

Univerzita Palackého v Olomouci
Přírodovědecká fakulta
Katedra experimentální fyziky

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Využití syntetického zeolitu pro tvorbu funkčních kompozitů



Autor:	Marek Jiruš
Studijní program:	B1701 Fyzika
Studijní obor:	1702R001 Aplikovaná fyzika
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Termín odevzdání práce:	14.5.2014

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem předloženou bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením Mgr. Jana Filipa, PhD. a že jsem použil zdrojů, které cituji a uvádím v seznamu použitých pramenů.

V Olomouci

.....

Poděkování

V úvodu práce chci poděkovat všem, bez jejichž pomoci a spolupráce bych nebyl schopen tuto práci zpracovat a dokončit.

V první řadě chci poděkovat svému vedoucímu práce Mgr. Janu Filipovi, Ph.D., který mi umožnil se na tomto tématu podílet, spolupracovat s mnoha odborníky Regionálního výzkumného centra pokročilých technologií a materiálů a bez jehož odborné podpory bych nedokázal tuto práci dovést do zdárného konce.

Dále chci poděkovat Mgr. Michalu Křížkovi za jeho obětavost konzultovat se mnou výsledky měření a návrhy dalších postupů práce a především, že umožnil měření specifické plochy povrchu vzorků.

Také děkuji Mgr. Eleni Petala za její velice vstřícný přístup a odborné vedení při syntéze a tvorbě kompozitů a při měření adsorbčních schopností výsledných vzorků.

A v neposlední řadě také děkuji Mgr. Josefu Kašíkovi za jeho nedocenitelné nápady a konzultace při měření rentgenových difrakčních obrazců.

Všem výše jmenovaným jsem velice vděčný.

Bibliografická identifikace:

Jméno a příjmení autora: Marek Jiruš

Název práce: Využití syntetického zeolitu pro tvorbu funkčních kompozitů

Typ práce: Bakalářská

Pracoviště: Katedra experimentální fyziky

Vedoucí práce: Mgr. Jan Filip, Ph.D.

Rok obhajoby práce: 2014

Abstrakt:

Tato práce se soustřeďuje na tvorbu funkčních kompozitů na bázi NaY zeolitu v kombinaci s magnetickými nanočásticemi železa se zamýšlením pro aplikaci na odstraňování toxických těžkých kovů, například šestimocný chrom, z vodních roztoků za pomoci adsorbce a následné magnetické separace. Pro pozorování byly vytvořeny celkem dva kompozity za různých fyzikálních a chemických podmínek. V prvním případě jsme do vyvakuovaného zeolitu injektovali roztok dusičnanu železitého o nízké koncentraci a ve druhém jsme zeolit zavodnili nasyceným roztokem stejného prekurzoru. Ve zmíněných dvou případech jsme železo redukovali pomocí tepelného žíhání v redukční atmosféře vodíku při in-situ monitorování vysokoteplotní RTG difrakce. Pro charakterizaci samotných vzorků byla využita rentgenová prášková difrakce (XRD), Mössbauerova spektroskopie (MS), skenovací elektronová mikroskopie (SEM), měření specifické plochy povrchu pomocí adsorbčních izoterm dusíku (BET) a chemicko-analytické stanovení koncentrace železa založené na ferrozinové metodě. Cílem modifikací a pozorování bylo zjistit jak úprava nemagnetického adsorbčního materiálu ovlivní jeho specifickou plochu povrchu a tudíž výsledné adsorbční vlastnosti vzniklého kompozitu. Za tímto účelem jsme měřili stěžejní parametry kompozitního materiálu před a po modifikaci a pozorovali zda reagují na vnější magnetické pole. Zjištěné výsledky porovnáваме a vyvozujeme závěr o vlivu modifikace.

Klíčová slova: Zeolit, nanokompozity, adsorbce těžkých kovů, nanočástice kovového železa, vysokoteplotní RTG prášková difrakce, specifická plocha povrchu, environmentální technologie, remedace spodních vod

Počet stran: 38

Počet příloh: 3

Jazyk: Český

Bibliographical identification:

Autor's first name and surname	Marek Jiruš
Title	Sythetic zeolite as a precursor for creating functional composites
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of Experimental Physics
Supervisor	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
The year of presentation	2014

Abstract

This work is focused on creation of functional composites based on NaY zeolite in combination with magnetic nanoparticles of iron with a potential application for eliminating heavy metals, for example hexavalent chromium, from aqueous solutions via adsorption and magnetic separation. We have created a total of two composites under different physical and chemical conditions. In first case we injected a low concentrated solution of iron(III) nitrate into a vacuated zeolite and in the second one we added zeolite into a saturated solution of the same precursor. In the two mentioned cases we reduced the iron through thermal annealing in hydrogen reduction atmosphere via in-situ high temperature RTG diffraction. For characterization of the samples themselves we used x-ray powder diffraction (XRD), Mössbauer spectroscopy (MS), scanning electron microscopy (SEM), measurement of specific surface area (BET) and chemical analysis of iron concentration based on ferrozine method. The goal of modifications and observations is to find out how alteration of non-magnetic adsorbing material affects its specific surface area and thus final adsorption capabilities of the created composite. For this purpose we measured main parameters of the composite material before and after modification and observed how it reacts to external magnetic field. The gathered data are compared and conclusion is made about the impact of the modification.

Keywords	Zeolite, nanocomposites, adsorption of heavy metals, nanoscale zerovalent iron, high temperature RTG diffraction, specific surface area, environmental technologies, remediation of underground waters
Number of pages	38
Number of appendices	3
Language	Czech

Obsah

1. Úvod.....	7
2. Rozdělení použitých materiálů a měřících metod.....	9
2.1 Zeolity.....	9
2.2 Konvenčně používané modifikace zeolitů.....	11
2.3 Analytické stanovení koncentrace železa založené na ferrozinové metodě.....	12
2.4 Měření specifické plochy povrchu práškových materiálů metodou sorpce plynu.....	12
2.5 Rentgenová difrakce.....	14
2.6 Skenovací elektronová mikroskopie.....	16
2.7 Mössbauerova spektrometrie.....	17
3. Metodika.....	21
3.1 Modifikace NaY zeolitu.....	21
3.2 Pracovní postup ferrozinové metody.....	22
3.3 Vysokoteplotní prášková difrakce.....	23
3.4 Měření specifické plochy povrchu.....	24
3.5 Skenovací elektronová mikroskopie.....	25
3.6 Parametry Mössbauerovy spektroskopie.....	25
4. Výsledky experimentálního pozorování.....	26
4.1 Koncentrace navázaného železa.....	26
4.2 Difrakční záznamy.....	26
4.3 Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie.....	28
4.4 Adsorbční izotermy a BET analýza.....	28
4.5 Mössbauerovská spektra.....	30
5. Závěr.....	32
6. Seznam použitých pramenů.....	34
7. Seznam použitých zkratk.....	36
8. Seznam použitých veličin.....	37
9. Seznam příloh.....	38

1. Úvod

Objev nanotechnologií nebo fenoménů spojených s nanorozměry je událostí počátku minulého století. To až v posledním desetiletí se tento nový obor dočkal zaslouženého rozmachu. Příčinou atraktivnosti tohoto oboru je fakt, že nanotechnologie přináší spoustu nových vlastností a unikátních přístupů k různým problematikám současné vědy, od datových uložišť, lékařství, elektrotechniky, výroby kvalitnějších materiálů až k různým kontroverzním sci-fi technologiím budoucnosti. Populární odnoží nanotechnologií, kterou jsme ještě neuvedli, jsou enviromentální aplikace. V době, kdy si začínáme uvědomovat, že svou činností negativně ovlivňujeme životní prostředí, se sanační a revitalizační technologie stávají velice chtěnými. V této práci se budeme zabývat výrobou materiálu vedoucí právě k tomuto typu technologie.

Mezi častými příčinami znečištění přírodního prostředí bývá zamoření půd a spodních vod těžko odstranitelnými kontaminanty, především těžkými kovy. Ty mohou mít různorodý původ, například z průmyslových hnojiv, uhelných elektráren, průmyslu nebo skladů nebezpečných chemikálií. Samotné odstraňování těchto polutantů bývá obtížný a poměrně nákladný proces, proto je cílem vyvinout účinné metody či efektivní prostředky k jejich eliminaci. [1] V praxi se k tomuto problému dá přistoupit několika způsoby. Prvním z nich je snaha kontaminant přeměnit na nezávadnou látku nebo alespoň snížit její toxicitu. Toho lze docílit pomocí redukčních činidel či jiných aktivních reaktantů. Obvykle mají totiž kovy různou toxicitu při různých oxidačních stavech. Ku příkladu šestivalenční chrom je toxický a karcinogenní, kdežto jeho třívalenční verze je ve většině případech lidskému tělu neškodná. V případě zmíněného postupu musíme ovšem brát v potaz, zda činidlo jež bychom při případné sanaci zaváděli do prostředí, není také toxické. Výzkum v oblasti nanotechnologií ukázal, že pro tyto účely lze vhodně používat nanočástice kovového železa. [2]

V druhém případě se můžeme pokusit o navázání onoho kontaminantu na médium, které jsme schopni odseparovat z daného prostředí. K tomuto účelu je vhodné použít materiály jež jsou navenek chemicky neutrální, ale disponují velkou specifickou plochou povrchu. [3] Takové specifikace splňují materiály jež jsou porézní, jelikož s množstvím těchto útvarů roste i plocha povrchu takového materiálu. Látky jež jsou schopné interagovat s plyny (či jinými látky) za pomoci fyzisorbce nebo chemisorbce nazýváme adsorbenty.

Zmíněné dva interakční mechanismy jsou si velmi podobné. Schopnost adsorbentu na sebe vázat jiné látky (adsorbáty) je přímým důsledkem účinků povrchové energie. V objemu materiálu jsou všechny vazby atomů plně využity a zaplněny. Avšak atomy, které se vyskytují na čistém povrchu, nemají zaplněné všechny vazby, jelikož nejsou plně obklopeny sousedními atomy z materiálu a jsou následně nahrazeny heterogeními částicemi. Fyzisorbce a chemisorbce se pak liší velikostí přitažlivé síly jíž jsou přitahovány molekuly ke vzorku a reverzibilitou procesu. Máme-li tedy dostatečně čistý vzorek, můžeme pomocí zmíněných mechanismů účinně pohlcovat kontaminanty a imobilizovat je. Takové materiály jsou nám již známé a denně je používáme, jako například aktivní uhlí, silikagely nebo zeolity, kterými se v této práci budeme zabývat. To ovšem neřeší otázku, jak materiál, jež na sebe navázal dostatečné množství polutantů, odstraníme z prostředí. K tomuto problému se dá nalézt poměrně jednoduché řešení. Můžeme porézní materiál před samotným zavedením vhodně modifikovat, abychom potom dokázali se vzniklým komplexem lépe manipulovat. Většina materiálů s dostatečně vhodnými adsorbčními vlastnostmi jsou nemagnetického charakteru, proto nijak nereagují na vnější magnetické pole. Když ovšem do onoho porézního materiálu zavedeme vhodný magnetický prekurzor

a zajistíme jeho transformaci, můžeme tak docílit zlepšení magnetických vlastností původního materiálu. [4] Takto vytvořený funkční kompozit je schopný vázat na sebe toxické látky a lze jej jednoduše pomocí vnějšího magnetického pole odseparovat ze zasaženého prostředí. Výhodou tohoto procesu není jenom fakt, že zajistíme lepší transportaci samotného kompozitu, ale i to, že jako například v případě nanočástic železa jsme schopni přenést jejich redukční schopnosti na tento nově vzniklý materiál. V konečném důsledku tedy provádíme oba procesy zároveň. Tuto vlastnost pozorujeme i z opačného pohledu, jelikož navázáním nanočástic železa (které jsou za normálních okolností velice reaktivní a rychle degradují) na porézní matici dokážeme zajistit jejich větší stabilitu a zvýšenou redukční schopnost.

Nicméně zmíněnou modifikací značně ovlivňujeme sorbční schopnosti původního materiálu. Při takto zvoleném postupu, kdy do pórů zavádíme novou magnetickou látku, razantně zmenšujeme specifickou plochu povrchu sorbentu. Prekursor se totiž nachází v objemu pórů, které okupuje a ty tvoří podstatnou část materiálu odpovědnou za velikost povrchu. Proto při modifikaci musíme volit kompromis, kdy je nově vzniklý kompozit dostatečně magnetický, ale nebyla výrazným způsobem snížena jeho adsorbční schopnost. Cílem této práce je pozorovat, jak lze volbou parametrů při tvorbě funkčního kompozitu ovlivnit konečnou aplikaci pro environmentální technologie.

K samotnému pozorování jsme přistoupili v několika krocích. Nejprve jsme zvolili vhodný porézní materiál, který jsme následně třemi různými způsoby modifikovali. Pro naše experimenty byl vybrán NaY zeolit, což je syntetický materiál vyznačující se velkou specifickou plochou povrchu v hodnotách více jak $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Dvě zvolené modifikační metody se liší koncentrací železoobsahujícího prekursoru v použitých roztocích a způsobem jeho zavádění do původního materiálu. Vždy jsme pomocí adsorbčních izoterm dusíku měřili jaká je plocha povrchu, a to jak u čistého vzorku, tak i u jeho dvou modifikovaných verzí. Pomocí rentgenové práškové difrakce jsme zjišťovali jaká je termální stabilita původního zeolitu, krystaličnost a přítomnost transformovaného železa v jeho modifikovaných verzích. Tyto výsledky jsme následně podpořili měřeními na Mössbaureově spektrometru, kde jsme určovali o jakou fázi železa se jedná a jaké jsou jeho magnetické vlastnosti. Modifikované vzorky jsme také podrobili skenovací elektronové mikroskopii, abychom potvrdili, že se magnetické nanočástice vytváří v objemu materiálu a zanechávají tak povrch zeolitu čistý pro možnou adsorbci jiných látek. Výsledky těchto měření následně diskutujeme v závěru této práce.

2. Rozdělení použitých materiálů a měřících metod

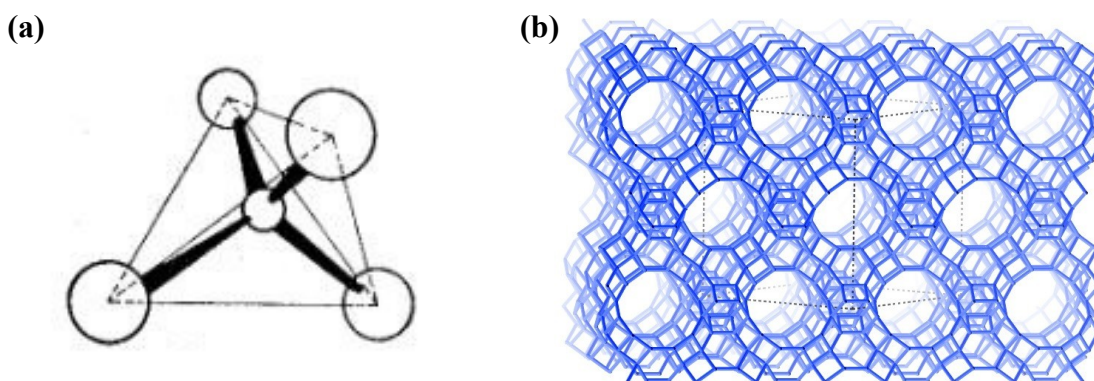
2.1 Zeolity

Při obecném popisu zeolitů zjistíme, že se nejedná o chemicky složité látky. Složením odpovídají hlinitokřemičitanům, jež tvoří trojrozměrnou krystalickou strukturu uspořádanou do tetraedrů sestávajících z $[\text{SiO}_4]^{4-}$ a $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tak, že atomy křemíku a hliníku se nachází uprostřed a kyslíky jsou v rozích tetraedru, které tvoří vazebné můstky mezi jednotlivými buňkami (Obrázek 1(a)). [4] Všeobecný vzorec pro zeolity je pak



kde Me představuje kation alkalického kovu ($m = 1$) nebo kovu alkalických zemin ($m = 2$)¹, n je poměr molekul Al_2O_3 a SiO_2 . Struktura zeolitů je tvořena dvěma typy stavebních jednotek – primární a sekundární. Primární stavební jednotku představují křemíkové nebo hliníkové tetraedry tvořící potom v rozličných geometrických uspořádáních sekundární stavební jednotky, které se opakují v celé struktuře zeolitu. [5] Sekundární jednotky jsou obvykle složeny z n-úhelníků, tvořených rohy tetraedrů. Podle množství atomů kyslíku tvořících rohy polygonů rozlišujeme základní sekundární jednotky.

