

И.О. Григорьева, А.Д. Калистратова,
Д.М. Геймадинова, А.Ф. Дресвянников
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», РФ, г. Казань)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЖЕЛЕЗА С ОБРАЗОВАНИЕМ ДИСПЕРСНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ

Магнитные материалы на основе оксидных соединений железа (оксиды, оксигидроксиды, ферриты) используются в системах записи и хранения информации, в постоянных магнитах, системах магнитного охлаждения [1], биосенсорах, магнитных жидкостях, катализаторах [2], в качестве поглощающего материала в различных СВЧ-устройствах и системах электромагнитного экранирования [3]. Оксиды железа востребованы в технологиях восстановления окружающей среды в качестве эффективных сорбентов в разделительных процессах и агентов для очистки воды [4]. В медицине магнитные частицы широко применяют в качестве контрастного агента для МРТ, при локальной гипертермии опухолей, а также при адресной доставке биологически активных и лекарственных веществ и генов [5].

Для получения подобных материалов используются различные методы, преимущественно химические. В данном исследовании предлагается электрохимический подход, отличающийся простотой аппаратного оформления, экологичностью, возможностью управления ходом процесса синтеза и, как следствие, возможностью получения продуктов высокой чистоты, постоянного химического состава и с заданными характеристиками: форма, морфология, диапазон размеров частиц.

В настоящей работе исследовано электрохимическое окисление железа (99,0%) в водных солевых растворах, получены хорошо закристаллизованные оксидные системы в процессе последующей термообработки осадка.

Электролиз (постоянный ток) проводили в однокомпонентных и бинарных растворах на основе хлорида и нитрата бария и стронция и гравиметрическим способом определяли интенсивность растворения железа. За скорость окисления металла принималась потеря его массы в единицу времени, отнесенная к единице рабочей поверхности анода (табл. 1). В растворах хлоридов (табл. 1, опыты 1-6) растворение железа происходит достаточно интенсивно с образованием взвеси бурого или болотного цвета. После фильтрации, промывания и сушки осадков

получены порошки коричневого цвета, в составе которых выявлено значительное содержание бария или стронция, железа.

В растворах нитратов (табл.1, опыты 7-8) окисление железа либо совсем не протекает (нитрат бария), либо очень незначительно (нитрат стронция), что свидетельствует о пассивации поверхности анода за счет образования оксидной пленки.

Таблица 1/ – Скорость окисления железа

№ п/п	Состав раствора	j , мА/см ²	убыль анода, г	скорость окисления, мг/см ² ·ч	масса осадка, г
1	0.5 М BaCl ₂	100	0,493	164	0,810
2	0.5 М BaCl ₂	150	0,759	178	1,316
3	0.5 М BaCl ₂	200	0,945	189	1,599
4	0.5 М SrCl ₂	100	1,017	203	0,720
5	0.5 М SrCl ₂	150	0,650	134	1,010
6	0.5 М SrCl ₂	200	0,810	140	0,670
7	0.5 М Ba(NO ₃) ₂	200	0	0	0
8	0.5 М Sr(NO ₃) ₂	150	0,002	0,4	0
9	0.5 М BaCl ₂ +0.5 М Ba(NO ₃) ₂	150	0,600	158	1,467
10	0.2 М BaCl ₂ +0.6 М Ba(NO ₃) ₂	150	0,726	145	1,140
11	0.1 М BaCl ₂ +0.4 М Ba(NO ₃) ₂	150	0,712	142	1,935
12	0.05 М BaCl ₂ +0.25 М Ba(NO ₃) ₂	150	0,874	162	1,450
13	0.05 М BaCl ₂ +0.5 М Ba(NO ₃) ₂	150	0,894	166	1,550
14	0.05 М BaCl ₂ +0.5 М Ba(NO ₃) ₂	200	1,538	192	2,857
15	0.05 М SrCl ₂ +0.5 М Sr(NO ₃) ₂	150	1,036	207	1,575
16	0.05 М SrCl ₂ +0.5 М Sr(NO ₃) ₂	200	1,604	146	7,404

При анодном растворении железа в однокомпонентных растворах (рис.1а,б) наблюдаются относительно невысокие значения потенциала коррозии, от (-100) до (-130) мВ. Рост концентрации хлорид-ионов приводит к увеличению плотности тока и скорости растворения железа (рис.1а). Поляризационные кривые в нитратных

растворах (рис.1б) имеют вид, характерный для пассивирующихся металлов; четко выражены области активного растворения с максимумом анодного тока, пассивного состояния и выделения кислорода. Значения тока в области активного растворения не превышают 10 мА/см^2 ; максимум тока находится в области потенциалов от нуля до 30 мВ.

В бинарном электролите анодная кривая также имеет типичную для пассивирующихся металлов форму (рис.1в) с четкой областью пассивности протяженностью 450-500 мВ. Однако за счет активации поверхности анода хлорид-ионами максимум тока увеличивается в 50-150 раз; при этом он значительно растянут по ширине, от -200 до 1000 мВ, и смещен в область положительных значений потенциалов.

