

Les nano-espèces de ferrocyanure et ferricyanures de zinc comme outil de réduction de l'impact sur l'environnement

Anna Laguta

Département de chimie physique
Université nationale V. N. Karazin de Kharkiv
Kharkiv, Ukraine
ORCID: 0000-0002-0736-2923

Résumé — Cette recherche visait à étudier de manière approfondie les structures des ferro- et ferri-cyanures de zinc afin de réduire l'impact sur l'environnement, en se concentrant sur l'adsorption des métaux lourds, la capture du gaz CO₂ et la catalyse d'un polymère vert de premier plan, à savoir le carbonate de polypropylène synthétisé par copolymérisation du CO₂ capturé et de l'oxyde de propylène. La diffusion dynamique de la lumière et l'électrophorèse laser Doppler ont été utilisées pour expliquer les relations entre les structures des ferro- et ferri-cyanures de zinc et la procédure de synthèse en termes de chimie colloïdale. Une étude approfondie de leur stabilité colloïdale et de leur coagulation ainsi que la génération de particules multimétalliques positives ouvrent de nouvelles possibilités pour la conception, la sélection et la modification de nanosystèmes pour le traitement rapide de l'eau à partir d'ions de métaux lourds et la minimisation de l'empreinte carbone.

Mot clés — analogue du bleu de Prusse, cyanométallate, cyanure métallique double, complexe cyano-métallique.

I. INTRODUCTION

La pollution de l'eau est un problème mondial. Il y a dix ans, le sommet des Nations unies a adopté l'objectif de développement durable n° 6 : assurer l'accès de tous à l'eau et à l'assainissement, afin de garantir l'accès de tous à l'eau potable et à des installations sanitaires adéquates dans le monde entier [1]. La pollution des eaux de surface par les métaux lourds est particulièrement mise en évidence dans le contexte de la destruction du barrage de Kakhovka [2]. La question centrale est de savoir quelle sera la composition des eaux naturelles si ce problème n'est pas immédiatement résolu. Le développement de technologies efficaces de traitement de l'eau est une priorité.

Un autre problème mondial est l'excès de CO₂ de 50 % par rapport à la période précédant la révolution industrielle [3]. Le développement de structures pour l'adsorption du CO₂ et son utilisation dans la synthèse d'un polymère vert très en vue contribuent à une économie nette zéro.

La famille des hexacyanométallates de métaux de transition a déjà été utilisée dans diverses branches comme catalyse hétérogène, adsorbants et échangeurs d'ions sélectifs [4-9], ce qui accroît leur potentiel pour résoudre ces deux problèmes mondiaux.

Dans les solutions aqueuses, les nano-espèces sont des systèmes dispersés avec une grande surface spécifique. La liaison sélective des ions de métaux lourds conduit à l'adsorption et à leur élimination de la phase de masse ; la désorption devrait également être impliquée dans le concept. Les électrolytes, à leur tour, peuvent conduire à la coagulation des particules, ce qui est supposé être un outil efficace pour l'élimination des ions et des contre-ions. La capacité de certaines charges de surface à agir en tant que donneurs et accepteurs d'électrons crée des centres de Lewis acides et basiques, qui trouvent déjà leur application dans les catalyseurs et les structures de stockage de gaz et de liquides. Les hexacyanoferrates sont particulièrement intéressants à cet égard en raison (i) de leur grande capacité à lier les ions des métaux de transition, (ii) d'adsorber le CO₂, (iii) d'agir comme des catalyseurs

efficaces pour la réaction entre le CO₂ adsorbé et les époxydes afin d'obtenir le produit cible. L'objectif actuel est de réduire la quantité et d'améliorer la qualité des adsorbants bon marché.

Le potentiel des complexes de cyanures métalliques doubles est déterminé par la capacité σ -donatrice de l'azote faiblement antibondant 5σ orbitale de $C\equiv N^-$, augmentant en $M-C\equiv N^-$ à une charge plus élevée du métal « M ». [Lors du pontage avec un métal de transition, des sphères de coordination incomplètes déficientes en électrons sont formées et agissent comme des acides de Lewis. Les structures varient en fonction de la procédure de synthèse : nanoparticules, structures poreuses, échantillons à haute cristallinité, structures amorphes, films cristallins continus [11-14]. Cette recherche se concentre sur les structures colloïdales. La création de nouvelles structures permet de disposer d'un large éventail pour un choix rationnel dans différentes applications.

II. RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le catalyseur hexacyanoferrate est généralement décrit comme : $Zn_n[Fe(CN)_6]_6 \cdot bZnCl_2 \cdot yH_2O$ [15–22], mais aucun $ZnCl_2$ libre n'a été détecté [23, 24]. Du point de vue de la chimie des colloïdes, une telle structure peu cristalline, comportant une partie amorphe, peut être représentée sous forme de micelle (A) avec un potentiel zêta positif.

Composant	Rôle
$[Zn_nFe(CN)_6]$	Ion potentiellement déterminant
nZn^{2+}	Contre-ions à la surface
$2(n-x)Cl^-$	Contre-ions à la surface
$2x^+$	Charge de la particule
$2xCl^-$	Contre-ions diffus

Sur la base de 14 protocoles de synthèse, le passage de micelles à potentiel zêta négatif (Tableau 1 ; échantillons I et II correspondant respectivement aux ferrocyanures et ferricyanures de zinc) vers une structure à faible potentiel zêta a été réalisé de manière progressive (Tableau 1 ; échantillon III) et brusque (Tableau 1 ; échantillon IV) pour le ferricyanure de zinc.

Les données de thermogravimétrie, FT-IR et DRX des 14 échantillons obtenus indiquent la présence d'anions complexes avec des environnements de coordination différents. Une structure micellaire (B) a été proposée pour les échantillons I et II.

Composant	Rôle
$[mZn_n[Fe(CN)_6]_6 \cdot n[Fe(CN)_6]^{y-}]$	Ion potentiellement déterminant
$y(n-x)K^+$	Contre-ions à la surface
$y \cdot x^-$	Charge nette de la particule
$y \cdot x K^+$	Contre-ions diffus

Tableau 1. Données de diffusion dynamique de la lumière, FT-IR, XRD et électrophorèse laser Doppler pour les échantillons

Échantillon	Taille, nm	$\nu(\text{C}\equiv\text{N}), \text{cm}^{-1}$		Composé correspondant aux noms avec pourcentage de correspondance avec les diagrammes XRD de l'échantillon		ζ mV
		I	II	hexacyanoferrate de zinc	Autres	
I	220	2186	2106	22 %	78 % potassium-iron cyanide	-39
II	275	2187	2093	5.6 %	0.19 % potassium	-35
III	3300	2186	2100	96.9 %	3.1 % zinc-iron cyanide	-12
IV	6000	2186	2105	100 %	—	-3

L'augmentation du potentiel zêta et de la taille (tableau 1) entraîne une instabilité colloïdale. La structure micellaire (C) a été proposée pour les échantillons III et IV. Le zinc adsorbé correspond à des cations « innocents » coordonnés.

De telles structures devraient fournir des sites catalytiques actifs à métal ouvert. Par exemple, dans la copolymérisation par ouverture de cycle, les époxydes et le CO₂ interagissent avec les sites actifs du catalyseur par le biais d'interactions de Lewis acide-base. Le centre de Lewis acide du catalyseur et le O-Me de la coordination de l'époxyde conduisent à une pré-activation du cycle en vue d'une ouverture nucléophile. Le CO₂ est capturé en donnant une paire d'électrons solitaire au site accepteur d'électrons du métal ouvert. La disposition dense des sites actifs catalytiques augmente la probabilité d'interaction entre les réactifs.

La stabilité colloïdale des hydrosols des échantillons I et II de ferro- et ferricyanures de zinc a été étudiée. Une modification de la fonction de Fuchs a été appliquée à la détermination des concentrations critiques de coagulation, CCC, pour plusieurs électrolytes. L'ordre d'augmentation du pouvoir de coagulation des cations est le suivant : $\text{K}^+ < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{La}^{3+} < \text{Cu}^{2+}$. L'effet du KCl et du LaCl₃ est principalement dû à la compression de la double couche électrique, qui est liée à une augmentation de la force ionique. L'action de La³⁺ s'accompagne d'une adsorption. Les valeurs CCC du zinc, du cobalt et du cuivre à double charge sont en accord avec La³⁺. La raison du pouvoir coagulant élevé est l'adsorption des cations de transition. L'adsorption a été observée par une surcharge des particules accompagnée d'un changement de couleur (Figure 1).

