

УДК 546.72

ВЛИЯНИЕ РЕАКЦИОННЫХ УСЛОВИЙ НА ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ ЖЕЛЕЗА ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА(III) БОРГИДРИДОМ НАТРИЯ

О.И. Верная, А.В. Пейсикова, М.К. Фуки, В.П. Шабатин, Т.И. Шабатина*

(Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет, кафедра химической кинетики; *e-mail: tatyanaashabatina@yandex.ru)

Наночастицы железа получены методом восстановления хлорида железа(III) боргидридом натрия в водных растворах при комнатной температуре. Полученные образцы характеризовали методами рентгенофазового анализа, низкотемпературной адсорбции аргона и просвечивающей электронной микроскопии. Обнаружено влияние концентрации растворов реагентов, молярного соотношения реагентов, ультразвукового воздействия и инертной атмосферы (Ar) на размер и состав получаемых частиц. Установлено, что в зависимости от условий боргидридного восстановления солей железа в водном растворе могут быть получены как агломераты наночастиц железа (5-50 нм) размером 200 нм и более, так и индивидуальные наночастицы железа размером 1-20 нм. Наличие и содержание вюстита и магнетита в составе полученных частиц определяется преимущественно концентрацией восстановителя.

Ключевые слова: наночастицы железа, боргидридный метод восстановления, размер, состав.

В настоящее время системы на основе наночастиц железа востребованы при производстве катализаторов [1–3], а также систем очистки сточных вод и восстановления почв [3, 4]. Кроме того, в последние годы появились публикации, посвященные антибактериальной активности наночастиц ноль-валентного железа [5, 6], что открывает перспективы для их биомедицинского применения. Наночастицы железа получают термическим разложением соединений железа [7], методом лазерной абляции [8], измельчением в мельницах [9], восстановлением водородом наночастиц оксидов железа [10], восстановлением солей железа экстрактами растений из семейства банановых (*Musa Ornata*), розы (*Rosa damascena*), крапивы (*Urtica dioica*) и тимьяна (*Thymus vulgaris*), кофе, зеленого чая и винограда (*Parthenocissus tricuspidata*) [11, 12]. Наибольшее распространение в силу простоты, а также низкой стоимости реагентов и оборудования получил метод синтеза наночастиц железа восстановлением солей железа(II, III) боргидридом натрия в воде или этаноле [7, 9]. Однако, по данным литературных источников [7, 9, 13–14], получаемые с помощью этого метода частицы из-за разных условий синтеза различаются составом и размером: размер получаемых частиц может составлять от 10 до 100 нм, а при протекании процесса в водных

растворах частицы помимо железа могут содержать вюстит и магнетит [7, 9, 13–14].

Цель настоящей работы – выявление условий формирования наночастиц железа минимального размера, не содержащих примесей. В работе варьировали такие условия как концентрация и соотношение реагентов, наличие инертной атмосферы и воздействие ультразвука.

Экспериментальная часть

Хлорид трехвалентного железа фирмы «Химмед» квалификации «х.ч.», боргидрид натрия 99%-й чистоты фирмы «Aldrich» использовали без предварительной очистки. Для перемешивания растворов использовались орбитальный шейкер «BioSan ES-20» (Латвия) и ультразвуковая ванна «Сапфир» (Россия).

Наночастицы железа получали следующим образом. К раствору боргидрида натрия, находящемуся в шейкере или включенной ультразвуковой ванне, по каплям добавляли раствор соли железа. Для уменьшения концентрации растворенного кислорода через раствор боргидрида натрия пропускали аргон перед проведением синтеза (до 30 мин) и во время проведения синтеза (30 мин), а в ряде экспериментов также через раствор хлорида железа. Полученный осадок многократно промывали и декантировали (до отсутствия реакции

