Univerzita Palackého v Olomouci Přírodovědecká fakulta Katedra experimentální fyziky

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Bc. Václav Blechta

Syntéza nanočástic elementárního železa a modifikace jejich povrchu

Studijní obor: Aplikovaná fyzika Vedoucí práce: Mgr. Jan Filip, Ph.D.,

2012

Poděkování

Děkuji vedoucímu diplomové práce, Mgr. Janu Filipovi, Ph.D., za čas, který mi s ochotou věnoval při odborných diskuzích a realizacích jednotlivých experimentů. Dále děkuji RNDr. Jiřímu Pechouškovi, Ph.D., Mgr. Zdeňku Marušákovi, Mgr. Kláře Šafářové, Ph.D. a RNDr. Evě Otyepkové, Ph.D. za jejich laskavou spolupráci, cenné rady a připomínky. Vřele děkuji všem vědeckým pracovníkům Regionálního centra pokročilých technologií a materiálů a Katedry experimentální fyziky za přátelské prostředí a vstřícnou komunikaci.

Prohlašuji, že jsem svou diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů. Souhlasím se zapůjčováním práce a jejím zveřejňováním.

V Olomouci dne 6. května 2012

Václav Blechta

Abstrakt: Tato práce je zaměřena na syntézu nanočáctic elementárního železa termicky indukovanou reakcí v pevné fázi ve vodíkové atmosféře a pasivaci povrchu syntetizovaných nanočástic pomocí reakčního plynu (směs kyslíkdusík). K uvedení do problematiky pasivace a core-shell struktury byla vypracována rešerše. Vysokoteplotní RTG práškové difrakce byla použita pro in-situ sledování průběhu syntézy a pasivace nanočástic elementárního železa. Výsledky provedených experimentů ukazují závislosti střední velikosti koherentních domén a doby syntézy nanočástic elementárního železa na podmínkách udržovaných během syntézy (tlak vodíku, teplota v oblasti vzorku). Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) byla použita ke stanovení střední velikosti syntetizovaných nanočástic elementárního železa a střední tloušťky oxidické slupky pasivovaných nanočástic elementárního železa. Ukázalo se, že střední tloušťka oxidické slupky závisí na teplotě, při níž byly nanočástice elementárního železa pasivovány. Simultánní termická analýza (STA) byla použita ke sledování hmotnostních změn vzorku během syntézy a pasivace nanočástic elementárního železa. Teplotně programovatelná redukce/oxidace byla využita ke sledování průběhu syntézy a pasivace nanočástic elementárního železa. ⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopie byla využita k charakterizaci oxidické slupky pasivovaných nanočástic elementáního železa. Specifická plocha povrchu nanočástic elementárního železa byla změřena metodou sorpce plynu. Měření reaktivity nanočástic elementárního železa bylo uskutečněno metodou degradace TCE.

Klíčová slova: Nanočástice elementárního železa, vysokoteplotní RTG prášková difrakce, pasivace, core-shell struktura

Abstract: The major objectives of present master thesis are the synthesis of zero-valent iron nanoparticles by thermaly-induced solid-state reaction in hydrogen atmosphere and passivation of surface of synthetized nanoparticles using reacting gas (mixture of oxygen and nitrogen). A critical annotation is provided in order to introduce the reader into the issues of the passivation and the core-shell structure. The high-temperature powder X-ray diffraction was used as a method for the in-situ monitoring of the process of the synthesis and passivation of synthetized zero-valent iron nanoparticles. The experimental data, provided by the present diploma research project, show the dependence of the mean coherence lengh and the time of synthesis of zero-valent iron nanoparticles on the conditions of the synthesis (pressure of the hydrogen, temperature in the reaction chamber). The transmission electron microscopy (TEM) was used to determine the mean size of synthetized zero-valent iron nanoparticles and the mean thickness of oxide layer of passivated zero-valent iron particles. The results demonstrate that the mean thickness of the oxide layer of passivated zero-valent iron particles depends on the temperature of passivation. The simultaneous thermal analysis (STA) was used for monitoring the mass changes of the sample during the process of synthesis and passivation of zero-valent iron nanoparticles. The temperature programmed reduction/oxidation was used for monitoring the process of synthesis and passivation of zero-valent iron nanoparticles. The ⁵⁷Fe Mössbauer spectroscopy was used for characterization of the oxide layer of passivated zero-valent iron nanoparticles. The specific surface of zero-valent iron nanoparticles was measured by the gas-sorption method. The method of TCE degradation was used to determine the reactivity of zero-valent iron nanoparticles.

Key words: Zero-valent iron nanoparticles, hight-temperature X-Ray powder diffraction, passivation, core-shell structure

Obsah

1	Úvo	d	7
2	Reš	erše	9
	2.1	Syntéza nanočástic elementárního železa	9
	2.2	Pasivace nanočástic elementárního železa	11
3	Met	odika	14
	3.1	Vysokoteplotní RTG práškové difrakce	14
	3.2	Simultánní termická analýza (STA)	15
	3.3	Teplotně programovatelná oxidace/redukce $\ . \ . \ . \ . \ . \ .$	15
	3.4	$^{57}{\rm Fe}$ Mössbauerova spektroskopie	16
	3.5	Měření specifické plochy povrchu	16
	3.6	Měření reaktivity nanočástic elementárního železa	17
	3.7	Měření na transmisním elektronovém mikroskopu	17
	3.8	In-situ monitorování syntézy a pasivace nanočástic elementárního	
		železa pomocí vysokoteplotní RTG práškové difrakce 	18
	3.9	In-situ monitorování syntézy a pasivace nanočástic elementárního	
		železa pomocí simultánní termické analýzy	20
	3.10	In-situ monitorování syntézy a pasivace nanočástic elementárního	
		železa pomocí teplotně programovatelné oxidace/redukce	21
4	Výs	ledky	22
	4.1	In-situ monitorování syntézy nanočástic elementárního železa po-	
		mocí vysokoteplotní RTG práškové difrakce	22
	4.2	In-situ monitorování syntézy nanočástic elementárního železa po-	
		mocí simultánní termické analýzy	28
	4.3	In-situ monitorování syntézy nanočástic elementárního železa po-	
		mocí teplotně programovatelné	
		oxidace/redukce	29
	4.4	In-situ monitorování pasivace nanočástic elementárního železa	
		pomocí vysokoteplotní RTG práškové difrakce	30
	4.5	In-situ monitorování pasivace nanočástic elementárního železa	
		pomocí simultánní termické analýzy	34

	4.6	In-situ monitorování pasivace nanočástic elementárního železa	
		pomocí teplotně programovatelné	
		oxidace/redukce	35
	4.7	Měření velikosti nanočástic elementárního železa	
		z TEM snímků	38
	4.8	${\rm M}$ ěření tloušťky oxidické slupky pasivovaných nanočástic elemen	
		tárního železa z TEM snímků \hdots	40
	4.9	$Charakterizace\ pasivovaných\ nanočástic\ elementárního\ železa\ po-$	
		mocí Rietveldovy analýzy \hdots	43
	4.10	$^{57}\mathrm{Fe}$ Mössbauerova spektroskopie pasivovaných nanočástic ele-	
		mentárního železa	44
	4.11	${\rm M}$ ěření teplotní stability pasivovaných nanočástic elementárního	
		železa	47
	4.12	Měření specifické plochy povrchu nanočástic elementárního železa	49
	4.13	Měření reaktivity nanočástic elementárního železa $\ \ldots \ \ldots \ \ldots$	50
5	\mathbf{Disl}	kuze	52
6	Záv	ěr	55
7	Sezi	nam použitých veličin	57
8	Sezi	nam použitých zkratek	58
Li	terat	ura	59

1 Úvod

V této práci se zabýváme syntézou a povrchovými úpravami nanočástic elementárního železa (NZVI = Nanoscale Zero-Valent Iron). Právě díky svým nanorozměrům mají nanočástice elementárního železa rozdílné vlastnosti oproti objemovému železu, což se zdá být v různých aplikacích výhodou. Jmenujme např. dobře známe využití NZVI při dekontaminaci znečištěných vod, kde se uplatňuje jejich schopnost rozkládat látky jako trichloretan (TCA), trichloreten (TCE) a tetrachloreten (PCE) na méně toxické sloučeniny [1, 2, 3, 4]. Nanočástice elementárního železa uplatňují svůj potenciál při odbourávání celé řady dalších škodlivých látek (viz obrázek 1) a dalších aplikacích [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Při některých aplikacích jsou obzvláště důležité přesné parametry rozdělení velikosti nanočástic (střední hodnota a rozptyl). Střední velikost koherentních domén (MCL) a doba syntézy NZVI v závislosti na reakčních podmínkách byla studována v bakalářské práci [13]. Diplomová práce navazuje na tyto experimenty a zabývá se i další problematikou velikosti nanočástic, tloušťkou oxidické vrstvy, teplotní stabilitou pasivovaných nanočástic a jejich reaktivitou.

Železo, jakožto přechodový kov z VIII. B skupiny má v nezaplněném valenčním orbitalu 2 elektrony, je velmi reaktivní prvek. Problém nanočástic elementárního železa je, že při pokojové teplotě a kontaktu s kyslíkem rychle zoxidují, transformují se na oxidy železa. Je snaha tomuto zabránit a jednou z metod je povrchová úprava nanočástic, neboli pasivace. Pasivací je myšlena pomalá oxidace pouze povrchu, vytvoří se tzv. core-shell struktura (core = jádro, shell = obal). Jádro je tvořeno kovovým železem a obal oxidy železa. Pasivované nanočástice jsou na vzduchu stabilní.

Hlavním cílem práce bylo nalézt a optimalizovat vhodnou metodu povrchové stabilizace nanočástic elementárního železa a změřit vybrané vlastnosti takto pasivovaných nanočástic. Použitá metoda pasivace je reakce nanošástic elementárního železa se směsí plynů $N_2/0_2$ (98:2), kde tloušťka a charakter získané oxidické vrstvy závisí na podmínkách během pasivace. Pasivované nanočástice elementárního železa byly dále charakterizovány pomocí různých laboratorních analytických metod, např. TEM, RTG difrakce, STA, ⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopie, měření reaktivity.

