Тієн Хієп Нгуєн^{1,2}, аспірант, e-mail: htnru7@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-3023-556X>

Нгуєн Ван Мін³, канд. техн. наук, e-mail: chinnhan88@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2520-8425>

Нгуєн Мань Хунг², аспірант, e-mail: hungnm@lqdtu.edu.vn, <https://orcid.org/0000-0003-0652-7009>

Хо Тхань Нгі⁴, дослідник, e-mail: nghiothanh@gmail.com

¹Національний дослідницький технологічний університет «MICS» (Москва, Росія)

²В'єтнамський державний технічний університет ім. Ле Куї Дона (Ханой, В'єтнам)

³Institute of Technology (Ханой, В'єтнам)

⁴Viettel Group Corporation (Ханой, В'єтнам)

Вплив умов синтезу на властивості наночастинок заліза, отриманих методом хімічного осадження

У даній роботі проведено дослідження впливу умов синтезу на властивості наночастинок заліза, отриманих методом хімічного осадження. Наночастинок Fe були отримані водневим відновленням їх гідроксидних сполук $\text{Fe}(\text{OH})_2$, FeOOH при температурі 400°C і шляхом застосування боргідридного методу (прямим осадженням наночастинок заліза з розчину FeCl_3 при використанні осаджувача – розчину NaBH_4). Гідроксиди Fe (OH)₂, FeOOH заздалегідь були отримані осадженням з відповідних розчинів сульфату заліза (II) FeSO_4 і хлорного заліза (III) FeCl_3 при використанні осаджувача – розчину лугу NaOH 10 % мас. при pH, рівному 9. Для дослідження зразків отриманих наночастинок Fe було використано методи рентгенівського фазового аналізу (РФА), скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) і вимірювання питомої поверхні за низькотемпературною адсорбцією азоту (БЕТ). Результатом РФА показано, що всі зразки отриманих нанопорошків містять чисту металеву фазу Fe з об'ємно-центрованою кубічною решіткою. Результатами дослідження отриманих зразків за методами СЕМ і БЕТ виявлено, що наночастинок Fe, синтезовані боргідридним методом, мають найбільш високу дисперсність. У роботі також було вивчено вплив зміни концентрації (0,1; 0,5 і 1%) стабілізатора – крохмалю картопляного, на характеристики наночастинок Fe, отриманих боргідридним методом. Результатом електронного мікроскопічного аналізу зразків показано, що при малій концентрації (0,1 %) стабілізатора – крохмалю картопляного, наночастинок Fe переважно володіють тонко-голчастою формою. З підвищенням концентрації стабілізатора частинки мають схильність до округлення своєї форми, злипання і утворення великих кулястих агрегатів. Характерні розміри наночастинок Fe в зразку з концентрацією крохмалю 0,1 % складають близько 40 нм, при збільшенні концентрації стабілізатора до 0,5 і 1 %, наночастинок Fe сильно ростуть і досягають розміру до сотень нм. Результат вимірювання питомої поверхні зразків методом БЕТ також добре узгоджується з результатом вимірювання середнього розміру наночастинок за СЕМ-даними, що зразок наночастинок Fe, отриманих за умови присутності крохмалю картопляного 0,1 %, має найбільш розвинену поверхню. Таким чином, синтез нанопорошку Fe із застосуванням боргідридного методу в умови присутності 0,1 % крохмалю картопляного дозволяє отримати якісно стабільні дрібнодисперсні наночастинок.

Ключові слова: залізо, нанопорошок, наночастинка, хімічне осадження, боргідридний метод, стабілізатор, крохмаль картопляний.

Вступ. В даний час нанопорошки (НП) заліза знайшли широке застосування в різних областях науки, техніки і в медицині [1–3]. Особливо, НП Fe часто застосовують в якості активних магнітних

адсорбентів для очищення ґрунтів і стічних вод від забруднень і токсичних сполук [4–8]. При цьому магнітна властивість адсорбентів з наночастинок (НЧ) Fe дозволяє уникнути трудомістких операцій з відокремлення

Таблиця 1

Параметри експериментів

Реакція № п/п	Вихідний реагент			
	NaOH	FeSO ₄ · ·7H ₂ O	FeCl ₃ · ·6H ₂ O	NaBH ₄
	Концентрація приготованих водних розчинів, %мас.			
1	10	10	–	–
2	10	–	10	–
3	–	–	10	10

очишувача від оброблених розчинів за допомогою магнітного поля. Показано, що НЧ металевого Fe, завдяки своїй великій питомій поверхні і адсорбуючій здатності, є відмінним адсорбентом для поглинання важких металів. Крім того, НЧ Fe володіють відмінними магнітними властивостями і можуть легко керуватись магнітним полем [9, 10].

