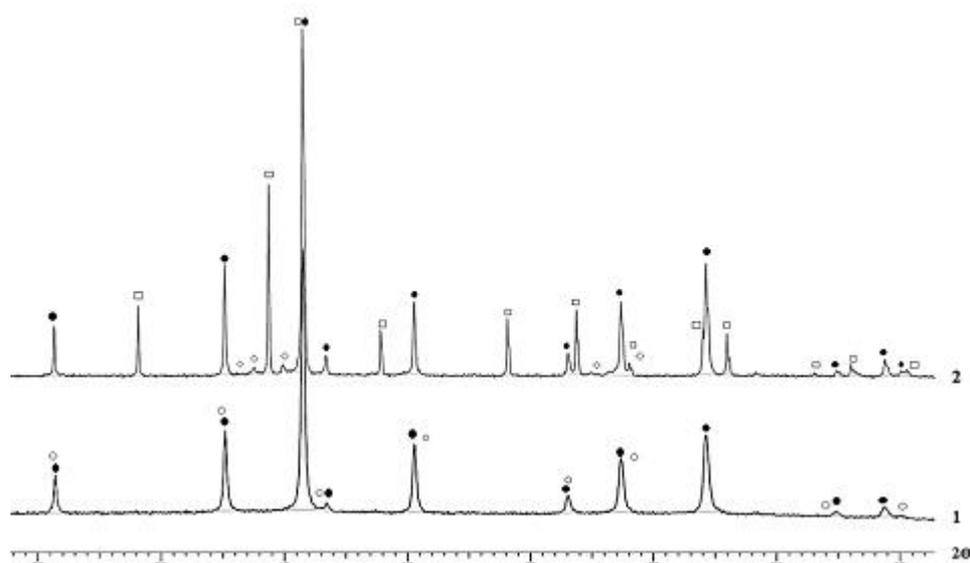


Рис. 1 – Рентгеновские дифрактограммы образцов 1 и 2, условное обозначение фаз:

Fig. 1 – X-ray diffraction patterns of samples 1 and 2, conventional phase symbols:

- – CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>
- – Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>
- – Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- ◇ – BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub>

## Выводы

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  $\text{Co}^{2+}$  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 ( $100^\circ\text{C}$ ) образца, содержащего 48% феррита кобальта.

## Литература

1. R.C. Pullar, *Prog. Mater. Sci.*, 57, 1191–1334 (2012)
2. S.M. Abbas, R. Chatterjee, A.K. Dixit, A.V.R. Kumar, T.C. Goel, *J. Appl. Phys.*, 101, 074105 (2007).
3. S. Verma, O.P. Pandey, A. Paesano Jr., P. Sharma, *J. Alloys Compd.*, 678, 284–289 (2016).
4. M. Khan, H. Pawar, M. Kumari, C. Patra, G. Patel, U.K. Dwivedi, D. Rathore, *J. Alloys Compd.*, 840, 5, 155596 (2020)
5. F. Sun, J. He, P. Wu, Q. Zeng, C. Liu, W. Jiang, *Chem. Eng. J.*, 397, 125397 (2020).
6. N.T. Hien, N.X. Truong, V.T.K. Oanh, P.V. Hai, N.X. Ca, H.T. Van, N.V. Vuong, *J. Magn. Magn. Mater.*, 511, 166984 (2020).
7. N. Labchir, A. Hannour, A.A. Hssi, D. Vincent, J.P. Chatelon, D. Dufeu, A. Ihlal, M. Sajieddine, *J. Magn. Magn. Mater.*, 510, 166952 (2020).
8. L. Möller, E. Thauer, A. Ottmann, L. Deeg, R. Ghunaim, S. Hampel, R. Klingeler, *J. Alloys Compd.*, 834, 155018 (2020).
9. X. Yang, J. Tian, H. Qi, Y. Sheng, Y. Xie, W. Yu, X. Dong, *Mater. Today Commun.*, 24, 101035 (2020).
10. H. Chouaibi, J. Khelifi, A. Benali, E. Dhahri, M.A. Valente, A. Koumina, *J. Alloys Compd.*, 839, 155601 (2020).
11. C. Tan, J. Li, W. Liu, Q. Zhao, X. Wang, Y. Li, *Chem. Eng. J.*, 396, 125191 (2020).
12. Y. Wang, Y. Song, Q. Qi, W. Wang, D. Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58, 51, 23154–23165 (2019).
13. R.S. Yadav, I. Kuřitka, J. Vilcakova, M. MacHovsky, D. Skoda, P. Urbánek, M. Masař, M. Jurča, M. Urbánek, L. Kalina, J. Havlica, *ACS Omega*, 4, 26, 22069–22081 (2019).
14. K.S. Martirosyan, E. Galstyan, S.M. Hossain, Yi-Ju Wang, D. Litvinov, *Mater. Sci. Eng. B*, 176, 8–13 (2011).
15. 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, *Iron oxide nanoparticles*. IntechOpen, London, 2022. 180 s.
16. M. Rivero, A. del Campo, A. Mayoral, E. Mazario, J. Sanchez-Marcos, A. Munoz-Bonilla, *RSC Adv.*, 6, 46, 40067–40076(2016).
17. R. Galindo, E. Mazario, S. Gutiérrez, M.P. Morales, P. Herrasti, *J. Alloys Compd.*, 536, 241–244 (2012).
18. E. Mazario, J. Sanchez-Marcos, N. Menendez, M. Cañete, A. Mayoral, S. Rivera-Fernandez, J. M. de la Fuente, P. Herrasti, *J. Phys. Chem. C*, 119, 12, 6828–6834 (2015).

