

Wytwarzanie nanocząstek akagenitu β -FeO(OH) na powierzchni nanorurek węglowych

MGR INŻ. JUSTYNA TOMASZEWSKA, DR INŻ. JAKUB MICHALSKI,
PROF. DR HAB. INŻ. KRZYSZTOF JAN KURZYDŁOWSKI
POLITECHNIKA WARSZAWSKA, WYDZIAŁ INŻYNIERII MATERIAŁOWEJ

Zastosowanie nanotechnologii do oczyszczania wody stanowi jeden z intensywnie rozwijających się kierunków badań w ostatnich latach [1]. Wykorzystanie materiałów i struktur posiadających nanometryczny wymiar (poniżej 100 nm) w co najmniej jednym kierunku, zapewnia unikatowe właściwości i funkcjonalności, nieobserwowane w przypadku mikrometrycznych odpowiedników.

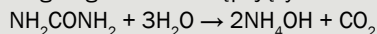
WPROWADZENIE

Skutki wynikające z nanorozmiaru – takie jak wysoka reaktywność chemiczna oraz duża powierzchnia rozdziału faz – spowodowały, że nanomateriały stały się obiektem zainteresowania w kontekście oczyszczania wody z bakterii, wirusów i metali ciężkich [2, 3]. Przykładem nanomateriału, który w sposób szczególny skupił uwagę naukowców, są nanorurki węglowe. Stanowią one jednowymiarowe struktury atomowych warstw węgla elementarnego w stanie hybrydyzacji sp^2 o stosunku długości do średnicy rzędu 10^6 . Porowata struktura nanorurek węglowych sprawiła, że stały się one obiecującym materiałem do zastosowań sorpcyjnych. Jak dotąd potwierdzono skuteczność nanorurek węglowych w adsorpcji między innymi arsenu, uranu, ołowiu, miedzi, cynku i kadmu [4]. Ponadto zaobserwowano, że istnieje możliwość znacznego zwiększenia tej skuteczności poprzez przyłączenie do ich powierzchni odpowiednich nanocząstek ceramicznych [5, 6].

W niniejszej pracy powierzchnię wielościennych nanorurek węglowych poddano modyfikacji metodą hydrotermalną nanocząstkami hydroksytlenku żelaza – akagenitu β -FeO(OH). Akagenit, z uwagi na tak zwaną tunelową strukturę krystalograficzną, [7] wykazuje wysoką użyteczność w usuwaniu z wody metali ciężkich [8] i środków powierzchniowo czynnych [9]. Jest on głównym składnikiem GEH® – jednego z najskuteczniejszych adsorbentów obecnie dostępnych na rynku [10].

CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Do wytworzenia nanocząstek β -FeO(OH) zastosowano mieszaninę wodnych roztworów uwodnionego chlorku żelaza(III) $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ cz.d.a. (Chempur) i mocznika NH_2CONH_2 cz.d.a. (POCH) wymieszanych w stosunku molowym $NH_2CONH_2/FeCl_3 \cdot 6H_2O$ wynoszącym 0,13. Mocznik jest środkiem regulującym odczyn pH, który hydroлізуje w podwyższonej temperaturze prowadząc do utworzenia jonów wodorotlenowych. Proces otrzymywania nanocząstek FeO(OH) przebiegał zgodnie z następującymi reakcjami chemicznymi:



Nanocząstki β -FeO(OH) osadzono na powierzchni wielościennych nanorurek węglowych (CNT CO., LTD, Korea Południowa), uprzednio poddanych funkcjonalizacji wodnym roztworem kwasu azotowego HNO_3 , zgodnie z procedurą opisaną w literaturze [11].

