

Досліджено фізико-хімічні особливості синтезу наноматеріалів на основі монтморилоніту та органоментморилоніту модифікованих нанорозмірним залізом. Проведено дослідження реологічних властивостей дисперсій отриманих матеріалів. Показано можливість їх використання при очищенні підземних вод із застосуванням сучасних природоохоронних технологій

Ключові слова: стабілізоване нанодисперсне залізо, монтморилоніт, органоментморилоніт, сорбція, хром(VI), реологічні властивості

Исследованы физико-химические особенности синтеза наноматериалов на основе монтмориллонита и органоментморилонита модифицированных наноразмерным железом. Проведено исследование реологических свойств дисперсий полученных материалов. Показана возможность их использования при очистке подземных вод с применением современных природоохраных технологий

Ключевые слова: наноразмерное железо, монтмориллонит, органоментмориллонит, сорбция, хром(VI), реологические свойства

УДК 544.723:546.766: 544.723.21:544.77.022.83

DOI: 10.15587/1729-4061.2016.79452

ОДЕРЖАННЯ СТАБІЛІЗОВАНОГО НАНОДИСПЕРСНОГО ЗАЛІЗА НА ОСНОВІ ОРГАНОФІЛІЗОВАНОГО МОНТМОРИЛОНІТУ

Н. В. Жданюк

Асистент*

E-mail: zhdanyukn.kpi@gmail.com

І. А. Ковальчук

Кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України
вул. Генерала Наумова, 13, м. Київ, Україна, 03164

E-mail: kov_irina73@mail.ru

Б. Ю. Корнілович

Член-кореспондент НАН України,

доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри*

E-mail: b_kornilovych@kpi.ua

*Кафедра хімічної технології кераміки та скла

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»

пр. Перемоги, 37, м. Київ, Україна, 03056

1. Вступ

В останній час велику увагу науковців привертають перспективи застосування наноматеріалів в різноманітних областях і в тому числі для охорони навколишнього середовища [1, 2].

Одним із таких матеріалів є наноккомпозити на основі нанозаліза, котрі проявляють високі характеристики при очищенні водних середовищ від органічних та неорганічних токсикантів [3].

Ефективність використання таких матеріалів пов'язана з малими розмірами наночастинок заліза і, відповідно, їх великою питомою поверхнею та високою хімічною активністю. Попри усі позитивні результати такі системи мають ряд недоліків, основними з яких є значна схильність частинок до агрегації та велика швидкість окиснення. Одним зі шляхів уповільнення цих процесів є іммобілізація частинок нанозаліза на поверхні дисперсної неорганічної матриці [4]. Тому в дослідженні в якості підложки для нанорозмірного нуль-валентного заліза було обрано монтморилоніт, який характеризується відносною дешевизною та має високу питому поверхню.

З іншого боку, відомо, що цілеспрямоване регулювання гідрофобно-гідрофільних властивостей поверхні дає змогу впливати на перебіг процесів на ній. Швидкість зародкоутворення та кількість первинних зародків на поверхні визначає розміри та кінцеві вла-

стивості одержаних наночастинок [1]. Було вивчено можливість регулювання сорбційних властивостей залізовмісних наноматеріалів на основі монтморилоніту, внаслідок органофілізації поверхні.

Таким чином, актуальність роботи обумовлена необхідністю вдосконалення сучасних високоефективних сорбентів та технологічних рішень щодо їх застосування для вилучення важких металів та радіонуклідів з водних середовищ.

2. Аналіз літературних даних і постановка проблеми

Синтез нульвалентного заліза для застосування в природоохоронних технологіях проводять різними способами. А саме: відновленням частинок гетиту або гематиту воднем при температурі 200–600 °С або розкладанням $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в органічних розчинниках чи у середовищі аргону. Але найбільш поширеним способом є відновлення іонів Fe^{2+} або Fe^{3+} розчинів їх солей за допомогою боргідридів лужних металів [4].

Отримане таким чином нульвалентне залізо має типову, так звану, «core-shell» структуру, в якій центральна частина складається з нульвалентного заліза, а поверхня вкрита тонким шаром оксидів $\text{Fe}(\text{II})$ і $\text{Fe}(\text{III})$, що утворюються внаслідок процесів окиснення [5]. Такі матеріали мають велику питому поверхню і високу реакційну здатність [6]. Однак суттєвим недоліком є те, що нанорозмір-

не нульвалентне залізо має тенденцію до агрегації і легко окиснюється з утворенням оксидного шару на поверхні частинок. Ці фактори зменшують активність і ефективність нанорозмірного нульвалентного заліза [7].