TABLE 3. Common Environmental Contaminants That Can Be Transformed by Nanoscale

 Iron Particles

Chemicals	Types of nanoparticle and corresponding reference
Chlorinated methanes Carbon tetrachloride (CCl ₄)	Fe ⁰ (43, 15), Fe–Pd (15), Fe ₂ O ₃ (36)
Chloroform (CHCl ₃)	Fe ⁹ (15), Fe–Pd (15)
Dichloromethane (CH_2Cl_2)	Fe–Pd (30)
Chloromethane (CH ₃ Cl)	Fe–Pd (30)
Tetrachloromethane (CCl ₄)	Fe–Pd (30)
Chlorinated ethenes	
Tetrachloroethene (C ₂ Cl ₄)	Fe ⁰ (15), Fe–Pd (15, 68)
Trichloroethene (C ₂ HCl ₃)	Fe ⁰ (26, 61, 31), Fe–Pd (61, 68), Fe-Ni (48)
<i>cis</i> -Dichloroethene $(C_2H_2Cl_2)$	Fe ⁰ (15), Fe–Pd (15)
trans-Dichloroethene (C ₂ H ₂ Cl ₂)	Fe-Pd (68)
1,1-Dichloroethene (C ₂ H ₂ Cl ₂)	Fe ⁰ (15), Fe–Pd (15, 68)
Vinyl chloride (C ₂ H ₃ Cl)	Fe ⁰ (15), Fe–Pd (15, 68, 29)
Polyhalogenated methanes	Fe_2O_3 (44)
Organochloride Pesticides	Fe ⁰ (67), Fe–Pd (67)
Polychlorinated biphenyl	Fe ⁰ (33, 61), Fe–Pd (67, 61)
Heavy metal ions	
Arsenic (As(III), As(V))	Fe^{0} (22, 14)
Lead (Pb(II))	supported Fe ⁰ (45, 46)
Chromium (Cr(VI))	supported Fe ⁰ (45, 46)
Inorganic anions	
Nitrate (NO ⁻³)	Fe ⁰ (9)
Carbon monoxide (CO)	Fe_2O_3 (27)
Selenate (Se(VI))	Fe ⁰ (38), Fe–Pd (38)

Obrázek 1: Kontaminanty, které mohou být odbourány užitím nanočástic elementárního železa, převzato z $\left[14\right]$

2 Rešerše

2.1 Syntéza nanočástic elementárního železa

Metody syntézy NZVI lze rozdělit na fyzikální a chemické [1, 14]. V případě fyzikálních metod se většinou jedná a tzv. top-down metodu syntézy nanočástic. Pod fyzikální metody můžeme zařadit: kondenzace v inertním plynu, těžká plastická deformace, vysokoenergetické mletí kulovým mlýnem (high-energy ball milling) a další.

Chemické metody jsou v praxi častěji využívány. Během chemických metod dochází nejprve ke vzniku zárodků (nukleace) a následně k jejich růstu [15], jedná se o tzv. bottom-up syntézu. Pod chemické metody se řadí: redukce v pevné fázi (využito pro syntézu NZVI v této práci), odstranění ligandů z organokovových sloučenin, elektrochemická metoda, výroba v prostředí reverzních micel (v mikroemulzi), řízené chemické spolusrážení, chemická kondenzace par, pulzní elektrodepozice, sprejování tekutým plamenem, redukce v kapalné fázi.

Velmi rozšířenou metodou syntézy NZVI je redukce rozpuštěného železa z železo obsahující soli (např. FeCl₃.6H₂O, FeCl₂.4H₂O, FeSO₄.7H₂O) pomocí borohydridu sodného (NaBH₄)(metoda použita v [2, 3, 4, 5, 6, 16, 17, 18, 19, 20]). Takto vyrobené nanočástice elementárního železa (označují se Fe^{BH}) obsahují až 90 % a více α -Fe. Nanočástice jsou velké jednotky až stovky nm a jsou velmi reaktivní. Jejich reaktivitu lze ještě zvýšit přidáním dalšího kovu (Pd). Vysoká reaktivita ovšem může být i k neprospěchu, při aplikaci takových vysoce reaktivních nanočástic do kontaminovaného prostředí dochází k velkému množství vedlejších reakcí, vysoké tvorbě H₂, a tím se sníží i účinost odbourávání kontaminantů. Fe^{BH} nanočástice také obsahují v jisté míře B, který je toxický [1, 21].

Další častou metodou syntézy NZVI je redukce v pevné fázi [14, 19, 21]. Jako prekurzor se používají oxidy železa (hematit, goethit, ferrihydrit), které za zvýšené teploty reagují s reakčním plynem a redukují se tak na železo. K redukci je využíván jako reakční plyn vodík, proto se takto připravené nanočástice označují Fe^{H2} . Rozdělení velikosti NZVI syntetizovaných metodou vysokoteplotní redukce v pevné fázi je lognormální, kde parametry rozdělení (střední velikost částic a rozptyl) jsou ovlivněny reakčními podmínkami, zejména teplotou a tlakem vodíku [14, 15, 19, 22]. Při vyšší reakční teplotě je střední velikost koherentních domén syntetizovaných nanočástic vyšší, s vyšší teplotou rovněž klesá celková doba syntézy NZVI [13]. Při vyšším tlaku/průtoku vodíku se doba syntézy opět zkracuje. Syntetizované nanočástice elementárního železa mají přibližně kulový tvar a tvoří agregáty viz obrázek 2.





Metodu vysokoteplotní syntézy NZVI při zhruba 350° až 600°C ve vodíkové atmosféře využívá firma Toda Kogyo Corp., jako prekurzor používá hematit nebo goethit. Po schlazení jsou ovšem nanočástice v inertní atmosféře přemístěny do vody, kde se pasivují. Po vysušení jsou připraveny k redukci organohalogenových sloučenin a těžkých kovů. Výsledný produkt je nazýván RNIP (reactive nano-iron particles) a je tvořen 70% α -Fe a 30% Fe₃0₄, což uvádí jak výrobce, tak nezávislý výzkumný team na základě RTG difrakční analýzy [6].

Nepříjemnou vlastností NZVI je rychlá oxidace při kontaktu se vzdušným kyslíkem (samovolné vznícení) v důsledku jejich vysoké reaktivity. Tomu lze zabránit pasivací povrchu nanočástic. Další negativní vlastnost je tendence tvořit shluky - aglomerovat. Aglomerace nanočástic snižuje jejich mobilitu (pohyblivost) prostředím, proto se hledají způsoby, jak aglomeraci nanočástic omezit. Lze toho dosáhnout povrchovými úpravami nanočástic, jako např. aplikací surfaktantů nebo polyelektrolytů [5, 21].

2.2 Pasivace nanočástic elementárního železa

U nanočástic elementárního železa (NZVI) pasivovných pomocí směsi plynů dusík/kyslík (koncentrace blíže nespecifikována) při pokojové teplotě byla pozorována epitaxní oxidická slupka tvořená γ -Fe₂O₃ (maghemit) o střední tloušťce 4 nm [23] viz obrázek 3. Po té, co tloušťka slupky dosáhne jisté hodnoty (4 nm), se již dále nezvětšuje. Konečná tloušťka oxidické slupky je závislá na teplotě během pasivace. Zde se jednalo o stejný způsob pasivace jako při experimentech, které budou vyhodnoceny v této práci. Autoři článku rovněž odkazují na Cabrerovu-Mottovu teorii oxidace kovů. Cabrera a Mott se ve své práci [24] zabývali mechanismem růstu oxidových vrstev v kyslíkové atmosféře na površích kovů zbavených nativní oxidové vrstvy. Jakmile se na povrchu kovu vytvoří vrstva oxidu, další růst oxidu je možný pouze difuzí aniontů skrz oxidovou vrstvu. Tomu napomáhá elektrické napětí, které vznikne mezi vrstvou oxidu a vrstvou kovu v důsledku rozdílných elektronegativit a v důsledku hromadění aniontů O^{2-} a OH^- na povrchu oxidové vrstvy. S rostoucí tloušťkou vrstvy postupně klesá i intenzita elektrického pole způsobujícího difuzi. Klesne-li velikost elektrické intenzity až na kritickou hodnotu, difuze se zastaví a vrstva oxidu přestane růst. Připojením dodatečného napětí mezi hrot a vzorek intenzita elektrického pole opět vzroste a pod hrotem dochází k dalšímu růstu oxidu.

Další možností pasivace je nechat nanočástice elementárního železa uložené v baňce s vodou, kterou probublává vzduch při pokojové teplotě [21]. Vzniklá oxidická slupka o střední tloušťce 5 nm má charakter opět γ -Fe₂O₃ a α -FeOOH (goethit). U pasivovaných NZVI zanechaných po delší dobu ve vodě (řádově ně-kolik dní) byla pozorována slupka tvořená dalšími oxidy železa jako FeO (wüstit) a α -Fe₂O₃ (hematit), po delší době zanechání pasivovaných NZVI na vzduchu se objevil γ -Fe₂O₃. Autoři článku uvádějí, že konečná tloušťka slupky je nezávislá na průtoku plynu, který byl použit k pasivaci.

V jiném experimentu byla pasivace nanočástic elementárního železa provedena pomocí okolního vzduchu (bez další specifikace) a byla pozorována slupka o střední velikosti 3 nm tvořená převážně γ -Fe₂O₃ a Fe₃O₄ [25]. Dále autoři uvažují možnost, že výsledná oxidická fáze slupky závisí na průměru nanočástice.



Obrázek 3: Snímek pasivovaných nanočástic elementárního železa z transmisního elektronového mikroskopu, převzato z [23]

Odkazují zde i na jiné autory, kteří pozorovali na jediné pasivované nanočástici elementárního železa slupku blíže k jádru nanočástice ve formě Fe₃O₄ zatímco blíže k povrchu nanočástice pozorovali γ -Fe₂O₃.

Slupka o tloušťce 2 až 4 nm (ojediněle 1 až 25 nm) byla pozorována u nanočástic elementárního železa pasivovaných probubláváním čistého kyslíku deionizovanou vodou po dobu 4 hodin, ve které byly nanočástice elementárního železa dispergovány [16]. Slupka byla tvořena převážně amorfním FeOOH. Identickou slupku pozorovali autoři článku [2, 17] (obrázek 4), kde ovšem neuvádějí jakým způsobem byly zkoumané NZVI pasivovány.

Autoři článku [18] studovali core-shell strukturu nanočástic elementárního železa o střední velikosti 15, 21, 28, 35, 43 a 50 nm a pozorovali u všech vzorků stejnou střední hodnotu tloušťky oxidické slupky, která byla tvořena převážně Fe_3O_4 . Shrnují tedy, že konečná tloušťka oxidické slupky pasivovaných nanočástic elementárního železa je nezávislá na velikosti nanočástic.

Oxidická slupka u pasivovaných nanočástic elementárního železa byla pozorována více autory. Slupka je tlustá řádově jednotky nanometrů, nejčastěji je



Obrázek 4: Snímek pasivovaných nanočástic elementárního železa z transmisního elektronového mikroskopu, převzato z [17]

uváděna střední hodnota kolem 4 nm. Charakter slupky byl jednoznačně stanoven pouze v několika případech a v podstatě závisí na způsobu a podmínkách pasivace a skladování nanočástic elementárního železa. Dále vyplývá, že slupka vznikající ve vodném prostředí obsahuje hydroxid-oxidy železa (FeOOH) díky přisunu iontů OH^- .

3 Metodika

3.1 Vysokoteplotní RTG práškové difrakce

Pro in-situ monitorování syntézy a pasivace nanočástic elementárního železa byla použita metoda vysokoteplotní RTG práškové difrakce. Experimenty byly provedeny na difraktometru X'PertPRO MPD (PANalytical) (obrázek 5). Rentgenka Co $K\alpha$ pracuje při 40 kV a 30 mA a generuje záření o vlnové délce 1,789.10⁻¹⁰ m. Experimenty byly provedeny v Bragg-Brentanově uspořádání. Při vysokoteplotních experimentech byla použita vysokoteplotní reakční komůrka XRK900 firmy Anton Paar (obrázek 6, kapitola 3.8), která pracuje v teplotním rozsahu 20°C až 900°C a maximálním tlaku 9.10⁵ Pa.