## References

1. R.C. Pullar, *Prog. Mater. Sci.*, 57, 1191–1334 (2012)
2. S.M. Abbas, R. Chatterjee, A.K. Dixit, A.V.R. Kumar, T.C. Goel, *J. Appl. Phys.*, 101, 074105 (2007).
3. S. Verma, O.P. Pandey, A. Paesano Jr., P. Sharma, *J. Alloys Compd.*, 678, 284–289 (2016).
4. M. Khan, H. Pawar, M. Kumari, C. Patra, G. Patel, U.K. Dwivedi, D. Rathore, *J. Alloys Compd.*, 840, 5, 155596 (2020)
5. F. Sun, J. He, P. Wu, Q. Zeng, C. Liu, W. Jiang, *Chem. Eng. J.*, 397, 125397 (2020).
6. N.T. Hien, N.X. Truong, V.T.K. Oanh, P.V. Hai, N.X. Ca, H.T. Van, N.V. Vuong, *J. Magn. Magn. Mater.*, 511, 166984 (2020).
7. N. Labchir, A. Hannour, A.A. Hssi, D. Vincent, J.P. Chatelon, D. Dufeu, A. Ihlal, M. Sajieddine, *J. Magn. Magn. Mater.*, 510, 166952 (2020).
8. L. Möller, E. Thauer, A. Ottmann, L. Deeg, R. Ghunaim, S. Hampel, R. Klingeler, *J. Alloys Compd.*, 834, 155018 (2020).
9. X. Yang, J. Tian, H. Qi, Y. Sheng, Y. Xie, W. Yu, X. Dong, *Mater. Today Commun.*, 24, 101035 (2020).
10. H. Chouaibi, J. Khelifi, A. Benali, E. Dhahri, M.A. Valente, A. Koumina, *J. Alloys Compd.*, 839, 155601 (2020).
11. C. Tan, J. Li, W. Liu, Q. Zhao, X. Wang, Y. Li, *Chem. Eng. J.*, 396, 125191 (2020).
12. Y. Wang, Y. Song, Q. Qi, W. Wang, D. Yu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 58, 51, 23154–23165 (2019).
13. R.S. Yadav, I. Kuřitka, J. Vilcakova, M. MacHovsky, D. Skoda, P. Urbánek, M. Masař, M. Jurča, M. Urbánek, L. Kalina, J. Havlica, *ACS Omega*, 4, 26, 22069–22081 (2019).
14. K.S. Martirosyan, E. Galstyan, S.M. Hossain, Yi-Ju Wang, D. Litvinov, *Mater. Sci. Eng. B*, 176, 8–13 (2011).
15. 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, *Iron oxide nanoparticles*. IntechOpen, London, 2022. 180 s.
16. M. Rivero, A. del Campo, A. Mayoral, E. Mazario, J. Sanchez-Marcos, A. Munoz-Bonilla, *RSC Adv.*, 6, 46, 40067–40076(2016).
17. R. Galindo, E. Mazario, S. Gutiérrez, M.P. Morales, P. Herrasti, *J. Alloys Compd.*, 536, 241–244 (2012).
18. E. Mazario, J. Sanchez-Marcos, N. Menendez, M. Cañete, A. Mayoral, S. Rivera-Fernandez, J. M. de la Fuente, P. Herrasti, *J. Phys. Chem. C*, 119, 12, 6828–6834 (2015).

© А. Э. Мухамадеев – ассистент кафедры Технологии электрохимических производств (ТЭП), Казанский национальный исследовательский технологический университет (КНИТУ) Казань, Россия, m.artur\_98@mail.ru; А. Ф. Дресвянников – д-р хим. наук, проф., заведующий кафедрой ТЭП, КНИТУ, alfedr@kstu.ru.

© А. Е. Mukhamadeev – Assistant of the Electrochemical Production Technologies (EPT) department, Kazan National Research Technological University (KNRTU), Kazan, Russia, m.artur\_98@mail.ru; А. F. Dresvyannikov – Doctor of Sciences (Chemical Sci.), Full professor, Head of the EPT department, KNRTU, alfedr@kstu.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 17.05.25.

Дата принятия рукописи в печать – 27.05.25.