Jelikož množství kombinací jak lze sekundární stavební jednotky spojovat dohromady je mnoho, získáváme tak velký počet rozličných trojrozměrných struktur majících různé mřížkové topologie. V praxi je známo více jak 100 typů struktur zeolitu, kde Mezinárodní asociace pro zeolity (IZA) každé struktuře přiděluje unikátní trojpísmenné označení. [6] Takto složené struktury vytváří mříže a kanály o molekulárních rozměrech (0,3 – 20 Å), jak lze vidět na obr. 1(b). Tyto kanály za pokojové teploty obsahují velké množství vody s rozpuštěnými kationty alkalických kovů a kovů alkalických zemin, které kompenzují zbytkový náboj. Obsah těchto kanálů obecně označujeme jako *zeolitovou vodu*. Za normálních podmínek se zeolity vyskytují v hydratovaného stavu. Přechod mezi těmito stavy je doprovázen velkou tepelnou výměnou – při adsorbci vody materiál vylučuje velké množství odpadního tepla.



Obrázek 1: Schéma $[\text{SiO}_4]^{4-}$ nebo $[\text{AlO}_4]^{5-}$ tetraedru (a) a krystalická struktura zeolitu typu FAU (b). [7,8]

Význačnou vlastností těchto mřížových struktur je uniformita pórovitých struktur, které nabývají molekulárních rozměrů. Díky tomuto faktu lze používat zeolity jako *molekulární síta*, jelikož přes kanály dokáže zvolený zeolit propouštět jen molekuly nepřesahující průměr póru, ostatní molekuly pak blokuje. Avšak zmíněné kanálovité útvary nemusí být vždy cylindrického tvaru, jelikož průměry pórů konvenčně odvozujeme od

1 Obecně struktura může obsahovat více druhů kovů, v názvu materiálu se pak uvádí ten nejdominantnější.

velikosti apertur v buňce, které například u kruhu z osmi tetraedricky uspořádaných křemíkových (nebo hliníkových) atomů, nemusí být vždy symetrické. Tato nepravidelnost je způsobena napětím, které vytváří navzájem se přitahující buňky vytvářející celkovou krystalickou strukturu nebo jiné faktory způsobující deformaci krystalové mřížky. Poměr a množství přítomných molekul Al_2O_3 a SiO_2 ve struktuře přímo ovlivňuje tvar mřížky. Už na základě znalostí druhu materiálu jsme tedy schopni zjistit možnou velikost pórů. Ty pak podle jejich průměrů obecně dělíme do tří kategorie – mikropóry (průměry do 2 nm), mezopóry (od 2 do 50 nm) a makropóry (50 nm a více). [9] Tento důležitý materiálový parametr dokážeme určit pomocí analýzy adsorbčních izoterm dusíku, kterou budeme rozebírat v další kapitole. Zeolity mají v technické praxi široké využití. Lze s nimi nakládat jako s chemickými katalyzátory v petrochemickém průmyslu, detergenty, hnojivy apod.



Obrázek 3: Krystal faujasitu. [10]

V našem případě budeme pracovat se zeolitem, který se označuje jako NaY zeolit² (Obrázek 3). Jedná se o syntetický materiál, jež má krystalickou strukturu typu FAU, kde dominantním kationtem je sodík. [11] Jedná se o bílý, jemně práškovitý materiál mající velikost specifické plochy povrchu více než $900 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. V přírodě se můžeme setkat s jeho přirozeně se vyskytující formě označovanou jako faujasit (Obrázek 3). Přírodní minerál však nemá tak velké průmyslové využití, jelikož oproti jeho syntetizované verzi se nevyskytuje v tak čisté formě a s uniformní velikostí částic. Může mít také další zhoršené vlastnosti, např. termální stabilitu, deformovanou strukturu či horší adsorbční vlastnosti. [12]



Obrázek 2: Námí použitý NaY Zeolit.

² V jiných zdrojích se též označuje jednoduše jako Zeolit Y nebo Linde type Y.

2.2 Konvenčně používané modifikace zeolitů

V současné době je ve výzkumné oblasti snahou kombinovat dohromady materiály, které mají jedinečné vlastnosti a vytvořit tak multifunkční materiál, či zlepšit alespoň jeden parametr původní látky, abychom ho mohli aplikovat i za jiných podmínek. Stejná tendence je i u zeolitů, ať už přírodních nebo syntetických. Už jsme zmínili, že zeolity jsou látky mající velkou adsorbční kapacitu a jsou tedy schopné na sebe vázat rozličné látky. Jelikož jsou však zeolity nemagnetického charakteru, nelze je v rámci sanačních technologií magneticky separovat z prostředí. Proto se usiluje tyto nosné materiály permanentně modifikovat jinou látkou za účelem zlepšení celkových magnetických vlastností.

Obecnou a nejčastější metodou jak docílit toho, aby zeolit reagoval na vnější magnetické pole, je zavedení magnetické látky do struktury původního materiálu. V rámci zeolitu je tato metoda poměrně jednoduchá, jelikož zeolit svými kapilárními a porézními strukturami nabízí velký prostor pro adsorbci magnetických materiálů. V praxi se k dané problematice přistupuje rozmanitými způsoby.

Nejčastěji se využívá chemické redukce železoobsahujících solí. Jako základ se vytvoří suspenze zeolitu v roztoku železoobsahující soli (např. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$). [13] Po dostatečně dlouhé době, kdy se v rámci kationové výměny usadí ionty soli v útvarech zeolitu se přidá redukční činidlo (NaOH , NaBH_4), aby došlo k přeměně prekurzoru na příslušnou námi zamýšlenou magnetickou látku, obvykle maghemit ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) nebo kovové železo (Fe^0). Výhodou těchto metod je vysoká účinnost modifikace – následný kompozit obsahuje velké množství železa a samotná úprava nosného materiálu probíhá poměrně rychle. Tato metoda ovšem nese jisté riziko narušení struktury původního materiálu, jelikož železité ionty ve vodním roztoku mají tendenci nahrazovat centra aluminosilikátových tetraédřů primární struktury. Navíc v případě nasazení této metody v průmyslové výrobě představuje používání redukčních činidel nákladnou záležitost.

K modifikaci lze přistupovat i „pasivnějším“ způsobem, kde podobně jako v předchozí verzi vytvoříme suspenzi zeolitu, ale do směsi se nakonec přidává již připravená magnetická látka, obvykle oxidy železa. [14] Směs se míchá, následně odstředí a promývá vodou od zbytků nenavázané látky. Metoda je mnohem jednodušší na provedení, ale výsledky modifikace se značně liší v závislosti na granulaci použitého modifikačního materiálu a výsledný kompozit neobsahuje takové množství železa.

Další metodou je tavná výměna iontů, kde ze zeolitu a železoobsahující soli ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) vytvoříme práškovou směs, kterou podrobujeme teplotě přesahující teplotu tání použitého prekurzoru. [15] Absence vodního mediátoru v dané směsi zabraňuje narušení struktury původního materiálu. V zeolitu pak dochází k iontové výměně mezi alkalickým kovem nebo kovem alkalických zemin a železoobsahující soli. Směs se poté dále při vysokých teplotách podrobuje kalcinaci. Zmíněný postup je velice šterný k nosnému materiálu – ničí jeho vnitřní strukturu a výrazným způsobem neovlivňuje jeho povrchové útvary. Použitá metoda je ovšem reakčně selektivní, jelikož nemůžeme použít libovolnou kombinaci zeolitu a prekurzoru k tavné výměně iontů.

Jistou kombinací zmíněných metod je termální redukce za přítomnosti redukční atmosféry (H_2). Železoobsahující prekurzor se ve formě vodního roztoku naváže do zeolitu, kde se následně nechá za vysokých teplot žít. V závislosti na použitém prekurzoru pak provádíme tepelný rozklad, oxidaci a fázovou přeměnu až do podoby finální magnetické látky. Námi použitá modifikační metoda je založena na tomto principu a je blíže popsána v kapitole metodika.

2.3 Analytické stanovení koncentrace železa založené na ferrozinové metodě

Vstupním měřením, ze kterého jsme vycházeli, bylo stanovení koncentrace železa obsaženého v modifikovaném zeolitu. Toho jsme docílili ferrozinovou metodou. Tomuto měření jsme podrobovali vzorky, jež neobsahovaly termálně transformovaný prekurzor. Výsledkem tedy bylo stanovit potenciální účinnost metody, kterou jsme zaváděli železoobsahující látku do původního materiálu.

Jedná se o chemickou metodu kombinovanou s UV-VIS spektroskopií, sestávající se z několika kroků. K samotnému testování jsou potřeba celkem tři směsi – redukční pufr, ferrozinový pufr a zásobní roztok síranu železnatého, který se používá pro stanovení kalibrační křivky. Principem této chemické metody je vytvoření zabarveného roztoku jehož odstín přímo úměrně odpovídá koncentraci přítomného reaktantu. Ferrozinový pufr reaguje s železnatými sloučeninami v roztoku tvorbou fialového zabarvení. Původně průhledný vzorek tedy změní odstín, jež dokážeme registrovat optickými metodami. Intenzita záření pro danou vlnovou délku bude rozdílná před průchodem a po průchodu daným prostředím. Zanedbáme-li fakt, že se část intenzity ztratí odrazem na přechodu prostředí, pak poměr zmíněných intenzit označujeme jako absorbanci. Ta je závislá na vlastnostech prostředí, v našem případě zabarvení roztoku. Vytvořením kalibrační křivky jsme pak schopni určit funkční závislost mezi koncentrací přítomného železa a naměřenou absorbancí. Detailní postup této metody rozebereme v kapitole metodika.

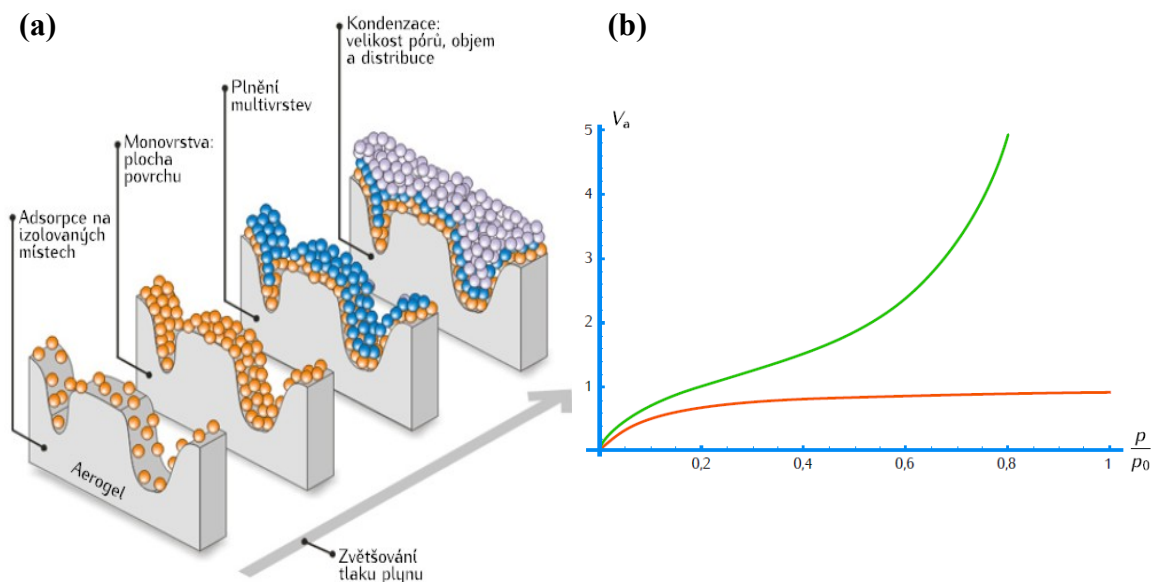
2.4 Měření specifické plochy povrchu práškových materiálů metodou sorpce plynu

Měření specifické plochy povrchu jsme schopni zjistit to, jak samotnou modifikací můžeme ovlivnit výslednou sorbční schopnost kompozitu, pokud měření provedeme jak na čistém zeolitu tak na jeho upravených verzích. Zjištění změn specifických parametrů, jako plocha povrchu, objem pórů či distribuce jejich velikostí, nám podá důležitou informaci o funkčnosti vytvořených kompozitů. Mechanika sorpce plynu a její využití při měření specifické plochy povrchu a dalších stěžejních parametrů práškových a porézních materiálů, je v nanotechnologickém výzkumu často využívaná metoda pro charakterizaci rozličných vzorků, která byla už v minulosti podrobně popsána. [16]

Jak bylo již uvedeno v úvodu, pevné látky jsou schopné vázat na svůj povrch pomocí slabovazebné interakce zprostředkované van der Waalsovými silami další látky, zejména inertní či máloreaktivní plyny. Samotná fyzisorbce adsorbátu probíhá typicky velmi rychle a má rovnovážný charakter – množství sorbujících molekul je stejné jako desorbujících. Rovnováha může nastat za různých teplot a tlaků sorbujícího plynu, kde lze přecházet mezi jednotlivými ustálenými stavy oběma směry. Celý proces je tedy reverzibilní. V případě, že budeme při konstantní teplotě pozorovat jak se mění poměr rovnovážného tlaku p a saturačního (maximálního) tlaku p_0 adsorbátu, jsme schopni vykreslit *adsorbční izotermu*. Ta nám popisuje jak je závislé množství adsorbovaného plynu na vnějším tlaku. Takovou situaci jsme ovšem schopni efektivně pozorovat pouze při nízkých teplotách.

Aplikací matematických metod založených na modelových situacích v různých intervalech relativního tlaku jsme schopni vyčíslit hodnoty specifických parametrů. Používaných modelů je několik a aplikují se v rozličných situacích v závislosti na zjišťovaném parametru. Jeden z prvních používaných modelů byl vytvořen Irvingem Langmuirem a nazývá se *Langmuirovou izotermou*. Jedná se o jednoduchou rovnici

adsorbční izotermu a vyhovuje pro jednovrstvou adsorbci. Při odvození se předpokládají čtyři důležité podmínky: stejnorodost adsorbentu, neexistence interakcí mezi adsorbujícími molekulami, stejný mechanismus adsorbce pro všechny molekuly a formace pouze jedné vrstvy při maximální adsorbci. Nicméně tyto předpoklady nejsou téměř nikdy splněny. V praxi pracujeme s nepravidelným materiálem, molekuly nejsou zcela inertní a adsorbují na již částečně vzniklou monovrstvu, což je nejproblematictější fakt. Proto samotný model funguje v omezené míře pouze pro velmi nízké relativní tlaky, pro vyšší hodnoty se pak model velmi odlišuje od skutečnosti. Vyšší přesnosti tento model dosahuje u procesů chemisorbce. Pro ostatní situace je vhodnější použít BET izotermu.



Obrázek 4 a 5: Ukázka tvorby monovrstvy a multivrstev na povrchu vzorku při adsorbci plynu (a), porovnání Lunguirovu (oranžově) a BET (zeleně) izotermu (b).

Kvůli vlastnosti adsorbovaných plynů vytvářet multivrstvy oproti jednoduché představě monovrstev, nelze v obecném případě uplatnit Langmuirovu izotermu. Nicméně lze tento původní model upravit tak, aby ošetřoval výše zmíněnou skutečnost. Můžeme totiž předpokládat, že molekuly plynu se adsorbují ve vrstvách a tyto vrstvy mezi sebou vzájemně neinteragují. Uvažujeme pak, že každá jednotlivá vrstva splňuje Langmuirovu teorii až do chvíle, než další vrstva způsobí kapalnění adsorbátu. Na základě těchto myšlenek Stephen Brunauer, Paul Hugh Emmett a Edward Teller odvodili nový typ izotermu, která se podle jejich jmen označuje jako *BET izoterma*. Taková izoterma je popsána dvouparametrovou rovnicí

$$n_a = n_m \frac{C \frac{p}{p_0}}{\left(1 - \frac{p}{p_0}\right) \left[1 + (C-1) \frac{p}{p_0}\right]}, \quad (3)$$

kde n_a je množství naadsorbovaného plynu při dané teplotě a tlaku, p a p_0 je rovnovážný a saturační tlak adsorbátu, n_m je objem plynu v monovrstvě a C je tzv. BET konstanta. Množství naadsorbovaného plynu n_a se obvykle vyjadřuje v jednotkách $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ a vykresluje se jako závislost na relativním tlaku p/p_0 . Zmíněná závislost pak popisuje adsorbční izotermu.