Pro kvantitativní analýzu vzorku a výpočet střední velikosti koherentních domén byla použita Rietveldova analýza, která byla provedena pomocí programu X 'Pert High Score Plus. Pro vyhodnocování dat byly použity databáze PDF-4 a ICSD (verze 1.4.2, 2007-2).



Obrázek 5: Difraktometr X'PertPRO MPD (PANalytical)

Vysokoteplotní reakční komůrka XRK900 je volně odjímatelná od difraktometru. Vstupy a výstupy trubic vedoucích reakční plyn z/do komůrky byly opatřeny uzavíratelnými rychlospojkami. To nám poskytlo unikátní možnost transferu syntetizovaných nanočástic elementárního železa pod ochranou atmosférou do rukavicového boxu. V rukavicovém boxu byly vzorky syntetizovaných nanočástic elementárního železa pod inertní atmosférou N_2 připraveny k další analýze (měření specifické plochy povrchu, měření reaktivity). Získali jsme tak vzorky nepasivovaných nanočástic elementárního železa, které nebyli v kontaktu s atmosférou.

3.2 Simultánní termická analýza (STA)

Experimenty byly provedeny ve spolupráci s Mgr. Zdeňkem Marušákem na přístroji STA (Simultaneous Thermal Analyser), který tvoří dvě jednotky. První jednotka STA 449 C Jupiter (Netzsch) slouží k zahřívání/ochlazování vzorku, pracuje v rozsahu RT až 1650°C s rychlostí ohřevu/chlazení 0,01 až 50,0°C/min. Hmotnostní rozlišení je 100 ng. Přístroj je schopen pracovat v inertní, oxidační nebo redukční atmosféře. Druhou jednotku tvoří hmotnostní spektrometr QMS 403 Aeolos (Netzsch), který měří v rozsahu 0 až 300 amu (atomová hmotnostní jednotka).

STA se využívání k měření teplotní stability nanomateriálů a měření malých hmotnostních změn během termicky indukovaných reakcí v různých atmosférách. Měříme relativní hmotnost vzorku $m = \frac{m_a}{m_0}$ v procentech vzhledem k jeho původní hmotnosti, kde m_a je aktuální hmotnost zkoumaného vzorku a m_0 je původní hmotnost prekurzoru. Získáme tak časovou závislost hmotnosti vzorku m(t) při daných podmínkách nebo tepelnou závislost hmotnosti vzorku m(T).

STA bylo využito k měření hmotnostních změn vzorku během syntézy nanočástic elementárního železa během termicky indukované reakce ve vodíkové atmosféře. Dále bylo STA využito k měření hmotnostních změn vzorku syntetizovaných nanočástic elementárního železa během pasivace pomocí směsi plynů $N_2/0_2$ (98:2). Rovněž byla změřena teplotní stabilita vzorků pasivovaných nanočástic elementárního železa na vzduchu a v argonu v teplotním rozsahu 30°C až 1200°C.

3.3 Teplotně programovatelná oxidace/redukce

Experimenty byly provedeny ve spolupráci s RNDr. Jiřím Pechouškem, Ph.D. na přístroji Autosorb iQ (Quantachrome Instruments, USA). Přístroj je vybaven reakční komůrkou, ve které kontrolujeme teplotu, průtok a tlak reakčního plynu. Výstupem je signál z teplotně vodivostního detektoru - TCD. Na vstupu a výstupu reakční komůrky se měří vodivost plynu, který interaguje s materiálem uvnitř. Rozdíl vstupní a výstupní hodnoty je zaznamenaný signál.

Metody teplotně programovatelné oxidace/redukce bylo využito pro monitorování procesu syntézy nanočástic elementárního železa ve vodíkové atmosféře a pasivace nanočástic elementárního železa pomocí směsi plynů $N_2/0_2$ (98:2).

3.4 ⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopie

Mössbauerova spektra nanočástic elementárního železa byla změřena na standardním pokojovém transmisním Mössbauerově spektrometru se scintilačním detektorem (krystal NaI:Tl s fotonásobičem). Zářič ⁵⁷Co se pohyboval v rychlostním rozsahu -11 mm/s až 11 mm/s s konstantním zrychlením s krokem 0,01 mm/s. Měření probíhalo za pokojové teploty a bez vnějšího magnetického pole. Mössbauerova spektra byla změřena pro dva vzorky NZVI syntetizovaných při teplotě 400°C a pasivovaných při teplotě 30°C (1. vzorek), respektive 150°C (2. vzorek). Syntéza a pasivace vzorků byla uskutečněna pomocí vysokoteplotní RTG difrakce. Od Mössbauerových spekter očekáváme, že díky nim dokážeme stanovit fázi oxidické slupky. ⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopie je citlivá na oxidační stavy železa (Fe⁰, Fe²⁺, Fe³⁺) a je proto vhodnou techniku pro charakterizaci oxidů železa. Hodnoty poměrného hmotnostního zastoupení fáze m_f/m_O , isomerního posuvu δ , kvadrupólového štěpení ΔE_Q a hyperjemného pole $B_{\rm hf}$ byly rovněž stanoveny pro jednotlivá subspektra.

3.5 Měření specifické plochy povrchu

Měření specifické plochy povrchu vybraných vzorků nanočástic elementárního železa proběhlo na přístroji Sorptomatic 1990 ve spolupráci s RNDr. Jiřím Pechouškem, Ph.D. V módu fyzisorpce měří přístroj specifickou plochu povrchu vzorku užitím inertního plynu (N₂, Ar₂, CO₂). Specifická plocha povrchu nanomateriálu je důležitá veličina především pro určení reaktivity jednotlivých vzorků.

3.6 Měření reaktivity nanočástic elementárního železa

Měření reaktivity NZVI s TCE (trichlorethen) bylo provedeno ve spolupráci s RNDr. Evou Otyepkovou, Ph.D. z katedry fyzikální chemie UP v Olomouci. Smyslem měření bylo porovnat reaktivitu vzorků core-shell nanočástic elementárního železa s rozdílnou tloušťkou slupky a vzorku nepasivovaných nanočástic elementárního železa.

Princip metody měření reaktivity vychází z měření koncentrací c TCE v roztoku s vodou v čase t po přidání NZVI. Platí rovnice

$$\ln c = \ln c_0 - kt,\tag{1}$$

kde c_0 je koncentrace TCE v roztoku na začátku měření před přidáním NZVI, k je směrnice přímky, kterou jsou proloženy naměřené hodnoty c v čase metodou nejmenších čtverců. Koncentrace c je stanovena v jednotkách mg l⁻¹. Dále platí

$$k = k_{\rm SA} - \rho_{\rm a},\tag{2}$$

kde $k_{\rm SA}$ je hledaná rychlostní konstanta v jednotkách l h⁻¹ m⁻² (často se uvádí vynásobena faktorem 10⁻³). $\rho_{\rm a}$ je koncentrace plošného povrchu v jednotkách m² l⁻¹, pro kterou platí vztah

$$\rho_{\rm a} = a_{\rm S} \rho_{\rm m},\tag{3}$$

kde $a_{\rm S}$ je specifická plocha povrchu $[{\rm m}^2~{\rm g}^{-1}]$ a $\rho_{\rm m}$ je hustota $[{\rm g}~{\rm l}^{-1}].$

Počáteční koncentrace TCE v roztoku s vodou byla $c_0 = 35 \text{ mg l}^{-1}$ pro všechna měření.

3.7 Měření na transmisním elektronovém mikroskopu

Měření na transmisním elektronovém mikroskopu (TEM) bylo provedeno na přístroji JEM 2010 (JEOL), který měří s rozlišením 0,194 nm. TEM pracuje při urychlujícím napětí 80 až 200 kV a poskytuje zvětšení 50x až 1 500 000x. Jako emitter elektronů je použit materiál LaB₆. TEM také nabízí možnost měření v režimu SAED (Selected Area Electron Diffraction). K měření rozměrů (délek) z TEM snímků byl použit počítačový program Item. Cílem měření bylo získat informaci o velikost a morfologii pasivovaných nanočástic elementárního železa, upřesnit charakter a tloušťku oxidické slupky. Podařilo se stanovit střední velikost \overline{s} a směrodatnou odchylku σ_s syntetizovaných nanočástic elementárního železa. Měření velikosti nanočástic, které byly vždy pasivovány, bylo provedeno přibližně na 100 nanočásticích pro každý vzorek. Pro vyhodnocení výsledků byly zkonstruovány histogramy.

Dále byla měřena tloušťka slupky x pasivovaných nanočástic elementárního železa. Výsledky byly opět statisticky zpracovány a byly sestaveny histogramy z naměřených hodnot. Byla určena střední hodnota tloušťky slupky \overline{x} a směrodatná odchylka σ_x .

3.8 In-situ monitorování syntézy a pasivace nanočástic elementárního železa pomocí vysokoteplotní RTG práškové difrakce

Jako prekurzor pro syntézu NZVI byl použit práškový hematit α -Fe₂O₃ Bayferrox 110M v navážce přibližně 0,1 g pro každý experiment. Jako reakční plyn během syntézy byl použit vodík H₂. Průtok a tlak vodíku byl během experimentu řízen pomocí soustavy trubic, ventilů, průtokoměru a tlakoměru (viz obrázek 6).



Obrázek 6: Vlevo: vysokoteplotní komůrka; Vpravo: řízení průtoku a tlaku plynu

Doba potřebná k úplné redukci prekurzoru na NZVI závisí na reakční teplotě, tlaku, průtoku vodíku v oblasti vzorku. Střední velikost koherentních domén závisí na reakční teplotě. Pro stanovení těchto charakteristik byly provedeny experimenty:

1) Syntéza NZVI při rostoucí teplotě (teplota v oblasti vzorku se každých 10 minut zvýšila o 20°C viz obrázek 7), konstantním tlaku (1.10^5 Pa, 3.10^5 Pa, 5.10^5 Pa a 7.10^5 Pa) a konstantním průtoku vodíku 30 ml/min. Měření bylo provedeno v rozsahu úhlů 20° až 80° 2Theta. Pro každou hodnotu tlaku jsme sledovali teplotu, respektive čas, pro který dojde k úplné transformaci na NZVI a rovněž jsme stanovili střední velikost koherentních domén syntetizovaných NZVI.



Obrázek 7: Teplota v oblasti vzorku během experimentu s rostoucí teplotou

2) Syntéza NZVI při konstantní teplotě byla provedena pro hodnoty 300°C, 320°C, 350°C a 400°C při tlaku vodíku 3.10⁵ Pa a průtoku 30ml/min. Difrakční scan v rozsahu 20° až 80° 2Theta byl změřen každých 10 minut. Pro každou hodnotu zvolené reakční teploty jsme sledovali čas syntézy a střední velikost koherentních domén syntetizovaných NZVI.