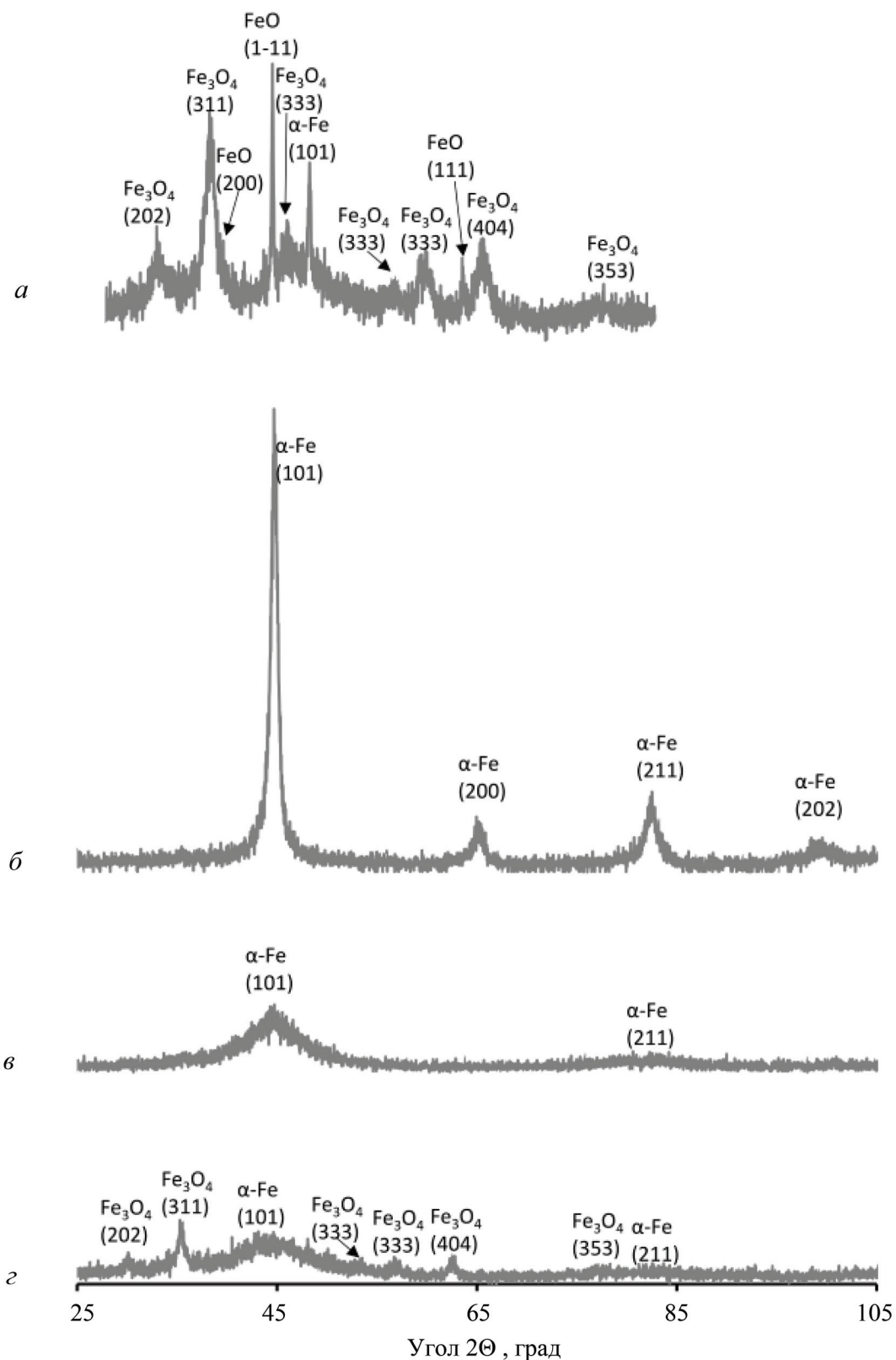


Рис. 1. Рентгеновские дифрактограммы высокодисперсных порошков железа, полученных при восстановлении хлорида железа(III) боргидридом натрия: 20 мл 0,05 М NaBH_4 и 50 мл 0,02 М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (а); 50 мл 0,14 М NaBH_4 и 100 мл 0,01 М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (б); 50 мл 0,14 М NaBH_4 и 100 мл 0,01 М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ультразвук (в); 100 мл 0,07 М NaBH_4 и 200 мл 0,005 М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (г)

на ионы Cl^- с AgNO_3). Затем коллоидный раствор замораживали и помещали в лиофильную сушку «VirTis Wizard 2.0» (США) на 24 ч (интервал температур: на конденсаторе ($-50\text{ }^\circ\text{C}$) – ($-55\text{ }^\circ\text{C}$); на продукте ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) – $+400\text{ }^\circ\text{C}$, остаточное давление в камере $(6-8) \cdot 10^{-2}$ Торр).