Широке впровадження НЧ Fe на практиці з метою очищення джерел забруднення нашої країни є проблемою вимоги великої кількості адсорбентів – НЧ Fe з високою вартістю, тобто, виходить низька економічна ефективність [11, 12]. Отже, важливу роль відіграє пошук ефективних способів їх синтезу з точки зору продуктивності. На сьогоднішній день розроблено багато різних способів синтезу НЧ металів, зокрема, НЧ металевого Fe. Пильну увагу особливо приділяють використанню хімічних методів отримання, оскільки вони мають ряд переваг, таких як простота в апаратному оформленні, екологічна чистота, можливість контролю складу і властивостей продуктів в ході їх отримання і використання недорогих промислових і перероблених матеріалів [13, 14].

Для отримання НЧ Fe широко застосовують хімічні відновлювальні методи, які, як правило, мають істотно великий недолік – багатостадійність. Таким чином, удосконалення існуючих і розробка нових методів отримання НЧ Fe з метою скорочення кількості операцій і етапів в ході процесу синтезу, представляє науковий і практичний інтерес [15–17]. Метод прямого відновлення НЧ Fe з використанням боргідриду натрію має велику перспективу застосування [17–19]. Проте, отриманий продукт при цьому зазвичай характеризується низьким ступенем стабільності, високою схильністю до агрегації і широким розподілом частинок за розмірами.

Для стабілізації отриманих НЧ металів можна здійснювати капсулювання і отримати їх в оболонці або формувати моношари на їх поверхні, що самоорганізуються. Електростатична стабілізація є популярним методом для поліпшення рухливості частинок в розчині шляхом додавання іонних полімерних молекул, в тому числі поліелектролітів. Якісна стабілізація НЧ Fe є критичним фактором підвищення ефективності їх використання. До числа можливих речовин стабілізаторів відноситься крохмаль картопляний [20–22]. Крохмаль картопляний є нетоксичною, біологічно розкладною і недорогою речовиною, яка може бути використана як ефективна диспергуюча фаза для НЧ Fe.

Метою даної роботи були дослідження впливу умов синтезу на властивості НЧ Fe, отриманих методом хімічного осадження, а також аналіз впливу зміни концентрації стабілізатора – крохмалю картопляного, на характеристики синтезованих НЧ Fe.

Матеріали та методи. В якості вихідних матеріалів для отримання НЧ Fe було використано хімічні реагенти, показані в табл. 1.

Методом хімічного осадження було отримано 3 зразки НЧ Fe. Зразки № 1 і 2 синтезовано шляхом осадження гідроксидних сполук Fe(OH)₂, FeOOH з подальшим їх водневим відновленням. Осадження гідроксидів Fe(OH)₂ і FeOOH з відповідних розчинів (10 %мас.) сульфату заліза (II) FeSO₄ і хлориду заліза (III) FeCl₃

при використанні осаджувача – розчину лугу NaOH 10 %мас. проводили за такими реакціями:

При отриманні гідроксидів заліза значення рН підтримувалося на рівні 9. Отримані гідроксидні осадки промивали дистильованою водою методом центрифугування. Потім їх сушили в сушильній шафі при температурі 40 °С протягом 2 діб. Після цього, проводилося подрібнення висушених гідроксидів в спеціальному млині.

Зразки металеві НЧ Fe № 1 і 2 отримано водневим відновленням порошкових зразків гідроксидів заліза Fe(OH)₂ і FeOOH в кварцовому реакторі при температурі 400 °С протягом 60 хв. за наступними реакціями:

Після цього проводили процес пасивації НЧ Fe шляхом створення тонкої оксидної плівки на їх поверхні в ході продувки технічним азотом протягом 12 год.

