

УДК 544.4

<https://doi.org/10.37827/ntsh.chem.2023.73.059>

Ярослав КОВАЛИШИН, Ольга КУРИШКО, Микола КОРОВ'ЯКОВ

СИНТЕЗ ВАНАДАТУ ЗАЛІЗА (III) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 6, 79005 Львів, Україна
e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua*

Виконано синтез ванадатів заліза з водних розчинів за різних співвідношень між реагуючими компонентами за кімнатної температури. Досліджено кінетику реакцій за різного співвідношення між реагентами. В початковий момент відбувається швидке утворення осаду і різке зменшення концентрації йонів заліза. Після цього реакція сповільнюється, швидкість зміни концентрації йонів заліза описується рівнянням першого порядку. В подальшому реакція ще більшою мірою сповільнюється і для великих часів процесу спостерігаються близькі до лінійних залежності для зміни квадрата оберненої концентрації йонів заліза з часом. Зі зменшенням мольного надлишку ванадату натрію від 4 до 1 швидкість процесу збільшується.

Ключові слова: ванадат заліза, гетерогенна реакція, константа швидкості.

Вступ

Ванадат заліза (FeVO_4) є цікавим матеріалом у багатьох аспектах. Його використовують для конструювання сенсорів [1], як електроактивний матеріал у електрохімічних джерелах струму [2], каталізатор [3], як матеріал, через утворення якого вилучають ванадій з промислових відходів [4], виявляє цікаві магнітні й електричні властивості, що може мати значення для застосування в магнітних матеріалах, датчиках [5]. Детальні дослідження ванадату заліза продовжуються з метою кращого розуміння його властивостей і можливих застосувань. Вивчення структури, магнітних, електрохімічних та інших властивостей цієї сполуки допоможе виявити його потенціал у різних сферах науки та технологій. Також вивчають нові методи синтезу й обробки ванадату заліза. Наприклад, добування наноструктурованих матеріалів, шаруватих або нан шаруватих структур можуть поліпшити його електрохімічні властивості шляхом збільшення активної поверхні та поліпшення йонної дифузії [6, 7].

Найчастіше FeVO_4 отримують методом осадження з водних розчинів [8, 9]. Процес полягає у додаванні розчинів заліза та ванадату у водному середовищі, що супроводжується утворенням осаду ванадату заліза. Цей метод синтезу дає змогу контролювати процес формування та структуру FeVO_4 . Зазвичай синтез виконують за температур 90–180 °C [10, 11], хоча відомо спосіб, коли розчин вихідних сполук розпилюють у полум'я [12]. Утворений осад може бути виділений з розчину шляхом центрифугування, фільтрації або інших методів відділення твердих частинок від рідини.

З літературних даних відомо, що синтез ванадату заліза проходить стадію утворення поліванадатів. Однак детально перебіг цих процесів не проаналізовано. Крім того, більшість описаних процесів синтезу проводили за високих температур. З метою детальнішого аналізу перебігу процесу було досліджено синтез ванадату заліза з водних розчинів за різних співвідношень між реагуючими компонентами за кімнатної температури.

Матеріали та методика експерименту

Для приготування розчинів використовували нітрат заліза (III) $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (чда), ванадат натрію $\text{NaVO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (чда), натрію гідроксид NaOH (хч) та дистильовану воду. Готували вихідні розчини таких концентрацій: $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ – 0,1 М, NaVO_3 – 0,4 М, NaOH – 0,2 М.

Приготували сім розчинів, об'єми вихідних сполук наведено в табл. 1. Після завершення синтезу осади відфільтрували, промили дистильованою водою до безбарвності та прозорості промивних вод, висушили у вакуумній пічці за температури $80\text{ }^\circ\text{C}$ і зважили. Маси синтезованих ванадатів подано у табл. 1. Там же для порівняння подали теоретично розраховані виходи ванадатів заліза.