Przebieg procesu modyfikacji polegał na dodaniu 0,01 g nanorurek węglowych do 20,08 g mieszaniny wodnych roztworów $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ i NH_2CONH_2 , którą następnie w celu uzyskania odpowiedniego stopnia homogenizacji umieszczono w kąpielii ultradźwiękowej

Justyna Tomaszewska



W ramach pracy doktorskiej zajmuje się projektowaniem i wytwarzaniem nanokompozytów polimer-ceramika, przeznaczonych do oczyszczania wody z bakterii, wirusów i jonów metali ciężkich.

justyna.tomaszewska@inmat.pw.edu.pl

STRESZCZENIE

Akagenit jest jedną z odmian alotropowych hydroksytlenku żelaza. Z uwagi na specyficzną strukturę krystalograficzną stanowi interesujący materiał do zastosowań sorpcyjnych, takich jak usuwanie metali ciężkich z wody. W niniejszym artykule przedstawiono stosunkowo prostą i skuteczną metodę wytwarzania nanocząstek β -FeO(OH) na powierzchni nanorurek węglowych. Tak przygotowane nanorurki mogą być wykorzystane jako modyfikator materiałów filtracyjnych stosowanych do oczyszczania wody. Osadzenie ich na powierzchni membrany ceramicznej lub polimerowej pozwoli jednocześnie na usuwanie cząstek stałych i jonów metali ciężkich oraz zabezpieczy przed przedwczesnym zużyciem spowodowanym powstawaniem biofilmu.

SUMMARY

Formation of akaganeite β -FeO(OH) nanoparticles onto surface of carbon nanotubes

Akaganeite is one of allotropic form of iron oxyhydroxide. Due to its tunnel crystalline structure, it is considered a promising material for sorption applications e.g. for heavy metal removal from water. In this work we present a relatively simple and effective processing route to form β -FeO(OH) nanoparticles onto surface of carbon nanotubes. Such carbon tubes can be used as a modifier of filter materials for water treatment. Introduction of an active component on the surface of either polymeric or ceramic membrane enables simultaneous retention of solid particles, adsorption of heavy metal ions and provides protection against biofouling.

Autorka publikacji jest uczestniczką projektu „Stypendia dla doktorantów województwa podlaskiego”, współfinansowanego w ramach Programu Operacyjnego Kapitał Ludzki, Działanie 8.2 Transfer wiedzy, Poddziałanie 8.2.2 Regionalne Strategie Innowacji, ze środków Europejskiego Funduszu Społecznego, budżetu państwa oraz środków budżetu Województwa Podlaskiego.

Podziękowania

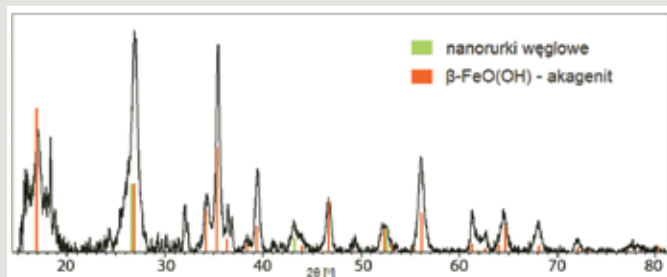
Praca współfinansowana w ramach projektu Swiss Contribution „Nowe nanokompozytowe materiały filtracyjne do adsorpcyjnego oczyszczania wody – NANOSORP”, PSRP: 209/2010.

SŁOWA KLUCZOWE

akagenit, nanocząstki, nanorurki węglowe, oczyszczanie wody

KEYWORDS

akaganeite, nanoparticles, carbon nanotubes, water treatment



Rys. 1. Dyfraktogram nanorurek węglowych po procesie modyfikacji nanocząstkami β -FeO(OH)

(Codyson CD-4860) o częstotliwości fal 35 kHz na czas 30 minut. Kolejnym etapem było wygrzewanie przygotowanej dyspersji w reaktorze ciśnieniowym w temperaturze 90°C przez 1 godzinę.