Зразок НЧ Fe № 3 був отриманий прямим відновленням (боргідридним методом) з водних розчинів солей FeCl₃ і NaBH₄ (10 %мас.) за реакцією:

В ході процесу застосовували ультразвукове перемішування для гомогенізації реагентів і, відповідно, прискорення реакції. Отриманий осад – НЧ Fe промивали дистильованою водою за допомогою центрифуги.

Величину питомої поверхні ($S_{\text{пит}}$) отриманих зразків № 1, 2, 3 вимірювали методом БЕТ за низькотемпературною адсорбцією азоту на аналізаторі NOVA 1200e (США). Середні розміри НЧ Fe обчислювали за даними вимірювань величини $S_{\text{пит}}$ за формулою:

$$D_{\text{ср}} = 6/(\rho \cdot S_{\text{пит}}), \quad (6)$$

де ρ – пікнометрична щільність заліза, кг/м^3 ; $S_{\text{пит}}$ – питома поверхня порошку, $\text{м}^2/\text{кг}$; $D_{\text{ср}}$ – середній розмір частинок, м.

Фазовий склад порошкових зразків визначали методом рентгенофазового аналізу (РФА) за допомогою рентгенівського дифрактометра «Дифрей-401» (Росія) при кімнатній температурі на Cr-K_α випромінюванні.

Розмірні характеристики і морфологію отриманих зразків вивчали на скануючому електронному мікроскопі (СЕМ) TESCAN VEGA 3В (Чехія).

Результати та їх обговорення. Рентгенограми зразків НЧ Fe представлено на рис. 1.

Рис. 1. Рентгенограми зразків НЧ Fe, отриманих при різних умовах: (а) – зразок № 1; (б) – № 2; (в) – № 3

Результат РФА (рис. 1) показує, що всі синтезовані зразки НЧ Fe містять чисту металеву фазу α -Fe з об'ємноцентрованими кристалічними (ОЦК) ґратками, інших фаз, крім Fe, не виявлено. Знижена інтенсивність піків на рентгенограмі зразка № 3 (рис. 1, в) говорить про високу дисперсність його частинок в порівнянні зі зразками № 1 і 2.

На рис. 2 представлено СЕМ-зображення отриманих зразків НЧ Fe.

З рис. 2, а (зразок № 1) видно, що НЧ Fe, отримані з сульфату заліза (II) FeSO_4 за реакціями (1) і (3), головним чином мають округлу форму, які частково знаходяться в спеченому стані, тобто в контакті один

з одним через «шийки». Ці шийки могли бути утворені в процесі відновлення при температурах, які запускають процес коагуляції для НЧ Fe. Характерні розміри частинок лежать в діапазоні від десятків до 200 нм.

Аналіз мікрофотографії зразка 2 (рис. 2, б) виявив, що НЧ Fe, отримані з хлориду заліза (III) FeCl_3 за реакціями (2) і (4), мають форму, близьку до сферичної, при цьому вони мають сильну схильність до агрегації, утворюючи великі агрегати розміром до декількох мкм.

СЕМ-зображення НЧ Fe в зразку № 3 (рис. 2, в) показує, що отримані НЧ Fe при умові прямого відновлення за реакцією (5) між розчинами хлориду заліза (III) FeCl_3 і боргідриду натрію NaBH_4 , являють собою полідисперсні частинки сферичної і голчастої форми, характерний розмір яких переважно не більше 150 нм.

Результати вимірювання питомої поверхні $S_{\text{пит}}$ порошкових зразків методом БЕТ і визначення середнього розміру НЧ Fe, отриманих в різних умовах, наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Результат вимірювання $S_{\text{пит}}$ та визначення середнього розміру НЧ Fe зразків № 1, 2, 3

Зразок № п/п	Значення $S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{1-\text{ср}}$ за даними $S_{\text{пит}}, \text{нм}$	$D_{2-\text{ср}}$ за даними СЕМ, нм
1	$12,1 \pm 0,6$	63	72
2	$8,6 \pm 0,4$	89	75
3	$20,3 \pm 1,0$	38	50