La combinaison des techniques permet d'obtenir des particules chargées positivement avec des cations « T » chimisorbés avec une sphère de coordination incomplète déficiente en électrons. Une structure micellaire (D) a été proposée pour ces échantillons et caractérisée (Figure 2).

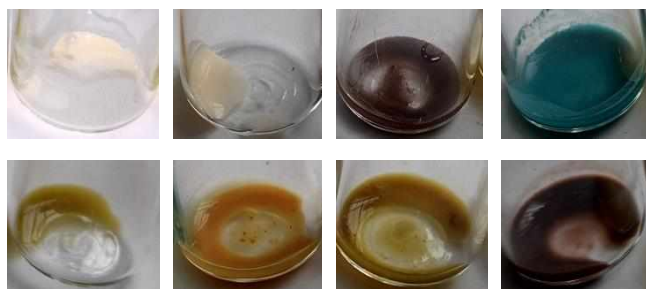
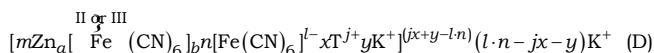


Figure 1. Échantillons séchés de particules chargées positivement à base de ferrocyanures de zinc (en haut) et de ferricyanures (en bas) avec des cations chimisorbés (de gauche à droite : K⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺).



Le type de métal « T » à l'extrémité du groupe cyano est essentiel pour personnaliser les propriétés physiques et fonctionnelles. Le pouvoir de coagulation exceptionnel du di-cation de cuivre est une observation cruciale. L'interaction forte est causée par deux interactions (i) σ -donation du CN⁻ au cation métallique et (ii) π -back bonding soustraction de charge induite par les orbitales d diffuses des métaux de transition.

Les mouvements de bande de l'eau coordonnée dépendent du cation métallique « T ». Le nombre d'ondes de la bande $\delta(\text{HOH})$ augmente dans l'ordre suivant : $\text{Cu}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{La}^{3+} < \text{K}^+$, ce qui coïncide avec la diminution de l'électronégativité des métaux. Ainsi, la molécule d'eau, en tant que base de Lewis, interagit avec la sphère de coordination incomplète des sites métalliques ouverts [5, 25]. Selon [4], l'augmentation du nombre d'ondes de la bande de l'eau est due à un affaiblissement de la liaison de coordination avec le métal. Le séchage de l'échantillon devrait créer une sphère de coordination incomplète de « T » déficient en électrons qui agit comme un acide de Lewis, augmentant ainsi l'activité catalytique notée dans [26].

Les structures proposées des micelles des catalyseurs nous permettent d'accorder une grande attention à chaque détail de leur activité catalytique. Ce résultat devrait être pris en compte pour le choix rationnel ou la modification des hexacyanoferrates dans un certain nombre d'applications et permet la synthèse d'hexacyanoferrates de métaux de transition plus efficaces en tant que catalyseurs. Les avantages de l'adsorption par des micelles anioniques (B) se présentent également pour la purification de solutions de cations métalliques lourds ou radioactifs. Les sites basiques de Lewis des hexacyanométallates poreux permettent le stockage du gaz H₂ [4].

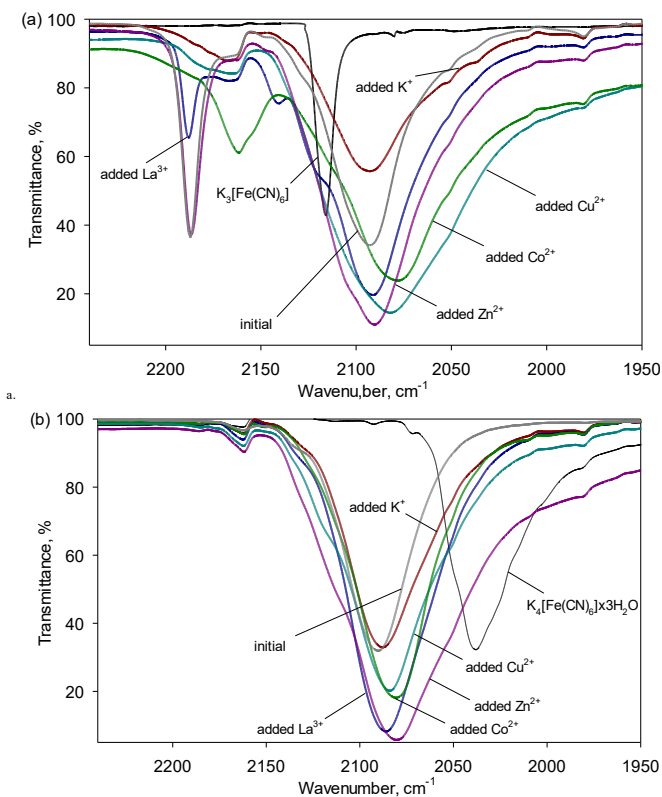


Figure 2. Spectres FT-IR des dispersions séchées de ferricyanures de zinc (a) et de ferrocyanures (b).