Рентгенофазовый анализ (РФА) порошкообразных образцов проводили на дифрактометре «Rigaku D/MAX-2500» (Япония) на $\text{CuK}\alpha$ -излучении ($\lambda = 1,54056\text{ \AA}$). Микрофотографии частиц коллоидных растворов образцов получали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе «LEO 912 AB Omega» («Zeiss», Германия). Удельную поверхность полученных высокодисперсных образцов определяли методом низкотемпературной

адсорбции аргона на базе катарометра «Хром 5». Размер частиц оценивали по формуле $d = 6/\rho S$, где d – средний диаметр получаемых частиц, ρ – плотность железа, S – удельная поверхность порошка.

Результаты и их обсуждение

К важным факторам, определяющим состав получаемых частиц, относятся концентрация и соотношение реагентов. Оказалось, что эквимолярного соотношения соли железа и восстановителя (20 мл 0,05 М NaBH_4 и 50 мл 0,02 М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) недостаточно для полного восстановления железа. На рентгеновской дифрактограмме образца (рис 1, а) помимо пика при $45,44$ град., относящегося к $d = 2,01\text{ \AA}$ (101) α -Fe, присутствуют бо-

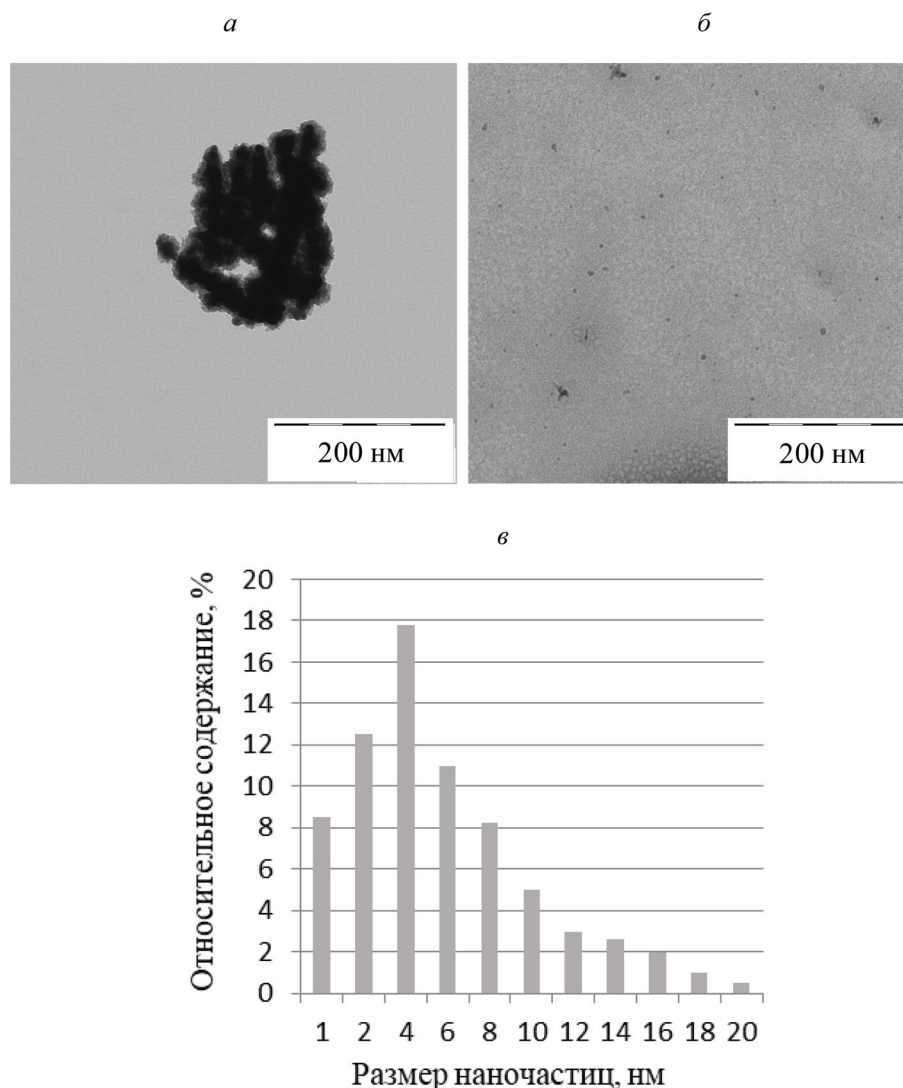


Рис. 2. Микрофотография ПЭМ образца, полученного восстановлением хлорида железа(III) боргидридом натрия (50 мл 0,14 М NaBH_4 и 100 мл 0,01 М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) без воздействия ультразвука (а). Микрофотография ПЭМ (б) и распределение частиц по размерам (в) образца, полученного восстановлением хлорида железа(III) боргидридом натрия (100 мл 0,07 М NaBH_4 и 200 мл 0,005 М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) при воздействии ультразвука