Видно, що результат вимірювання величини $S_{\text{пит}}$ і розрахунок середнього розміру частинок за даними $S_{\text{пит}}$ добре узгоджується з результатом визначення їх середнього розміру за СЕМ-даними. Значення питомої поверхні НЧ Fe, отриманих боргідридним методом, є найбільшим з усіх досліджуваних зразків продуктів і, відповідно, розмір НЧ Fe в цьому випадку найменший. Це можна пояснити тим, що при реагуванні FeCl_3 з NaBH_4 безпосередньо утворюються металеві частинки Fe, а не гідроксидні сполуки як в двох інших випадках. При цьому НЧ Fe утворюються із значно великою швидкістю. Швидкість утворення центрів кристалізації – зародків набагато вище швидкості їх зростання, тому велика кількість утворених частинок Fe і, відповідно, малий їх розмір. НЧ Fe в

Рис. 2. СЕМ-зображення зразків НЧ Fe, отриманих за різних умов: а – зразок № 1; б – № 2; в – № 3

зразках № 1 і 2, які отримані з гідроксидів заліза, в ході процесів сушіння, водневого відновлення при високій температурі піддаються процесам коагуляції, коалесценції і спікання, що призводять до зростання їх середнього розміру.

На основі отриманих результатів дослідження можна зробити висновок, що застосування методу прямого відновлення (боргідридного методу) являє собою доцільний шлях для отримання НЧ Fe завдяки його простоті, малій тривалості процесу і можливості отримати високодисперсні частинки металу. Проте, як зазначено вище, отримані боргідридним методом НЧ металів зазвичай характеризуються низьким ступенем стабільності, високою схильністю до агрегації і полідисперсністю. Таким чином, потрібно стабілізувати НЧ Fe, які синтезовані боргідридним методом.

Показано, що крохмаль картопляний є ефективною речовиною для стабілізації ряду НЧ металів. Надалі представлено результати дослідження впливу стабілізатора – крохмалю картопляного, на властивості (розмір і морфологію) НЧ Fe, отриманих боргідридним методом.

На рис. 3 наведено СЕМ-зображення зразків НЧ Fe, отриманих боргідридним методом у присутності крохмалю картопляного з різними концентраціями.

Рис. 3. СЕМ-зображення зразків НЧ Fe, отриманих боргідридним методом у присутності крохмалю картопляного з різними концентраціями: а – 0,1 % (зразок № 4); б – 0,5 % (№ 5); в – 1 % (№ 6)

Аналіз СЕМ-зображень отриманих зразків показав, що при малій концентрації стабілізатора – крохмалю картопляного (0,1 %), НЧ Fe головним чином володіють тонко голчастою формою (рис. 3, а). З підвищенням концентрації стабілізатора частинки мають схильність до округлення своєї форми. При високій концентрації (1 %) НЧ Fe злипаються і утворюють великі кулясті агломерати (рис. 3, в).

Характерні розміри НЧ Fe в зразку з концентрацією крохмалю 0,1 % складають близько 40 нм, при збільшенні концентрації стабілізатора до 0,5 і 1 %, НЧ Fe сильно ростуть і досягають розміру до сотень нм. А саме, розмір НЧ Fe в зразку з концентрацією стабілізатора 0,5 % становить приблизно від 50 до 150 нм. Зразок з концентрацією крохмалю картопляного 1 % складається з частинок розміром більше 100 нм, які утворюють агломерати з розміром мікронного діапазону. Отже, зі збільшенням концентрації стабілізатора – картопляного крохмалю, розміри отриманих НЧ Fe збільшуються.

Результати вимірювання величини питомої поверхні $S_{\text{пит}}$ і визначення середнього розміру НЧ Fe отриманих зразків № 4, 5 і 6 представлено в табл. 3.

Таблиця 3

Результат вимірювання $S_{\text{пит}}$ та визначення середнього розміру НЧ Fe зразків № 4, 5, 6

Зразок № п/п	Значення $S_{\text{пит}}, \text{м}^2/\text{г}$	$D_{1-\text{ср}}$ за даними $S_{\text{пит}}, \text{нм}$	$D_{2-\text{ср}}$ за даними СЕМ, нм
4	$30,5 \pm 1,5$	25	38
5	$10,9 \pm 0,5$	70	62
6	$4,8 \pm 0,2$	173	256

Видно, що результат вимірювання $S_{\text{пит}}$ і розрахунку величини середнього розміру НЧ Fe за даними $S_{\text{пит}}$ ($D_{1-\text{ср}}$) добре узгоджується з результатом визначення середнього розміру частинок за даними СЕМ ($D_{2-\text{ср}}$). Зразок НЧ Fe, отриманий боргідридним методом в присутності стабілізатора крохмалю картопляного з малою концентрацією 0,1 %, має значно більш розвинену поверхню в порівнянні з випадками великих значень концентрації (0,5 і 1 %) стабілізатора і, відповідно, середній розмір частинок цього зразка найменший.