REMERCIEMENTS

L'auteur exprime sa gratitude à l'American Councils for International Education et au Davis Center de l'université de Harvard pour leur soutien financier partiel dans le cadre de la bourse de recherche Scholars Without Borders et au ministère ukrainien de l'éducation et de la science pour son soutien financier partiel dans le cadre du projet 0124U000968.

RÉFÉRENCES

- [1] A. Thapa, "Sustainable Development Goal-6 (clean water and sanitation) Status and Challenges in Nepal," *Journey for Sustainable Development and Peace J.*, vol. 1(1), pp. 21-35, 2023.
- [2] V. Vyshnevskiy, S. Shevchuk, V. Komorin, Y. Oleynik, and P. Gleick, "The destruction of the Kakhovka dam and its consequences. *Water Internat.*, vol. 48(5), pp. 631-647, 2023.
- [3] S. Elias, "Greatly increased CO₂," *Encyclopedia of the anthropocene*. pp. 115-128, 2018.
- [4] M. Avila, L. Reguera, J. Rodríguez-Hernández, J. Balmaseda, and E. Reguera, "Porous framework of T₂[Fe(CN)₆]_xH₂O with T=Co, Ni, Cu, Zn, and H₂ storage," *J. Solid State Chem.*, vol. 181(11), pp. 2899-2907, 2008.
- [5] Y. Avila, P. Acevedo-Peña, L. Reguera, and E. Reguera, "Recent progress in transition metal hexacyanometallates: From structure to properties and functionality," *Coordination Chem. Rev.*, vol. 453, pp. 214274, 2022.
- [6] M. A. Busquets and J. Estelrich, "Prussian blue nanoparticles: synthesis, surface modification, and biomedical applications," *Drug Discovery Today*, vol. 25(8), pp. 1431-1443, 2020.
- [7] S. Duluard, A. Celik-Cochet, I. Saadeddin, A. Labouret, G. Campet, G. Schottner, U. Posset, and M.-H. Delville, "Electrochromic devices based on in situ polymerised EDOT and Prussian Blue: influence of transparent conducting oxide and electrolyte composition—towards up-scaling," *New J. Chem.*, vol. 35(10), pp. 2314-2321, 2011.
- [8] I. Kim, S. H. Byun, and C. S. Ha, "Ring-opening polymerizations of propylene oxide by double metal cyanide catalysts prepared with ZnX₂ (X= F, Cl, Br, or I)," *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chemistry*, vol. 43(19), pp. 4393-4404, 2005.
- [9] R. Poloni, K. Lee, R. F. Berger, B. Smit, and J. B. Neaton, "Understanding trends in CO₂ adsorption in metal-organic frameworks with open-metal sites," *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 5(5), pp. 861-865, 2014.
- [10] K. Nakamoto, "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, part B: applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry," *John Wiley & Sons*, 2009.
- [11] X. Yuan, F. Ma, X. Chen, R. Sun, Y. Chen, L. Fu, Y. Zhu, L. Liu, F. Yu, J. Wang, and Y. Wu, "Aqueous zinc-sodium hybrid battery based on high crystallinity sodium-iron hexacyanoferrate," *Materials Today Energy*, vol. 20, pp. 100660, 2021.
- [12] P. Hosseini, K. Wolkersdörfer, M. Wark, E. Redel, H. Baumgart, and G. Wittstock, "Morphology and conductivity of copper hexacyanoferrate films," *J. Phys. Chem. C*, vol. 124(31), pp. 16849-16859, 2020.
- [13] P. M. Frías-Ureña, M. Bárcena-Soto, E. Orozco-Guareño, A. Gutiérrez-Becerra, J. D. Mota-Morales, K. Chavez, V. Soto, J. A. Rivera-Mayorga, J. I. Escalante-Vazquez, and S. Gómez-Salazar, "Porous Structural Properties of K or Na-Co Hexacyanoferrates as Efficient Materials for CO₂ Capture," *Materials*, vol. 16(2), pp. 608, 2023.