Pasivaci (řízená oxidace povrchu) syntetizovaných NZVI byla provedena pomocí směsi plynu N_2/O_2 v koncentraci 98:2. Směs plynů se začala vhánět do systému, jakmile byla syntéza ukončena a bylo dosažena požadované pasivační teploty v oblasti vzorku. Pasivace byla prováděna na NZVI syntetizovaných isotermicky při teplotě 400°C (doba syntézy 60 minut). Pasivace byla nejprve provedena při rostoucí teplotě od pokojové teploty s krokem 25°C až po teplotu 150°C respektive 250°C, difrakční scan byl zaznamenán každých 10 minut. In-situ pozorování fázového složení umožnilo stanovit reakční teploty pro isotermické experimenty.

Následně byla pasivace provedena isotermicky při teplotách 30°C, 50°C a 150°C, difrakční scan byl pořízen každých 10 minut v rozsahu 20° až 80° 2Theta. Pasivace při pokojové teplotě byla provedena dvakrát s různou dobou trvání: 1 hodinu a 10 hodin.

3.9 In-situ monitorování syntézy a pasivace nanočástic elementárního železa pomocí simultánní termické analýzy

Schéma experimentu:

1) Syntéza NZVI: zahříváním hematitu Bayferrox 110M v atmosféře formovacího plynu (H_2/N_2 v koncentraci 10:90) při 550°C. Poznámka: použitá technika neumožňuje pracovat s vodíkem, proto byl použit formovací plyn, bylo však nutné redukovat nanomateriál při vyšší teplotě.

2) Pasivace NZVI: vystavením syntetizovaných NZVI směsi plynů
 $\rm N_2/0_2$ (98:2) při teplotě 30°C a 150°C.

Pasivované NZVI jsou na vzduchu stabilní a mohou být použity k dalším experimentům. Během syntézy NZVI předpokládáme úbytek hmotnosti (dochází ke ztrátě atomů kyslíku v celém oběmu materiálu) a během pasivace očekáváme mírný nárůst hmotnosti (vytvoří se oxidická slupka).

Odhadněme nyní relativní hmotnost vzorku nanočástic elementárního železa vzhledem k původní hmotnosti prekurzoru. Vyjděme ze znalostí atomových hmotností jednotlivých prvků: $m_{Fe} = 55,847$ amu pro železo, $m_O = 15,9994$ amu pro kyslík (amu je atomová hmotnostní jednotka). Dále víme, že během syntézy nanočástic elementárního železa dochází k redukci hematitu Fe₂0₃. Z hematitu odejde veškerý kyslík. Relativní změnu hmotnosti tedy můžeme vyjádřit

$$\Delta m = \frac{2m_{\rm Fe}}{2m_{\rm Fe} + 2m_{\rm O}} = 0,699 = 69,9\%.$$
(4)

Vzorek syntetizovaných nanočástic elementárního železa by měl podle od-

hadu vážit zhruba70% původní hmotnosti prekurzoru.

3.10 In-situ monitorování syntézy a pasivace nanočástic elementárního železa pomocí teplotně programovatelné oxidace/redukce

Při syntéze NZVI byl jako prekurzor použit hematit Bayferrox 110M. Syntéza NZVI probíhala isotermicky za teploty 400°C a průtoku vodíku 30 ml/min po dobu 120 minut. Po zredukování na železo došlo k ochlazení reakční komůrky a výměně plynu. K pasivaci byla použita směs plynů N_2/O_2 v koncentraci 98:2.

Pasivace NZVI probíhala při dvou různých teplotách 30°C, respektive 150°C, po každé po dobu 10 hodin. Získali jsem tedy dva vzorky pasivovaných nanočástic elementárního železa, syntetizovaných stejnou metodou, pasivovaných při různých teplotách. Pasivované nanočástice elementárního železa mohou být použity k dalším experimentům.

4 Výsledky

4.1 In-situ monitorování syntézy nanočástic elementárního železa pomocí vysokoteplotní RTG práškové difrakce

Vysokoteplotní RTG difrakce umožnila in-situ monitorování syntézy nanočástic elementárního železa.



Obrázek 8: Difrakční scany při 100°C, 300°C a 600°C během syntézy nanočástic elementárního železa

Během syntézy nanočástic elementárního železa z hematitu se postupně v systému vyskytují 3 fáze: hematit, magnetit a α -Fe (viz obrázek 8). Chemickou reakci lze zapsat pomocí rovnic:

$$3\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 \xrightarrow{T_1} 2\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2 \xrightarrow{T_2} 3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O},$$

kde T_1 , respektive T_2 značí teplotu fázového přechodu hematitu na magnetit, respektive magnetitu na α -Fe. Vedlejším produktem reakce jsou plynné vodní páry H₂O.

Syntéza nanočástic elementárního železa při rostoucí teplotě byla provedena pro různé hodnoty tlaku vodíku. Při tlaku vodíku 10^5 Pa došlo k úplné redukci magnetitu na α -Fe při teplotě 440°C viz obrázek 9. Při tlaku vodíku 7.10⁵ Pa pak došlo k úplné redukci magnetitu na α -Fe při teplotě 380°C viz obrázek 10.



Obrázek 9: Hmotnostní zastoupení fází v závislosti na teplotě při tlaku vodíku $10^5 \ {\rm Pa}$



Obrázek 10: Hmotnostní zastoupení fází v závislosti na teplotě při tlaku vodíku 7.10 $^5~{\rm Pa}$

Můžeme tedy tvrdit, že při vyšším tlaku vodíku dochází k syntéze nanočástic elementárního železa při nižší teplotě. Graf závisloti teploty syntézy nanočástic elementárního železa na tlaku vodíku je na obrázku 11. Jelikož se jednalo o experimenty s rostoucí teplotou, kde se teplota zvyšuje v pravidelných intervalech 20°C/10min, vyplývá, že při vyšším tlaku vodíku se nanočástice elementárního železa syntetizují za kratší čas. Výsledky experimentů s rostoucí teplotou shr-

tlak H_2 [Pa]	$T_{\rm Fe} \ [^{\circ}{\rm C}]$	MCL [nm]
1.10^{5}	440	33
3.10^{5}	420	31
5.10^{5}	400	30
7.10^{5}	380	28

nuje tabulka 1. Vidíme, že střední velikost koherentních domén syntetizovaných nanočástic elementárního železa je vyšší při vyšší teplotě.

Tabulka 1: Teplota syntézy nanočástic elementárního železa $T_{\rm Fe}$ a střední velikost koherentních domén (MCL) syntetizovaných nanočástic elementárního železa při různých tlacích vodíku



Obrázek 11: Graf závislosti teploty syntézy nanočástic elementárního železa T_{Fe} na tlaku vodíku

Pomocí Rietveldovy analýzy byla pozorována střední velikost koherentních domén během experimentu s rostoucí teplotou. Ukázalo se, že střední velikost koherentních domén je rostoucí funkcí teploty (viz graf na obrázku 12).

Při isotermických experimentech jsme sledovali pomocí RTG difrakce, za jakou dobu dojde k úplné transformaci na elementární železo pro dané reakční



Obrázek 12: In-situ pozorování střední velikosti koherentních domén nanočástic elementárního železa během experimentu s rostoucí teplotou

teploty. Graf závislosti hmotnostního zastoupení elementárního železa ve vzorku na čase pro použité reakční teploty je na obrázku 13. Výsledky poukazují na fakt, že při vyšší reakční teplotě je celková doba syntézy nanočástic elementárního železa kratší. Můžeme říct, že při vyšší reakční teplotě je syntéza nanočástic elementárního železa rychlejší viz graf na obrázku 14. Výsledky isotermických experimentů jsou shrnuty v tabulce 2.

$T [^{\circ}C]$	$t_{\rm Fe} \ [\min]$	MCL [nm]
300	260	28
320	130	29
350	70	32
400	40	33

Tabulka 2: Doba syntézy nanočástic elementárního železa $t_{\rm Fe}$ a střední velikost koherentních domén (MCL) nanočástic elementárního železa pro různé reakční teploty

Závislost střední velikosti koherentních domén syntetizovaných nanočástic



Obrázek 13: Hmotnostní zastoupení elementárního železa ve vzorku v závislosti na čase pro různé reakční teploty



Obrázek 14: Graf závislosti doby syntézy nanočástic elementárního železa na teplotě pro isotermické experimenty při tlaku vodíku 3.10^5 Pa



Obrázek 15: Graf závislosti střední velikosti koherentních domén syntetizovaných nanočástic elementárního železa na reakční teplotě

elementárního železa na reakční teplotě je na obrázku 15. Z grafu plyne, že při vyšší reakční teplotě je větší střední velikost koherentních domén syntetizovaných nanočástic elementárního železa.

4.2 In-situ monitorování syntézy nanočástic elementárního železa pomocí simultánní termické analýzy

Výsledky experimentů syntézy nanočástic elementárního železa pomocí STA můžeme vidět na obrázku 16. Během syntézy nanočástic elementárního železa při 550°C došlo k úbytku asi na 72 % původní hmotnosti vzorku. To poměrně dobře souhlasí s teoretickým odhadem, který činil 70 % (viz kapitola 3.2).



Obrázek 16: Hmotnostní úbytek vzorku hematitu během redukce na železo při $550^{\circ}\mathrm{C}$

4.3 In-situ monitorování syntézy nanočástic elementárního železa pomocí teplotně programovatelné oxidace/redukce

In-situ pozorování syntézy nanočástic elementárního železa při teplotě 400°C bylo provedeno pomocí teplotně programovatelné oxidace/redukce. Vidíme, že jakmile je teplota větší než zhruba 100°C, signál prudce vzroste. Dochází k redukci hematitu na magnetit, vodivost plynu na výstupu reakce se zvyšuje. Postupně se redukuje i magnetit a pozorujeme pokles signálu, množství kyslíku, který je vzorkem uvolňován, se zmenšuje. Na konci se signál blíží téměř k nule, redukce je ukončena, syntetizovali jsme nanočástice elementárního železa. Doba syntézy nanočástic elementárního železa při teplotě 400°C v vodíkové atmosféře odhadnutá z vysledků teplotně programovatelné oxidace/redukce je přibližně 80 až 120 minut.



Obrázek 17: Graf závislosti signálu z TCD detektoru vodivosti plynu na čase během syntézy nanočástic elementárního železa při teplotě 400° C

4.4 In-situ monitorování pasivace nanočástic elementárního železa pomocí vysokoteplotní RTG práškové difrakce



Obrázek 18: In-situ monitorování procesu pasivace nanočástic elementárního železa pomocí vysokoteplotní RTG difrakce

In-situ monitorování procesu pasivace nanočástic elementárního železa pomocí vysokoteplotní RTG difrakce bylo provedeno s rostoucí teplotou v rozmezí teplot od 30°C do 250°C viz obrázek 18. Kvantifikace pomocí Rietveldovy analýzy prokázala vznik dvou oxidických fází (magnetit/maghemit a hematit). Magnetit/maghemit začínáme pozorovat kolem teploty 150°C, hematit pozorujeme kolem teploty 250°C. Experiment byl proveden pro následný odhad podmínek pasivace. Výsledný materiál je tvořen třemi fázemi. Ukazuje se, že teplota 250°C je během pasivace příliš vysoká. Dochází k výrazné oxidaci materiálu v jeho objemu, nejedná se tedy již o vytvoření core-shell struktury (potvrzují výsledky z TEM, viz kapitola 4.8).