Отже, застосування картопляного крохмалю з малою концентрацією 0,1 % дозволяє ефективно ста-

білізувати НЧ Fe, які синтезовані боргідридним відновленням. Така система доцільно може використовуватися в технологіях очищення газів, що відходять, і стічних вод методом інфільтрації.

Висновки

В ході виконання роботи були отримані зразки НЧ Fe методом хімічного осадження з розчинів солей FeSO_4 і FeCl_3 за допомогою NaOH і методом боргідридного відновлення. Проведено дослідження властивостей отриманих продуктів та оцінку впливу стабілізатора крохмалю картопляного з різними концентраціями на характеристики НЧ Fe, що синтезуються боргідридним методом.

Отримання НЧ Fe в різних умовах хімічного осадження і стабілізації дозволяє регулювати властивості продуктів за розмірними характеристиками і морфологією. А саме, розмір отриманих НЧ Fe можна варіювати в інтервалі від десятків до сотень нм, а їх форма змінюється від сферичної (без і з перешийками з сусідніми частинками) до голчастої.

Виявлено, що серед отриманих зразків НЧ Fe, наночастинки, які синтезовані боргидридним методом, мають найбільш високу дисперсність. Це пояснюється тим, що швидкість утворення центрів кристалізації – зародків значно вище швидкості їх зростання, тому велика кількість утворених частинок і, відповідно, малий їх розмір.

Встановлено, що при синтезі НЧ Fe боргидридним методом з присутністю малої концентрації (0,1 %) стабілізатора – крохмалю картопляного, отримані частинки металу переважно мають форму тонких го-

лок. З підвищенням концентрації стабілізатора частинки мають схильність до округлення, злипання і утворення великих кулястих агломератів.