Нанесення нульвалентного нанорозмірного заліза на неорганічну матрицю дає можливість суттєво сповільнити агрегацію наночастинок та їх окиснення. Авторами [8] було синтезовано композит, де в якості підложки для нанорозмірного нульвалентного заліза використано активоване вугілля як типовий сорбент. Враховуючи, що собівартість таких композитів дуже висока, є необхідність пошуку альтернативних матеріалів для мінеральної підложки. Деякі автори для отримання стабільного нанорозмірного заліза на мінеральній поверхні використовували силікатні матеріали, які значно дешевші за вугілля. Так, у роботі [9] показано можливість використання матеріалів на основі SiO_2 у якості основи для Fe^0 . Було отримано пористий діоксид кремнію та на його поверхні синтезовано високодисперсне і активне нульвалентне залізо покрите шаром $\text{Fe}(\text{OH})_2$, що іммобілізувалося в мезопористих мікросферах SiO_2 . У роботі [10] були отримані залізовмісні сорбенти, де в якості матеріалу підложки використано природний силікатний матеріал каолін. Дані композити розроблялися для усунення забруднених підземних вод та виявили вищі сорбційні властивості у порівнянні з природним каоліном. Але враховуючи, що питома поверхня каоліну не дуже розвинута, а значить і здатність до адсорбції невисока, виникла необхідність дослідження інших глинистих мінералів із значно вищими сорбційними характеристиками. Так, наночастинки заліза з нульовою валентністю були успішно синтезовані на поверхні монтморилоніту [11]. Отримані таким чином композити містили стабільні високодисперсні частинки Fe^0 , що мали структуру «core-shell», товщина оболонки яких складала 3 нм і залишалася практично незмінною в умовах навколишнього середовища. Аналогічні результати були отримані у роботі [12]. Синтезований матеріал показав високі сорбційні властивості. Таким чином, монтморилоніт в якості мінеральної підложки заслуговує на увагу для подальших досліджень. Недоліком даного синтезу є те, що він проводився в інертній атмосфері з використанням високого надлишку NaBH_4 . У статтях [13, 14] описано синтез наноматеріалу на основі монтморилоніту модифікованого катіонною поверхнево-активною речовиною (ПАР) гексадецилтриметиламоній бромід (ГДТМА).

Враховуючи, що умови синтезу стабільного нанорозмірного заліза на поверхні природних силікатів вивчені не достатньо, є потреба у додаткових дослідженнях з метою отримання залізовмісних композитів. Цілеспрямоване регулювання гідрофобно-гідрофільного балансу поверхні матриці за рахунок її органіфілізації за допомогою ПАР дасть можливість впливати на перебіг процесів формування наночастинок заліза і досягнення, таким чином, підвищених сорбційних властивостей.

3. Ціль та задачі дослідження

Метою даної роботи є синтез залізовмісних нанокompозитів на основі органо-монтморилоніту для вилучення іонів важких металів з водних середовищ.

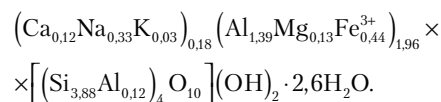
Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні задачі:

- дослідити фізико-хімічні особливості процесів синтезу наноматеріалів на основі органофілізованих шаруватих силікатів та нанодисперсного заліза;
- вивчити особливості вилучення іонів $\text{Cr}(\text{VI})$ з водних середовищ за допомогою отриманих наноматеріалів;
- дослідити реологічні властивості отриманих композиційних матеріалів та показати можливість використання їх для очищення водних середовищ, забруднених іонами важких металів *in situ*.

4. Матеріали та методи дослідження

4.1. Синтез наноматеріалів

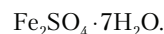
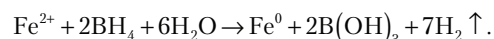
В якості об'єкту дослідження був взятий природний силікат з шаруватою структурою 2:1 та набухаючими структурними пакетами – монтморилоніт Черкаського родовища, який має загальну структурну формулу



В експериментах були використані наступні хімічно чисті реагенти виробництва фірми (Merck): $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, гексадецилтриметиламоній бромід (ГДТМА) і боргидрид натрію (NaBH_4).

Монтморилоніт (далі ММТ) очищали від домішок методом седиментації грубодисперсної фази. Органо-монтморилоніт (ОММТ) отримували шляхом модифікування поверхні ММТ катіонною поверхнево-активною речовиною ГДТМА.