Pasivace nanočástic elementárního železa byla provedena s rostoucí teplotou od 30°C do 150°C. In-situ pozorování reakce pomocí vysokoteplotní RTG difrakce (viz obrázek 19) potvrdila vznik oxidické fáze magnetit/maghemit. Jedná se o difrakční linii nízké intenzity a poměrně velké šířky, což odpovídá nízkému zastoupení fáze s velmi malou střední velikostí koherentních domén. Výraznou difrakční linii odpovídající polohou α -Fe stále pozorujeme, můžeme se tedy domnívat, že došlo k úspěšné pasivaci nanočástic elementárního železa, což dále potvrzují výsledky z TEM (viz kapitola 4.8). Teplota 150° C se zdá být vhodná pro pasivaci nanočástic elementárního železa.



Obrázek 19: In-situ pozorování pasivace nanočástic elementárního železa v teplotním intervalu 30° C až 150° C pomocí vysokoteplotní RTG difrakce (detail)

In-situ monitorování průběhu pasivace nanočástic elementárního železa při teplotě 30°C bylo provedeno pomocí vysokoteplotní RTG práškové difrakce. Během pasivace při teplotě 30°C jsme nepozorovali žádnou difrakční linii odpovídající oxidu železa. Na obrázku 20 vidíme difrakční scan nanočástic elementárního železa na začátku a na konci pasivace. Můžeme si všimnout, že difrakční linie odpovídající α -Fe má slabší intenzitu na konci pasivace. To může být způsobeno tím, že část atomů železa se transformovala na oxidy železa tvořící oxidickou slupku. Víme, že k pasivaci skutečně došlo, protože materiál po vyjmutí z reakční komůrky na vzduch neoxidoval (nedošlo ke vznícení).

In-situ monitorování průběhu pasivace nanočástic elementárního železa při teplotě 30°C bylo provedeno pomocí vysokoteplotní RTG práškové difrakce. Pozorujeme nárůst difrakční linie odpovídající polohou magnetitu/maghemitu kolem úhlu 42° 2Theta (viz obrázek 21). Jedná se o difrakční linii slabé intenzity a poměrně vysoké šířky, což odpovídá nízkému hmotnostnímu zastoupení fáze s velmi malou střední velikostí koherentních domén. K pasivaci nanočástic elementárního železa skutečně došlo (potvrzují výsledky z TEM, viz kapitola 4.8), materiál po vyjmutí z reakční komůrky při kontaktu se vzduchem neoxidoval.

Pomocí Rietveldovy analýzy byla provedena kvantifikace, která prokazuje



Obrázek 20: Difrakční scany nanočástic elementárního železa na začátku a na konci pasivace při teplotě $30^{\circ}{\rm C}$



Obrázek 21: Difrakční scany nanočástic elementárního železa na začátku a na konci pasivace při teplotě $150^{\circ}{\rm C}$

29%-ní hmotnostní zastoupení magnetitu/maghemitu ve vzorku nanočástic elementárního železa pasivovaných při 150°C. Rovněž byla stanovena střední velikost koherentních domén jako 5,4 nm pro magnetit/maghemit a 27,1 nm pro α -Fe.

Výsledky kvantitativní Rietveldovy analýzy vzorků NZVI pasivovaných při teplotách 30° C, 150° C a při rostoucí teplotě od 30° C do 250° C s krokem 25° C/10 minut jsou shrnuty v tabulce 3.

Teplota pasivace	$30^{\circ}\mathrm{C}$	$150^{\circ}\mathrm{C}$	$30^{\circ}\mathrm{C}$ - $250^{\circ};$ krok $25^{\circ}\mathrm{C}/10$ min
Hm. zastoupení $\alpha\mbox{-}{\rm Fe}~[\%]$	100	71	33
Hm. zastoupení magnetitu [%]	0	29	35
Hm. zastoupení hematitu [%]	0	0	32
MCL α -Fe [nm]	32,7	27,1	29,5
MCL magnetitu [nm]		5,4	9,9
MCL hematitu [nm]			10,5

Tabulka 3: Výsledky Rietveldovy analýzy pro vzorky NZVI pasivované při různých teplotách

4.5 In-situ monitorování pasivace nanočástic elementárního železa pomocí simultánní termické analýzy

Výsledky in-situ monitorování procesu pasivace nanočástic elementárního železa pomocí simultánní termické analýzy můžeme vidět na obrázku 22. Během pasivace při teplotě 30°C dochází k nárůstu hmotnosti asi o 2 % původní hmotnosti vzorku, při teplotě 150 °C je nárůst hmotnosti vyšší, zhruba 8 % původní hmotnosti vzorku. Můžeme tedy očekávat větší zastoupení kyslíku a tedy i větší tloušťku oxidické slupky ve vzorku nanočástic elementárního železa pasivovaného při 150°C. Všimněme si, že nárůst hmotnosti je nejvýraznější ze začátku pasivace, později zhruba po 20 minutách se zmenšuje.



Obrázek 22: Nárůst hmotnosti vzorku nanočástic elementárního železa během pasivace při teplotě 30°C a $150^{\circ}{\rm C}$

4.6 In-situ monitorování pasivace nanočástic elementárního železa pomocí teplotně programovatelné oxidace/redukce

Graf na obrázku 23, respektive 23, zobrazuje časovou závislost rozdílu vodivostí plynu na vstupu a výstupu reakční komůrky během pasivace nanočástic elementárního železa při teplotě 30°C, respektive 150°C. Lze si povšimnout, že během prvních desítek minut pasivace je signál poměrně velmi nízký, dochází k velké spotřebě plynu (kyslíku) nanočásticemi elementárního železa k vytvoření oxidické slupky. Při teplotě 30°C trvá pasivace nepatrně kratší dobu oproti teplotě 150°C. Dále vidíme, že po zhruba půl hodině dochází k ustálení obou signálů okolo konstantní hodnoty. Tím můžeme považovat pasivaci za ukončenou, nedochází již k vysoké spotřebě plynu materiálem.



Obrázek 23: TCD signál v závislosti na čase během pasivace nanočástic elementárního železa při teplotě $30^{\circ}{\rm C}$

Po ukončení pasivace (vytvoření oxidické slupky) dochází k difuzi kyslíku skrz oxidickou slupku. To je patrné z obrázku 25 v časovém intervalu přibližně 20 až 60 minut a z obrázku 26 v časovém intervalu přibližně 30 až 60 minut.



Obrázek 24: TCD signál v závislosti na čase během pasivace nanočástic elementárního železa při teplotě $150^{\circ}{\rm C}$



Obrázek 25: TCD signál v závislosti na čase během pasivace nanočástic elementárního železa při teplotě 30° C (detail)



Obrázek 26: TCD signál v závislosti na čase během pasivace nanočástic elementárního železa při teplotě 150°C (detail)

4.7 Měření velikosti nanočástic elementárního železa z TEM snímků

TEM snímky nanočástic elementárního železa syntetizovaných při 400°C byly pořízeny pro vzorky s různou tloušťkou oxidické slupky (tzn. pasivované při různých teplotách). Pro každý změřený vzorek byly vypočítány střední hodnoty velikosti \overline{s} a směrodatné odchylky σ_s (viz tabulka 4). Histogramy byly proloženy lognormální funkcí (viz obrázky 27, 28 a 29).

$T_{\rm syntezy} \ [^{\circ}{\rm C}]$	$T_{\text{pasivace}} [^{\circ}\text{C}]$	\overline{s} [nm]	$\sigma_s \; [nm]$	\overline{x} [nm]
400	25 - 150 (krok 25°C/10 min)	68,5	24,9	7,04
400	150	66,8	26,7	7,86
400	30	53,5	26,2	3,93

Tabulka 4: Střední hodnota velikosti \bar{s} , směrodatná odchylka velikosti σ_s a střední tloušťka slupky \bar{x} nanočástic elementárního železa syntetizovaných při 400°C po dobu 60 minut pasivovaných při různých teplotách T_{pasivace}



Obrázek 27: Rozdělení velikosti nanočástic elementárního železa s syntetizovaných při 400°C, pasivovaných při rostoucí teplotě v intervalu 25° - 150°C

Syntetizované nanočástice elementárního železa prochází procesem pasivace. Pasivace probíhala při různých teplotách, střední tloušťka oxidické slupky je tedy různá. Tloušťka oxidické slupky se projevuje na celkové velikosti nanočástic. Oxidy železa mají větší objem než α -Fe (dáno iontovým poloměrem kyslíku), více oxidů železa na povrchu α -Fe vede k nárůstu poloměru nanočástic elementárního železa.



Obrázek 28: Rozdělení velikosti nanočástic elementárního želez
as syntetizovaných při 400°C, pasivovaných při teplotě 150°C



Obrázek 29: Rozdělení velikosti nanočástic elementárního želez
as syntetizovaných při 400°C, pasivovaných při teplotě 30°C

4.8 Měření tloušťky oxidické slupky pasivovaných nanočástic elementárního železa z TEM snímků

Tloušťka oxidické slupky pasivovaných nanočástic elementárního železa byla změřena z TEM snímků. Potvrzuje se, že tloušťka slupky x respektive její střední hodnota \overline{x} závisí na teplotě, při které byly nanočástice pasivovány.

$T_{\text{pasivace}} [^{\circ}\text{C}]$	$t_{\rm pasivace}$ [h]	$\overline{x} \; [\mathrm{nm}]$	$\sigma_x \; [\mathrm{nm}]$
30	1	3,93	$0,\!56$
30	16	4,13	0,44
50	1	4,05	$0,\!53$
150	1	7,86	1,70
25 - 150 (krok 25)	1	7,04	1,04
25 - 250 (krok 25)	1,5	nelze rozlišit core-shell strukturu	

Tabulka 5: Vypočítané střední hodnoty \overline{x} a směrodatné odchylky σ_x tloušťky oxidické slupky pasivovaných nanočástic elementárního železa pro různé pasivační teploty T_{pasivace}

Při vyšší teplotě během pasivace dostáváme větší tloušťku slupky (viz tabulka 5). Neplatí to ovšem neomezeně. Je-li teplota příliš vysoká (250°C), dojde během pasivace k oxidaci nanočástic elementárního železa v téměř celém jejich objemu. To znamená, že nelze rozlišit core-shell strukturu na rozdíl od nanočástic pasivovaných při nižší teplotě, kde je core-chell struktura patrná (viz obrázky 30 a 31).

Dále si můžeme všimnout, že pro vyšší střední hodnotu tloušťky slupky \overline{x} dostáváme vyšší hodnotu směrodatné odchylky σ_x (viz tabulka 5). S vyšší hodnoto \overline{x} je širší rozdělení tloušťky slupky. Histogramy tloušťky oxidické slupky pro různé pasivační teploty jsou na obrázku 32.