Množství plynu v monovrstvě (kapacita monovrstvy) n_m se určuje pomocí linearizace BET rovnice v intervalu relativních tlaků v rozmezí 0,05 až 0,3. Z parametrů takové přímky zjišťujeme hodnoty n_m a BET konstanty ze vztahů

$$n_m = \frac{1}{a+b} \quad \text{a} \quad C = \frac{b}{a} + 1, \quad (4) (5)$$

kde a je směrnice přímky a b je kladný vertikální posun. Ze znalosti kapacity monovrstvy pak lze přímo zjistit specifickou plochu povrchu a_s , udávanou v jednotkách $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Výpočet vychází z průměrné plochy a_m jež zabírá jedna molekula adsorbátu v monovrstvě, která pro molekulový průřez molekuly dusíku odpovídá $a_m = 1,62 \text{ nm}^2$. Výsledná specifická plocha povrchu pak odpovídá

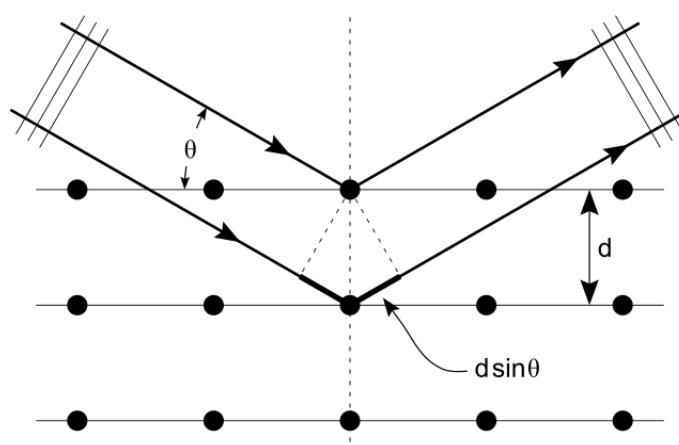
$$a_s = 9,76 \cdot 10^4 n_m [\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}]. \quad (6)$$

Abychom do výsledků specifických parametrů nezanášeli velkou chybu, musíme při linearizaci zvažovat několik důležitých faktů. Obvykle není dobré započítávat body izoterm pro velmi nízké a velmi vysoké relativní tlaky. Body blízké počátku soustavy souřadnic totiž neodpovídají formování celistvé monovrstvy a význačně se odchyľují přímky směrem dolů. Naopak u vysokých relativních tlaků se body pro rostoucí tlaky neustále více odchyľují od přímky. Pokud bychom tyto body zahrnuli do analýzy, mohli bychom dostat zápornou hodnotu koeficientu a , což neodpovídá původním podmínkám regresní analýzy. Dále by tato skutečnost vedla k zápornému BET koeficientu C , který musí mít vysvětlitelné hodnoty, jelikož odpovídá velikosti interakce adsorbent-adsorbát. Proto parametry analýzy volíme s ohledem na výslednou BET konstantu, která nabývá rozsahu 80 – 150 u adsorbce dusíku při 77 K pro většinu porézních nebo mezoporézních materiálů.

2.5 Rentgenová difrakce

Tato měřicí metoda, využívající rentgenových paprsků, je v dnešní době již běžně používanou laboratorní technikou. Výstup této měřicí metody slouží k identifikování fázových stavů materiálu a k analýze globální struktury. [17]

Abychom mohli pozorovat difrakci na krystalických strukturách materiálu, musíme používat takové záření, které svou vlnovou délkou řádově odpovídá vzdálenostem mezi jednotlivými strukturálními rovinami. Jelikož se tento parametr obvykle pohybuje řádech angströmů (10^{-10} m), je vhodné pro toto pozorování využít rentgenové záření, jehož vlnová délka se řádově pohybuje v rozmezí 10^{-11} až 10^{-8} m . Pokud takové záření necháme dopadat na pravidelnou krystalickou strukturu, bude docházet k difrakci od jednotlivých



Obrázek 5: Difrakce RTG paprsků na krystalových rovinách. [18]

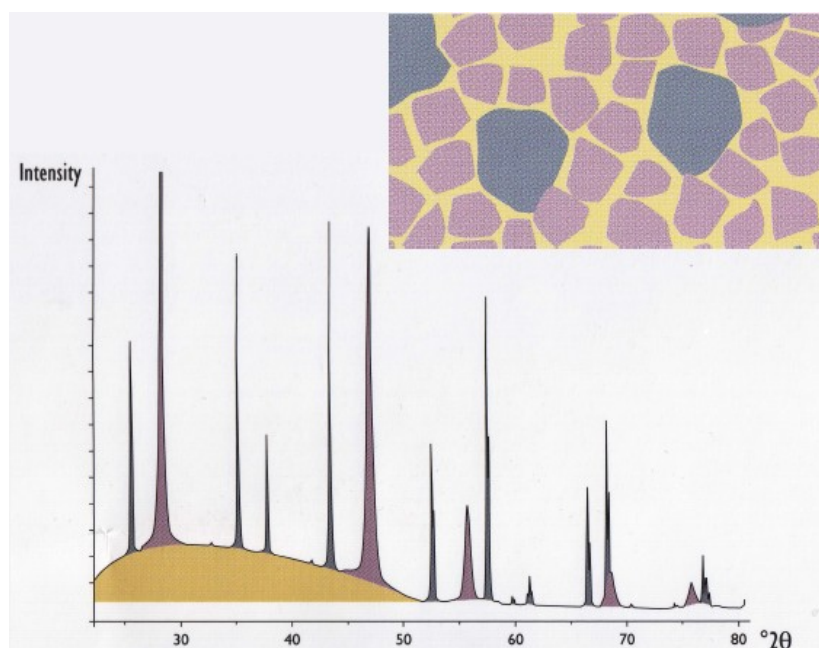
strukturálních rovin krystalu. Celý jev si můžeme představit tak, že necháváme na vodorovné mřížkové roviny, které jsou vzájemně vzdálené o hodnotu d , dopadat primární svazek rovnoběžných rentgenových paprsků pod úhlem θ (Obrázek 5). Ty se odráží od

krystalových rovin pod stejným úhlem θ a vytváří tak sekundární difraktované paprsky. Ty mohou mezi sebou konstruktivně interferovat za předpokladu, že vzájemný dráhový rozdíl dvou svazků nabývá právě plnočíselného násobku vlnové délky použitého RTG záření. Splnění takové podmínky popisuje Braggova rovnice

$$2d \cdot \sin \Theta = n \cdot \lambda \quad (7)$$

kde n je difrakční řád ($n = 1, 2, 3, \dots$). Vzdálenost mezikrystalových rovin je specifickým parametrem pro různé materiály. Tedy pokud máme neznámý krystalický materiál a najdeme pro něj úhel dopadajícího záření, při kterém pozorujeme konstruktivní interferenci (prudký nárůst relativní intenzity záření), můžeme na základě Braggovy rovnice stanovit vzdálenost d a přiřadit tak tomuto parametru typ materiálu. V praxi tedy u tohoto pozorování zajišťujeme pohyb zářiče vůči vzorku tak, aby pokryl určitý interval úhlů dopadajícího záření.

Měříme-li vzorek obsahující různé krystalické materiály, dosáhneme interference pro různé úhly. Ve výsledném difrakčním záznamu dostaneme tedy několik difrakčních píků, které odpovídají materiálům přítomným ve vzorku. Každému materiálu můžeme přiřadit jedinečnou kombinaci píků. Tedy na základě poloh difrakcí jsme schopni provést globální fázovou identifikaci. K tomuto účelu se používají databáze difrakčních záznamů PDF a databáze struktur ICSD. Porovnáním experimentálně zjištěného záznamu s uvedenými databázemi jsme schopni jednoznačně určit přítomné materiálové struktury. Z tvaru záznamu jsme schopni určit i jiné parametry pozorovaného vzorku. Šířka píků nám dává kvantitativní informaci o střední velikosti koherentních domén. Pokud se v materiálu vyskytují velké stejně orientované krystalické domény, pozorujeme interference v menším intervalu úhlů – pík má velkou rozlišitelnost a je velmi úzký. Naopak v případě malých domén je pík širší. Dále můžeme získat situaci, kde se snažíme pozorovat RTG difrakci na amorfním materiálu. Takovýto materiál nemá ve svém objemu žádnou periodickou strukturu. Situaci si lze představit jako velké množství „velmi malých krystalických částic“ – pro materiál lze přiřadit interval délek d . Pak nemůžeme pozorovat dostatečně intenzivní píky, což se nám v záznamu projeví jistým vertikálním posunem nebo šumem, tvořící pozadí záznamu. Všechny zmíněné situace jsou reprezentovány na obrázku 6.



Obrázek 6: Příklad difrakčního záznamu vzorku jež obsahuje amorfní fázi (žlutě) a různě zastoupené krystalické fáze o různé velikosti domén.

2.6 Skenovací elektronová mikroskopie

Vhodnou analytickou metodou pro studium kompozitů, nanočásticových vzorků či jiných krystalických látek je skenovací (též rastrovací nebo řádková) elektronová mikroskopie (SEM). [19] Oproti klasické optické mikroskopii nám tato metoda umožňuje dosáhnout mnohem větších přiblížení a pozorovat tak útvary vytvořené na povrchu u námi použitého nosného zeolitu či obsazenost jeho pórů.

Při pozorování velmi malých předmětů jsme vždy omezeni *rozlišovací mezí*. Jedná se o hraniční vzdálenost dvou bodů, po kterém nám jejich difrakční obrazy splývají v jeden a již nejsme schopni rozhodnout, zda se jedná o jeden bod či o dva. Tato podmínka je dána Rayleighovým kritériem. Z něho vyplývá vztah pro rozlišovací mez

$$y = \frac{0,61 \cdot \lambda}{A_n} \quad (7)$$

kde λ je vlnová délka použitého světla a A_n je číselná apertura mikroskopu. Tento vztah platí obecně a lze z něj vyčíst, že rozlišovací mez je přibližně úměrná polovině vlnové délky. U viditelného světla jsme tedy omezeni dolní hranicí spektra, tudíž nám optické přístroje mohou poskytnout jen jistou maximální hranici zvětšení. Nicméně díky vlnovým vlastnostem částic zjišťujeme, že v případě mikroskopie můžeme využít zdroje vln, jež nám poskytují mnohem kratší vlnovou délku. Ukazuje se, že takovým vhodným a poměrně konstrukčně jednoduchým řešením je termoemisní zdroj elektronů, nejčastěji wolframové vlákno umístěné ve Wehneltově válci. Emitované elektrony jsou následně urychleny elektrickým polem. Pro vlnovou délku elektronů takového zdroje pak z de Broglieho vztahu vyplývá

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2m_0 e U \left(1 + \frac{e U}{m_0 c^2}\right)}} \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0 e U}} \quad (8)$$

kde h je Planckova konstanta, m_0 je klidová hmotnost elektronu, e je elementární náboj a U je velikost urychlovacího napětí. Jsme tedy schopni celkem jednoduchou modulací napětí volit vlnovou délku. Pro běžné skenovací elektronové mikroskopy pracující s hodnotou $U = 10$ kV dostáváme vlnovou délku $\lambda = 0,012$ nm. Taková vlnová délka je řádově 4x kratší než dolní hranice viditelného spektra, lze tedy očekávat, že tímto způsobem jsme schopni získat mnohem podrobnější informace o struktuře vzorku.

Oproti klasické mikroskopii ovšem musíme přistupovat odlišným způsobem k fokusaci primárního svazku elektronů, protože optickými čočkami bychom nedosáhli požadovaného efektu. Jelikož elektrony jsou nabitě částice, využíváme faktu, že lze jejich trajektorii ovlivňovat magnetickým či elektrickým polem. Proto se v tubusu mikroskopu nachází *magnetické čočky* ve formě solenoidů, kondenzátorové čočky, rastrovací cívky, které zprostředkovávají vychylování primárního svazku za účelem řádkování po vzorku a další speciální cívky, jež korigují zobrazovací vady. Pro tvorbu samotného obrazu ze SEM mikroskopie je nutné detekovat elektrony, které interagovali se vzorkem. Interakce probíhá ve formě pružných a nepružných srážek, kde obvykle pozorujeme sekundární nebo rozptýlené elektrony (zpětně odražené). Sekundární elektrony (SE) vznikají srážkou primárního elektronu s elektronem v obalu atomu vzorku. Takové interakce se odehrávají ve vzorku v hloubce několika desítek nm a tak sekundární elektrony kopírují profil vzorku a nesou informaci o topografii. V případě zpětně odražených elektronů (BSE) dochází ke Coulombovské interakci primárního elektronu s jádrem vzorku. Elektron je rozptýlen pod velkým úhlem a přitom přichází o mnohem menší množství energie než v případě

sekundárních elektronů. Interakce produkující BSE je citlivá na změnu složení vzorku (průměrné protonové číslo), probíhá v mnohem větších hloubkách a nese informaci o oblastech s různým prvkovým složením.

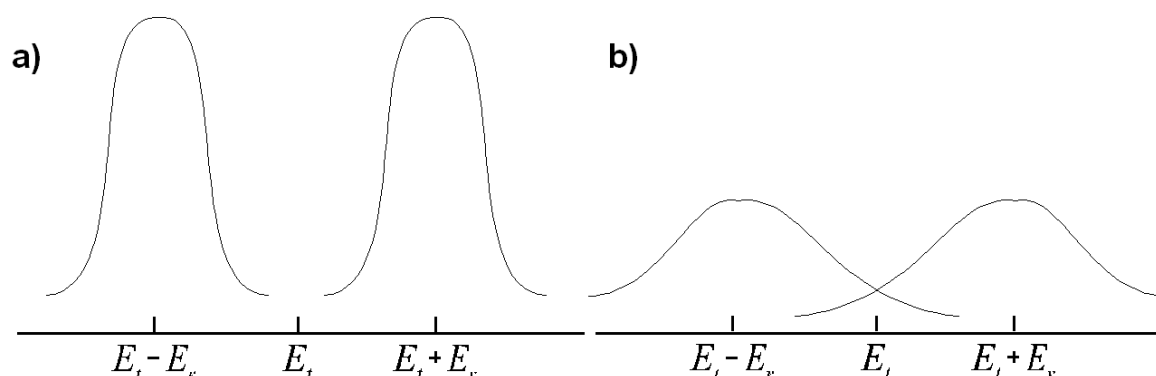
2.7 Mössbauerova spektrometrie

Celá tato měřicí metoda je založena na Mössbauerově jevu. [20] Ten vyplývá a zároveň potvrzuje kvantové vlastnosti krystalové mřížky. Pokud máme jádro atomu, které je v klidu, volně a zároveň ve vzbuzeném energetickém stavu, ihned nám přechází do stavu základního. Tento jaderný přechod nám způsobí vyzáření kvanta energie ve formě fotonu γ -záření, jehož velikost energie bude dána rozdílem energie excitovaného stavu (E_e) a základního stavu (E_g). Ve skutečnosti bude energie záření menší, jelikož emitovaný foton s danou rychlostí získá nenulovou hybnost. Ze zákona zachování hybnosti musí emitující jádro získat hybnost stejné velikosti, ale opačného směru. Jelikož se začne jádro pohybovat, získá tzv. energii zpětného rázu E_r , jež je rovna

$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{2 \cdot m \cdot c^2} \quad (9)$$

kde E_γ je energie záření, m hmotnost jádra a c rychlost světla. Tato energie bude zmenšovat celkovou velikost energie záření, kde se její část přemění na kinetickou energii jádra. Obdobná situace nastává při absorpci záření. Absorbovaný foton způsobí pohyb jádra ve směru pohybujícího se fotonu. Energie, která by za normálních okolností způsobila excitaci atomu na vyšší energetickou hladinu, bude menší, jelikož se její část přemění opět na kinetickou energii jádra.