Показано, що зі збільшенням концентрації стабілізатора – крохмалю картопляного, розміри отриманих НЧ Fe збільшуються. Розміри НЧ Fe в зразку з концентрацією крохмалю 0,1 % складають близько 40 нм, при збільшенні концентрації стабілізатора до 0,5 і 1 %, НЧ Fe сильно ростуть і досягають розміру до сотень нм.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bhushan Bharat (Ed.). Springer Handbook of Nanotechnology. 4th edition. Berlin: Verlag Heidelberg, 2017. 1500 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-54357-3>
2. Pankhurst P.Q.A., Connolly J., Jones S.K., Dobson J. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D*. 2003. No. 36. P. 167–181. DOI: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/201>
3. Konyukhov Yu.V., Nguyen V.M., Ryzhonkov D.I. Kinetics of reduction of α -Fe₂O₃ nanopowder with hydrogen under power mechanical treatment in an electromagnetic field. *Inorganic Materials: Applied Research*. 2019. Vol. 10. No. 3. P. 706–712. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2075113319030171>
4. Schrick B., Hydutsky B.W., Blough J.L., Mallouk T.E. Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chemistry of Materials*. 2004. No. 16. P. 2187–2193. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm0218108>
5. He F., Zhao D., Paul C. Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. *Water Research*. 2010. No. 44. P. 2360–2370. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.041>
6. Xu Y., Zhao D. Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. *Water Research*. 2007. No. 41. P. 2101–2108. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.037>
7. Liu W., Tian S., Zhao X. Application of stabilized nanoparticles for in situ remediation of metalcontaminated soil and groundwater: a critical review. *Current Pollution Reports*. 2015. No. 1. P. 280–291. DOI: <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0017-x>
8. Crane R.A., Scott T. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*. 2012. No. 211. P. 112–125. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073>
9. Huber D.L. Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*. 2005. No. 1. P. 482–501. DOI: <https://doi.org/10.1002/sml.200500006>
10. Yan W., Lien H.L., Koel B.E. Iron nanoparticles for environmental cleanup: recent developments and future outlook. *Environmental Science: Processes and Impacts*. 2013. No. 15. P. 63–77. DOI: <https://doi.org/10.1039/C2EM30691C>
11. Fu F., Dionysiou D.D., Liu H. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *Journal of Hazardous Materials*. 2014. No. 267. P. 194–205. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062>
12. Guan X., Sun Y., Qin H., Li J., Lo I.M.C. The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: the development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994–2014). *Water Research*. 2015. No. 75. P. 224–248. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.034>
13. Ryzhonkov D.I., Konyukhov Y.V., Nguyen V.M. Kinetic regularities and mechanisms of hydrogen reduction of nanosized oxide materials in thin layers. *Nanotechnologies in Russia*. 2017. Vol. 12. No. 11–12. P. 620–626. DOI: <https://doi.org/10.1134/S1995078017060076>
14. Нгуен Т.Х., Нгуен В.М. Влияние поверхностно-активных веществ на дисперсность нанопорошков железа, кобальта и никеля. *Известия Вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2020. № 1. С. 22–28. DOI: <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-22-28>
15. Li S., Yan W., Zhang W.X. Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling. *Green Chemistry*. 2009. No. 11. P. 1618–1626. DOI: <https://doi.org/10.1039/B913056J>
16. Mondal K., Jegadeesan G., Lalvani S.B. Removal of selenate by Fe and NiFe nanosized particles. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2004. No. 43. P. 4922–4934. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie030715l>
17. Corrias A., Ennas G., Licheri G., Marongiu G., Musinu A., Paschina G., Piccaluga G., Pinna G., Magini M. Amorphous metallic powders prepared by chemical reduction of metal ions with potassium borohydride in aqueous solution. *Chemistry of Materials*. 1990. No. 2. P. 363–366. DOI: <https://doi.org/10.1021/cm00010a010>
18. Li F., Vipulanandan C., Mohanty K.K. Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2003. No. 223. P. 103–112. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00187-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00187-0)

19. Glavee G.N., Klabunde K.J., Sorensen C.M., Hadjipanayis G.C. Chemistry of borohydride reduction of iron (II) and iron (III) ions in aqueous and nonaqueous media-formation of nanoscale Fe, FeB and Fe₂B powders. *Inorganic Chemistry*. 1995. No. 34. P. 28–35. DOI: <https://doi.org/10.1021/ic00105a009>
20. He F., Zhao D. Preparation and characterization of a new class of starchstabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environmental Science and Technology*. 2005. No. 39. P. 3314–3320. DOI: <https://doi.org/10.1021/es048743y>
21. Castillo-López D.N., Pal U. Green synthesis of Au nanoparticles using potato extract: stability and growth mechanism. *Journal of Nanoparticle Research*. 2014. Vol. 16. Iss. 8. 15 p. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2571-3>
22. Buazar F., Bavi M., Kroushawi F., Halvani M., Khaledi-Nasab A., Hossieni S.A. Potato extract as reducing agent and stabiliser in a facile green one-step synthesis of ZnO nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience*. 2016. Vol. 11 (3). P. 175–184. DOI: <https://doi.org/10.1080/17458080.2015.1039610>