Obrázek 30: TEM snímek nanočástic elementárního železa pasivovaných při $30^{\circ}\mathrm{C}$



Obrázek 31: TEM snímek nanočástic elementárního železa pasivovaných při $50^{\circ}\mathrm{C}$



Obrázek 32: Rozdělení tloušťky oxidické vrstvy nanočástic elementárního železa x pasivovaných při teplotách 30°C, 50°C a 150°C po dobu 60 min

4.9 Charakterizace pasivovaných nanočástic elementárního železa pomocí Rietveldovy analýzy

Pomocí Rietveldovy analýzy byly určeny poměrná hmotnostní zastoupení elementárního železa $m_{\rm Fe}/m_{\rm O}$ a magnetitu/maghemitu $m_{\rm M}/m_{\rm O}$ z difrakčních záznamů pasivovaných nanočástic elementárního železa pasivovaných při různých teplotách T po dobu t (viz tabulka 6). Střední velikost koherentních domén (MCL) pro jednotlivé fáze byla určena. V některých případech se nepodařilo střední velikost koherentních domén určit pro magnetit/maghemit (zde byly intenzity difrakčních linií dané fáze příliš slabé). V případě pasivace nanočástic elementárního železa s rostoucí teplotou v intervalu 30°C až 250°C jsme neidentifikovali core-shell strukturu (viz kapitola 4.8).

Vidíme, že v případě větší tloušťky oxidické slupky (více než 7 nm) dostáváme vyšší poměrné hmotnostní zastoupení magnetitu/maghemitu ve vzorku o přibližně 10 %, než v případě menší tloušťky oxidické slupky (kolem 4 nm). Střední velikost koherentních domén magnetitu/maghemitu je o řád menší (méně než 10 nm) než střední velikost koherentních domén elementárního železa.

$T \ [^{\circ}C]$	$t \; [hod]$	\overline{x} [nm]	$m_{\mathrm{Fe}}/m_{\mathrm{O}}$ [%]	$m_{\rm M}/m_{\rm O}~[\%]$	MCL_{Fe} [nm]	MCL _M [nm]
30	1	3,93	82,6	17,4	32,4	NELZE
30	16	4,13	87,0	13,0	33,0	NELZE
50	1	4,05	84,1	15,9	32,4	NELZE
150	1	7,86	71,0	29,0	27,1	5,4
150^{1}	1	7,04	75,8	24,2	28,5	4,4
250^{2}	1,5	NELZE	28,8	$25,8^{3}$	28,8	9,9

Tabulka 6: Vypočítané hodnoty poměrného hmotnostního zastoupení elementárního železa $m_{\alpha-\text{Fe}}/m_{\text{O}}$ a magnetitu/maghemitu $m_{\text{M}}/m_{\text{O}}$ ve vzorcích pasivovaných nanočástic elementárního železa včetně střední velikosti koherentních domén (MCL) jednotlivých fází pro různé střední hodnoty tloušťky oxidické slupky \bar{x} ; T je teplota během pasivace, t je doba pasivace

¹Zde se jednalo o pasivaci během rostoucí teploty v intervalu 30° C až 150° C s krokem 25° C/10 min; 150° C je konečná teplota.

²Zde se jednalo o pasivaci během rostoucí teploty v intervalu 30° C až 250° C s krokem 25° C/10 min; 250° C je konečná teplota.

 $^{^3{\}rm Kromě}$ magnetitu/maghemitu byli kvantifikovány fáze hematit (40,9% hmotnostního zastoupení) a wuestit (4,5% hmotnostního zastoupení).

4.10 ⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopie pasivovaných nanočástic elementárního železa

Transmisní Mössbauerovo spektrum při pokojové teplotě bez vnějšího magnetického pole bylo změřeno na dvou vzorcích pasivovaných nanočástic elementárního železa o střední tloušťce oxidické slupky 4 nm, respektive 7,8 nm (viz obrázek 33, respektive 34). Naměřenými hodnotami byly proloženy subspektra. Parametry jednotlivých subspekter (komponent) jsou uvedeny v tabulce 8.



Obrázek 33: Mössbauerovo spektrum pasivovaných nanočástic elementárního železa o střední tloušťce oxidické slupky 4 nm, změřeno při pokojové teplotě

Obě změřená Mössbauerova spektra byla fitována ze tří komponent. Sextet 1 (červená barva) odpovídá nulamocnému železu α -Fe. Sextet 2 (vínová barva) náleží maghemitu γ -Fe₂O₃, který tvoří oxidickou slupku (v souladu s výsledky z RTG difrakce). V případě RTG difrakce jsme ovšem nedokázali jednoznačně stanovit, zda se jedná o maghemit nebo magnetit. Dublet 1 (zelená barva) odpovídá blíže nespecifikovanému oxidu železa v superparamagnetickém stavu.



Obrázek 34: Mössbauerovo spektrum pasivovaných nanočástic elementárního železa o střední tloušťce oxidické slupky 7,8 nm, změřeno při pokojové teplotě

Poměrné hmotnostní zastoupení jednotlivých komponent (fází) ve vzorku je uvedeno v tabulce 7. Lze si všimnout, že v případě 7,8 nm slupky je zastoupení maghemitu výrazně větší, než je tomu v případě 4 nm slupky, kde vykazují spektrální čáry odpovídající maghemitu velmi malou intenzitu. Výsledky poměrného hmotnostního zastoupení z ⁵⁷Fe Mössbauerovy spektroskopie jsou zde porovnány s výsledky z Rietveldovy analýzy provedené na RTG difrakčních záznamech stejných vzorků. V případě 4 nm slupky výsledky z obou metod poměrně dobře souhlasí pro α -Fe. V případě 7,8 nm se shodují výsledky obou metod pro maghemit. Je nutné poznamenat, že pomocí RTG difrakce jsme identifikovali u pasivovaných nanočástic elementárního železa pouze 2 rozdílné fáze (α -Fe a magnetit/maghemit). Pomocí ⁵⁷Fe Mössbauerovy spektroskopie můžeme rozlišit více fází.

\overline{x} [nm]	komponenta	$m_{\rm f}/m_{\rm O}~({ m MS})~[\%]$	$m_{\rm f}/m_{\rm O}$ (XRD) [%]
4	α -Fe	88,5	82,6
4	Maghemit	0,93	17,4
4	Oxid Fe v paramagnet. stavu	10,5	
7,8	α -Fe	59,7	71,0
7,8	Maghemit	32,5	29,0
7,8	Oxid Fe v paramagnet. stavu	7,7	

Tabulka 7: Porovnání hodnot poměrného hmotnostního zastoupení $m_{\rm f}/m_O$ jednotlivých komponent (fází) ve vzorcích o různých středních hodnotách tloušťky slupky \overline{x} určených z Mössbauerových spekter (MS) a RTG difrakčích záznamů pomocí Rietveldovy analýzy (XRD)

\overline{x} [nm]	komponenta	$\delta \ [{\rm mm/s}]$	$\Delta E_{\rm Q} \ [{\rm mm/s}]$	$B_{\rm hf}$ [T]
4	4 α-Fe		0,0017	33
4	Maghemit	$0,\!185$	-0,269	46
4	Oxid Fe v paramagnet. stavu	0,418	1,109	
7,8	α -Fe	0,019	-0,0005	33
7,8	Maghemit	0,523	-0,0035	43
7,8	Oxid Fe v paramagnet. stavu	0,695	1,846	

Tabulka 8: Isomerní posun δ , kvadrupólové štěpení $\Delta E_{\rm Q}$ a hyperjemné pole $B_{\rm hf}$ jednotlivých subspekter Mössbauerova spektra pasivovaných nanočástic elementárního železa o střední tloušťce oxidické slupky \overline{x} , změřeno při pokojové teplotě

4.11 Měření teplotní stability pasivovaných nanočástic elementárního železa

Teplotní stabilita na vzduchu dvou vzorků pasivovaných nanočástic elementárního železa s různou tloušťkou oxidické slupky byla změřena pomocí STA (viz obrázek 35). Vidíme, že tlustší slupka chrání materiál více, a k nárůstu hmotnosti, který je způsobem navázáním kyslíku ze vzduchu, dochází při teplotě o zhruba 50°C vyšší. Oba vzorky se při teplotě vyšší než 350°C kompletně transformovali na hematit (viz RTG difrakční záznam na obrázku 36).



Obrázek 35: Teplotní stabilita pasivovaných nanočástic elementárního železa na vzduchu

Teplotní stabilita v argonu dvou vzorků pasivovaných nanočástic elementárního železa s různou tloušťkou oxidické slupky byla změřena pomocí STA (viz obrázek 37). Tloušťka slupek je známá z měření z TEM snímků (viz kapitola 4.8). U obou vzorků je patrný kontinuální nárůst hmotnosti od teploty zhruba 150°C, tzn. že došlo k jejich oxidaci. Kyslík, který oxidaci způsobil, se do systému mohl dostat buď netěsnostmi v systému z okolního vzduchu, nebo je přítomný přímo v argonu (čistota argonu není 100 %).



Obrázek 36: Difrakční záznam nanočástic elementárního železa pasivovaných při 50°C (4 nm slupka) respektive 150°C (7,8 nm slupka) po změření teplotní stability na vzduchu do teploty 1200°C



Obrázek 37: Teplotní stabilita pasivovaných nanočástic elementárního železa v argonu

4.12 Měření specifické plochy povrchu nanočástic elementárního železa

Měření specifické plochy povrchu nanočástic elementárního železa o různé střední hodnotě tloušťky oxidické slupky proběhlo metodou fyzisorpce. Výsledky měření jsou uvedeny v tabulce 9. Pro vzorek nanočástic elementárního železa, který nebyl cíleně pasivován, byla změřena hodnota specifické plochy povrchu 48 m² g⁻¹. Tento vzorek byl po syntéze přemístěn pod ochranou inertní atmosférou do rukavicového boxu, kde byl připraven k dalším měřením. V rukavicovém boxu v atmosféře dusíku byla koncentrace O_2 kolem 40 ppm a nenulová vlhkost. Z toho důvodu mohlo dojít k vytvoření oxidické/hydroxidické slupky.

$\overline{x} \text{ [nm]}$	$a_{\rm S} \; [{\rm m}^2 \; {\rm g}^{-1}]$
3,93	58
4,05	55
7,04	55
nepasivováno	48

Tabulka 9: Výsledky měření specifické plochy povrchu $a_{\rm S}$ nanočástic elementárního železa o střední tloušťce oxidické slupky \overline{x}

4.13 Měření reaktivity nanočástic elementárního železa

Na vzorcích nanočástic elementárního železa o různých tloušťkách oxidické vrstvy byla změřena reaktivita s TCE. Dva vzorky byly pasivovány a vykazují střední tloušťku oxidické slupky 4 nm, respektive 7 nm. Další vzorek nebyl pasivován. Specifická plocha povrchu pasivovaných nanočástic elementárního železa byla změřena metodou BET jako $a_{\rm S} = 55 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ pro NZVI s 4 nm slupkou a 55 m² g⁻¹ pro NZVI se 7 nm slupkou. Specifická plocha povrchu vzorku nepasivovaných nanočástic elementárního železa byla změřena jako 48 m² g⁻¹. Měření reaktivity byla provedena při teplotě 80°C. Hmotnost vzorku NZVI s tloušťkou slupky 4 nm byla 0,0153 g, hmotnost vzorku NZVI s tloušťkou slupky 7 nm byla 0,0152 g a hmotnost vzorku nepasivovaných NZVI byla 0,0150 g.