Таблиця 1

Приготування вихідних розчинів і маса отриманого продукту

Table 1

Preparation of starting solutions and mass of the obtained product

Номер розчину	1	2	3	4	5	6	7
V ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$), мл.	15	15	15	15	15	15	15
V (NaVO_3), мл.	3,75	3,75	1,87	3,75	7,5	11,25	15
V (NaOH), мл.	7,5	3,75	–	–	–	–	–
V (H_2O), мл.	3,75	7,5	13,12	11,25	7,5	3,75	–
pH розчину	7	7	1	1	1	1	3
Маса отриманого осаду, г	0,068	0,120	0	0,128	0,299	0,411	0,068
Теоретичний вихід FeVO_4 , г	0,256	0,256	0,128	0,256	0,256	0,256	0,256
Теоретичний вихід $\text{Fe}_4\text{V}_6\text{O}_{21}$, г	0,216	0,216	0,108	0,216	0,324	0,324	0,324
Теоретичний вихід FeV_3O_9 , г	0,196	0,196	0,098	0,196	0,393	0,393	0,393

Крім того, було досліджено залежність концентрації іонів заліза від часу проходження реакції. Для цього через певні проміжки часу відбирали проби реакційної суміші, відфільтровували осад і визначали у фільтраті концентрацію іонів заліза (III). Визначення проводили згідно з методикою, описаною в [13], вимірюючи оптичну густину розчинів за допомогою фотоколориметра КФК-2МП. Використовували світлофільтр з довжиною хвилі 490 нм. Для побудови калібрувального графіка використали стандартний зразок розчину солі заліза. Під час дослідження кінетики синтезу ванадату заліза відібрані проби фільтрату розбавляли

так, щоб значення оптичної густини аналізованого розчину потрапляло в середню частину лінійної ділянки калібрувальної кривої.

Результати досліджень та обговорення

В усіх випадках після змішування реагуючих компонентів спостерігалось утворення дрібнодисперсних частинок твердої фази жовтого кольору. Під час проходження процесу розчини періодично (1 раз на добу) перемішували. Вигляд реакційної суміші через різні інтервали часу зображено на рис. 1. З часом колір осаду в ряді трубок Уікена змінювався з жовтого на коричневий, який притаманний ванадату заліза.

За мольного співвідношення $\text{NaVO}_3 : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, рівного 1 (зразок 4), вихід FeVO_4 становив 50 %. Збільшення мольного співвідношення $\text{NaVO}_3 : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ до 2 та 3 (зразки 5 та 6), призводило до збільшення виходу продуктів. Судячи з мас отриманих осадів, можна передбачити утворення за цих умов ди- та триванадатів заліза, відповідно. Подальше збільшення мольного надлишку ванадату натрію (зразок 7), навпаки призвело до зменшення маси утвореного осаду. Таке зменшення маси утвореного продукту може бути зумовлене зростанням рН розчину і утворенням частково гідролізованих форм іонів заліза, які не виявляють реакційної здатності. Цей висновок підтверджується також тим, що у випадку реакційних сумішей 1–2 спостерігається ще вище значення $\text{pH}=7$ і утворення ванадатів заліза не зафіксовано.