лее интенсивные сигналы, относящиеся к межплоскостным расстояниям вюстита и магнетита. Таким образом, железо в составе образца находится преимущественно в виде ионов Fe^{2+} и Fe^{3+} . Пропускание аргона через реакционную смесь не приводит к значительному снижению содержания оксидов железа в составе образца. Содержание ноль-валентного металла увеличивается с ростом концентрации восстановителя и достигает 100% при семикратном превышении концентрации восстановителя по сравнению с концентрацией соли металла. На рентгеновской дифрактограмме (рис. 1, б) пропадают пики, соответствующие межплоскостным расстояниям магнетита и вюстита, и кроме пика при 45,44 град., относящегося к $d = 2,01 \text{ \AA}$ (101) $\alpha\text{-Fe}$, появляются пики при 65,20; 82,52 и 99,56 град., соответствующие $d = 1,43 \text{ \AA}$ (200); $1,17 \text{ \AA}$ (211); $1,01 \text{ \AA}$ (202) $\alpha\text{-Fe}$. Удельная поверхность и средний размер частиц полученного высокодисперсного порошка составили соответственно $10 \text{ м}^2/\text{г}$ и 78 нм.

Разбавление растворов (50 мл 0,14 М NaBH_4 и 100 мл 0,01 М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) приводит к увеличению удельной поверхности порошка железа до $22 \text{ м}^2/\text{г}$ и среднего размера частиц до 34 нм. На микрофотографиях ПЭМ (рис. 2, а) показаны агрегаты размером от 200 нм до нескольких микрон, состоящие из частиц железа размером от 4 до 60 нм.

Для образцов, полученных с использованием ультразвука (рис. 1, в), по сравнению с образцами, полученным без использования ультразвука (рис. 1, б), наблюдается уширение рентгеновских

пиков. Число различимых пиков на дифрактограмме (рис. 1, в) сокращается, остаются только два сильно уширенных пика при 45,44 град. ($d = 2,01 \text{ \AA}$ (101) $\alpha\text{-Fe}$) и 82,52 град. ($d = 1,17 \text{ \AA}$ (211) $\alpha\text{-Fe}$). Связь наблюдаемого уширения дифракционных пиков с уменьшением размера наночастиц железа подтверждается ростом их удельной поверхности (до $64 \text{ м}^2/\text{г}$) и уменьшением среднего размера частиц до 12 нм (по данным ПЭМ).

Дальнейшее разбавление растворов (100 мл 0,07 М NaBH_4 и 200 мл 0,005 М $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) при сохранении воздействия ультразвука приводит к сокращению среднего размера наночастиц железа до 5 нм согласно значению удельной поверхности образца ($157 \text{ м}^2/\text{г}$) и 4 нм согласно микрофотографиям ПЭМ (рис. 2, б, в). В то же время в составе образцов появляется примесь магнетита (рис. 1, г), которая образуется, вероятно, за счет окисления поверхности наночастиц железа молекулами растворенного в воде кислорода. Окисление железа можно устранить как за счет пропуска через реакционную смесь аргона, так и путем увеличения концентрации восстановителя (до 0,1 М) в реакционной смеси.

Таким образом, в ходе проведенных экспериментов были выявлены условия боргидридного метода синтеза для получения наночастиц железа, размер которых составляет 1–20 нм (средний размер 4–5 нм), что в два раза меньше приведенных в литературных источниках [7, 9, 13–14].

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение № 16-13-10365.