Надійшла 07.07.2020

REFERENCES

1. Bhushan Bharat (Ed.). (2017). Springer Handbook of Nanotechnology. 4th edition. Berlin: Verlag Heidelberg, 1500 p., doi: <https://doi.org/10.1007/978-3-662-54357-3>
2. Pankhurst, P.Q.A., Connolly, J., Jones, S.K., Dobson, J. (2003). Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of Physics D*, no. 36, pp. 167–181, doi: <https://doi.org/10.1088/0022-3727/36/13/201>
3. Konyukhov, Yu.V., Nguyen, V.M., Ryzhonkov, D.I. (2019). Kinetics of reduction of α -Fe₂O₃ nanopowder with hydrogen under power mechanical treatment in an electromagnetic field. *Inorganic Materials: Applied Research*, vol. 10, no. 3, pp. 706–712, doi: <https://doi.org/10.1134/S2075113319030171>
4. Schrick, B., Hydutsky, B.W., Blough, J.L., Mallouk, T.E. (2004). Delivery vehicles for zerovalent metal nanoparticles in soil and groundwater. *Chemistry of Materials*, vol. 16, pp. 2187–2193, doi: <https://doi.org/10.1021/cm0218108>
5. He, F., Zhao, D., Paul, C. (2010). Field assessment of carboxymethyl cellulose stabilized iron nanoparticles for in situ destruction of chlorinated solvents in source zones. *Water Research*, vol. 44, pp. 2360–2370, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.12.041>
6. Xu, Y., Zhao, D. (2007). Reductive immobilization of chromate in water and soil using stabilized iron nanoparticles. *Water Research*, no. 41, pp. 2101–2108, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2007.02.037>
7. Liu, W., Tian, S., Zhao, X. (2015). Application of stabilized nanoparticles for in situ remediation of metal-contaminated soil and groundwater: a critical review. *Current Pollution Reports*, no. 1, pp. 280–291, doi: <https://doi.org/10.1007/s40726-015-0017-x>
8. Crane, R.A., Scott, T. (2012). Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology. *Journal of Hazardous Materials*, no. 211, pp. 112–125, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.11.073>
9. Huber, D.L. (2005). Synthesis, properties, and applications of iron nanoparticles. *Small*, no. 1, pp. 482–501, doi: <https://doi.org/10.1002/smll.200500006>
10. Yan, W., Lien, H.L., Koel, B.E. (2013). Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environmental Science: Processes and Impacts*, no. 15, pp. 63–77, doi: <https://doi.org/10.1039/C2EM30691C>
11. Fu, F., Dionysiou, D.D., Liu, H. (2014). The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: a review. *Journal of Hazardous Materials*, no. 267, pp. 194–205, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.12.062>
12. Guan, X., Sun, Y., Qin, H., Li, J., Lo, I.M.C. (2015). The limitations of applying zero-valent iron technology in contaminants sequestration and the corresponding countermeasures: the development in zero-valent iron technology in the last two decades (1994–2014). *Water Research*, no. 75, pp. 224–248, doi: <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.02.034>
13. Ryzhonkov, D.I., Konyukhov, Y.V., Nguyen, V.M. (2017). Kinetic regularities and mechanisms of hydrogen reduction of nanosized oxide materials in thin layers. *Nanotechnologies in Russia*, vol. 12, no. 11–12, pp. 620–626, doi: <https://doi.org/10.1134/S1995078017060076>
14. Nguyen, T.H., Nguyen, V.M. (2020). The effect of surfactants on the particle size of iron, cobalt and nickel nanopowders. *Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funktsional'nye pokrytiya*, no. 1, pp. 22–28, doi: <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2020-22-28> [in Russian].
15. Li, S., Yan, W., Zhang, W.X. (2009). Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling. *Green Chemistry*, no. 11, pp. 1618–1626, doi: <https://doi.org/10.1039/B913056J>
16. Mondal, K., Jegadeesan, G., Lalvani, S.B. (2004). Removal of selenate by Fe and NiFe nanosized particles. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, no. 43, pp. 4922–4934, doi: <https://doi.org/10.1021/ie030715I>
17. Corrias, A., Ennas, G., Licheri, G., Marongiu, G., Musinu, A., Paschina, G., Piccaluga, G., Pinna, G., Magini, M. (1990). Amorphous metallic powders prepared by chemical reduction of metal ions with potassium borohydride in aqueous solution. *Chemistry of Materials*, no. 2, pp. 363–366, doi: <https://doi.org/10.1021/cm00010a010>

