

Тема лекції:

"Наночастинкове залізо: синтез, властивості і застосування"

План лекції:

1. Методи одержання наночастинкового заліза.
2. Реакції окиснення наночастинкового заліза.
3. Участь продуктів окиснення нольвалентного заліза у відновних перетвореннях забруднювачів води і їх адсорбційному зв'язування.

Зміст лекції

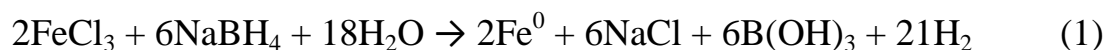
1. Методи одержання наночастинкового заліза

В останні десятиліття приведені широкомасштабні дослідження пов'язані з одержанням наночастинок нольвалентного заліза (nano zerovalen iron - nZVI) та вивченням його фізико-хімічних властивостей. Препарати nZVI зарекомендували себе як ефективні реагенти (сорбенти) для очищення підземних і стічних вод від органічних і неорганічних забруднювачів.

Наночастинки Fe^0 можна отримувати механічним диспергуванням порошкового заліза в пристроях різної конструкції, зокрема в нульових лишнях (method top-down). Цей метод є простим і енергетично мало затратним. Однак неоднорідність продукту за розмірами частинок обмежує його широке застосування.

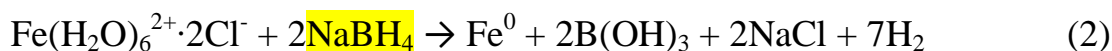
Серед фізичних методів кращу якість щодо однорідності продукту забезпечує конденсаційний метод, який базується на випаровуванні металу і конденсації атомів на «холодних» стінках камери (method bottom up). Вказаний метод є малопродуктивним і енергозатратним.

Більш поширеним є метод, який базується на хімічному відновленні катіонів заліза Fe^{3+} або Fe^{2+} в електролітичних розчинах із використанням як відновника боргідриду натрію NaBH_4 :



Для запобігання окиснення наночастинок реакцію проводять в етанольно-водному розчині. Розмір синтезованих частинок становить 50-100 нм [1].

При використанні розчину аквакомплексного прекурсора $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} \cdot 2\text{Cl}^-$ утворення наночастинок Fe^0 проходить за реакцією:



Як відновник можна використовувати більш дешеву сполуку – сульфід натрію Na_2S .

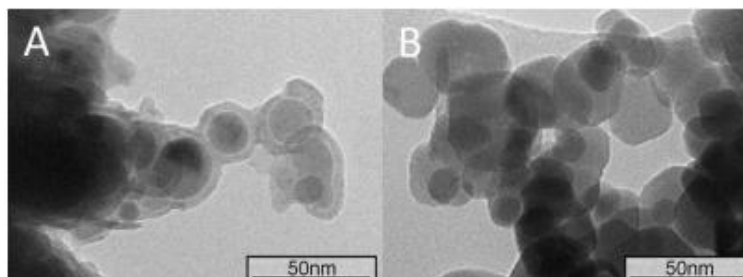


Рис. 1. Зображення наночастинок ZVI, одержаних хімічним відновленням катіонів Fe^{3+} натрію бор гідридом NaBH_4

Для запобігання швидкого зростання розміру наночастинок і підвищення стабільності дисперсії в реакційне середовище додають 5-10%, від маси частинок, спів конденсату полівінілового спирту, вінілацетату та ітакотової кислоти. Водневий показник шлаку наночастинок підтримують у діапазоні $9,5 \div 10,0$. Розмір отриманих частинок становить 15 нм.

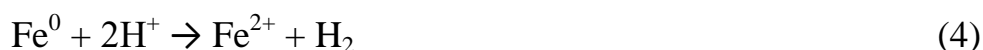
Відомі інші хімічні методи одержання nZVI, в яких гетит $\alpha\text{-FeOOH}$ або гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ відновлюють H_2 за високих температур [3], а заліза пентакарбоніл $\text{Fe}(\text{CO})_5$ термолітично розкладають в органічному розчиннику чи в аргоні [4].

Наночастинок Fe^0 , отримані хімічним відновлення, характеризуються однорідною структурою, проявляють високу реакційну активність.