Situace, při jakých energiích nastává emise a rezonanční absorpce fotonu, nám popisuje schéma (Obrázek 7). Hodnota E_t nám představuje rozdíl energií excitovaného a základního stavu. Emisní čára, nacházející se v levé části grafu, nám představuje výslednou energii emitovaného záření po odrazové emisi. Je tedy patrné, že energie bude menší o hodnotu E_r , což je velikost energie zpětného rázu. Absorpční čára, nacházející se v pravé části grafu, nám představuje energii záření nutnou k tomu, aby došlo k úplnému pohlcení energie a vybuzení atomu na vyšší energetickou hladinu. Tato hodnota musí být nicméně větší o energii pružné srážky, aby mohlo dojít k excitaci fotonu γ -záření libovolným směrem. Emisní a absorpční čáry vystupují jako křivky s jistou pološířkou. Důvodem je, že energie excitovaného stavu se jeví s určitou mírou neurčitosti, která je spojena s dobou života jádra v excitovaném stavu.



Obrázek 7: Emisní a absorpční čára pro: a) volné jádro b) jádro s vlivem Dopplerovského rozšíření

Mössbauerův jev je tedy situace, kdy emitované fotony zářiče jsou zcela pohlceny absorbérem, ten je excitován na vyšší energetickou hladinu a hned následně na to se vrací na svoji základní energetickou hladinu za projevu emise kvanta γ -záření do libovolného

směru svého okolí nebo tvorby konverzního elektronu. Nicméně Mössbauerův jev je pozorovatelný pouze pokud se energie emitovaného záření bude rovnat energii potřebné k excitaci jádra. To by nám v grafu reprezentovalo překrytí emisní a absorpční čáry, kde velikost překrývající se plochy by nám udávala pravděpodobnost Mössbauerova jevu.

Abychom mohli docílit překrytí emisní a absorpční čáry, musíme nějakým způsobem modulovat vstupní podmínky. Prvním způsobem, jak lze Mössbauerova jevu dosáhnout je, že pokud emitující a absorbující jádro bude součástí krystalu nebo makromolekulární struktury (nepůjde tudíž již o volné jádro), nezíská hybnost zpětného rázu pouze emitující jádro, ale celý krystal. Vzhledem k faktu, že hmotnost krystalu je mnohonásobně větší, než je hmotnost emitujícího jádra, bude výsledná energie zpětného rázu zanedbatelně malá. V tomto případě bychom hovořili o tzv. přechodu bez zpětného rázu.

Rezonanční emisní absorpci můžeme dosáhnout i jiným způsobem. Z kvantových vlastností záření víme, že nevystupuje pouze jako proud nanočástic, ale i jako vlna. Jelikož energii takového záření můžeme definovat i za pomoci frekvence s jakou se šíří prostorem, a ne pouze z energetických podmínek emise, můžeme tuto skutečnost jednoduše modulovat. Pokud docílíme relativního pohybu zářiče nebo absorberu, bude se výsledná frekvence záření měnit v důsledku Dopplerova jevu. Pokud budeme pohybovat zářičem (k modulaci stačí poměrně malé rychlosti), můžeme měnit výslednou energii emitovaného záření. Díky této skutečnosti jsme schopni dosáhnout překrytí emisních a absorpčních čar a pozorovat tak Mössbauerův jev. Hovoříme potom o tzv. Dopplerovském rošíření. Emisní čára se pak posune o hodnotu danou vztahem

$$\Delta E = \frac{E_p \cdot v}{c} \cdot \cos \alpha \quad , \quad (10)$$

kde E_p je energie přechodu, v je rychlost zářiče, c rychlost světla a α úhel mezi směrem pohybu zářiče a směrem emise fotonu γ -záření. Zároveň nám z toho rošíření plyne, že čím menší bude teplota, při které děj probíhá, tím více se emisní a absorpční čáry překryjí, tudíž pravděpodobnost jevu se zvýší. Výsledkem tohoto pozorování je závislost intenzity γ -záření, které projde absorberem, na rychlosti pohybu zářiče.

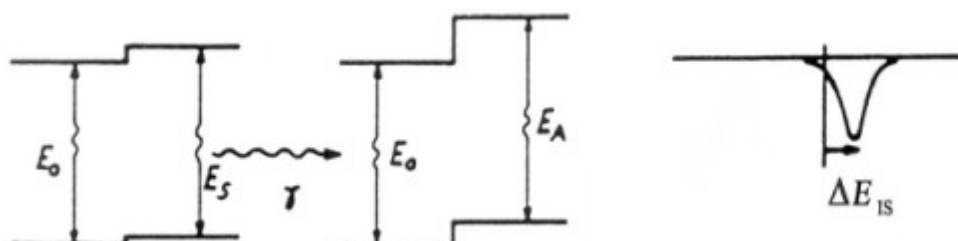


Obrázek 8: Detail na posuvné zařízení spektroskopu (a) a celkový pohled na měřicí soustavu (b).

Z fotografie měřicí soustavy (Obrázek 8), můžeme vidět, jak Mössbauerův spektrometr pracuje. Na posuvném zařízení je upevněn zářič, který se nachází v ocelové trubce, abychom odstínili vnější magnetické pole. Tato soustava se během měření pohybuje a moduluje tak energii emitovaného záření. Dále máme stabilně umístěný absorber, který je umístěn v železné modré krabici. Absorberem je náš pozorovaný vzorek. Je přitom důležité, aby se v zářiči vyskytoval mössbauerovský aktivní izotop

v excitovaném energetickém stavu a jako absorber byl stejný izotop, ale v základním energetickém stavu. Z této podmínky plyne základní vlastnost Mössbauerovy spektroskopie, a to, že je prvkově a izotopicky selektivní. Následně se za absorberem nachází detektor, který je schopen zaznamenávat fotony γ -záření, jež prošly pozorovanou látkou. Tyto impulsy jsou následně převedeny čítačem do datových tabulek, kde se dává do závislosti četnost transmise fotonu γ -záření na rychlosti pohybujícího se zářiče.

Vzhledem k faktu, že se snižující se teplotou roste pravděpodobnost jevu, je oblast absorberu obvykle vystavena velice nízkým teplotám, aby bylo Mössbauerovo spektrum dobře rozlišitelné. Dále se pracuje ve vnějším magnetickém poli, jelikož pro pozorování hyperjemných magnetických interakcí je tato podmínka nutná. Toto rozšíření experimentálního měření se nazývá Mössbauerova spektroskopie ve vnějším magnetickém poli. Představuje zvýšení konstrukční náročnosti zařízení, jelikož pro tvorbu silného magnetického pole musí být využity supravodivé cívky a části spektroskopu musí být odstíněny, aby nedošlo ke zkreslování měření.

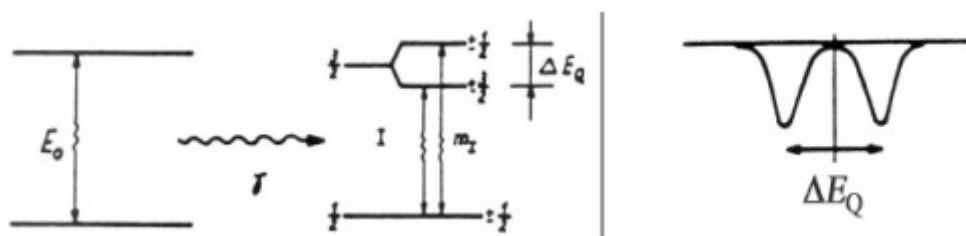


Obrázek 9: Diagram povolených energetických přechodů zdroje a absorberu schématický vliv na spektrum v případě izomerního posunu. [21]

Jednotlivá spektra reprezentují vlastnosti daného zkoumaného vzorku. Zjištěná data matematicky aproximujeme a z charakteru získané funkce zjistíme parametry materiálu. První z nich je tak zvaný izomerní posun. V grafu ji reprezentuje hodnota rychlosti zářiče vůči absorberu, kde můžeme tento bod považovat za střed spektra (Obrázek 9). Tato hodnota nám dále charakterizuje samotnou látku, jelikož tento posun vzniká v důsledku rozdílu objemu jádra v základním a vzbuzeném stavu a rozdílu mezi elektronovými hustotami v okolí jader zářiče a absorberu. Obecně je její hodnota dána rozdílem energie excitovaného stavu absorberu a energie excitovaného stavu zářiče

$$\delta_c = E_t^a - E_T^z \quad (11)$$

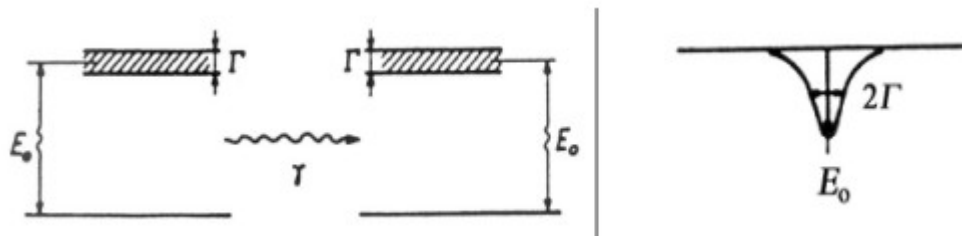
Velikost izomerního posunu podává informaci o oxidačním stavu, vazebných vlastnostech, kovalenci, elektronegativitě a spinovém stavu iontu v pozorovaném vzorku.



Obrázek 10: Diagram povolených energetických přechodů zdroje a absorberu schématický vliv na spektrum v případě kvadrupólového štěpení. [21]

Další důležitou informací je kvadrupólové štěpení, které udává, jak je rozložen elektronový náboj kolem atomů železa v krystalové struktuře. Jádra ve stavech s $I > 1/2$ vykazují nesférické rozložení náboje, které je charakterizováno jaderným kvadrupólovým

momentem Q . Jestliže je jaderný kvadrupólový moment vystaven nehomogennímu elektrickému poli valenčních elektronů a ligandů, charakterizovanému tenzorem gradientu elektrického pole, dochází k elektrické kvadrupólové interakci, která se projeví rozštěpením jaderných energetických hladin odpovídajících různým směrovým uspořádáním kvadrupólového momentu Q vzhledem k hlavní ose tenzoru gradientu elektrického pole (Obrázek 10). Hodnota kvadrupólového štěpení nám udává informaci o tom, jak jsou jednotlivé orbitály obsazeny elektrony.



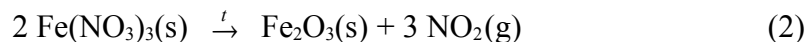
Obrázek 11: Schéma reprezentace nerozlišitelnosti energií a jejich vliv na šířku spektrální čáry. [21]

Parametr, který lze dále zjistit ze spektra je šířka spektrální čáry. Ta je nejvíc ovlivněna nerozlišitelností energií blízkých energii excitovaného stavu. Mimo jiné do tohoto faktoru značně přispívá difúzní pohyb rezonančních jader způsobený tepelným pohybem nebo tloušťka absorberu, jelikož způsobuje nerezonanční rozptyl a ovlivňuje tak dopadající záření na detektor. Obecně lze říci, že šířka spektrální čáry nám dává kvantitativní míru o přesnosti měření.

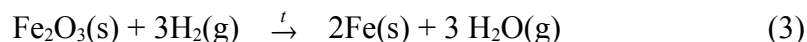
3. Metodika

3.1 Modifikace NaY zeolitu

Při samotné modifikaci původního materiálu jsme vždy vycházeli ze stejného prekursoru, a to dusičnanu železitého $\text{Fe}(\text{NO})_3$. V bezvodném stavu se jedná o narůžovělou až světle fialovou krystalickou látku. Jeho vodou nasycená forma, která vytváří hexahydráty a nonahydráty, je oranžově zabarvená. Tento prekursor se pak dá jednoduše termálně transformovat podle vzorce

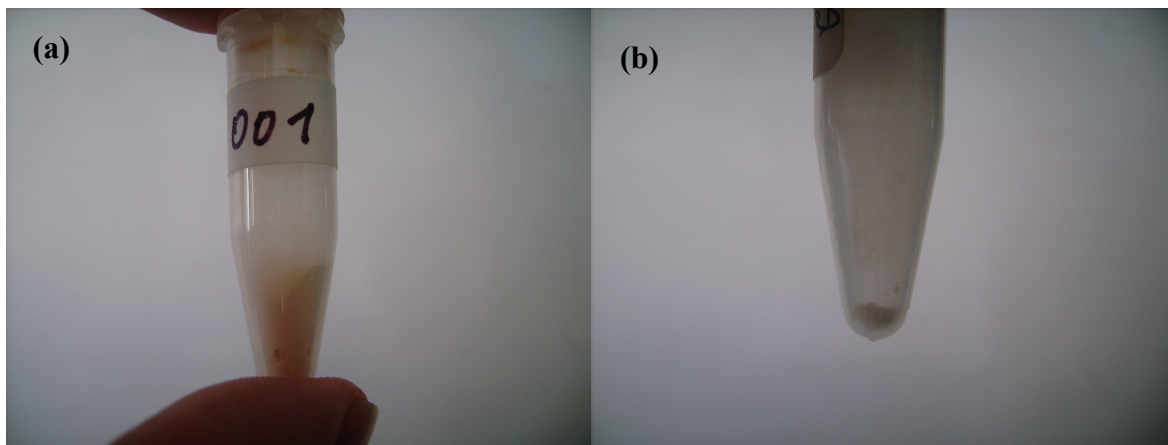


na oxid železitý. Ten je možno vysoké teploty a přítomnosti redukční atmosféry ve formě vodíku redukovat na kovové železo



jež je finálním produktem probíhající modifikace. Tato transformace může vést k tomu, že se kovové železo vytváří ve formě ultrajemných částic. [22] Samotný zeolit tedy budeme modifikovat zaváděním různě koncentrovaných roztoků tohoto prekursoru a jeho následnou tepelnou transformací.

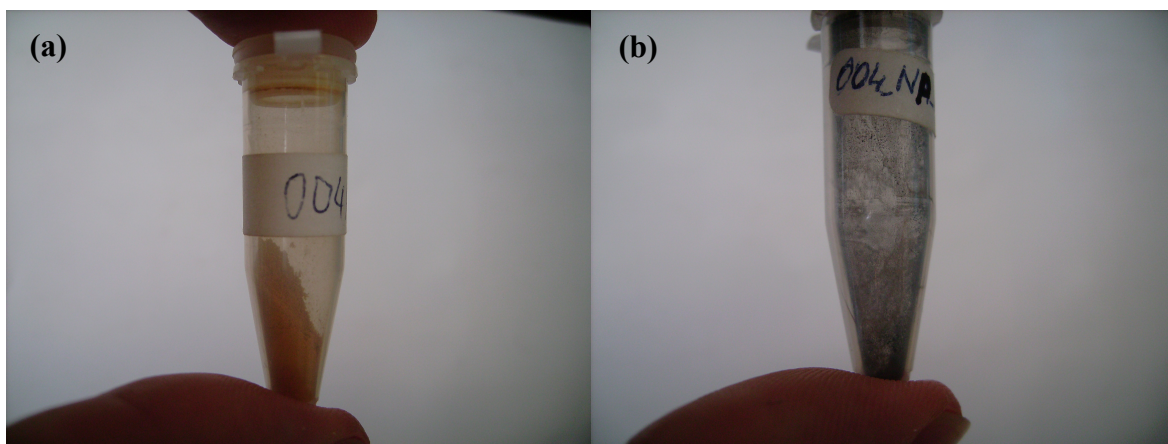
K zavedení železa do původního materiálu jsme přistoupili dvěma rozdílnými způsoby. V prvním případě jsme malou navážku NaY zeolitu nejprve *odvakuovali*. Při tomto časově náročném procesu jsme z něj odstranili veškerou zeolitovou vodu, kterou obsahoval a zajistili jsme tak, že nakládáme s čistým materiálem. Povrch a póry takto upraveného zeolitu mají největší sorbční schopnost a tudíž poskytují největší kapacitu pro injekci sekundární látky. Následně jsme skrze zásobní nálevku do birety napustili 1,07% roztok dusičnanu železitého, který jsme vytvořili ze 100 ml vody a 1,0789 g $\text{Fe}(\text{NO})_3$. Celý proces měl exotermický charakter, což odpovídá přechodu zeolitu do hydratované formy. Výslednou směs jsme následně přefiltrovali pomocí vakuové aparatury přes membránu s 0,22 μm velkými póry. Filtrát jsme poté několikrát promyli destilovanou vodou a nechali vysušit. Takto vzniklý vzorek budeme dále označovat jako verzi 001P.