- [14] M. Aksoy, S. V. K. Nune, and F. Karadas, "A novel synthetic route for the preparation of an amorphous Co/Fe prussian blue coordination compound with high electrocatalytic water oxidation activity," *Inorg. Chem.*, vol. 55(9), pp. 4301-4307, 2016.
- [15] A. Verma, S. Saini, B. Shama, V. Verma, B. Behera, R. Singh, S. K. Ganguly, A. Ray, A. Vorontsov, and U. Kumar, "EDTA incorporated Fe-Zn double metal cyanide catalyst for the controlled synthesis of polyoxypropylene glycol," *J. Polimer Res.*, vol. 30(2), pp. 62, 2023.
- [16] R.-R. Ang, L. T. Sin, S.-T. Bee, T.-T. Tee, A. Kadhum, A. Rahmat, and B. A. Wasmii, "A review of copolymerization of green house gas carbon dioxide and oxiranes to produce polycarbonate," *J. Cleaner Prod.*, vol. 102, pp. 1-17, 2015.
- [17] V. Šutinská, M. Pajtašová, D. Ondrušová, S. Ľalíková, A. Ferjancová, J. Paliesková, and S. Mojumdar, "Double metal cyano catalyst for ring opening polymerization of propylene oxide," *J. Thermal Analysis Calorimetry*, vol. 104(3), pp. 923-927, 2011.
- [18] S. Chen, N. Xu, and J. Shi, "Structure and properties of polyether polyols catalyzed by Fe/Zn double metal cyanide complex catalyst," *Progress Org. Coatings*, vol. 49(2), pp. 125-129, 2004.
- [19] K. Lawniczak-Jablonska, E. Dynowska, W. Lisowski, J. Sobczak, A. Chruściel, W. Hreczuch, J. Libera, and A. Reszka, "Structural properties and chemical bonds in double metal cyanide catalysts," *X-Ray Spectrometry*, vol. 44(5), pp. 330-338, 2015.
- [20] J. K. Varghese, D. S. Park, J. Y. Jeon, and B. Y. Lee, "Double metal cyanide catalyst prepared using H₃Co (CN)₆ for high carbonate fraction and molecular weight control in carbon dioxide/propylene oxide copolymerization," *J. Polymer Sci. Part A: Polymer Chem.*, vol. 51(22), pp. 4811-4818, 2013.
- [21] S. Lee, S. T. Baek, K. Anas, C.-S. Ha, D.-W. Park, J. W. Lee, and I. Kim, "Tuning of activity, induction period and polymer properties of double metal cyanide catalyzed ring-opening polymerizations of propylene oxide by using quaternary ammonium salts," *Polymer*, vol. 48(15), pp. 4361-4367, 2007.
- [22] H. Kim, H.-J. Lee, J. Hwang, S. M. Jung, J. D. Park, and J. H. Baik, "Enhanced Double Metal Cyanide Catalysts for Modulating the Rheological Properties of Poly (propylene carbonate) Polyols by Modifying Carbonate Contents," *ACS omega*, vol. 8(42), pp. 39279-39287, 2023.
- [23] S. Chen and L. Chen, "Fe/Zn double metal cyanide catalyzed ring-opening polymerization of propylene oxide: 2. Characterization of active structure of double metal cyanide catalysts," *Coll. Polymer Sci.*, vol. 282, pp. 1033-1038, 2004.
- [24] L. Grefe and E. Mejía, "Earth-abundant bimetallic and multimetallic catalysts for Epoxide/CO₂ ring-opening copolymerization," *Tetrahedron*, vol. 98, pp. 132433, 2021.
- [25] T. W. Wilson and S. E. Denmark, "Reactions of Epoxides (n → σ*)," in: E. Vedejs and S. E. Denmark (Eds.), *Lewis Base Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA 2016, pp. 1113-1152.
- [26] I. Kim, J.-T. Ahn, S.-H. Lee, C.-S. Ha, and D.-W. Park, "Preparation of multi-metal cyanide catalysts and ring-opening polymerization of propylene oxide," *Catalysis today*, vol. 93, pp. 511-516, 2004.