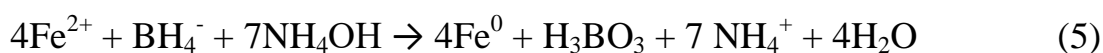
Накладання ультразвукового поля на процес відновлення катіонів заліза інтенсифікує і змінює перебіг реакції [5]:



За даних умов відбувається побічна реакція:



Щоб уникнути побічної реакції окиснення наночастинок Fe^0 (4) в реакційний процес залучають NH_4OH :



У залежності від частоти ультразвуку вказаний спосіб дозволяє одержувати сферичні, пластинчасті або голковидні наночастинок заліза.

Для одержання $n\text{ZVI}$ застосовують також електрохімічний метод відновлення катіонів заліза. Відновлення катіонів та утворення наночастинок Fe відбувається на катоді електрохімічного пристрою:

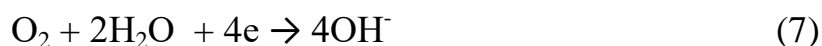


Цей процес теж здійснюють з накладанням на електролітне середовище ультразвукових хвиль (20 кГц) і за участі стабілізуючих агентів. Використання ультразвуку сприяє утворенню наночастинок Fe^0 з розмірами від 1 до 25 нм.

2. Реакції окиснення наночастинок заліза

Наночастинок нольвалентного заліза активно кородують у водних середовищах. Корозія наночастинок здійснюється внаслідок електрохімічних процесів. Анодна реакція приводить до окиснення поверхневих атомів Fe й утворення катіонів Fe^{2+} , які переходять в електроліт.

Кисень зазвичай присутній у підземних водоймах і промислових стічних водах. Як високоактивний окиснювач він впливає на перебіг корозійного процесу $n\text{ZVI}$ і видалення забруднень. За участю кисню на анодних і катодних ділянках поверхні металу проходять реакції:



Присутність у воді розчиненого кисню термодинамічно надає перевагу реакції (9):



Йони заліза Fe^{2+} є первинним продуктом цих реакцій і, в свою чергу, можуть піддаватися окислювальному перетворенню:





Реакції (10) і (12) створюють локальні умови для видалення забруднюючих речовин. Саме ці реакції і їх продукти є відповідальними за відновні перетворення забруднювачів та їх адсорбційне зв'язування.

3. Участь продуктів окиснення нульововалентного заліза у відновних перетвореннях забруднювачів води і їх адсорбційному зв'язування

На даний час наночастинки nZVI зарекомендували себе як ефективні реагенти (сорбенти) для очищення підземних вод і стічних вод забруднених органічними і неорганічними поліюгантами.

У перелік забруднювачів, що можуть знешкоджуватися nZVI входять катіони важких металів; різні оксианіони на основі арсену, селену, хрому, урану; галоген-органічні, нітроароматичні, фенольні сполуки, барвники тощо.

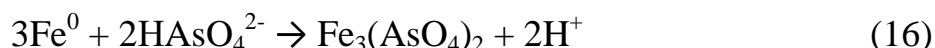
Наночастинки нольвалентного заліза ефективно вилучають з забрудненої води катіони важких металів. Частинок ZVI покриті оксидною плівкою, однак плівка не обмежує перенесення електронів із ядра частинки у водне середовище для участі у відновних реакціях. Стандартний електрохімічний потенціал металевого заліза становить - 0,44В. Для важких металів цей потенціал є значно більшим, тому катіони важких металів швидко відновлюються:



Оксианіони арсену (AsO_4^{3-}) чи селену (SeO_4^{2-}) теж можуть бути відновлені нольвалентним залізом:



Оксианіони As(V) реагують із катіонами Fe^{2+} , навіть у нейтральному середовищі утворюючи малорозчинні сполуки:



Один грам nZVI зв'язує від 200 до 400 мг катіонів металів Cu, Zn, Ni або арсенатних аніонів.