Синтез нанорозмірного нуль-валентного заліза (ННЗ) проводили без застосування інертної атмосфери за методами, описаними раніше [14, 15] з деякими модифікаціями. Відновлення заліза відбувається за реакцією:



В тригорлу колбу вносили розчин об'ємом 200 см^3 певної концентрації та при перемішуванні повільно з допомогою перистальтичного насоса подавали відновник NaBH_4 об'ємом 100 см^3 впродовж 1 год. Надлишок BH_4^- у реакції складав 30 % від стехіометричної кількості відповідно до рівняння реакції. Після того, як весь об'єм відновника було використано, суміш перемішували ще 1 год. Отримане нанорозмірне залізо відділяли від рідкої фази центрифугуванням, промивали тричі спиртом та висушували під вакуумом при температурі 80°C .

Аналогічно синтезували залізовмісні наноматеріали, де в якості підложки використовували ММТ та ОММТ. Масове співвідношення між складовими композиційного сорбенту становило $0,25 \text{ г Fe}^0$ на 1 г монтморилоніту (Fe^0 -ММТ (0,25:1)) або органо-монтморилоніту (Fe^0 -ОММТ (0,25:1)).

Зразки для дослідження реологічних властивостей матеріалів готували за методикою, описаною вище з деякими модифікаціями. Вихідну суспензію монтморилоніту попередньо обробляли з допомогою диспергатора УЗДН-2Т ультразвуком частотою 22 кГц та інтенсивністю випромінювання 12 Вт/см². Тривалість обробки складала 10 хвилин. Після цього поверхню монтморилоніту модифікували ГДТМА у співвідношенні КОЄ/ПАР=0,1 (ОММТ_р). Підготовані таким чином зразки без відмивання ПАР змішували з розчином FeSO₄ та відновлювати надлишком NaBH₄ при постійному перемішуванні. Були синтезовані зразки з різним вмістом Fe⁰, співвідношення ОММТ_р/Fe⁰ по масі складало: 1:0,01, 1:0,025, 1:0,1 та 1:0,2 (зразки позначені відповідно ОММТ_р/Fe⁰ (0,01), ОММТ_р/Fe⁰ (0,025), ОММТ_р/Fe⁰ (0,01) та зразок ОММТ_р/Fe⁰ (0,2). Отримані таким чином суспензії масовою часткою 2 % твердої фази використовували для реологічних досліджень.

4. 2. Фізико-хімічні методи дослідження наноматеріалів

Рентгенографічні дослідження вихідних і модифікованих зразків проводили за допомогою дифрактометра ДРОН-4-07 в діапазоні 1–60°(2θ) із використанням CuK α-випромінювання. Дифрактограми очищених вихідних зразків монтморилоніту свідчать про їх практичну мономінеральність та наявність у них тільки незначних домішок кварцю.

ІЧ-спектроскопічні дослідження зразків проводили на фур'є-спектрометрі Spectrum-One (Perkin-Elmer) в області 4000–450 см⁻¹ при двадцятиразовому скачуванні.

Процеси видалення Cr(VI) з вод вивчали на модельних розчинах, які готували на дистильованій воді з використанням солі K₂Cr₂O₇ та 1 М розчину NaCl для створення необхідної іонної сили (I=0,01). Величину рН модельних розчинів корегували 0,1 М розчинами NaOH та HCl і контролювали на іонімірі І-160М.

Експерименти по видаленню хрому проводили в статичних умовах при температурі 25 °С. Наважка мінералу в експериментах становила 0,1 г, об'єм водної фази – 50 см³. Після встановлення адсорбційної рівноваги (протягом 1 години) водну фазу відділяли центрифугуванням та визначали в ній рівноважну концентрацію Cr(VI) спектрофотометричним методом (UNICO 2100UV) з використанням реагенту дифенілкарбазиду при довжині хвилі 540 нм за стандартною методикою.

Величину сорбції Cr(VI) (а) розраховували за формулою:

$$a=(C_0-C_p)V/m, \text{ мг/г,}$$

де C₀ та C_p – вихідна та рівноважна концентрація металу, мг/дм³; V – об'єм розчину, дм³; m – маса наважки сорбенту, г.

Реологічні властивості дисперсій монтморилоніту визначали за допомогою ротаційного віскозиметра «Reotest-2» (Німеччина) з термостатуванням зразків при 25 °С. Концентрація твердої фази у суспензії складала 2 %.