Obrázek 38: Získaná data z měření reaktivity pasivovaných nanočástic elementárního železa o střední tloušťce oxidické slupky 4 nm a 7 nm a nepasivovaných nanočástic elementárního železa včetně proložení přímkou; měřeno v TCE

Změřená data jsou vynesena do grafu na obrázku 38. Hledaná rychlostní konstanta $k_{\rm SA}$ byla určena jako 19,964.10⁻³ l h⁻¹ m⁻² pro NZVI se 4 nm slupkou. Pro NZVI se 7 nm slupkou dostáváme hodnotu rychlostní konstanty 20,796.10⁻³ l h⁻¹ m⁻². Pro vzorek nepasivovaných NZVI byla rychlostní konstanta určena jako 19,943.10⁻³ l h⁻¹ m⁻². Rozdíly v určení rychlostní konstanty pro jednotlivé vzorky můžeme považovat za zanedbatelné. Malé rozdíly (v řádu jednotek nm) v tloušťce oxidické slupky nanočástic elementárního železa nehrají příliš vysokou roli v jejich reaktivitě.

5 Diskuze

Syntéza nanočástic elementárního železa byla provedena teplotně indukovanou redukcí ve vodíkové atmosféře. In-situ monitorování reakce bylo uskutečněno pomocí tří nezávislých laboratorních metod. Vysokoteplotní RTG prášková difrakce poskytla strukturní informace. V systému byly postupně pozorovány tři fáze: hematit α -Fe₂O₃ (prekurzor) se transformuje na magnetit Fe₃O₄, který se dále redukuje na elementární železo α -Fe. Kvantifikací pomocí Rietveldovy analýzy byly určeny hmotnostní zastoupení jednotlivých fází a střední velikosti koherentních domén pro jednotlivé difrakční záznamy. Výsledky prokázaly závislost doby syntézy nanočástic elementárního železa na reakčních podmínkách (teplota a tlak vodíku), což je v souladu s odbornou literaturou [14, 19, 15, 22].

In-situ monitorování průběhu syntézy nanočástic elementárního železa pomocí simultánní termické analýzy poskytlo informaci o hmotnostních změnách vzorku během redukce. Relativní hmotnost vzorku syntetizovaných nanočástic elementárního železa vůči hmotnosti prekurzoru byla stanovena jako 72%, což se příliš neliší od teoretického odhadu 70% (viz kapitola 3.9). Dobu syntézy nanočástic elementárního železa bohužel v rámci prvních dvou použitých metod nemůžeme srovnávat, protože reakce probíhala při různých podmínkách (400°C v H₂ pomocí RTG difrakce; 550°C ve formovacím plynu pomocí STA).

Pozorování průběhu syntézy nanočástic elementárního železa pomocí teplotně programovatelné oxidace/redukce poskytlo informaci o výstupu plynu z reakční komůrky. Při dosažení teploty 400°C jsme pozorovali prudký nárust signálu z TCD detektoru, který měřil rozdíl vodivostí plynu na výstupu a vstupu reakční komůrky. V dalším průběhu reakce se signál zeslabuje. Doba syntézy nanočástic elementárního železa (při 400°C v H₂ atmosféře) odhadnutá z výsledků teplotně programovatelné oxidace/redukce je přibližně 80 až 120 minut. Naproti tomu doba syntézy nanočástic elementárního železa získaná z vysokoteplotní RTG difrakce při stejných reakčních podmínkách je přibližně 40 minut.

Pasivace syntetizovaných nanočástic elementárního železa byla provedena pomocí směsi plynů N_2/O_2 (98:2). In-situ monitorování průběhu pasivace pomocí vysokoteplotní RTG difrakce poskytlo informaci o vhodných reakčních teplotách pro pasivaci. Během pasivace při 150°C jsme pozorovali nárůst difrakční linie odpovídající magnetitu/maghemitu. Při teplotě 250°C jsme identifikovali difrakční linie poměrně vysoké intenzity odpovídající magnetitu/maghemitu a hematitu, hmotnostní zastoupení α -Fe ve vzorku kleslo na zhruba 30 %. Doba pasivace je řádově několik desítek minut. Po delší době (několik hodin) již ne-dochází prakticky k žádným pozorovatelným změnám.

Pomocí simultánní termické analýzy jsme sledovali hmotnostní změny vzorku nanočástic elementárního železa během pasivace při teplotách 30°C a 150°C. Při teplotě 30°C jsme pozorovali nárůst hmotnosti o přibližně 2 % původní hmotnosti vzorku. Při teplotě 150°C jsme pozorovali nárůst hmotnosti o přibližně 8 % původní hmotnosti vzorku. Předpokládáme tedy oxidickou slupku větší tloušťky pro nanočástice elementárního železa pasivované při vyšší teplotě. Nárůst hmotnosti je nejvýraznější během přibližně prvních 20-ti až 30-ti minut pasivace, dále již pozorujeme pozvolný nárůst hmotnosti, což je v souladu s výsledky z RTG difrakce. Při teplotě 150°C trvá prudký nárůst hmotnosti o něco delší dobu než při teplotě 30°C. Prudký nárůst hmotnosti odpovídá vytvoření oxidické slupky, pozvolný nárůst hmotnosti potom demostruje difůzi aniontů skrz oxidickou slupku do nitra nanočástic, což je v souladu s Cabrerovou-Mottovou teorií oxidace kovů [24].

In-situ monitorování pasivace nanočástic elementárního železa pomocí teplotně programovatelné oxidace/redukce poskytlo informaci o výstupu plynu z reakční komůrky. Pasivace byla opět provedena při teplotách 30°C a 150°C. Pozorovali jsme nejprve prudký pokles signálu z TCD detektoru během prvních 20-ti až 30-ti minut pasivace, což odpovídá vytvoření oxidické slupky. Dále jsme sledovali pozvolný nárůst signálu, což je v souladu s výsledky ze simultánní termické analýzy. Rovněž vidíme, že při teplotě 150°C trvá vytvoření oxidické slupky delší dobu než při teplotě 30°C. Předpokládáme oxidickou slupku větší tloušťky pro nanočástice elementárního železa pasivované při vyšší teplotě.

Měření tloušťky oxidické slupky z TEM snímků bylo provedeno pro nanočástic elementárního železa pasivované při různých teplotách. Bylo zjištěno, že střední hodnota tloušťky oxidické slupky závisí na teplotě během pasivace, což je v souladu s [23, 24] a bylo nepřímo potvrzeno výsledky z STA a teplotně programovatelné oxidace/redukce. Nanočástice elementárního železa pasivované při teplotách 30° C a 50° C vykazovali oxidickou slupku o střední tloušťce přibližně 4 nm. Pro pasivační teplotu 150° C byla stanovena střední hodnota tloušťky oxidické slupky přibližně 7 nm. Při teplotě 250° C byla pasivace neúspěšná, tzn. nepozorovali jsme core-shell strukturu, což je v souladu s výsledky z RTG difrakce.

Pomocí ⁵⁷Fe Mössbauerovy spektroskopie měřené při pokojové teplotě jsme pozorovali velmi malé poměrné zastoupení maghemitu (0,93 %) a blíže nespecifikovaného oxidu železa v paramagnetickém stavu (10,5 %) u vzorku nanočástic elementárního železa pasivovaných při teplotě 30°C (střední tloušťka oxidické slupky 4 nm). Pro nanočástice elementárního železa pasivované při teplotě 150°C (střední tloušťka oxidické slupky 7 nm) bylo zjištěno hmotnostní zastoupení maghemitu ve vzorku 32,5 % a pro blíže nespecifikovaný oxid v paramagnetickém stavu 7,7 %. Oxidická slupka nanočástic elementárního železa pasivovaných pomocí směsi plynů N_2/O_2 (98:2) je tvořena maghemitem, což je v souladu s výsledky z RTG difrakce a odbornou literaturou [21, 23, 25].

Pasivace nanočástic elementárního železa se ukázala být vhodnou metodou povrchové stabilizace. Význam pasivace je důležitý především proto, že pasivovaný materiál již není na vzduchu pyroforický (nedochází k oxidaci při kontaktu s kyslíkem, jak tomu je u nepasivovaných nanočástic elementárního železa). V důsledku toho je manipulaci s pasivovanými nanočasticemi elementárního železa a jejich uskladňování velmi snadné.

Teplotní stabilita pasivovaných nanočástic elementárního železa ve vzduchu a v argonu byla změřena pomocí STA. Ukázalo se, že nanočástice elementárního železa opatřené tlustší slupkou (7,8 nm) jsou stabilnější, k oxidaci u nich dochází při teplotě o zhruba 50°C vyšší než v případě nanočástic elementárního železa se 4 nm slupkou. Přestože byly nanočástice elementárního železa pasivovány, při zvýšení teploty na 350°C se na vzduchu kompletně transformovali na hematit.

Reaktivita nanočástic elementárního železa o různých tloušťkách oxidické slupky byla změřena metodou degradace TCE. Výsledky neprokázali významný vliv tloušťky oxidické slupky na reaktivitu. Rovněž byla změřena reaktivita nepasivovaných nanočástic elementárního železa. Stanovená rychlostní konstanta nabývá řádově stejné hodnoty jako v případě pasivovaných vzorků, pozorovali jsme v podstatě zanedbatelné rozdíly v reaktivitách všech testovaných materiálů. Nicméně reaktivity nanočástic elementárního železa je řádově vyšší oproti mikročásticím [6, 3] díky vysokému poměru povrch/objem nanočástice (surface-to-volume ratio).

6 Závěr

Syntéza nanočástic elementárního železa termicky indukovanou redukcí ve vodíkové atmosféře byla několikrát provedena v rámci diplomové práce. Jako prekurzor byl použit nanokrystalický hematit. K in-situ pozorování průběhu reakce byla použita vysokoteplotní RTG difrakce, simultánní termická analýza a teplotně programovatelná oxidace/redukce.

Cílem práce bylo nalézt vhodnou metodu povrchové stabilizace NZVI, optimalizovat ji a studovat vlastnosti takto stabilizovaných nanočástic. Jako vhodná metoda se ukázala být pasivace pomocí směsi plynů dusík/kyslík v poměru 98:2. Pasivované nanočástice elementárního železa jsou na vzduchu stabilní, nedochází ke vznícení NZVI tak, jak tomu je u nepasivovaných nanočástic.

Metoda vysokoteplotní RTG difrakce umožnila kvantifikaci fází a určení střední velikosti koherentních domén vzorku pomocí Rietveldovy analýzy. Střední velikost koherentních domén syntetizovaných nanočástic elementárního železa je tím větší, čím je větší teplota během syntézy. Na reakční teplotě rovněž závisí doba syntézy NZVI, při vyšší teplotě je doba syntézy kratší. S vyšším tlakem vodíku se rovněž zkracuje doba potřebná k syntéze NZVI.