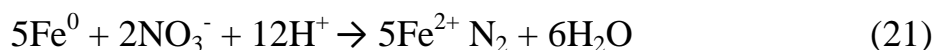
Наночастинки Fe^0 застосовуються для вилучення з водного середовища радіонуклідів. Так механізм видалення урану з води включає сорбцію йонів

уранілу UO_2^{2+} та інших розчинних форм шестивалентного урану – $(\text{UO}_2)_3(\text{OH})_5^+$, UO_2OH^+ , $(\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, $(\text{UO}_2)_2\text{CO}(\text{OH})_3^-$, $\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$ і їх відновлення до чотирьохвалентного стану з утворенням нерозчинних сполук.

Процес зв'язування сірки наночастинками заліза можна представити рівняннями:



Відновлення нітратів у водному середовищі проходить згідно реакцій:



Механізм відновлення нітратів nZVI ілюструє схема, яка показана на рис.

2.

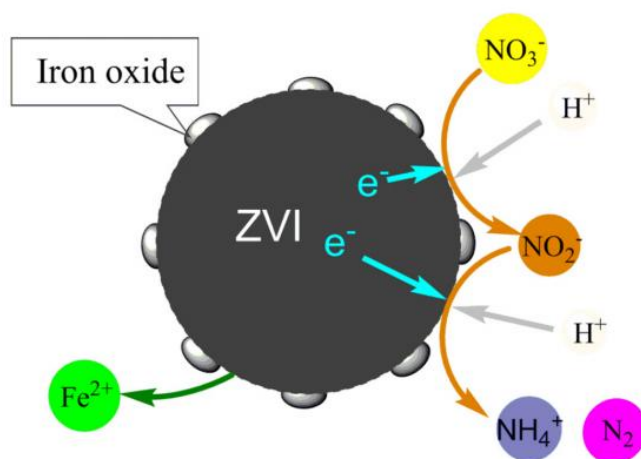


Рис. 2. Схема відновлення нітратів наночастинками Fe^0

У випадку адсорбції катіонів Hg^{2+} на поверхні наночастинок Fe^0 можливі реакції:



Отож наночастинки нольвалентного заліза переважно отримують хімічним методом – відновленням катіонів Fe^{2+} або Fe^{3+} натрію боргідридом NaBH_4 . Для запобігання конденсації наночастинок Fe^0 використовують поверхнево активні речовини. У водному середовищі $n\text{ZVI}$ окислюються. Присутні у водному середовищі Оксиген активує цей процес. Реакції окиснення нольвалентного заліза і продукти цих реакцій приймають участь у хімічних перетвореннях забруднювачів води і їх адсорбційного зв'язування.

Контрольні запитання

1. Чому натрію боргідрид NaBH_4 є ефективним відновником катіонів металів?
2. Чи можуть використовуватися як відновники катіонів заліза сполуки Na_2SO_3 , Na_2S ?
3. Чому присутність Оксигену у водному середовищі є не бажаною для процесів вилучення забруднювачів за участю наночастинок Fe^0 ?
4. Яку функцію по відношенню до забруднювачів води, виконують оксиди заліза на поверхні наночастинок Fe^0 ?
5. В якій формі може існувати шестивалентний Уран у водному середовищі?
6. Які сполуки Урану є малорозчинними у водному середовищі.
7. Які речовини утворюються при відновленні нітритів нольвалентним Fe ?
8. Які речовини входять у перелік забруднювачів води, що можуть знешкоджуватися наночастинками Fe^0 ?

Література

1. Magdalena Stefaniuk, Patryk Oleszczuk, Yong Sik Ok. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications, *Chemical Engineering Journal* 287 (2016) 618-632.
2. Crane R.A., Scott T.B. Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology, *Journal of Hazardous Materials* 211-212 (2012) 112-125.
3. Airong Liu, Jing Liu, Jinhao Han, Wei-xian Zhang. Evolution of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in water: Microscopic and spectroscopic evidence on the formation of nano-and micro-structured iron oxides, *Journal of Hazardous Materials* 322 (2017) 129-135.
4. Yuankui Sun, Jinxiang Li, Tinglin Huang, Xiaohong Guan. The influences of iron characteristic, operating conditions and solution chemistry on contaminants removal by zero-valent iron: A review, *Water Research* 100 (2016) 277-295.