5. Результати досліджень фізико-хімічних особливостей синтезу стабілізованого нанорозмірного заліза

Як видно з дифрактограми (рис. 1, а), вихідний ММТ має чіткий рефлекс із відповідним значенням міжшарової відстані 1,235 нм, що характерно для повітряно-сухого мінералу [16]. Базальний рефлекс модифікованого матеріалу (ОММТ) складає 2,872 нм, що вказує на збільшення міжшарового простору монтморилоніту, порівняно з природними зразками, внаслідок інтеркаляції молекул ПАР між структурними пакетами мінералу. Рефлекс не достатньо виражений, оскільки має місце нерегулярне заповнення міжшарового простору мінералу.

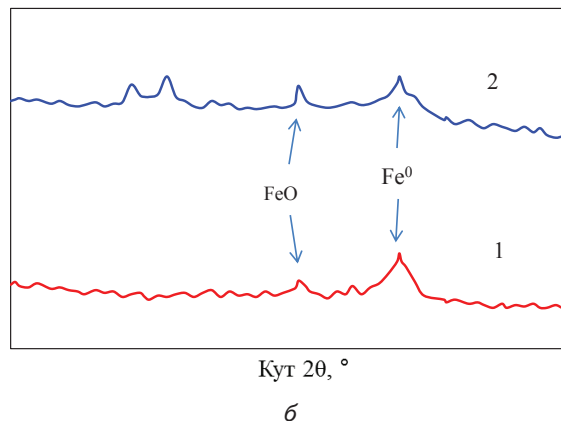
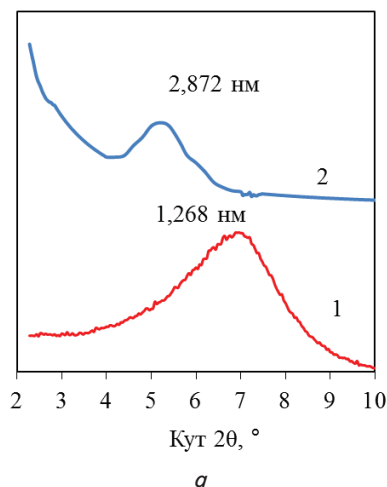


Рис. 1. Дифрактограми досліджуваних зразків: а – дифрактограми природного (1) та модифікованого монтморилоніту (2); б – дифрактограми зразків NH₃ (1) та ОММТ/NH₃ (2)

ІЧ-спектри вихідного монтморилоніту мають типовий для цього мінералу вигляд зі смугами поглинання при 680, 750 та 1030 см⁻¹, що обумовлені коливаннями зв'язків Si–O, а полоси при 530 та 850 см⁻¹ – коливанням Si–O–Al зв'язку. Дуже інтенсивна полоса при 3625 см⁻¹ відноситься до валентних коливань груп O–H (рис. 2). В ІЧ-спектрах органіфілізованого монтморилоніту, окрім основних характеристичних смуг монтморилоніту, з'являються нові смуги при 2921 см⁻¹ і 2852 см⁻¹, які відповідають групам (–CH₂–) алкільних ланцюгів молекул ГМДМА, що сорбуються на поверхні частинок [17].

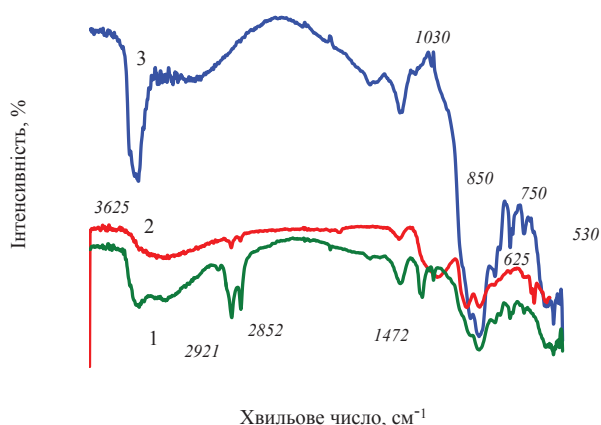


Рис. 2. ІЧ спектри матеріалів: 1 – ОММТ, 2 – ОММТ/ННЗ, 3 – ММТ

Дифрактограми та ІЧ-спектри зразків монтморилоніту зазнають значних змін після формування на поверхні шару нанорозмірного заліза. Так, на дифрактограмах ННЗ та ОММТ/ННЗ, що представлені на рис. 1, б, фіксуються рефлекси при 2θ від $44,8^\circ$ і $35,8^\circ$, що вказує на присутність в зразках наночастинок нуль валентного заліза (α -Fe), а також оксиду (FeO) гідроксиду (FeOOH) заліза при менших значеннях 2θ [18]. В ІЧ-спектрі залізовмісного монтморилоніту (ОММТ/ННЗ) спостерігається послаблення смуг 2921 і 2852 cm^{-1} , що відповідають групам ($-\text{CH}_2-$) алкільних ланцюгів молекул ПАР та з'являються нові смуги при 625 cm^{-1} , що є характерними для валентних коливань Fe–O.