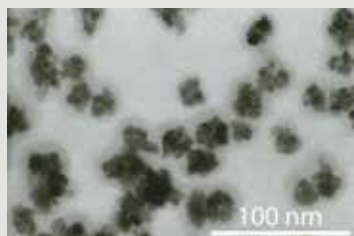
W celu identyfikacji fazowej wytworzonych nanocząstek, otrzymane nanorurki poddano analizie fazowej za pomocą dyfraktometru rentgenowskiego (Bruker 8D Advance), wyposażonego w lampę miedzianą generującą falę $\text{CuK}\alpha$ o średniej długości 1,54 Å. Pomiar dyfrakcyjny wykonano w zakresie $15^\circ < 2\theta < 120^\circ$ stosując krok $\Delta 2\theta = 0,025^\circ$ i czas zliczania 3 s/krok. Analizę fazową wykonano posługując się bazą danych DHN Powder Diffraction System. Morfologię otrzymanych nanocząstek β -FeO(OH) oraz sposób ich rozmieszczenia na powierzchni nanorurek węglowych obserwowano techniką skaningowej mikroskopii transmisyjnej STEM (S-5500, Hitachi) w polu jasnym (BF) przy napięciu 30 kV.

WYNIKI BADAŃ

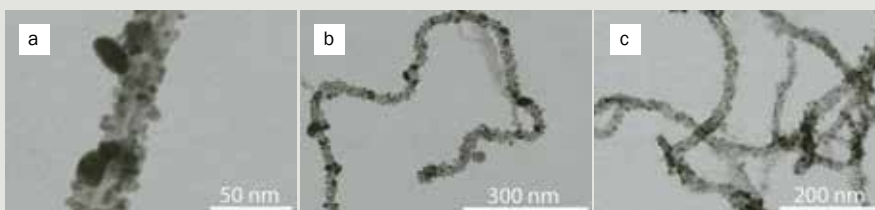
Dyfraktogram rentgenowski wielkościennych nanorurek węglowych po procesie modyfikacji przedstawiono na rysunku 1. Przeprowadzona identyfikacja fazowa wykazała obecność pików charakterystycznych dla fazy β -FeO(OH) [12]. Ich stosunkowo niewielka szerokość wskazuje na duży stopień krystaliczności. Spośród trzech pików charakterystycznych dla wielościennych nanorurek węglowych, wyraźnie widoczny jest tylko jeden przy $2\theta = 26,80^\circ$, natomiast dwa pozostałe pokrywają się z pikami należącymi do akagenitu. Obecność tych pików świadczy o fakcie, że struktura nanorurek węglowych nie została zniszczona w trakcie modyfikacji.

Obraz STEM nanocząstek β -FeO(OH) uzyskanych metodą hydrotermalną z mieszaniny chlorku żelaza(III) i mocznika przedstawiono na rysunku 2. Jak można zaobserwować na zamieszczonym obrazie, nanocząstki β -FeO(OH) występują głównie w formie nanoaglomeratów o nieregularnych krawędziach kształtem przypominających sfery. Tendencja nanocząstek do tworzenia aglomeratów jest zjawiskiem powszechnym, spowodowanym dużym udziałem atomów powierzchniowych w stosunku do wszystkich atomów tworzących cząstkę. Wielkość otrzymanych nanocząstek β -FeO(OH) zmierzona za pomocą programu ImageJ wynosi od 4 do 12 nm, natomiast wielkości ich aglomeratów mieszczą się w zakresie 15–25 nm.

Na rysunku 3. przedstawiono obrazy nanorurek węglowych po procesie modyfikacji nanocząstkami β -FeO(OH). Jak można zauważyć, nanocząstki są w sposób zwarty i równomierny rozmieszczone na całej długości zewnętrznej powierzchni nanorurek węglowych,



Rys. 2. Obraz STEM nanocząstek β -FeO(OH)



Rys. 3. Obrazy STEM nanorurek węglowych po procesie modyfikacji nanocząstkami β -FeO(OH)

tworząc wokół nich porowatą warstwę o grubości odpowiadającej średnicom nanocząstek. Miejscowo obserwowane są także nanoaglomeraty, których udział w stosunku do liczby pojedynczych nanocząstek jest niewielki.