18. Li, F., Vipulanandan, C., Mohanty, K.K. (2003). Microemulsion and solution approaches to nanoparticle iron production for degradation of trichloroethylene. *Colloids Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, no. 223, pp. 103–112, doi: [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(03\)00187-0](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(03)00187-0)
19. Glavee, G.N., Klabunde, K.J., Sorensen, C.M., Hadjipanayis, G.C. (1995). Chemistry of borohydride reduction of iron (II) and iron (III) ions in aqueous and nonaqueous media-formation of nanoscale Fe, FeB and Fe₂B powders. *Inorganic Chemistry*, no. 34, pp. 28–35, doi: <https://doi.org/10.1021/ic00105a009>
20. He, F., Zhao, D. (2005). Preparation and characterization of a new class of starchstabilized bimetallic nanoparticles for degradation of chlorinated hydrocarbons in water. *Environmental Science and Technology*, no. 39, pp. 3314–3320, doi: <https://doi.org/10.1021/es048743y>
21. Castillo-López, D.N., Pal, U. (2014). Green synthesis of Au nanoparticles using potato extract: stability and growth mechanism. *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 16, iss. 8, 15 p. doi: <https://doi.org/10.1007/s11051-014-2571-3>
22. Buazar, F., Bavi, M., Kroushawi, F., Halvani, M., Khaledi-Nasab, A., Hossieni, S.A. (2016). Potato extract as reducing agent and stabiliser in a facile green one-step synthesis of ZnO nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience*, vol. 11 (3), pp. 175–184, doi: <https://doi.org/10.1080/17458080.2015.1039610>

Received 07.07.2020

Summary

Tien Hiep Nguyen^{1,2}, postgraduate student, e-mail: htnru7@yandex.ru,
<https://orcid.org/0000-0002-3023-556X>

Nguyen Van Minh³, PhD (Engin.), e-mail: chinhnhan88@gmail.com,
<https://orcid.org/0000-0003-2520-8425>

Nguyen Manh Hung², postgraduate student, e-mail: hungnm@lqdtu.edu.vn,
<https://orcid.org/0000-0003-0652-7009>

Ho Thanh Nghi⁴, Researcher, e-mail: nghihothanh@gmail.com

¹National University of Science and Technology "MISiS" (Moscow, Russia)

²Le Quy Don Technical University (Hanoi, Vietnam)

³Institute of Technology (Hanoi, Vietnam)

⁴Viettel Group Corporation (Hanoi, Vietnam)

The influence of synthesis conditions on the properties of iron nanoparticles obtained by chemical deposition method

In this paper, the influence of synthesis conditions on the properties of iron nanoparticles obtained by chemical deposition method was studied. Fe nanoparticles were obtained by hydrogen reduction of their hydroxide compounds Fe(OH)₂, FeOOH at 400 °C and by using the borohydride method (direct precipitation of iron nanoparticles from FeCl₃ solution using NaBH₄ solution as a precipitant). The Fe(OH)₂ and FeOOH hydroxides were previously synthesized by chemical precipitation from the corresponding solutions of iron (II) sulfate FeSO₄ and iron (III) chloride FeCl₃ using a precipitant – alkali solution NaOH 10 %wt. at a pH of 9. To study samples of the obtained Fe nanoparticles, the methods of X-ray phase analysis (XRD), scanning electron microscopy (SEM), and measurements of the specific surface area via low-temperature nitrogen adsorption (BET) were used. The result of X-ray diffraction method shows that all obtained nanopowder samples contain a pure Fe metal phase with a (bcc) crystal structure. The results of SEM and BET methods revealed that among the obtained samples, Fe nanoparticles synthesized by the borohydride method have the highest fineness. In this work, the effect of various concentrations (0.1, 0.5 and 1 %) of the potato starch stabilizer on the characteristics of Fe nanoparticles obtained by the borohydride method was also studied. As a result of electron microscopic analysis of the samples, it was shown that at a low concentration (0.1 %) of the stabilizer – potato starch, the obtained Fe nanoparticles mostly have a finely needlelike form. With increasing concentration of the stabilizer, the particles tend to round their shape, stick together and form large spherical agglomerates. The characteristic sizes of Fe nanoparticles in the sample with a starch concentration of 0.1 % are of the order of 40 nm, with an increase in the stabilizer concentration up to 0.5 and 1 %, Fe nanoparticles grow strongly and reach a size of hundreds of nm. The result of measuring the specific surface area of the samples by the BET method is also in a good agreement with the result of measuring the average size of the nanoparticles using SEM data that the sample of iron nanoparticles obtained with the presence of potato starch 0.1 % has the most developed surface. Thus, the synthesis of iron nanopowder using the borohydride method in the presence of 0.1 % potato starch makes it possible to obtain qualitatively stable fine nanoparticles.

Keywords

Iron, nanopowder, nanoparticle, chemical precipitation, borohydride method, stabilizer, potato starch.