Ефективність очищення отриманими наноматеріалами водних середовищ від забруднення аніонами металів була вивчена на прикладі Cr(VI).

Оптимальні умови проведення відповідних експериментів визначали при вивченні кінетики процесів видалення Cr(VI), ОММТ та ОММТ/ННЗ ($I=0,01$, $C=50 \text{ мг/дм}^3$, $\text{pH}=7$). Як видно з рис. 3, основна кількість іонів хрому (VI) видалається за 1 год. Тому в подальшому була обрана саме ця тривалість експериментів.

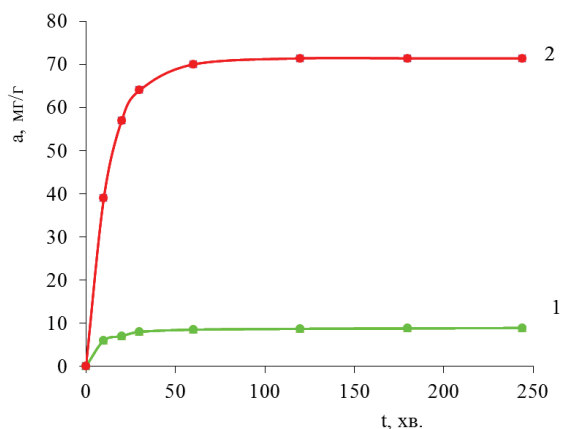


Рис. 3. Кінетика видалення Cr(VI): 1 – ОММТ, 2 – Fe^0 – ОММТ (0,25:1)

На рис. 4 представлені криві залежності величин вилучення іонів Cr(VI) композиційними матеріалами (a , мг/г) від рівноважної концентрації металу в розчині

(C_p , мг/дм³). Для порівняння представлено також залежності величин видалення іонів Cr(VI) монтморилонітом, органомонтморилонітом та нанорозмірним залізом Fe^0 .

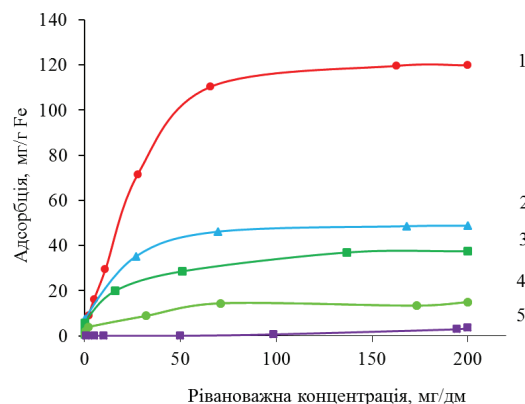


Рис. 4. Ізотерми сорбції Cr(VI) при $\text{pH}=7$: 1 – ММТ, 2 – ОММТ, 3 – нанорозмірне Fe, 4 – ММТ (0,25:1), 5 – Fe – ОММТ (0,25:1)

Для порівняння ефективності дії одержаних зразків питома ефективність була розрахована на 1 г активної складової композиційного матеріалу – нанодисперсного заліза. У розрахунку на залізо найвищі показники по видаленню Cr(VI) були у ОММТ/ННЗ, потім ММТ/ННЗ та ННЗ (рис. 4). Обидва залізовмісні сорбенти ММТ/ННЗ та ОММТ/ННЗ виявилися значно активнішими у порівнянні з ННЗ. На зразку ОММТ спостерігаються незначні величини видалення іонів Cr(VI) в порівнянні з синтезованими залізовмісними композиційними матеріалами, а ММТ має практично не видаляє аніонів хрому (VI).

При застосуванні в водоохоронних технологіях реагентів в порошкоподібному вигляді важливою характеристикою є реологічні властивості їх водних дисперсій.

На рис. 5 представлено реологічні криві течії дисперсій органомонтморилоніту та отриманих залізовмісних наноматеріалів на його основі. Як видно з представлених даних, реологічні криві мають типовий для глинистих дисперсій вигляд з чітко вираженими граничними напруженнями зсуву та петлями гістерезису.

Для аналізу одержаних результатів була використана реологічна модель Шведова-Бінгама, яка характеризується двома параметрами: τ_0 – граничним напруженням зсуву і пластичною в'язкістю – η .