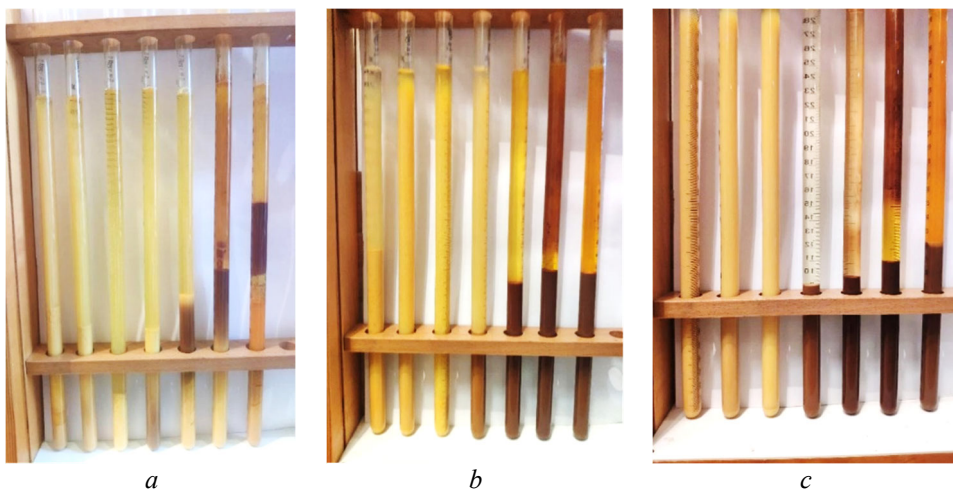


Рис. 1. Зміна вигляду реакційних сумішей через:
а) 5 діб; б) 7 діб; в) 13 діб після початку синтезу.

Fig. 1. Change in appearance of reaction mixtures after:
a) 5 days; b) 7 days; c) 13 days after the start of synthesis.

Дією розчину гексаціаноферату (II) калію на реакційні суміші після 13 діб синтезу було підтверджено, що в сумішах залишається значна кількість іонів заліза. Тому можливо дослідити перебіг процесу за зміною концентрації заліза у реагуючій суміші.

Згідно з методикою [10] було досліджено залежність оптичної густини від концентрації йонів заліза в розчині та побудовано калібрувальний графік.

Лінійна залежність оптичної густини від концентрації спостерігається в діапазоні концентрацій від 0,00 до 5,00 мг/л. Тому під час дослідження кінетики синтезу ванадату заліза відбирали такий об'єм досліджуваної проби, щоб значення оптичної густини потрапляло в область лінійного відклику.

Результати дослідження кінетики реакції зразків 4–7 наведено в табл. 2.

Таблиця 2

Залежність концентрації йонів Fe^{3+} від часу реакції

Table 2

Dependence of the concentration of Fe^{3+} ions on the reaction time

Реакційна суміш № 4							
τ , год.	0	0,05	0,183	0,483м	0,933	25,2	46,2
C_{τ} , мг/л	312,5	108	85,5	70	62,5	21,15	13,1
Реакційна суміш № 5							
τ , год.	0	0,133	0,45	0,77	1,1	26,3	46,3
C_{τ} , мг/л	312,5	109,5	91	73,5	68	22,9	15,6
Реакційна суміш № 6							
τ , год.	0	0,123	0,4	0,8	1,28	29,53	50,14
C_{τ} , мг/л	312,5	124,5	103,5	94,5	71,5	23,25	16,7
Реакційна суміш № 7							
τ , год.	0	0,083	0,738	1,38	2,19	24,3	25,1
C_{τ} , мг/л	312,5	144	106,75	94,5	73,5	28,75	24,55

Було проаналізовано залежності концентрації йонів Fe^{3+} від часу у різних координатах. З'ясовано, що лінійні залежності спостерігаються в координатах $\ln C - \tau$ для початкових етапів (до 1–2 год) синтезу та $1/C^2 - \tau$ для великих (до 25–50 год) часів реакції (рис. 2–3).

Отримані результати свідчать, що в початковий момент відбувається швидке утворення осаду та різке зменшення концентрації йонів заліза. Після цього реакція сповільнюється, швидкість зміни концентрації йонів заліза описується рівнянням першого порядку. Це підтверджується лінійними залежностями логарифма концентрації від часу (рис. 7, а–з) для реакційних сумішей у період часу 5–100 хв.