Obrázek 12: Vzorek 001P - odvakuovaný NaY zeolit modifikovaný 1,07 % roztokem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (a) a jeho přežihaná verze po tepelné transformaci na XRD (b).

V druhém případě jsme nejprve 0,506 g zeolitu zamíchali v 50 ml destilované vody. Následně jsme přidali v postupných navážkách celkem 130,219 g dusičnanu železitého a vytvořili tak roztok o koncentraci 72,27 %. Vzniklou směs jsme nechali po dobu pěti dnů míchat, abychom zajistili dostatečnou difúzi rozpuštěného Fe^{3+} s obsahem pórů původního materiálu. Poté jsme jako v předchozím případě směs přefiltrovali jen s tím rozdílem, že jsme vzorek nepromývali. Snahou totiž bylo zanechat co největší množství

železoobsahujícího prekursoru na povrchu zeolitu. Vzorek se dal sušit a byl označen jako verze 004NP.



Obrázek 13: Vzorek 004NP - zavodněný NaY zeolit modifikovaný 72,26 % roztokem $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (a) a jeho přežíhaná verze po tepelné transformaci na XRD (b).

Výše popsané modifikace jsou jen vybrané vzorky z několika pokusů. Celkem byly vytvořeny čtyři sady, přičemž u každé jsme vytvořili promytou a nepromytou verzi. U prvních dvou jsme přistupovali k odvakování, kdežto u posledních dvou jsme zajišťovali difúzi roztoku prekursoru do materiálu. Pokaždé jsme u jednotlivé sady použili jinak koncentrovaný roztok³. Důvodem, proč jsme se omezili na dva případy, byl fakt, že jsme chtěli pozorovat dvě nejdlišnější modifikované verze. Posléze jsme také při stanovování obsahu naadsorbovaného železa ve vzorcích zjistili, že se první dvě verze vzájemně nijak zásadně neodlišují, stejně tak jako poslední dvě. Avšak tyto výsledky budeme podrobně rozebírat v pozdějších kapitolách. Na základně těchto podmínek a znalostí jsme se rozhodli vynechat sady 002 a 003 pro další pozorování.

3.2 Pracovní postup ferrozinové metody

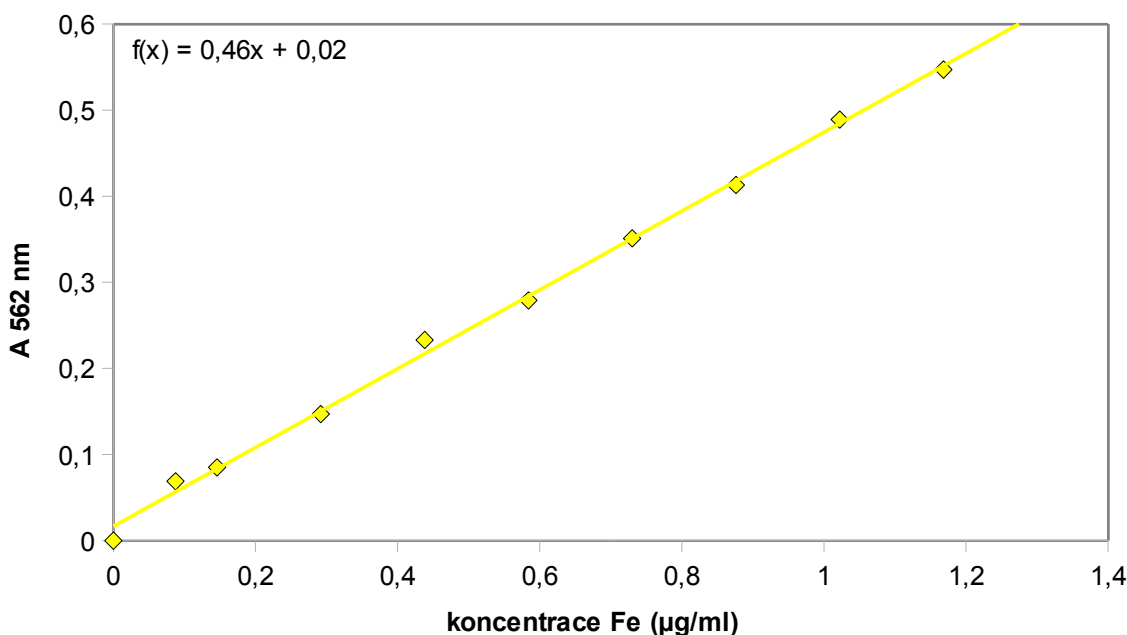
Ke tvorbě redukčního pufru je potřeba 10 g hydroxylaminhydrochloridu, který rozpustíme v 50 ml 1 M HCl. Jakmile se látka dobře rozpustí, doplníme stejnou kyselinou chlorovodíkovou do 100 ml. Ferrozinový pufr vytvoříme rozpuštěním 50 g octanu amonného a 0,1 g ferrozinu ve 40 ml deionizované vody. Po řádném rozpuštění doplníme vodou do 100 ml. Výsledný roztok na světle rychle degraduje, proto se uchovává ve tmě a lednici. Zásobní roztok vytvoříme přidáním 27,8 mg $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ v kádince s 63,5 ml 25% HCl. Po zamíchání se doplní deionizovanou vodou do 100 ml.

Pro stanovení kalibrační křivky musíme 10x naředit zásobní roztok FeSO_4 (1:9 s 1 M HCl). Poté se do připravených Eppendorfových zkumavek přidává naředěný zásobní roztok s 0,5 M HCl v poměru tak, abychom vždy měli celkem 250 μl a přitom dosáhli naředění původního roztoku na 100 %, 80%, 70%, atd. Do každého vzorku následně přidáme 250 μl redukčního pufru a necháme alespoň 15 stát. Poté přidáme 500 μl ferrozinového pufru a necháme 10 minut stát. Pro každý vzorek zvlášť změříme absorbanci světla vlnové délky 562 nm. Zakreslením hodnot do grafu závislosti absorbance na koncentraci železa a provedením lineární regrese zjistíme analytickou závislost.

Jakmile máme zjištěnou kalibrační křivku, můžeme přistoupit k měření koncentrací u vzorků modifikovaného zeolitu. K tomu je třeba dát do Eppendorfových zkumavek 90 μl 65% HNO_3 a 10 mg upraveného zeolitu. Vše se nechá stát ve vodní lázni při 98°C po dobu tří hodin pro docílení dokonalého rozpuštění. Kyselina dusičná se do směsi přidává, aby

³ U sady 002 činila koncentrace roztoku 65,33% a u sady 003 59,32%.

došlo k redukci železa o jeden oxidační stupeň, jelikož celá analýza je uzpůsobena pro dvojmocné železo, se kterým my nepracujeme. Po inkubaci ke vzorkům přidáme 900 μl 0,5 M HCl. Podle potřeby vzniklou směs ředíme kyselinou chlorovodíkovou, pokud při měření absorbance zjistíme, že koncentrace železa je příliš vysoká pro dané měření. K 250 μl připravených vzorků se přidá stejné množství redukčního pufru a po 15 minutách se přidá 500 μl ferrozínového pufru. Celá směs postupně získá odstín fialové barvy a po 10 minutách jsme připraveni změřit absorbanci daného vzorku. Je ovšem důležité ještě před samotným měřením absorbance vytvořit *blank vzorek*, který obsahuje 250 μl 0,5 M HCl a stejné množství redukčního pufru. Tento krok navíc je důležitý, jelikož pufr má sám o sobě fialový odstín, který by do měření zaváděl systematickou chybu, a proto provádíme nezbytnou korekci. Ze znalosti této hodnoty a kalibrační závislosti jsme posléze schopni určit množství železa v zeolitu.



Obrázek 14: Kalibrační křivka ferrozínové metody s analytickým předpisem závislosti koncentrace železa na absorbanci světla.

3.3 Vysokoteplotní prášková difrakce

Pro charakterizaci a syntézu kompozitů byla použita metoda vysokoteplotní RTG práškové difrakce. Experimenty byly provedeny na difraktometru X'PertPRO MPD (PANalytical) (Obrázek 15). Zařízení obsahuje rentgenku Co-K α , která pracuje při 40 kV a 30 mA a generuje záření o vlnové délce $1,789 \cdot 10^{-10}$ m. Experimentální soustava byla nastavena v Bragg-Brentanově uspořádání – parafokusující uspořádání s fixní divergenční a protirozptylovou clonou. Abychom dosáhli termální redukci železa, celé měření probíhalo ve vysokoteplotní reakční komůrce XRK900 firmy Anton Paar, pracující v tepleném rozsahu 20 °C až 900 °C při maximálním tlaku $9 \cdot 10^5$ Pa. Při vyhodnocování dat byly využity databáze difrakčních záznamů PDF-4 a databáze struktur ICSD.

Veškerá měření jsme provedli ve vysokoteplotním módu s následujícím teplotním programem – start na 27 °C, první provedené měření na 60 °C, každé další měření se provedlo po skocích 20 °C za 20 minut až do konečné teploty 800 °C. Samotná redukce železoobsahujícího prekurzoru probíhala za atmosferického tlaku v redukční atmosféře vodíku s přítokem 30 ml za minutu. Po skončení teplotního programu následovala hodinová pasivace plynou směsí dusíku (98%) a kyslíku (2%), abychom zabránili prudké reakci kovového železa na vzduchu. Vytvořili jsme celkem tři difrakční záznamy, které

jsme vzájemně porovnali. Jednalo se o původní nemodifikovaný NaY zeolit a vzorky 001P a 004NP.



Obrázek 15: RTG práškový difraktometr X'Pert PRO MPD (PANalytical). [23]

3.4 Měření specifické plochy povrchu

Analýzou adsorbčních izoterm dusíku jsme schopni stanovit u vzorku jeho specifickou plochu povrchu a objem pórovitých útvarů. Samotné měření jsme provedli u několika vzorků v různých fázích modifikace. Nejprve jsme změřili zmíněné specifické parametry u výchozího NaY zeolitu. Dalé jsme provedli měření u upravených verzí se zavedeným prekurzorem a následně u termálně modifikovaných vzorků po HT-XRD. Měření jsme provedli na zařízení Sorptomatic 1990 od firmy Thermo Finnigan (Obrázek 16). Podmínky a parametry měření jsou uvedeny v protokolech uvedené v příloze.



Obrázek 16: Zařízení na měření N₂ adsorbčních izoterm Sorptomatic 1990 (Thermo Finnigan). [24]

3.5 Skenovací elektronová mikroskopie

SEM mikroskopii jsme podrobili vzorky, abychom získali představu jak se na nosném materiálu NaY zeolitu vytváří nanočástice železa a jak použité modifikační metody ovlivňují množství transformovaného materiálu na povrchu zeolitu. Měření jsme provedli na skenovacím elektronovém mikroskopu SU6600 od firmy Hitachi (Obrázek 17) v detekčním módu sekundárních elektronů s rozlišením 1,2 nm. Bylo využito dvou urychlovacích napětí – 3 kV a 5 kV.



Obrázek 17: Skenovací elektronový mikroskop SU6600 (Hitachi). [25]

3.6 Parametry Mössbauerovy spektroskopie

Teplotně transformované vzorky jsme podrobili Mössbauerově spektroskopii, za účelem zjištění oxidačního a magnetického stavu přítomného železa. Měření proběhlo v režimu s konstantním zrychlením $0,01 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-2}$ v rychlostním rozsahu $-10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ až $10 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$. Využilo se radioaktivního zářiče ^{57}Co při pokojové teplotě 300 K a bez aplikace vnějšího magnetického pole. Získaná spektra byla zpracována pomocí programu MossWinn. Touto analýzou jsme získali hodnoty některých hyperjemných parametrů, na základě kterých jsme železu ve termálně upravených vzorcích 001P a 004NP přiřadili oxidační a magnetický stav.

4. Výsledky experimentálního pozorování

4.1 Koncentrace navázaného železa

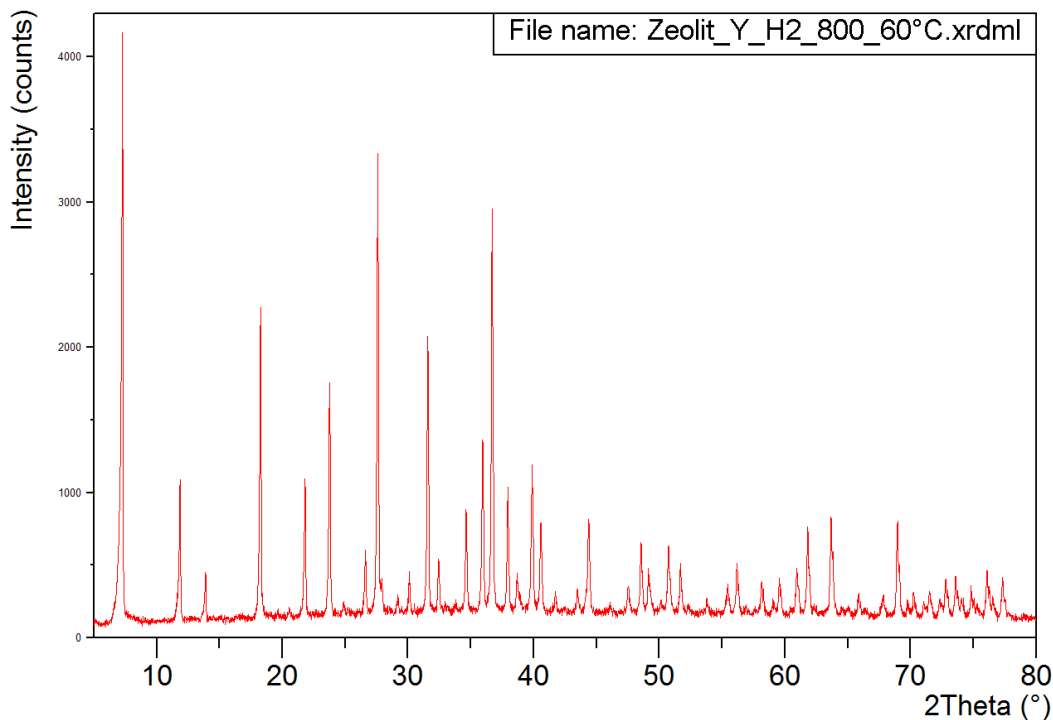
V tabulce 1 uvedené níže jsou uvedeny naměřené koncentrace železa po zavedení železoobsahujících roztoků do zeolitu. Na základě zjištěných informací lze stanovit účinnost jednotlivých použitých metod co se týče množství navázaného železa. Dalo se vcelku očekávat, že vyšší koncentrace prekursoru zanechá v původním materiálu více železa. Vzorek 004NP má tedy při tepelné redukci větší potenciál pro vznik kovového železa a získat tak mnohem lepší magnetické vlastnosti než vzorek 001P.

Tabulka 1: Stanovené koncentrace železa u jednotlivých vzorků modifikovaného NaY zeolitu.