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot D, \quad (2)$$

де τ – напруження зсуву, Па; D – швидкість зсуву, c^{-1} .

Параметри рівняння Шведова-Бінгама, отримані на основі реологічних кривих течії досліджених суспензій, наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Реологічні параметри суспензій монтморилоніту

Зразок	Граничне напруження зсуву, τ_0 , Па	Пластична в'язкість, η , Па·с
ОММТ _p	2,2	0,0051
ОММТ _p /Fe(0,01)	3,8	0,0045
ОММТ _p /Fe(0,025)	2,4	0,0037
ОММТ _p /Fe(0,1)	1,6	0,0032

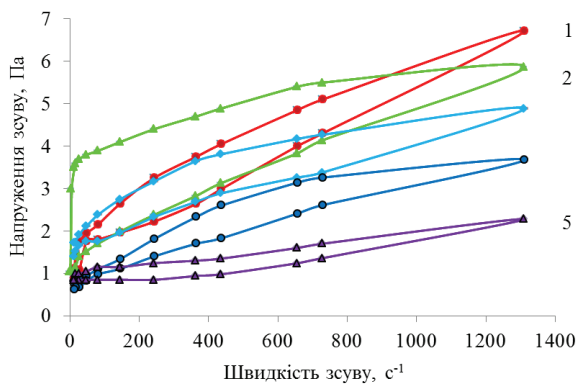


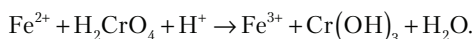
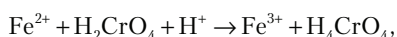
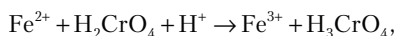
Рис. 5. Реологічні криві течії дисперсій на основі монтморилоніту: 1 – ОММТ_р; 2 – ОММТ_р/Fe (0,01), 3 – ОММТ_р/Fe (0,025), 4 – ОММТ_р/Fe (0,1), 5 – ОММТ_р/Fe (0,2)

Експериментальні дані реологічних досліджень показують, що зі збільшенням вмісту заліза в зразках граничне напруження та пластична в'язкість зменшуються.

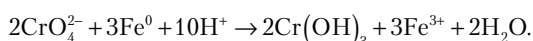
6. Обговорення результатів дослідження фізико-хімічних характеристик отриманих наноматеріалів

В водних розчинах іони Cr(VI), в залежності від pH і концентрації, можуть існувати в наступних формах: CrO₄²⁻, HCrO₄⁻, H₂CrO₄, H₂Cr₂O₇ чи Cr₂O₇²⁻. Відповідно, HCrO₄⁻ є домінуючою формою гексавалентного хрому в кислому середовищі, а CrO₄²⁻ і Cr₂O₇²⁻ преважують при підвищенні pH [19].

Видалення всіх форм гексавалентного хрому з водних розчинів може відбуватися за двома паралельними механізмами: сорбційним та відновлювальним. За першим, аніонні форми хрому сорбуються активними центрами гідроксидної плівки, що утворюється на поверхні наночастинок заліза внаслідок їх часткового окиснення (так звана “core-shell” структура). За другим, гексавалентний хром відновлюється нанодисперсним нуль валентним залізом до тривалентного стану [20] за наступними можливими стадіями:



Підсумовуючі, ці реакції можна записати:



При цьому, іони тривалентного хрому можуть також сорбуватися на поверхні наночастинок заліза з утворенням складних гідроксокомплексів або знаходитися в розчині у вигляді нетоксичних для людини катіонів Cr³⁺. Слід підкреслити, що застосований в роботі метод визначення хрому в розчині з використанням реагенту дифенілкарбазиду фіксує тільки шестивалентний хром і є нечутливим до хрому в тривалентному стані. Тому наведені на рис. 3, 4 результати показують інтегральне

вилучення з розчинів токсичного мутагенного гексавалентного хрому внаслідок як його сорбції у вигляді складних поверхневих комплексів, так і відновлення до нетоксичного тривалентного хрому.

Всі отримані наноконізати проявляють кращі сорбційні-відновлювальні властивості, ніж чисте нанорозмірне залізо (рис. 4). Максимальні величини вилучення іонів Cr(VI) спостерігаються для залізовмісних наноконізатів з орґанофілізованою поверхнею глинистих частинок. Так, для зразка ОММТ/ННЗ, величина видалення гексавалентного хрому становить 120 мг/г Fe⁰. ММТ/ННЗ проявляє нижчу активність ніж ОММТ/ННЗ, проте вищу, ніж ННЗ, ОММТ та ММТ.