У подальшому реакція ще більшою мірою сповільнюється і для великих часів процесу спостерігаються близькі до лінійних залежності для зміни квадрата оберненої концентрації йонів заліза з часом. Сповільнення процесу і вищі концентрації йонів заліза порівняно з тими, які б були за умови збереження першого порядку у великих часах процесу, можна пояснити агрегацією та збільшенням розміру частинок ванадату. Відповідно буде зменшуватись площа поверхні поділу фаз, що вестиме до різкішого зменшення швидкості процесу.

Такий висновок узгоджується з візуальними спостереженнями, коли на пізніх етапах процесу спостерігалась вища швидкість осідання осаду.

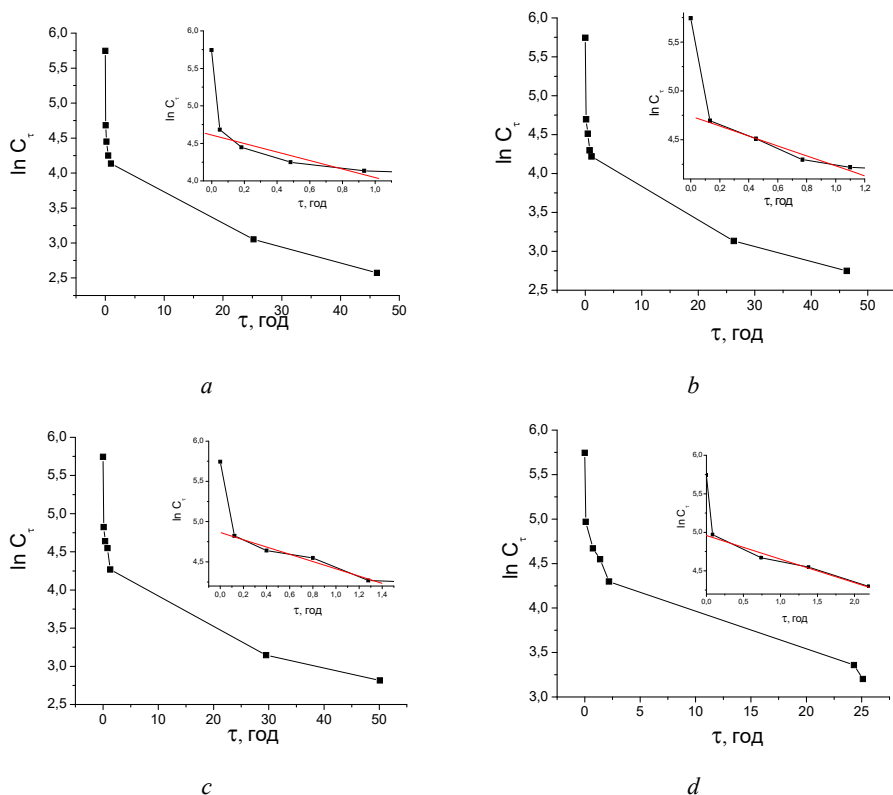


Рис. 2. Зміна логарифма концентрації йонів Fe^{3+} з часом:
 а) реакційна суміш 4; б) реакційна суміш 5; в) реакційна суміш 6; г) реакційна суміш 7.
 На вставці показано початкові етапи відповідних залежностей.

Fig. 2. Change in the logarithm of the concentration of Fe^{3+} ions over time:
 a) reaction mixture 4; b) reaction mixture 5; c) reaction mixture 6; d) reaction mixture 7.
 The inset shows the initial stages of the corresponding dependencies.

На підставі аналізу лінійних ділянок залежностей було розраховано константи швидкостей для різних реакційних сумішей. У цьому випадку для малих часів проходження процесу реакція розглядалась як першого порядку, а для великих часів як третього. Результати розрахунків наведено в табл. 3.