Vzorek	m Fe [mg]	m Sodium Y [mg]	w [%]
001P	0,19	9,91	1,94
004NP	1,34	11,96	11,19

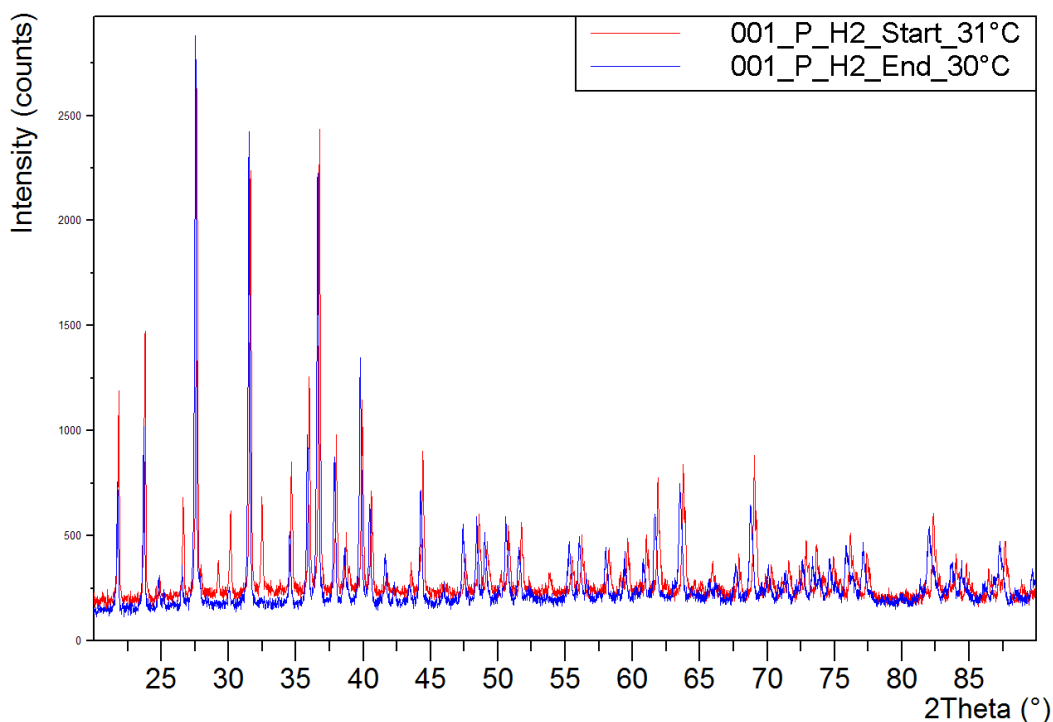
4.2 Difrakční záznamy

Pomocí rentgenového difraktometru jsme nejprve změřili difrakční záznam pro původní nemodifikovaný materiál. Záznam je uveden na obrázku 18. Získali jsme tak vstupní měření, jež porovnáváme se záznamy modifikovaných verzí, abychom získali představu jaké nové fáze se zeolitu vyskytují. Samotný záznam NaY zeolitu vykazuje krystalický charakter látky s jasně definovanými píky.



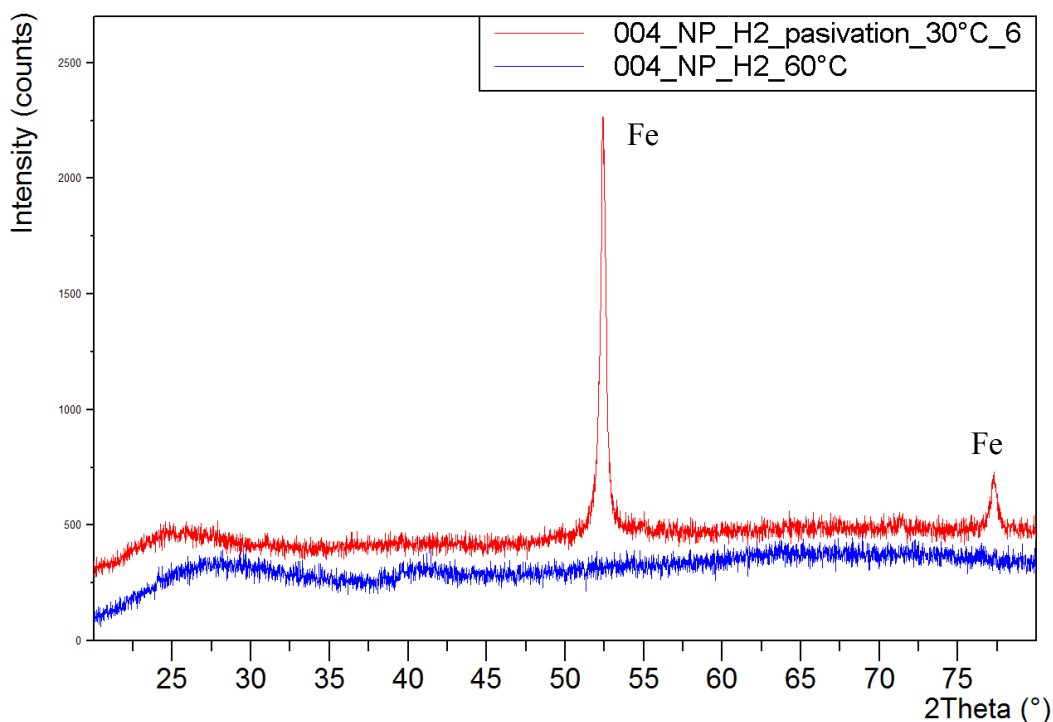
Obrázek 18: Difrakční záznam čistého NaY zeolitu.

Modifikovaný vzorek 001P jsme v reakční komůrce nechali teplotně zpracovat v přítomnosti redukční atmosféry. Měření záznamu proběhlo před zahájením teplotního programu a po jeho skončení jak je uvedeno na obrázku 19.



Obrázek 19: Difrakční záznam vzorku 001P před žíháním (červeně) a po skončení teplotního programu (modře).

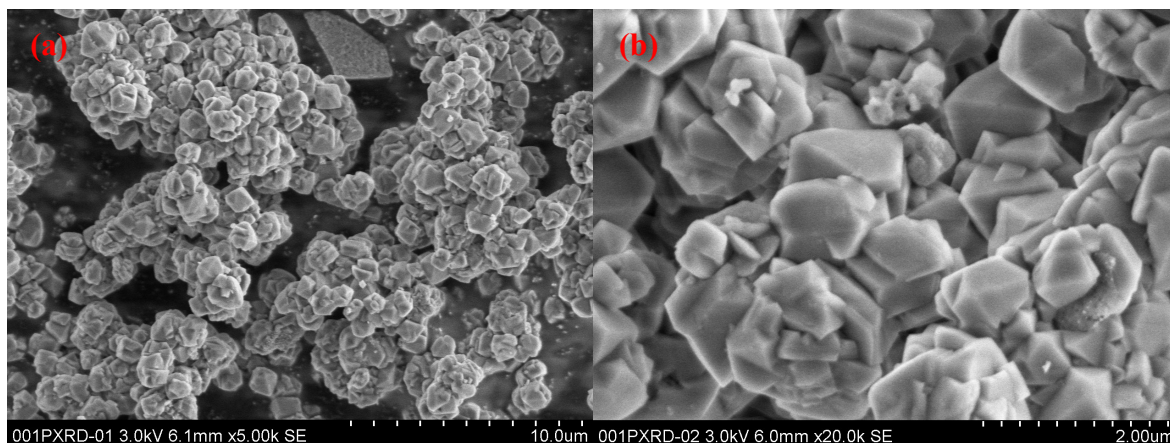
Za stejných podmínek jsme provedli záznam pro vzorek 004NP, který je uvedený na obrázku 20. Je dobré poznamenat, že už při startu žíhání modifikovaný materiál vykazoval amorfni strukturu na rozdíl od krystalické struktury nosného zeolitu. Lze tedy předpokládat, že výše uvedená použitá metoda měla za vliv amorfizaci původní struktury materiálu. Na záznamu jsou po skončení teplotního programu jasně zřetelné dva difrakční píky odpovídající kovovému železu.



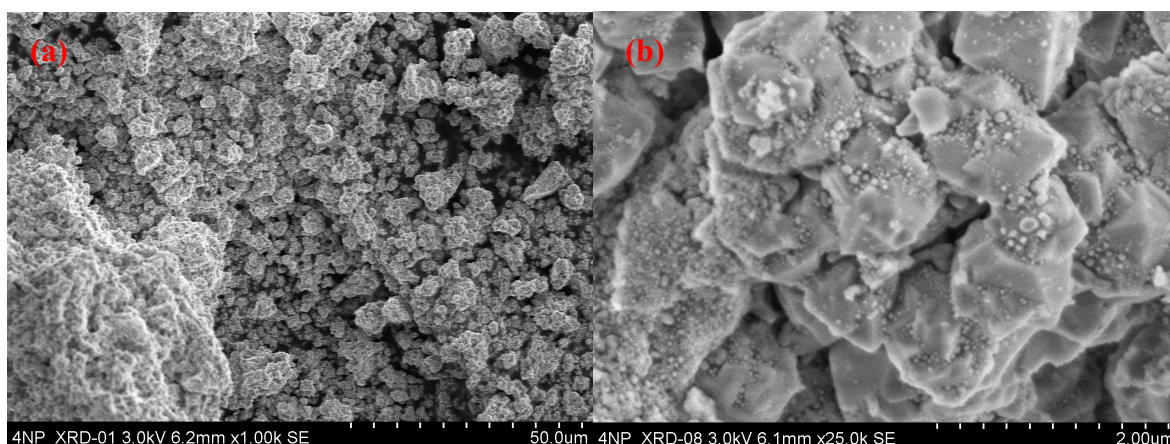
Obrázek 20: Difrakční záznam vzorku 001NP před žíháním (modře) a po skončení teplotního programu (červeně).

4.3 Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie

Provedli jsme skenovací elektronovou mikroskopii na termálně modifikovaných vzorcích 001P a 004NP, abychom získali představu o tom zda se částice utváří na povrchu zeolitu. Z porovnání obrazů lze vyvodit už u druhého vzorku se značná část železa vyredukovala na povrchu materiálu, který zcela pokrývá. Lze tedy předpokládat, že porozita takového vzorku bude značně ovlivněna oproti prvnímu vzorku nebo v případě čistého nedomodifikovaného zeolitu.



Obrázek 21: Celkový pohled na morfologii vzorku 001P (a) a detail se zameřením na charakter povrchu (b).



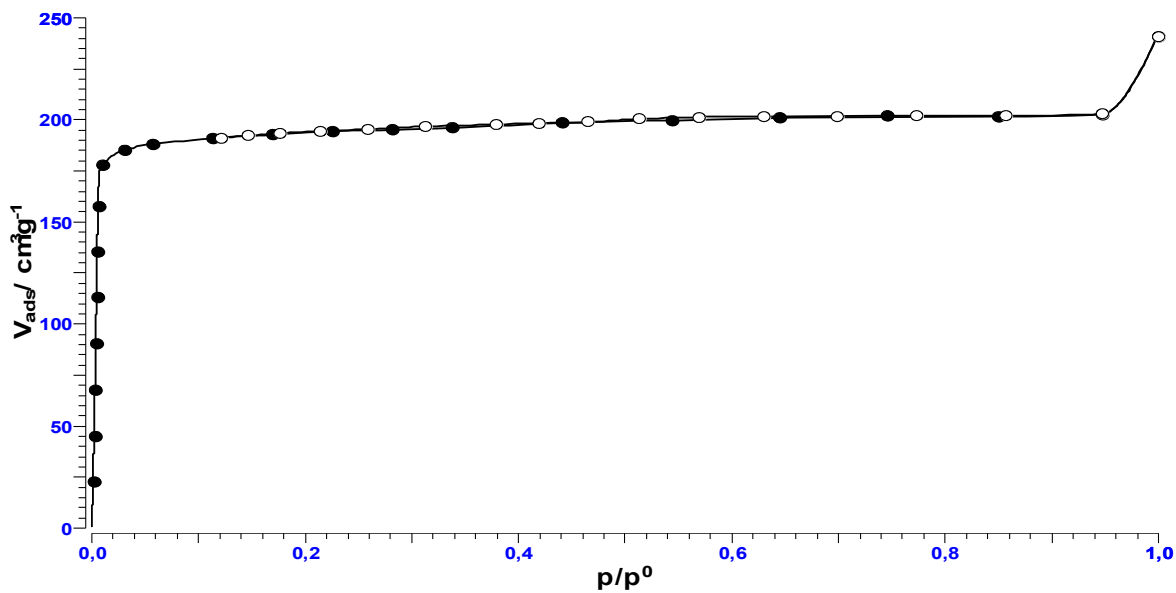
Obrázek 22: Celkový pohled na morfologii vzorku 001NP (a) a detail se zameřením na charakter povrchu (b).

4.4 Adsorbční izotermy a BET analýza

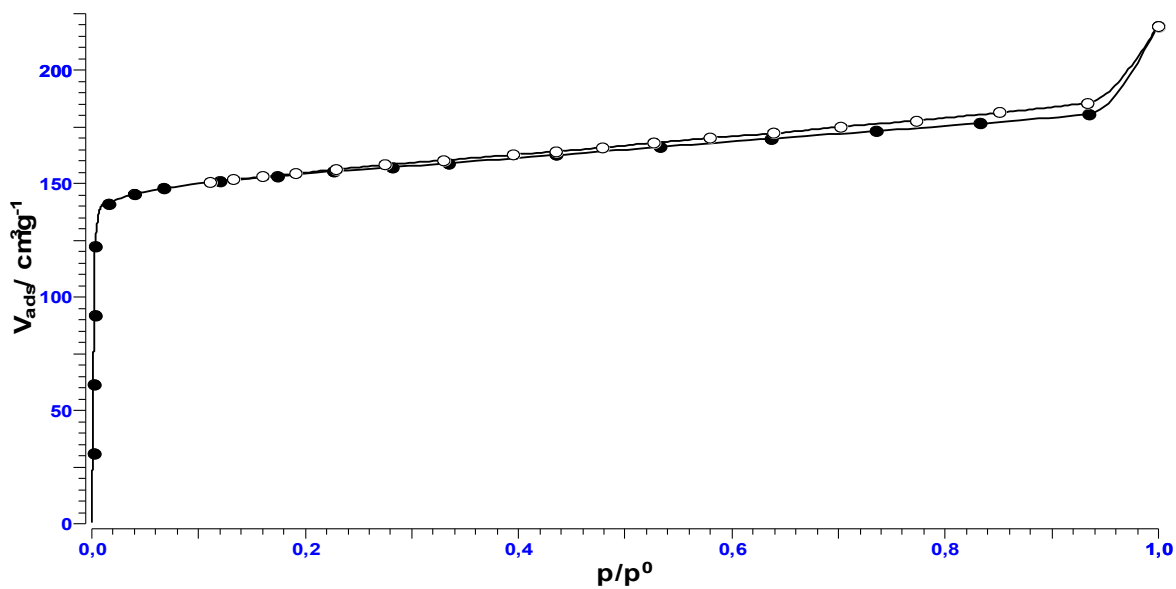
Pomocí BET analýzy adsorbčních izoterm dusíku jsme změřili specifické parametry nedomodifikovaného zeolitu a jeho dvou upravených verzí 001P a 004NP. V tabulce 2 jsou uvedeny všechny zjištěné hodnoty. Při porovnávání výsledků zjistíme, že při jakékoliv modifikaci nosného materiálu dochází ke zmenšení plochy povrchu a objemu pórů. Modifikační metoda použitá u vzorku 004NP je tak významná, že nově vzniklý kompozit má pouze desetinu specifické plochy povrchu oproti původnímu čistému zeolitu.

Tabulka 2: Specifické parametry vzorků získané analýzou N_2 adsorbčních izoterm, kde SSA je specifická plocha povrchu a V_{pore} je kumulativní objem pórů.