Підвищення активності композиційних зразків ОММТ/ННЗ порівняно з іншими зразками пояснюється більшою дисперсністю частинок нанозаліза, що формуються на гідрофобній поверхні орґано-монтморилоніту, порівняно з такими на гідрофільній поверхні частинок вихідного монтморилоніту або ж просто в розчині. Нанодисперсний стан речовини в іммобілізованому на поверхні конізатів в нульвалентному залізі обумовлює в них підвищений відсоток найбільш активних поверхневих атомів, що і призводить до інтенсифікації всіх сорбційно-відновлювальних реакцій.

Однак, суттєвим недоліком є те, що нанорозмірне нуль-валентне залізо має тенденцію до агрегації і легко окиснюється з утворенням оксидного шару на поверхні частинок. Ці фактори зменшують активність і ефективність нанорозмірного нульвалентного заліза [7].

Нанесення нуль-валентного нанорозмірного заліза на неорґанічну матрицю дає можливість суттєво сповільнити агрегацію наночастинок та їх окиснення.

Аналіз одержаних реологічних даних показує, що так само як у дисперсіях вихідного монтморилоніту, так і в водних дисперсіях ОММТ/ННЗ формуються тиксотропні коагуляційно-конденсаційні структури, котрі характеризуються достатньо високими значеннями структурно-механічних характеристик.

Це робить доцільним їх використання в новітніх природоохоронних технологіях, заснованих на знешкодженні забруднених небезпечними орґанічними та неорґанічними токсикантами підземних вод *in situ*, шляхом закачування водних дисперсій наноматеріалу у забруднені шари ґрунту [21].

Надалі планується провести дослідження по застосуванню синтезованих залізовмісних композиційних матеріалів для вилучення іонів U(VI) із водних середовищ.

7. Висновки

В результаті проведених досліджень синтезовано залізовмісні матеріали на основі орґанофілізованого монтморилоніту. Доведено, що утворений на поверхні між структурними пакетами монтморилоніту моношар ПАР сприяє утворенню більш дисперсних часток нульвалентного заліза.

Встановлено, що синтезований конізат вилучає до 120 мг/г Fe іонів Cr(VI), що значно ефективніше у порівнянні із залізовмісними сорбентами, які не містять ПАР.

Доведено, що водні дисперсії одержаного матеріалу залишаються агрегативно і седиментаційно стійкими при вмісті заліза у твердій фазі до 0,146 %, що дає мож-

ливість використовувати його у новітніх природоохоронних технологіях, основаних на закачуванні водних дисперсій наноматеріалу у забруднені шари ґрунту.