Незалежно від вибору порядку реакції у розрахунках, зі зменшенням мольного надлишку ванадату натрію швидкість процесу збільшується. Це, очевидно, зумовлено утворенням меншої кількості осаду з вищою дисперсністю. Відповідно, питома площа поверхні більша і швидкість взаємодії вища. Додатковим підтвердженням цього припущення є те, що за двократного надлишку нітрату заліза (реакційна

суміш 3) не вдалось відфільтрувати помітну кількість осаду внаслідок його високої дисперсності (табл. 1). Отже, можливо отримати ванадати заліза за кімнатної температури шляхом взаємодії нітрату заліза (III) з метаванадатом натрію за мольного надлишку ванадату від 1 до 3.

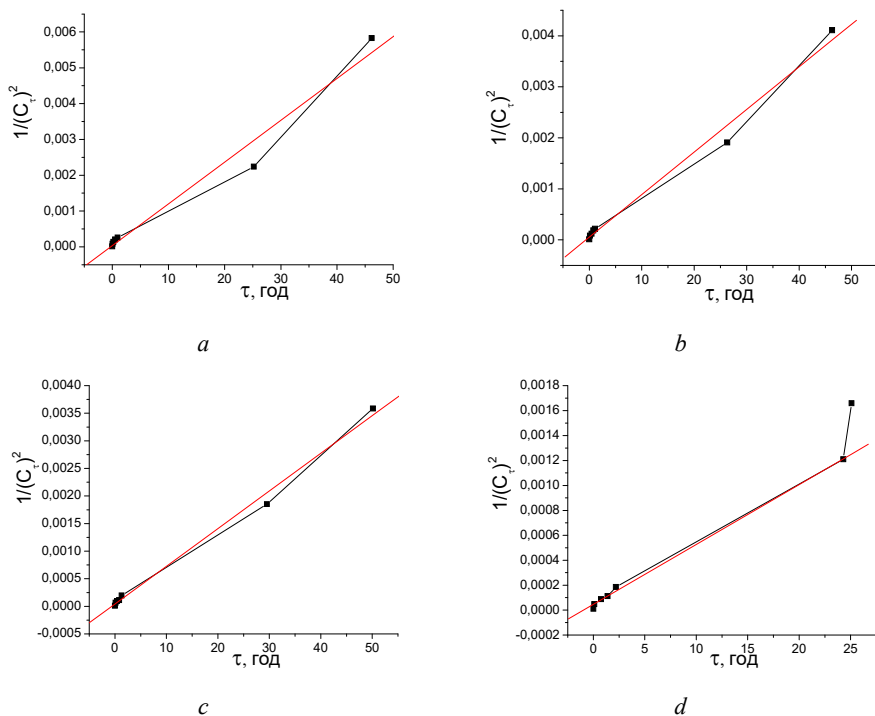


Рис. 3. Зміна квадрата оберненої концентрації йонів Fe^{3+} з часом: а) реакційна суміш 4; б) реакційна суміш 5; в) реакційна суміш 6; г) реакційна суміш 7.

Fig. 3. Change of the square of the inverse concentration of Fe^{3+} ions over time: а) reaction mixture 4; б) reaction mixture 5; в) reaction mixture 6; г) reaction mixture 7.

Таблиця 3

Результати розрахунків ефективних констант швидкостей взаємодії

Table 3

Results of calculations of effective interaction rate constants

Номер реакційної суміші	Мольне співвідношення $NaVO_3 : Fe(NO_3)_3$	Константа швидкості (реакція першого порядку, малий час реакції), $год^{-1}$	Константа швидкості (реакція третього порядку, великий час реакції) 10^5 , $л^2/(мг^2 \cdot год)$
4	1	0,570	5,84
5	2	0,509	4,18
6	3	0,453	3,42
7	4	0,307	2,40