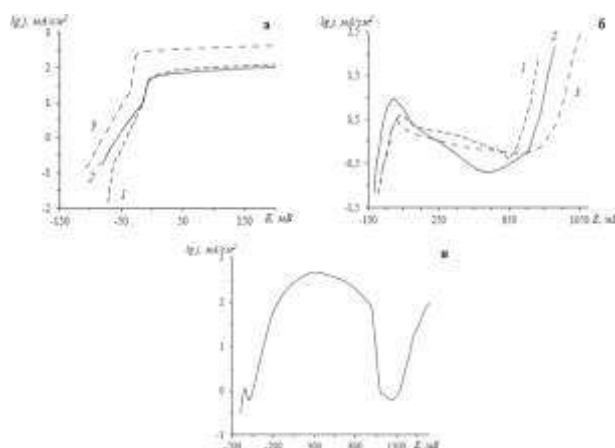


Рисунок 1. – Анодные потенциодинамические (1 мВ/с) поляризационные кривые железа: а – BaCl_2 ; б – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (концентрация раствора, моль/л: 1 – 0,05; 2 – 0,1; 3 – 0,5); в – 0.05M BaCl_2 + 0.5M $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$

При электролизе в бинарных растворах (табл.1, опыты 9-16) растворение железа начинается не сразу, а после 5-10 минут процесса. Изменение соотношения компонентов слабо влияет на интенсивность окисления металла.

На химический и фазовый состав осадков влияют условия электролиза и последующей термообработки. Так, после электролиза в растворе 0.05M BaCl_2 +0.25M $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (табл.2, опыт 1) и сушки (60 °C) формируется преимущественно магнетит (71 %) и гетит (21 %). После высокотемпературной обработки в составе осадка доминирует фаза гематита (77 %) и формируется моноферрит бария (13 %).

При высушивании осадка, полученного электролизом в растворе $0.05\text{M BaCl}_2 + 0.5\text{M Ba(NO}_3)_2$ (табл.2, опыт 2), в его составе присутствуют фазы сложного гидроксида железа со структурой гетита (54 %), витерита (21 %), нитрида железа, магнетита и гематита. Высокотемпературная обработка приводит к упорядочиванию структуры и формированию гексаферрита бария (74 %) и моноферрита бария (17 %).

В составе осадков после электролиза в растворах 0.5M SrCl_2 и $0.05\text{M SrCl}_2 + 0.5\text{M Sr(NO}_3)_2$ (табл.2, опыты 3-4) присутствует преимущественно фаза магнетита (69 и 86 %, соответственно). В результате высокотемпературной обработки доминирует фаза гематита.

Таблица 2–Условия электролиза и фазовый состав продуктов

Состав электролита	j , мА/см ²	t , мин	Результаты рентгенофазового анализа после термообработки, % масс.	
			60°C	1100°C
$0.05\text{ M BaCl}_2 +$ $0.25\text{ M Ba(NO}_3)_2$	200	120	$\text{Fe}_3\text{O}_4 - 71.0$ $\alpha\text{-FeOOH} - 21.0$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - 8.0$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - 77.0$ $\text{BaFe}_2\text{O}_4 - 13.0$ $\alpha\text{-Fe} - 6.0$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 4.0$
$0.05\text{M BaCl}_2 +$ $0.5\text{M Ba(NO}_3)_2$	150	60	$\text{Fe}_{0.96}\text{O}_{0.88}(\text{OH})_{1.12} - 54.0$ $\text{BaCO}_3 - 21.0$ $\text{Fe}_4\text{N} - 15.0$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 5.0$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - 5.0$	$\text{Ba}_{0.87}\text{Fe}_{11.08}\text{O}_{17.15} - 74.0$ $\text{BaFe}_2\text{O}_4 - 17.0$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - 5.0$ $\alpha\text{-Fe} - 3.0$ $\text{Fe}_3\text{N} - 1.0$
0.5 M SrCl_2	150	120	$\text{Fe}_3\text{O}_4 - 69.0$ $\alpha\text{-FeOOH} - 31.0$	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - 86.0$ $\text{Fe}_3\text{O}_4 - 6.0$ $\alpha\text{-Fe} - 8.0$
$0.05\text{ M SrCl}_2 +$ $0.5\text{ M Sr(NO}_3)_2$	200	120	$\text{Fe}_3\text{O}_4 - 86.0$ $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - 4.0$ неидентифицированная фаза – 10.0	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 - 80.0$ $\alpha\text{-Fe} - 7.0$ неидентифицированная фаза – 13.0

Полученные данные свидетельствуют о возможности управления составом продуктов электрохимического окисления железа путем изменения параметров электролиза и условий термообработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Shull, R.D. Magnetocaloric effect of ferromagnetic particles /R.D. Shull // IEEE Trans. Mag. 1993. Vol.29. P. 2614-2615.
2. Губин, С.П. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства / Ю.А. Кокшаров, Г.Б. Хомутов, Г.Ю. Юрков// Успехи химии. 2005. Т.74, № 6. С. 539-574.
3. Ghasemi, A. Investigation of the microwave absorptive behavior of doped barium ferrites / A.Ghasemi, A.Hossienpour, A.Morisako, X.Liu, A.Ashrafizadeh // Mater. Des.2008. Vol. 29,No1.P.112-117.
4. Ambastha, R.D. Water purification using magnetic assistance: A review / R.D. Ambastha, M. Silanpaa // J. Hasar. Mater. 2010. Vol. 180. P. 38-49.
5. Binns,C. Medical Applications of Magnetic Nanoparticles /C.Binns// Frontiers of Nanoscience. 2014. Vol. 6. P. 217