Pomocí RTG difrakce jsme pozorovali nárůst difrakčních linií slabé intenzity odpovídajících magnetitu/maghemitu během pasivace nanočástic elementárního železa při teplotě 150°C. Střední velikost koherentních domén magnetitu/maghemitu byla 5 nm.

Metodou teplotně programovatelné oxidace/redukce se podařilo pozorovat průběh pasivace nanočástic elementárního železa. Tato metoda poskytla výsledky o době pasivace. Při 30°C je proces pasivace velmi rychlý, kompletní pasivace trvá řádově několik minut. Při 150°C trvá pasivace přibližně 30 minut.

Pomocí STA jsme sledovali aktuální nárůst/úbytek hmotnosti vzorku při syntéze a pasivace nanočástic elementárního železa. Během syntézy nanočástic elementárního železa při 550°C za použití formovacího plynu došlo k úbytku hmotnosti na přibližně 72 % původní hmostnosti prekurzoru hematitu. Během pasivace došlo k nárustu hmotnosti přibližně o 2 % při teplotě 30°C a přibližně o 8 % při teplotě 150°C.

Střední tloušťka oxidické slupky pasivovaných nanočástic elementárního železa byla změřena pomocí TEM. Po pasivaci při teplotě 30°C dostáváme střední tloušťku oxidické slupky přibližně 4 nm. Po pasivaci při teplotě
150°C jsme naměřili střední tloušťku oxidické slupky 7,8 nm. Teplota během pasivace má tedy výrazný vliv na střední hodnotu tloušťky oxidické slupky. Po pasivaci při rostoucí teplotě po hodnotu až 250°C se nepodařilo pozorovat core-shell strukturu.

Pomocí transmisní ⁵⁷Fe Mössbauerovy spektroskopie při pokojové teplotě jsme pozorovali 3 fáze u vzorku pasivovaných nanočástic elementárního železa. Hlavní komponenta byla α -Fe, dále jsme pozorovali maghemit a blíže neurčený oxid železa v paramagnetickém stavu. ⁵⁷Fe Mössbauerova spektroskopie tak upřesnila charakter oxidické slupky.

Teplotní stabilita pasivovaných nanočástic elementárního železa na vzduchu a v argonu byla změřena pomocí STA. Oba vzorky NZVI, přestože byly pasivovány oxidickou slupkou, se na vzduchu transformovali na hematit při teplotě menší než 400°C, byl zaznamenán nárůst hmotnosti o přibližně 20 až 30 %.

Měření reaktivity nanočástic elementárního železa s TCE bylo provedeno. Z uskutečněných experimentů rovněž plyne, že nanočástice elementárního železa s větší tloušťkou oxidické slupky nevykazují výrazně horší reaktivitu oproti nanočásticím se slupkou menší tloušťky, respektive nepasivovaným nanočásticím elementárního železa.

7 Seznam použitých veličin

m... relativní hmotnost vzorku

 $m_0 \, \dots \, \text{původní hmotnost vzorku}$

 $m_{\rm a}$... aktuální hmotnost vzorku

 $t\,\dots\,{\rm \check{c}as}$

T . . . teplota

 $v \dots$ rychlost

 $m_{\rm f}/m_O$... poměrné hmotnostní zastoupení fáze

 δ ... isomerní posun

 $\Delta E_{\rm Q}$... kvadrupólové štěpení

 $B_{\rm hf}$... hyperjemné pole

c ... koncentrace TCE

 $k_{\rm SA}$... rychlostní konstanta

 $\rho_{\rm a}$... koncentrace plošného povrchu

 $a_{\rm S}$... specifická plocha povrchu

 $\rho_{\rm m}$... hmotnostní hustota

s ... velikost NZVI

 \overline{s} ... střední hodnota velikosti NZVI

 $\sigma_{\rm s}$... směrodatná odchylka velikosti NZVI

x... tloušťka slupky pasivovaných NZVI

 \overline{s} ... střední hodnota tloušťky slupky

 $\sigma_{\rm s}$... směrodatná odchylka tloušťky slupky

8 Seznam použitých zkratek

- RTG ... Rentgen
- TEM ... Transmisní elektronová mikroskopie
- STA \ldots Simultánní termická analýza
- MCL ... Mean Coherence Length (= střední velikost koherentních domén)
- TCE ... Trichloreten
- $\rm NZVI$... Nanoscale Zero-Valent Iron
- TCA ... Trichloretan
- PCE ... Tetrachloreten
- RNIP \ldots Reactive Nano-Iron Particles
- RT ... Room Temperature (= pokojová teplota)
- amu \ldots atomová hmotnostní jednotka
- TCD ... Thermal Conductivity Detector (= teplotně vodivostní detektor)
- SAED ... Selected Area Electron Diffraction
- $\rm MS$... Mössbauerova spektroskopie

Literatura

- KLIMKOVÁ, Š. 2009. Povrchové úpravy železných nanočástic ke zlepšení jejich vlastností pro in-situ reduktivní dechloraci organických kontaminantů. [Diplomová práce] Ústav nových technologií a aplikované informatiky, FMIMS, Technická univerzita v Liberci.
- [2] MARTIN, J., E., HERZING, A., A., YAN, W., LI, X., KOEL, B., E., KIELY, C., J., ZHANG, W. 2008. Determination of the Oxide Layer Thickness in Core-Shell Zerovalent Iron Nanoparticles; Langmuir, 24, 4329-4334.
- [3] WANG, C.-B., ZHANG, W.-X. 1997. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. Environmental Science and Technology, 31, 2154-2156.
- [4] WANG, Q., LEE, S., CHOI, H. 2010a. Aging Study on the Structure of Fe(0)-Nanoparticles: Stabilization, Characterization, and Reactivity. Journal of Physical Chemistry C, 114, 2027-2033.
- [5] KANEL, S. R., NEPAL, D., MANNING, B., CHOI, H. 2007. Transport of surface-modified iron nanoparticle in porous media and application to arsenic(III) remediation. Journal of Nanoparticle Research, 9, 725-735.
- [6] LIU, Y., MAJETICH, S. A., TILTON, R. D., SHOLL, D. S., LOWRY, G. V. 2005a. TCE Dechlorination Rates, Pathways, and Efficiency of Nanoscale Iron Particles with Different Properties. Environmental Science and Technology, 39, 1338-1345.
- [7] CRANE, R. A., DICKINSON, M., POPESCU, I. C., SCOTT, T. B. 2011. Magnetite and zero-valent iron nanoparticles for the remediation of uranium contaminated environmental water. Water Research, 45, 2931-2942.
- [8] DICKINSON, M., SCOTT, T. B. 2010. The application of zero-valent iron nanoparticles for the remediation of a uranium-contaminated waste effluent. Journal of Hazardous Materials, 178, 171-179.
- [9] HSIEH, W.-P., PAN, J. R., HUANG, C., SU, Y.-C., JUANG, Y.-J. 2010. Enhance the photocatalytic activity for the degradation of organic contami-

nants in water by incorporating TiO_2 with zero-valent iron. Science of the Total Environment, 408, 672-679.

- [10] RASHEED, Q. J., PANDIAN, K., MUTHUKUMAR, K. 2011. Treatment of petroleum refinery wastewater by ultrasound-dispersed nanoscale zerovalent iron particles. Ultrasonics Sonochemistry, 18, 1138-1142.
- [11] ÜZÜM, Ç., SHAHWAN, T., EROGLU, A. E., LIEBERWIRTH, I., SCOTT, T. B., HALLAM, K. R. 2008. Application of zero-valent iron nanoparticles for the removal of aqueous Co2+ ions under various experimental conditions. Chemical Engineering Journal, 144, 213-220.
- [12] ZHANG, X., LIN, Y.-M., SHAN, X.-Q., CHEN, Z.-L. 2010. Degradation of 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) from explosive wastewater using nanoscale zero-valent iron. Chemical Engineering Journal, 158, 566-570.
- [13] BLECHTA, V. 2010. Příprava a charakterizace nanočástic elementárního železa pomocí vysokoteplotní RTG práškové difrakce. [Bakalářská práce] KEF, PřF UP v Olomouci.
- [14] LI, L., FAN, M., BROWN, R. C., VAN LEEUWEN, J., WANG, J., WANG,
 W., SONG, Y., ZHANG, P. 2006. Synthesis, Properties, and Environmental Applications of Nanoscale Iron-Based Materials: A Review. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 36:405–431.
- [15] SCHWERTMANN, U., CORNELL, R., M. 1991. Iron Oxides in the Laboratory: Preparation and Characterization. I. Title. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim
- [16] CAO, J., LI, X., TAVAKOLI, J., ZHANG, W. 2008. Temperature Programmed Reduction for Measurement of Oxygen Content in Nanoscale Zero-Valent Iron; Environ. Sci. Technol., 42, 3780-3785.
- [17] YAN, W., HERZING, A., A., KIELY, C., J., ZHANG, W. 2010. Nanoscale zero-valent iron (nZVI): Aspects of the core-shell structure and reactions with inorganic species in water; Journal of Contaminant Hydrology 118, 96-104.

- [18] LIU, R., LU, H., WANG, L., HSIA, Y. 1993. Mössbauer study and magnetic characterization of the oxidized surface layer of fine iron particles; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B76, 140-142 North-Holland.
- [19] NURMI, J., T., TRATNYEK, P., G., SARATHY, V., BAER, D., R., AMO-NETTE, A., PECHER, K., WANG, C., LINEHAN, J., C., MATSON, D., W., PENN, R., L., DRIESSEN, M., D. 2005. Characterization and Properties of Metallic Iron Nanoparticles: Spectroscopy, Electrochemistry, and Kinetics; Environ. Sci. Technol. 39, 1221-1230.
- [20] AN, Y., LI, T., JIN, Z., DONG, M., LI, Q., WANG, S. 2009. Decreasing ammonium generation using hydrogenotrophic bacteria in the process of nitrate reduction by nanoscale zero-valent iron. Science of the Total Environment, 407, 5465-5470.
- [21] KIM, H.-S., GAHN, J.-Y., WANG, K.-Y., KIM, I.-K., HWANG, I. 2010. Atmospherically Stable Nanoscale Zero-Valent Iron under Controlled Air Contact: Characteristics and Reactivity. Environ. Sci. Technol. 44, 1760-1766.
- [22] BHUSHAN, B. 2007. Springer Hanbook of Nanotechnology, 2nd edition. Springer, e-ISBN: 3-540-29857-6
- [23] FUNG, K., K., QIN, B., ZHANG, X., X. 2000. Passivation of α-Fe nanoparticle by epitaxial γ-Fe2O3 shell. Materials Science and Engineering A286, 135-138.
- [24] CABRERA, N., MOTT, N. F. 1949. Theory of the oxidation of metals. Rep. Prog. Phys. 12 163
- [25] WANG, C., BAER, D., R., AMONETTE, J., E., ENGELHARD, M., H., ANTONY, J., QIANG, Y. 2009. Morphology and Electronic Structure of the Oxide Shell on the Surface of Iron Nanoparticles. JACS Articles, Published on Web 06/04/2009.