Висновки

Досліджено синтез ванадатів заліза з водних розчинів за різних співвідношень між реагуючими компонентами за кімнатної температури. За мольного співвідношення $\text{NaVO}_3 : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, рівного 1, вихід FeVO_4 становив 50%. Збільшення мольного співвідношення $\text{NaVO}_3 : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ до 2 та 3, призводило до збільшення виходу продуктів. Судячи з мас отриманих осадів, можна передбачити утворення за цих умов ди- та триванадатів заліза. В початковий момент реакції відбувається швидке утворення осаду і різке зменшення концентрації йонів заліза. Після цього реакція сповільнюється, швидкість зміни концентрації йонів заліза описується рівнянням першого порядку. В подальшому реакція ще більшою мірою сповільнюється і для великих часів процесу спостерігаються близькі до лінійних залежності для зміни квадрата оберненої концентрації йонів заліза з часом. Сповільнення процесу і вищі концентрації йонів заліза порівняно з тими, які б були за умови збереження першого порядку у великих часах процесу, можна пояснити агрегацією та збільшенням розміру частинок ванадату. Відповідно буде зменшуватись площа поверхні поділу фаз, що вестиме до різкішого зменшення швидкості процесу. Незалежно від вибору порядку реакції у розрахунках, зі зменшенням мольного надлишку ванадату натрію від 4 до 1 швидкість процесу збільшується.

Подяка

Подані у цій статті результати досліджень отримано за фінансової підтримки Міністерства освіти і науки України (№ державної реєстрації держбюджетної теми: 0123U101857 “Фізико-хімія функціональних наноматеріалів для електрохімічних систем”).

This work was partly supported by the Simons Foundation (Award Number: 1037973).

ЛІТЕРАТУРА

1. *Rajaji U., Kumar Y.K., Chen, S.M. et al.* Deep eutectic solvent synthesis of iron vanadate-decorated sulfur-doped carbon nanofiber nanocomposite: electrochemical sensing tool for doxorubicin. *Microchim. Acta.* 2021. Vol.188. P. 303. (<https://doi.org/10.1007/s00604-021-04950-7>).
2. *Munseok S.Ch., Setiawan D., Kim H.J., Hong S.-T.* Layered Iron Vanadate as a High-Capacity Cathode Material for Nonaqueous Calcium-Ion Batteries. *Batteries.* 2021. Vol. 7(3). P. 54. (<https://doi.org/10.3390/batteries7030054>).
3. *Routray K., Zhou W., Kiely Ch. J., Wachs I.E.* Catalysis Science of Methanol Oxidation over Iron Vanadate Catalysts: Nature of the Catalytic Active Sites. *ACS Catal.* 2011. Vol. 1. P. 54–66. (<https://doi.org/10.1021/cs1000569>).
4. *Chen L., Liu F., Li D.* Precipitation of crystallized hydrated iron (III) vanadate from industrial vanadium leaching solution. *Hydrometallurgy.* 2011. Vol. 105 (3–4). P. 229–233. (<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.10.002>).
5. *Rao N.S., Palanna O.G.* Electrical and magnetic studies of iron (III) vanadate. *Bull. Materials Sci.* 1995. Vol. 18. P. 229–236. (<https://doi.org/10.1007/BF02749660>).
6. *Adeniyi K.O., Osmanaj B., Manavalan G., Samikannu A., Mikkola J.-P., Avni B., Boily J.-F., Tesfalidet S.* Engineering of layered iron vanadate nanostructure for electrocatalysis:

- Simultaneous detection of methotrexate and folic acid in blood serum. *Electrochim. Acta*. 2023. Vol. 458(1). P. 142538. (<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2023.142538>).
- Mosleh M. Nanocrystalline iron vanadate: facile morphology-controlled preparation, characterization and investigation of optical and photocatalytic properties. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2017. Vol. 28. P. 5866–5871. (<https://doi.org/10.1007/s10854-016-6259-6>).
 - Poizot Ph., Laruelle S., Touboul M., Tarascon J.-M. Wet-chemical synthesis of various iron(III) vanadates(V) by co-precipitation route. *C.R. Chimie*. 2003. Vol. 6. P. 125–134. ([https://doi.org/10.1016/S1631-0748\(03\)00015-8](https://doi.org/10.1016/S1631-0748(03)00015-8)).
 - Huang L., Shi L., Zhao X., Xu J., Li H., Zhang J., Zhang D. Hydrothermal growth and characterization of length tunable porous iron vanadate one-dimensional nanostructures. *Cryst. Eng. Comm*. 2014. Vol. 16. P. 5128–5133. (<https://doi.org/10.1039/C3CE42608D>).
 - Kesavan G., Pichumani M., Chen Sh.-M. Influence of Crystalline, Structural, and Electrochemical Properties of Iron Vanadate Nanostructures on Flutamide Detection. *ACS Appl. Nano Mater*. 2021. Vol. 4(6). P. 5883–5894. (<https://doi.org/10.1021/acsnm.1c00802>).
 - Patoux S., Richardson T.J. Lithium insertion chemistry of some iron vanadates. *Electrochem. Comm*. 2007. Vol. 9(3). P. 485–491. (<https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.10.006>).
 - Ozer D., Tunca E.T., Oztas N.A. Effects of fuel type on iron vanadate nanocatalyst synthesized by solution combustion method for methylene blue degradation. *J. Nanopart. Res*. 2021. Vol. 23 (8). P. 167. (<https://doi.org/10.1007/s11051-021-05303-4>).
 - KND 211.1.4.040-95 Method of photometric determination of iron (III) and iron (II, III) with sulfosalicylic acid in wastewater. (in Ukrainian).

SUMMARY

Yaroslav KOVALYSHYN, Olga KURYSHKO, Mykola KOROVYAKOV

SYNTHESIS OF IRON (III) VANADATE FROM AQUEOUS SOLUTIONS

*Ivan Franko National University of Lviv,
Kyryla i Mefodiya Str., 6, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: yaroslav.kovalyshyn@lnu.edu.ua*

It is known from the literature that the synthesis of iron vanadate goes through the stage of formation of polyvanadates. Most of the described synthesis processes were carried out at high temperatures. However, the course of these processes was not analyzed in detail. The synthesis of iron vanadates from aqueous solutions at different ratios between the reacting components at room temperature was studied. At a molar ratio of $\text{NaVO}_3 : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ equal to 1, the yield of FeVO_4 was 50%. Increasing the molar ratio of $\text{NaVO}_3 : \text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ to 2 and 3 led to an increase in product yield. Judging by the masses of the precipitates obtained, it is possible to predict the formation of iron di- and trivanadates under these conditions. A further increase in the molar excess of sodium vanadate, on the contrary, led to a decrease in the mass of the precipitate formed.

The dependence of the optical density on the concentration of iron ions in solutions, when using sulfosalicylic acid as a reagent, was studied, and a calibration graph was constructed.

The kinetics of reactions at different ratios between reactants were investigated. The dependences of concentrations on time in different coordinates were analyzed. The obtained results indicate that at the initial moment there is a rapid formation of sediment and a sharp decrease in the concentration of iron ions. After that, the reaction slows down, the rate of change in the concentration of iron ions is described by the equation of the first order. This is confirmed by the linear dependence of the logarithm of concentration on time for reaction mixtures in the time period of 5–100 min. In the future, the reaction slows down to an even greater extent, and for long process times, close to linear dependences are observed for the change in the square of the inverse concentration of iron ions over time. Slowing of the process and higher concentrations of iron ions compared to those that would be the case if the first order is preserved at long process times can be explained by aggregation and increase in the size of vanadate particles. Accordingly, the surface area of the phase separation will decrease, which will lead to a sharper decrease in the speed of the process. Regardless of the

choice of reaction order in the calculations, when the molar excess of sodium vanadate is reduced from 4 to 1, the speed of the process increases.

Keywords: iron vanadate, heterogeneous reaction, rate constant.

Стаття надійшла: 05.06.2023.
Після доопрацювання: 03.08.2023.
Прийнята до друку: 29.09.2023.