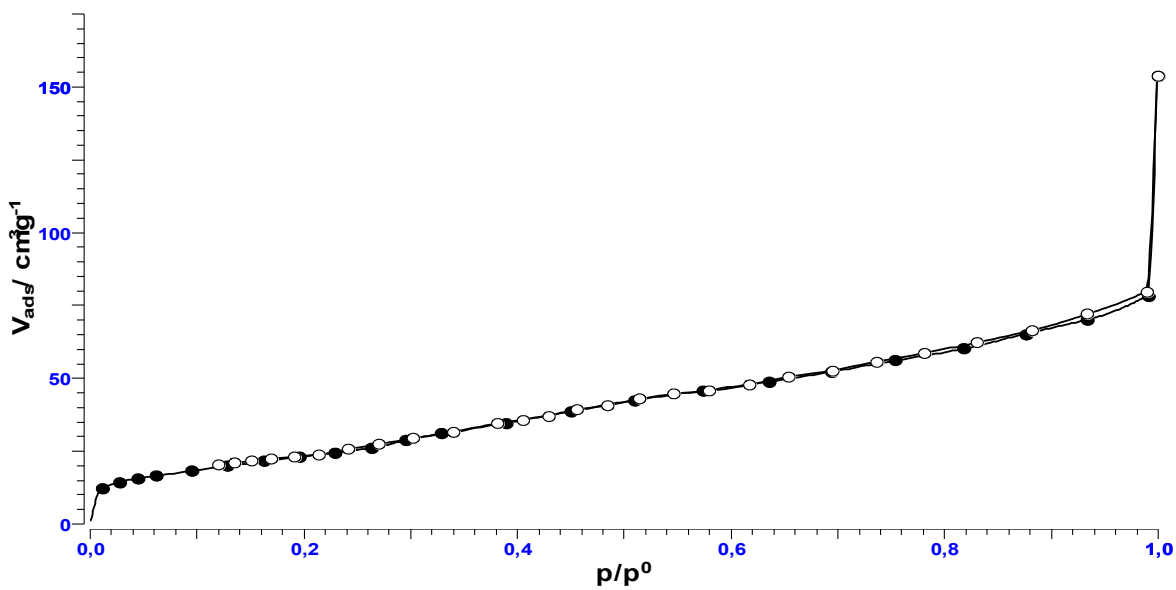
vzorek	$SSA [m^2 \cdot g^{-1}]$	$V_{pore} [cm^3 \cdot g^{-1}]$	medián šířky pórů [nm]
NaY zeolit	833,79	0,29	1,55
001P	626,97	0,23	1,40
004NP	91,98	0,03	1,66



Obrázek 23: Adsorbční izoterma NaY zeolitu.



Obrázek 24: Adsorbční izoterma vzorku 001P.



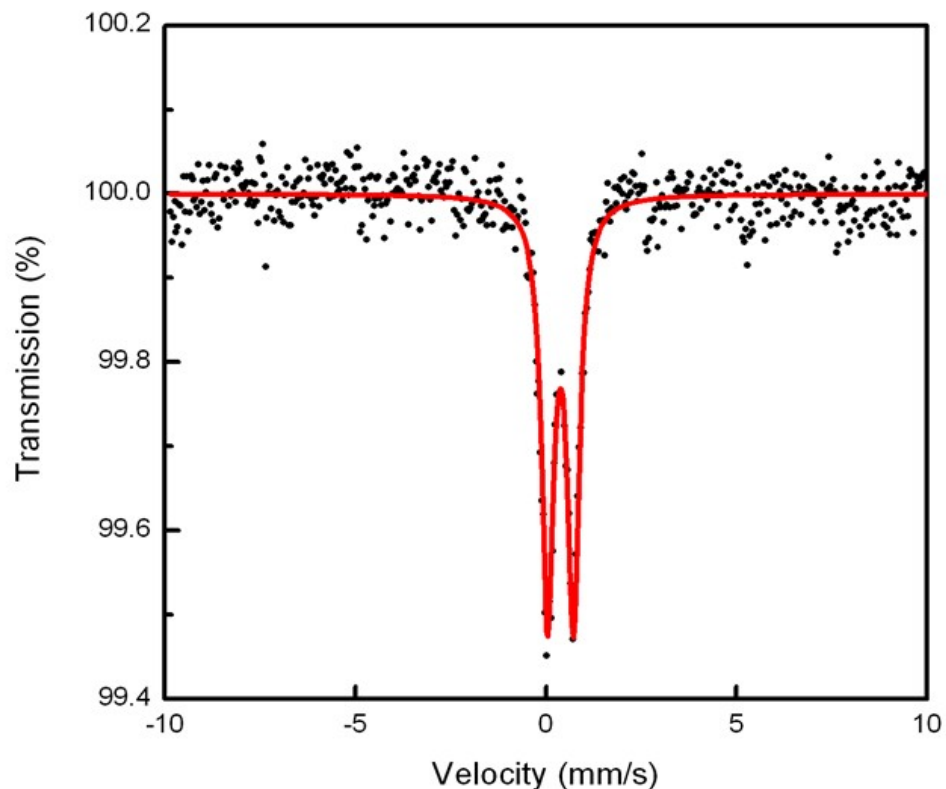
Obrázek 25: Adsorbční izoterma vzorku 004NP.

4.5 Mössbauerovská spektra

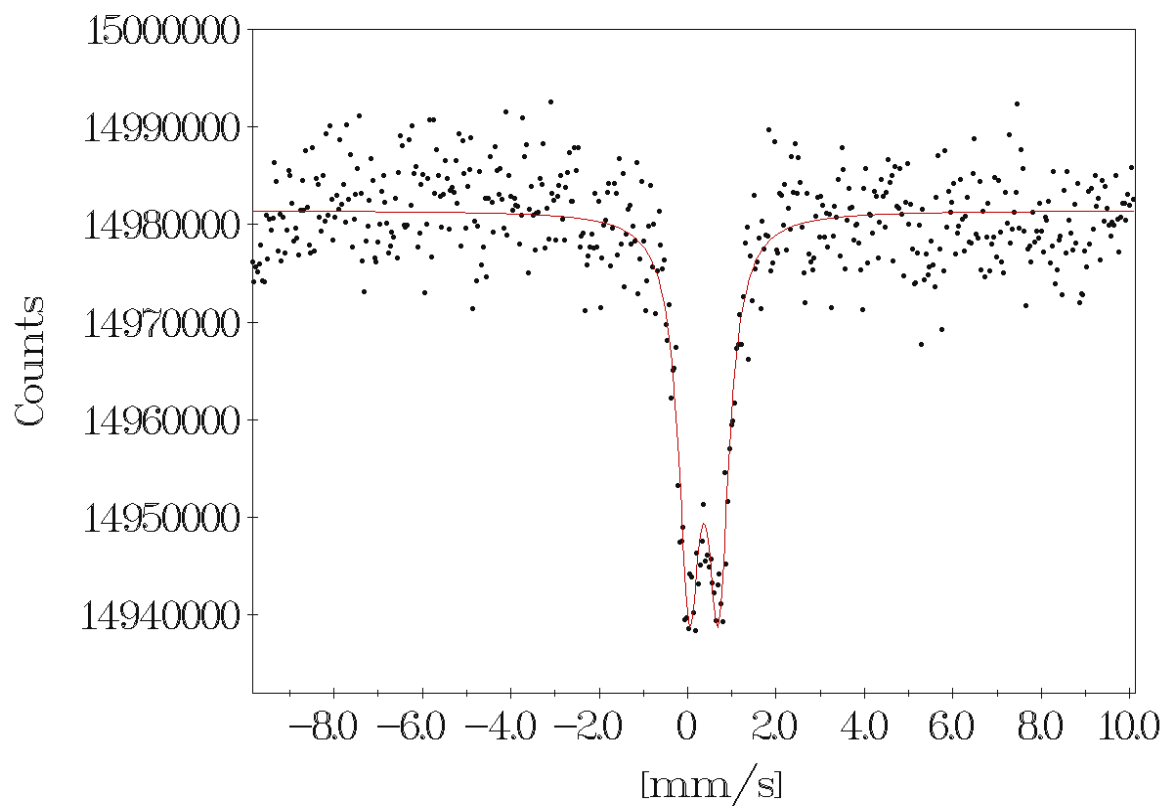
Z analýzy naměřených Mössbauerových spekter při teplotě 300 K a bez vnějšího magnetického pole vzorků jsme získali hodnoty vybraných hyperjemných parametrů, které jsou uvedené v tabulce 3. Při zjišťování výše zmíněných parametrů jsme mimo jiné také ke spektrům přiřadili oxidační a magnetické stavy přítomného železa. Je dobré zmínit, že měřené vzorky již byly pasivovány, jak bylo uvedeno v metodice XRD. Lze tedy předpokládat, že se ve vzorcích budou vyskytovat především oxidy železa a ne jeho kovová forma, což potvrzují výsledky analýzy. Dále lze vidět, že železo ve vzorku 004NP je feromagnetické oproti vzorku 001P, kde se dominantně vyskytuje jeho paramagnetická verze. Tyto výsledky podporuje pozorování reakce vzorků na přiložený magnet, jak je uvedeno v závěru.

Tabulka 3: Porovnání hyperjemných parametrů studovaných vzorků, odvozených z příslušných Mössbauerových spekter měřených za pokojové teploty a bez vnějšího magnetického pole, kde δ je izomerní posun a ΔE_Q je kvadrupólové štěpení.

Vzorek	δ [$\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$]	ΔE_Q [$\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$]	Oxidační stav	Magnetický stav
001P	0,36	0,66	Fe^{3+}	paramagnetický
004NP	0,37	0,68	Fe^{3+}	feromagnetický



Obrázek 26: Mössbauerovské spektrum vzorku 001P bez vnějšího magnetického pole při teplotě 300 K.



Obrázek 27: Mössbauerovské spektrum vzorku 004NP bez vnějšího magnetického pole při teplotě 300 K.

5. Závěr

Cílem této práce bylo vytvořit funkční kompozit sestávající se z adsorbčního nosiče na bázi NaY zeolitu a magnetické složky se zamýšlením pro aplikaci na odstraňování toxických těžkých kovů z vodních roztoků. K tvorbě samotného kompozitu se přistoupilo termální modifikační metodou železobsahujícího prekurzoru. Účelem pozorování bylo sledovat jak parametry modifikační metody ovlivňují specifickou plochu povrchu, tedy výslednou adsorbční schopnost, a jeho výstupní magnetické vlastnosti.

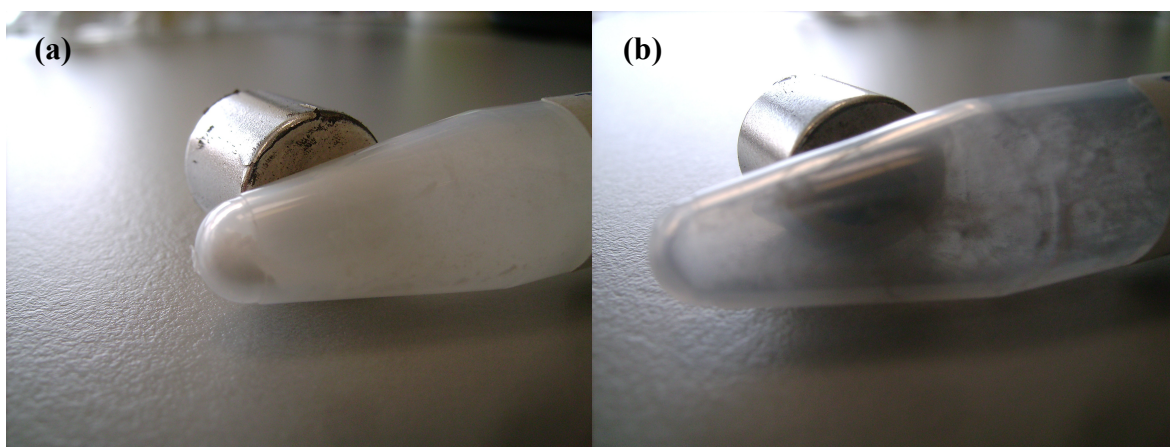
Při modifikaci jsme použili dva postupy lišící se způsobem zavedení prekurzoru do zeolitu a jeho výchozí koncentrací. Při zjišťování koncentrace navázaného železa na zeolitu jsme zjistili, že u první modifikační metody, kde jsme do vyvakuovaného zeolitu injektovali roztok prekurzoru o nízké koncentraci, činil výsledný obsah železa v materiálu necelé dvě procenta. V druhém případě se zajistila dostatečná difúze prekurzoru do původního materiálu ve vodní suspenzi. Takto jsme získali mnohem větší poměrné zastoupení železa ve výsledném materiálu - více než deset procent. Druhý modifikační způsob tedy představuje účinnější metodu jak navázat železoobsahující prekurzor na adsorbent.

V dalším kroku jsme modifikované vzorky zeolitu označené 001P a 004NP podrobili vysokoteplotní práškové difrakci. Zajistili jsme tak tepelnou přeměnu prekurzoru na magnetickou látku. Nejprve jsme provedli difrakční záznam čistého NaY zeolitu, který jsme následně porovnávali se záznamy modifikovaných verzí. U vzorku 001P se výsledný záznam nijak zásadně nelišil od původního materiálu. Použitá modifikační metoda tedy nebyla dostatečně významná proto, aby umožnila vznik dostatečného množství magnetických nanočástic železa, které bychom na záznamu pozorovali. Vzorek 004NP naopak vykazoval velké odlišnosti od původního zeolitu. Na záznamu jsou patrné difrakční píky odpovídající kovovému železu, tudíž lze předpokládat, že použitá modifikační metoda byla dostatečně účinná pro vznik magnetických nanočástic. Nicméně celý proces způsobil amorfizaci celého kompozitu, což by mohlo mít vliv na jeho celkovou stabilitu.

Pomocí SEM a BET analýzy adsorbčních izoterm dusíku jsme pozorovali, jak se nanočástice železa vytváří na nosném materiálu. Je zřejmé, že vzorek 001P nemá výrazně pozměněnou morfologii - lze pozorovat čistý povrch zeolitu, specifická plocha povrchu stále nabývá vysokých hodnot a objem pórů nebyl nijak výrazně pozměněn. U vzorku 004NP pozorujeme odlišnou situaci - velké množství železa se vyredukovalo jak v objemu pórů, tak i na povrchu zeolitu, což lze pozorovat na SEM snímcích. Modifikační metodou nicméně došlo k razantnímu poklesu specifické plochy povrchu vzorku a lze tedy očekávat slabší adsorbční schopnosti.

Magnetické vlastnosti kompozitů jsme pozorovali pomocí Mössbauerovy spektroskopie. Z analýz spekter jsme zjistili, že v obou vzorcích se nachází železo ve třetím oxidačním stupni, což se dalo očekávat, jelikož se jednalo o pasivované nanočástice železa. Nicméně pozměněné magnetické vlastnosti materiálu pozorujeme pouze v případě vzorku 004NP, kde se vyskytuje železo ve feromagnetickém stavu. Tuto skutečnost nám potvrzuje fakt, že po přiložení magnetu k vytvořeným kompozitům zareagoval shluknutím prášku na stěnách zkumavky pouze vzorek 004NP, jak lze vidět na obrázku 28. Kompozit reaguje tedy na vnější magnetické pole a mohl by tak být případně použit při odstraňování toxických kovů a jejich následné magnetické separaci z prostředí, narozdíl od nemagnetického vzorku 001P. Nicméně otázkou případné další studie je, jak účinné by tyto vytvořené kompozity byly při samotné aplikaci na odstraňování polutantů z prostředí. Lze očekávat, že první vytvořený kompozit by byl schopen na sebe navázat větší množství

toxických kovů, nicméně jeho nemagnetický charakter by činil komplikace v případě, že bychom chtěli využít magnetické separace. Se druhým kompozitem bychom mohli v tomto ohledu jednodušeji nakládat, ale naopak jeho malá specifická plocha povrchu by omezovala jeho výsledné adsorbční schopnosti. Tato pozorování by přesahovala rozsah této práce, ale bylo by vhodné zjistit aplikační potenciál vytvořených kompozitů.



Obrázek 28: Porovnání reakcí na vnější magnetické pole finálních kompozitů 001P (a) a 004NP (b).