Otrzymany kompozyt nanorurki węglowe/nanocząstki β -FeO(OH) z powodzeniem może zostać zastosowany jako modyfikator membran ceramicznych i polimerowych, dzięki czemu możliwe stanie się wytworzenie wysokowydajnego medium filtracyjnego, umożliwiającego jednocześnie usuwanie cząstek stałych i adsorpcję jonów metali ciężkich z wody. Dodatkowo wprowadzenie aktywnego modyfikatora na powierzchnię medium filtracyjnego ma za zadanie zapewnienie ochrony przed przedwczesnym zużyciem filtra, spowodowanym osadzaniem się materii organicznej [13].

WNIOSKI

W niniejszej pracy zaprezentowano stosunkowo prosty i skuteczny sposób wytworzenia nanocząstek akagenitu β -FeO(OH) na powierzchni wielościennych nanorurek węglowych. Było to możliwe dzięki zastosowaniu metody hydrotermalnej wykorzystującej mieszaninę wodnych roztworów chlorku żelaza(III) i mocznika. Obserwacje przeprowadzone za pomocą STEM dowiodły, że otrzymane nanocząstki są równomiernie rozmieszczone na zewnętrznej powierzchni nanorurek węglowych, natomiast wyniki identyfikacji fazowej wykazały obecność pików charakterystycznych dla fazy β -FeO(OH).

LITERATURA

- [1] Qu X. et al.: Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment, "Water Research", 47, (2013), 3931-3946
- [2] Li Q. et al.: Antimicrobial nanomaterials for water disinfection and microbial control: Potential application and implication, "Water Research", 42, (2008), 4591-4602
- [3] Singh S. et al.: Functional oxide nanomaterials and nanocomposites for the removal of heavy metals and dyes, "Nanomaterials and Nanotechnology", 3, (2013), 1-19
- [4] Salam M.A. et al.: Simultaneous removal of copper(II), lead(II), zinc(II) and cadmium(II) from aqueous solutions by multi-walled carbon nanotubes, "Comptes Rendus Chimie", 15, (2012), 398-408
- [5] Liu X. et al.: Application of carbon nanotubes in water treatment: A review, "Journal of Environmental Science", 25, (2013), 1263-1280
- [6] Tawabini B.S., et al.: Removal of arsenic from water by iron oxide nanoparticles impregnated on carbon nanotubes, "Journal of Environmental Science and Health Part A", 46, (2011), 215-223
- [7] Roque-Malherbe R., et al.: Synthesis, characterization and thermodynamic study of carbon dioxide adsorption on akaganeite, "Current Applied Physics", 15, (2015), 571-579
- [8] Deliyanni E. A. et al.: Removal of arsenic and cadmium by akaganeite fixed-beds, "Separation Science and Technology", 38, (2003), 3967-3981
- [9] Kyzas G. Z. et al.: Nanocrystalline akaganeite as adsorbent for surfactant removal from aqueous solutions, "Materials", 6, (2013), 184-197
- [10] Drieaus W. Arsenic removal – experience with the GEH® process in Germany, "Water Science and Technology: Water Supply", 2, (2002), 275-280
- [11] Jamrozik A. et al.: Influence of iron contaminations on local and bulk magnetic properties of nonfunctionalized and functionalized multi-wall carbon nanotubes, "Physica status solidi (a)", 3, (2014), 661-669
- [12] Remazeilles C., et al.: On the formation of β -FeOOH (akaganeite) in chloride-containing environments, "Corrosion Science", 49, (2007), 844-857
- [13] Kim J. et al.: The use of nanoparticles in polymeric and ceramic membrane structures: Review of manufacturing procedures and performance improvement for water treatment, "Environmental Pollution", 158, (2010), 2335-2349