Конфликта интересов нет.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zha S., Cheng Y., Gao Y., Chen Z. // Chem. Eng. J. 2014. Vol. 255. P. 141.
2. Kazusaka A., Suzuki H., Toyoshima I. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983. Vol. 4. P. 150.
3. Messele S.A., Bengoa C., Stüber F., Fortuny A., Fabregat A., Font J. // Desalination and Water Treatment. 2016. Vol. 57. 11. P. 5155.
4. Aich, N., Su C., Kim I., Masoud A. Application of Nanozerovalent Iron for Water Treatment and Soil Remediation: Emerging Nanohybrid Approach and Environmental Implications. Chapter 4, Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment. London. UK: Taylor & Francis Group. 2018. P. 65.
5. Mahdy S.A., Raheed Q.J., Kalaichelvan P.T. // IJMER. 2012. Vol. 2. N 1. P. 578.
6. Groiss S., Selvaraj R., Varadavenkatesan T., Vinayagam R. // J. Molec. Struc. 2017. Vol. 1128. P. 572.
7. Stefaniuk M., Oleszczuk P., Ok Y.S. // Chem. Eng. J. 2016. Vol. 287. P. 618.
8. Vitta Y., Piscitelli V., Fernandez A., Gonzalez-Jimenez F., Castillo J. // Chem. Phys. Lett. 2011. Vol. 512. N 1–3. P. 96.
9. Mukherjee R., Kumar R., Sinha A., Y. Lama, A.K. Saha // Critical Rev. Envir. Sci. Technol. Vol. 46. N 5. P. 443.
10. Huyen N.T.T., Nhung N.H., Thanh L., Khanh P.D., Lam T.D., Son H.A. // Vietnam J. Chem. 2018. Vol. 56. N 2. P. 226.
11. Saranya S., Vijayarani K., Pavithra S. // Indian J. Pharm. Sci. 2017. Vol. 5. N 4. P. 688.
12. Panțuru R., Jinescu G., Panțuru E., Filcenco-Olteanu A., Rădulescu R. // U.P.B. Sci. Bull. 2010. Vol. 72. N 4. P. 207.
13. Yuvakkumar R., Elango V., Rajendran V., Kannan N. // Digest J. Nanomat. Biostruct. 2011. Vol. 6. N 4. P. 1771.
14. Ravikumar K.V.G., Dubey S., Pulimi M., Chandrasekaran N., Mukherjee A. // J. Mol. Liq. A. 2016. Vol. 224. P. 589.

Поступила в редакцию 10.06.2019

Получена после доработки 12.06.2019

Принята к публикации 14.06.2019

THE EFFECT OF THE REACTION CONDITIONS ON THE FORMATION OF IRON NANOPARTICLES DURING THE REDUCTION OF IRON(III) WITH SODIUM BOROHYDRIDE

O.I. Vernaya, A.V. Peisikova, M.K. Fuki, V.P. Shabatin, T.I. Shabatina*

*(Moscow State University. M.V. Lomonosov, Faculty of Chemistry, Department of Chemical Kinetics; *e-mail: tatyashabatina@yandex.ru)*

Iron nanoparticles were obtained by reducing of iron (III) chloride with sodium borohydride in aqueous solutions at room temperature without using stabilizing agents. For this method of synthesis by the methods of X-ray phase analysis, BET specific surface area and transmission electron microscopy, the effect of the concentration of reagents, the molar ratio of the reagents, the ultrasonic effect and the inert atmosphere (Ar) on the size and composition of the obtained particles was established. The results showed that, depending on the synthesis conditions, borohydride reduction of iron salts in aqueous solution leads to the formation of either agglomerates 200–800 nm of iron nanoparticles (5–100 nm) or zero-valent iron colloidal solutions (1–20 nm). The presence and concentration of wustite and magnetite in the composition of the obtained particles is determined mainly by the concentration of the reducing agent in reaction mixture.

Key words: nanoparticles, iron, borohydride method, size, composition.

Сведения об авторах: *Верная Ольга Ивановна* – науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (olga_vernaya@mail.ru); *Пейсикова Александра Валерьевна* – студентка химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (speys@yandex.ru); *Фуки Маргарита Константиновна* – студентка химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова (margarita.fuki@gmail.com); *Шабатин Владимир Петрович* – ст. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, канд. хим. наук (vovapsh@rambler.ru); *Шабатина Татьяна Игоревна* – зав. лабораторией химии низких температур, вед. науч. сотр. кафедры химической кинетики химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова, докт. хим. наук, доцент (tatyashabatina@yandex.ru).