Література

1. Неорганіческое материаловедение: энциклопед. изд. в 2 т. Т.1. Основы науки о материалах [Текст] / под ред. Г. Г. Гнесин, В. В. Скороход. – К.: Наук. думка, 2008. – 1152 с.
2. Шабанова, Н. А. Химия и технология нанодисперсных оксидов [Текст] / Н. А. Шабанова, В. В. Попов, П. Д. Саркисов. – М.: Академкнига, 2007. – 309 с.
3. Scott, T. B. Nano-scale metallic iron for the treatment of solutions containing multiple inorganic contaminants [Text] / T. B. Scott, I. C. Poercu, R. A. Crane, C. Noubacter // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 186, Issue 1. – P. 280–287. doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.10.113
4. Trujillo-Reyes, J. Supported and unsupported nanomaterials for water and soil remediation: Are they a useful solution for worldwide pollution? [Text] / J. Trujillo-Reyes, J. R. Peralta-Videa, J. L. Gardea-Torresdey // Journal of Hazardous Materials. – 2014. – Vol. 280. – P. 487–503. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.08.029
5. Weile, Y. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water [Text] / Y. Weile, A. A. Herzog, C. J. Kiely, W. Zhang // Journal of Contaminant Hydrology. – 2010. – Vol. 118, Issue 3-4. – P. 96–104. doi: 10.1016/j.jconhyd.2010.09.003
6. Fenglian, F. The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review [Text] / F. Fenglian // Journal of Hazardous Materials. – 2014. – Vol. 267. – P. 194–205. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.12.062
7. Zhan, J. J. Transport characteristics of nanoscale functional zerovalent iron/silica composites for in situ remediation of trichloroethylene [Text] / J. J. Zhan, T. H. Zheng, G. Piringer, C. Day, G. L. McPherson, Y. F. Lu et al. // Environmental Science & Technology. – 2008. – Vol. 42, Issue 23. – P. 8871–8876. doi: 10.1021/es800387p
8. Xu, J. H. Perchlorate removal using granular activated carbon supported iron compounds: synthesis, characterization and reactivity [Text] / J. H. Xu, N. Y. Gao, Y. L. Tang, Y. Deng, M. H. Sui // Journal of Environmental Sciences. – 2010. – Vol. 22, Issue 11. – P. 133–140. doi: 10.1016/S1001-0742(09)60323-5
9. Qiu, X. Q. Degradation of decabromodiphenyl ether by nano zero-valent iron immobilized in mesoporous silica microspheres [Text] / X. Q. Qiu, Z. Q. Fang, B. Liang, F. L. Gu, Z. C. Xu // Journal of Hazardous Materials. – 2011. – Vol. 193. – P. 70–81. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.024
10. Zhang, X. Kaolinite-supported nanoscale zero-valent iron for removal of Pb²⁺ from aqueous solution: reactivity, characterization and mechanism [Text] / X. Zhang, S. Lin, Z. L. Chen, M. Megharaj, R. Naidu // Water Research. – 2011. – Vol. 45, Issue 11. – P. 3481–3488. doi: 10.1016/j.watres.2011.04.010
11. Fan, M. D. Synthesis, characterization and size control of zerovalent iron nanoparticles anchored on montmorillonite [Text] / M. D. Fan, P. Yuan, T. Chen, H. He, A. Yuan, K. Chen, J. Zhu, D. Liu // Chinese Science Bulletin. – 2010. – Vol. 55, Issue 11. – P. 1092–1099. doi: 10.1007/s11434-010-0062-1
12. Тобілко, В. Ю. Очищення вод від хрому(VI) та урану(VI) з використанням іммобілізованого нанодисперсного Fe⁰ [Текст] / В. Ю. Тобілко, О. Л. Маковецький, І. А. Ковальчук, Б. Ю. Корнілович // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2015. – Т. 5, № 10 (77). – С. 34–40. doi: 10.15587/1729-4061.2015.48885
13. Li, S. Synthesis and characterization of organo-montmorillonite supported iron nanoparticles [Text] / S. Li, P. Wu, H. Li, N. Zhu, P. Li, J. Wu et al. // Applied Clay Science. – 2010. – Vol. 50, Issue 3. – P. 330–336. doi: 10.1016/j.clay.2010.08.021
14. Pang, Z. Debromination of decabromodiphenyl ether by organo-montmorillonite-supported nanoscale zero-valent iron: Preparation, characterization and influence factors [Text] // Z. Pang, M. Yan, X. Jia, Z. Wang, J. Chen // Journal of Environmental Sciences. – 2014. – Vol. 26, Issue 2. – P. 483–491. doi: 10.1016/S1001-0742(13)60419-2
15. Тобілко, В. Ю. Синтез та сорбційні властивості композиційних матеріалів на основі нанорозмірного Fe⁰ [Текст] / В. Ю. Тобілко, Б. Ю. Корнілович // Східно-європейський журнал передових технологій. – 2015. – Т. 4, № 5 (76). – С. 22–27. doi: 10.15587/1729-4061.2015.46580
16. Bergaya, F. Developments in clay science. Vol. 5. Handbook of clay science [Text] / F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly. – Amsterdam: Elsevier, 2013. – 1674 p.
17. Ковальчук, І. А. Сорбція іонів Cr(VI) і U(VI) палигорськітом, модифікованим катіонними поверхнево-активними речовинами [Текст] / І. А. Ковальчук, А. О. Голембіовський, Б. Ю. Корнілович // Доповіді Національної академії наук України. – 2011. – № 11. – С. 131–136.
18. Brindley, G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification [Text] / G. Brindley, G. Brown. – London: Miner. Soc., 1980. – 496 p.
19. Гринвуд, Н. Химия элементов: в 2-х кн. Т. 2 [Текст] / Н. Гринвуд, А. Эрншо. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 670 с.
20. Wu, P. Mechanism of the reduction of hexavalent chromium by organo-montmorillonite supported iron nanoparticles [Text] / P. Wu, S. Li, L. Ju, N. Zhu, J. Wu, P. Li, Z. Dang // Journal of Hazardous Materials. – 2012. – Vol. 219-220. P. 283–288. doi: 10.1016/j.jhazmat.2012.04.008
21. Корнілович, Б. Ю. Захист підземних вод від забруднення сполуками урану за допомогою прониклих реакційних бар'єрів [Текст] / Б. Ю. Корнілович, Ю. Й. Кошик, І. А. Ковальчук, О. О. Хлопась, О. Є. Бащак // Доповіді Національної академії наук України. – 2016. – № 3. – С. 113–120.