6. Seznam použitých pramenů

- [1] PENG NENP, H., ZHENG FANG, Y., WU MING, X., QI, C., JING, L., ZHEN CHENG, X., MAOSHENG, Y. *Rapid magnetic removal of aqueous heavy metals and their relevant mechanisms using nanoscale zero valent iron (nZVI) particles*. Water research 47, 2013, s. 4050 – 4058
- [2] CRAN, R.A., SCOTT, T.B. *Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology*. Journal of Hazardous Materials Volumes 211 – 212, 15 April 2012, s. 112 – 125
- [3] http://en.wikipedia.org/wiki/Groundwater_remediation
- [4] MATIK, M., VÁCLAVÍKOVÁ, M., HREDZÁK, S., LOVÁS, M., JAKABSKÝ, Š. *Možnosti modifikácie zeolitu oxidmi železa a jeho využitia pri odstraňovaní Pb(II) z vodných roztokov*. Acta Montanistica Slovaca, Ročník 9 (2004), číslo 4, s. 418 – 422
- [5] GEORGIEV, D., BOGDANOV, B., ANGELOVA, K., MARKOVSKA, I., HRISTOV, Y. *Synthetic zeolites – structure, clasification, current trends in zeolite synthesis review*. International Science conference 4th – 5th June 2009, Stara Zagora, BULGARIA
- [6] <http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/ft.xsl>
- [7] http://zeolites.blog.onet.pl/wp-content/blogs.dir/501194/files/blog_ag_194437_265693_tr_1a.jpg
- [8] http://izasc.ethz.ch/fmi/xsl/IZA-SC/FWimages/FAU_frmwrk_110.jpg
- [9] ROUQUEROL, J., ET AL., Pure & Appl. Chem, 66 (1994), s. 1739 – 1758
- [10] http://www.saint-hilaire.ca/minpics/faujasitena1_mb.jpg
- [11] <http://en.wikipedia.org/wiki/Faujasite>
- [12] ATES, A., HARDACRE, C. *The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments*. Journal of Colloid and Interface Science 372, 2012, s. 130 – 140
- [13] LUIZ C.A. OLIVEIRAA,, DIEGO I. PETKOWICZB, ALESSANDRA SMANIOTTOB, SIBELE B.C. PERGHERB *Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water*. Water Research 38 (2004), s. 3699 – 3704
- [14] GUOHENG, L., ZHAOHUNI, L., WEI-TEH, J., ACKLEYC, C., FENSKEC, N., DEMARCO N. *Removal of Cr(VI) from water using Fe(II)-modified natural zeolite*. Chemical Engineering Eesearch and Design 92 (2014), s. 384 – 390
- [15] BOURLINOS, A., B., ZBOŘIL, R., PETRIDIS, D. *A simple route towards magnetically modified zeolites*. Microporous and Mesoporous Materials 58 (2003), s. 155 – 162
- [16] PECHOUŠEK, J. *Měření plochy povrchu pevných látek a určování jejich porozity metodou sorpce plynu*. Univerzita Palackého, Přírodovědecká fakulta, Katedra experimentální fyziky, 25.2.2010
- [17] FILIP, J., PROCHÁZKA, R. *Rentgenová prašková difrakce a fluorescenční spektroskopie*. Katedra experimentalni fyziky a Centrum vyzkumu nanomaterialů, Univerzita Palackeho v Olomouci, 2010
- [18] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Bragg_diffraction_2.svg

- [19] VÚJTEK, M., KUBÍNEK, R., MAŠLÁŇ, M. *Nanoskopie*. Univerzita Palackého v Olomouci, Katedra experimentální fyziky, 2012
- [20] JIRUŠ, M. *Užití Mössbauerovy spektroskopie k určení magnetických vlastností nanočástic*. Středoškolská odborná činnost, Šternberk, 2010
- [21] MACHALA, L. *Základy Mössbauerovy spektroskopie*.
<http://fyzika.upol.cz/cs/system/files/download/vujtek/texty/mbas-z.pdf>
- [22] NOWACK, B., BUCHELI, T., D. *Occurrence, behavior and effects of nanoparticles in the environment*. Environmental Pollution 150 (2007), s. 5 – 22
- [23] http://www.vtpup.cz/common/images/devices/img_239-mpd.jpg
- [24] http://www.vtpup.cz/common/images/devices/img_307.jpg
- [25] http://www.vtpup.cz/common/images/devices/img_234-su6600-hitachi.jpg

7. Seznam použitých zkratk

NZVI	Nanoscale Zero-Valent iron
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
XRD	X-ray diffraction
HT	High temperature
UV-VIS	Ultraviolet-visible spectroscopy
MS	Mössbauerova spektroskopie
BET	Brunauer, Emmett a Teller
RTG	Rentgen
IZA	International Zeolite Association
PDF	Powder diffraction file
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
SE	Secondary electrons
BSE	Back-scattered electrons

8. Seznam použitých veličin

m	hmotnost
c_A	molární koncentrace
w	hmotnostní zlomek
p_0	saturační tlak
p	rovnovážný tlak
SSA	specifická plocha povrchu
V_{pore}	kumulativní objem pórů
V_{ads}	objem naadsorbovaného plynu
θ	difrakční úhel
I	intenzita (počet impulzů)
δ	izomerní posun
ΔE_Q	kvadrupólové štěpení

9. Seznam příloh

1. Protokol o měření vzorku „NaY Zeolit“ na zařízení Sorptomatic 1990
2. Protokol o měření vzorku „001P“ na zařízení Sorptomatic 1990
3. Protokol o měření vzorku „004NP“ na zařízení Sorptomatic 1990

Příloha 1

Run

Company: RCPTM
Operator: MK
Date: 27/8/2012
Method:
Filename: C:\Sorpto\Michalk\Mk085.199

Sample Information

Name: Zeolite sodium Y
Preparation: 3 dny RT
Mass: 0,0938 g

Instrument Parameters

Full stroke volume: 17,081 cm³
½ stroke volume: 8,52 cm³
¼ stroke volume: 4,3 cm³
Piston dead space: 0,303 cm³

Analytical Conditions

Blank done with: Helium
Blank slope: 2,741328E-6
Blank intercept: 0,0920673
Instrument hysteresis: 0,9967739
2nd Virial at:
Piston temperature (307 K): -3,1
Sample temperature (77,31 K): -262

Acquisition Parameters

Analysis type: Adsorption&Desorption
Saturation pressure measured with PT100

	1 st	2 nd	3 rd
Desired points	∞	∞	∞
Equilibrium deviation [Torr]	0,1	0,1	0,1
Equilibrium time [min]			
p/p ⁰ region	0,05	0,3	sat.
Piston filling volume (if ∞)	¼	½	1

Maximum adsorption pressure: 755 Torr
Minimum saturation pressure: 700 Torr
Initial load pressure: 400 Torr
Pre run time: min

	1st	2nd
Desorption		
Desired points	∞	∞
Equilibrium deviation [Torr]	0,1	0,1
Equilibrium time [min]	22	
p/p ⁰ region	0,4	
Piston filling Volume (if ∞)	½	1

Adsorption Data

#	volumedosage	pressureloading	equilibrium pressure	equilibrium time	pressuresaturation	relative pressure	volume adsorbed	amount adsorbed
	cm ³	Torr	Torr	min	Torr		cm ³ /g	mmol/g
1	4,30	408,2	0,8541	4,8	774,7	0,00110	22,61	1,009
2	4,30	406,4	1,6104	8,6	774,1	0,00208	45,20	2,017
3	4,30	402,3	2,2157	8,6	775,6	0,00286	67,71	3,021
4	4,30	405,2	2,7650	10,6	774,7	0,00357	90,43	4,035
5	4,30	404,6	3,3114	12,6	775,2	0,00427	113,13	5,047
6	4,30	395,8	3,8014	14,6	775,2	0,00490	135,36	6,039
7	4,30	402,3	4,3968	14,5	775,1	0,00567	157,87	7,044
8	4,30	394,5	6,9502	14,6	774,8	0,00897	178,00	7,942
9	4,30	401,6	22,9000	6,5	775,0	0,02955	185,31	8,268
10	4,30	397,2	43,1000	8,4	774,1	0,05567	188,10	8,392
11	8,52	418,5	86,6000	7,7	775,4	0,11169	190,99	8,521
12	8,52	413,6	130,3000	4,7	775,1	0,16811	192,87	8,605
13	8,52	411,2	173,9000	4,6	775,2	0,22432	194,30	8,669
14	8,52	410,9	217,7000	4,6	776,0	0,28053	195,23	8,710
15	8,52	411,0	261,3000	6,6	776,0	0,33671	196,09	8,749
16	17,08	385,6	341,3000	5,4	775,5	0,44010	198,51	8,857
17	17,08	382,1	421,0000	1,6	775,9	0,54259	199,81	8,915
18	17,08	380,9	499,9000	2,6	775,9	0,64427	200,99	8,967
19	17,08	380,9	578,3000	3,6	776,2	0,74506	202,01	9,013
20	17,08	381,0	657,6000	13,0	775,2	0,84826	201,47	8,989
21	17,08	381,6	734,6000	2,8	776,0	0,94660	202,77	9,047
22	17,08	382,3	775,4000	8,6	776,2	0,99900	240,92	10,749

Desorption Data

#	equilibrium time	volumedosage	equilibrium pressure	pressuresaturation	relative pressure	volume adsorbed	amount adsorbed
	min	cm ³	Torr	Torr		cm ³ /g	mmol/g
1	8,6	8,52	775,4000	776,2	0,99900	240,92	10,749
2	8,9	8,52	733,9000	776,2	0,94652	202,93	9,054
3	2,8	8,52	663,5000	775,4	0,85542	202,08	9,016
4	6,8	8,52	599,0000	775,6	0,77159	202,02	9,013
5	4,8	8,52	540,7000	776,3	0,69747	201,83	9,005
6	2,8	8,52	487,8000	775,2	0,62868	201,80	9,004
7	6,8	8,52	440,3000	775,9	0,56826	201,39	8,985
8	2,8	8,52	397,8000	774,8	0,51251	200,48	8,945
9	4,8	8,52	359,9000	776,2	0,46376	199,02	8,879
10	2,8	8,52	324,9000	776,0	0,41844	198,41	8,852
11	2,8	17,08	293,3000	776,5	0,37814	197,81	8,825
12	8,8	17,08	241,9000	775,6	0,31166	196,75	8,778
13	4,9	17,08	199,8000	776,2	0,25737	195,41	8,718
14	8,9	17,08	164,8000	776,3	0,21262	194,50	8,678
15	4,9	17,08	136,2000	775,1	0,17551	193,37	8,627
16	2,9	17,08	112,7000	776,0	0,14515	192,24	8,577
17	2,9	0,00	93,3000	776,5	0,12037	191,22	8,532

Příloha 2

Run

Company: RCPTM
Operator: MK
Date: 5/9/2012
Method:
Filename: C:\Sorpto\MichalK\Mk092.199

Sample Information

Name: Zeolite sodium Y 001 P
Preparation: 22h RT
Mass: 0,0689 g

Instrument Parameters

Full stroke volume: 17,081 cm³
½ stroke volume: 8,52 cm³
¼ stroke volume: 4,3 cm³
Piston dead space: 0,303 cm³

Analytical Conditions

Blank done with: Helium
Blank slope: 1,559669E-6
Blank intercept: 0,0970027
Instrument hysteresis: 0,9953072
2nd Virial at:
Piston temperature (307 K): -3,1
Sample temperature (77,31 K): -262

Acquisition Parameters

Analysis type: Adsorption&Desorption
Saturation pressure measured with PT100

	1 st	2 nd	3 rd
Adsorption			
Desired points	∞	∞	∞
Equilibrium deviation [Torr]	0,1	0,1	0,1
Equilibrium time [min]			
p/p ⁰ region	0,05	0,3	sat.
Piston filling volume (if ∞)	¼	½	1

Maximum adsorption pressure: 750 Torr
Minimum saturation pressure: 700 Torr
Initial load pressure: 400 Torr
Pre run time: min

	1st	2nd
Desorption		
Desired points	∞	∞
Equilibrium deviation [Torr]	0,1	0,1
Equilibrium time [min]	22	
p/p ⁰ region	0,4	
Piston filling Volume (if ∞)	½	1

Adsorption Data

#	volumedosage	pressureloading	equilibrium pressure	equilibrium time	pressuresaturation	relative pressure	volume adsorbed	amount adsorbed
	cm ³	Torr	Torr	min	Torr		cm ³ /g	mmol/g
1	4,30	402,7	0,5634	4,9	765,2	0,00074	30,70	1,369
2	4,30	401,6	1,0848	6,7	765,0	0,00142	61,36	2,738
3	4,30	397,1	1,5476	6,7	765,4	0,00202	91,75	4,094
4	4,30	401,5	2,1407	8,6	764,9	0,00280	122,31	5,457
5	4,30	401,2	11,1000	4,7	765,0	0,01451	141,01	6,291
6	4,30	399,8	30,0000	4,7	765,4	0,03919	145,49	6,491
7	4,30	405,2	50,6000	4,6	764,9	0,06615	147,88	6,598
8	8,52	405,9	91,1000	4,7	764,9	0,11910	151,10	6,741
9	8,52	406,0	132,1000	2,7	765,4	0,17258	153,35	6,842
10	8,52	405,6	172,9000	4,7	765,6	0,22585	155,53	6,939
11	8,52	410,1	214,3000	2,7	765,2	0,28007	157,25	7,016
12	8,52	408,8	255,3000	4,7	765,2	0,33365	159,05	7,096
13	17,08	386,4	331,9000	1,7	765,4	0,43361	162,60	7,255
14	17,08	380,2	406,7000	2,7	765,2	0,53152	166,23	7,417
15	17,08	407,6	486,7000	2,9	765,3	0,63595	169,86	7,578
16	17,08	386,2	562,0000	2,7	765,4	0,73422	173,23	7,729
17	17,08	381,4	635,9000	2,7	765,2	0,83106	176,55	7,877
18	17,08	409,8	714,6000	2,9	765,3	0,93374	180,69	8,062
19	17,08	387,2	764,4000	3,8	765,2	0,99900	219,33	9,786

Desorption Data

#	equilibrium time	volumedosage	equilibrium pressure	pressuresaturation	relative pressure	volume adsorbed	amount adsorbed
	min	cm ³	Torr	Torr		cm ³ /g	mmol/g
1	3,8	8,52	764,4000	765,2	0,99900	219,33	9,786
2	5,0	8,52	713,9000	765,2	0,93267	185,59	8,280
3	7,0	8,52	649,5000	765,4	0,84943	181,32	8,090
4	7,0	8,52	590,6000	764,6	0,77158	177,77	7,931
5	29,3	8,52	536,6000	765,4	0,70116	175,11	7,812
6	2,9	8,52	487,8000	765,3	0,63818	172,15	7,681
7	4,9	8,52	442,9000	764,4	0,57832	170,23	7,595
8	31,4	8,52	402,4000	765,8	0,52580	167,98	7,494
9	11,0	8,52	365,6000	765,3	0,47806	165,87	7,401
10	4,9	8,52	332,0000	764,8	0,43381	164,17	7,325
11	2,9	17,08	301,4000	765,3	0,39404	162,72	7,260
12	4,9	17,08	251,1000	764,9	0,32834	160,35	7,154
13	2,9	17,08	209,2000	764,8	0,27345	158,28	7,062
14	2,9	17,08	174,4000	765,0	0,22812	156,31	6,974
15	2,9	17,08	145,5000	764,5	0,19016	154,43	6,890
16	3,2	17,08	121,3000	765,2	0,15897	152,99	6,826
17	2,9	17,08	101,1000	763,0	0,13229	151,81	6,773
18	2,9	0,00	84,5000	764,2	0,11045	150,41	6,711

Příloha 3

Run

Company: RCPTM
Operator: MK
Date: 14/9/2012
Method:
Filename: C:\Sorpto\Michalk\Mk099.199

Sample Information

Name: Zeolite sodium Y 004 NP
Preparation: 21 h RT
Mass: 0,0836 g

Instrument Parameters

Full stroke volume: 17,081 cm³
½ stroke volume: 8,52 cm³
¼ stroke volume: 4,3 cm³
Piston dead space: 0,303 cm³

Analytical Conditions

Blank done with: Helium
Blank slope: 1,577594E-6
Blank intercept: 0,1585619
Instrument hysteresis: 0,9987

2nd Virial at:
Piston temperature (307 K): -3,1
Sample temperature (77,31 K): -262

Acquisition Parameters

Analysis type: Adsorption&Desorption
Saturation pressure measured with PT100

	1 st	2 nd	3 rd
Adsorption			
Desired points	∞	∞	∞
Equilibrium deviation [Torr]	0,1	0,1	0,1
Equilibrium time [min]			
p/p ⁰ region	0,05	0,3	sat.
Piston filling volume (if ∞)	¼	½	1

Maximum adsorption pressure: 755 Torr
Minimum saturation pressure: 700 Torr
Initial load pressure: 400 Torr
Pre run time: min

	1st	2nd
Desorption		
Desired points	∞	∞
Equilibrium deviation [Torr]	0,1	0,1
Equilibrium time [min]	22	
p/p ⁰ region	0,4	
Piston filling Volume (if ∞)	½	1

Adsorption Data

#	volumed dosage	pressure loading	equilibrium pressure	equilibrium time	pressure saturation	relative pressure	volume adsorbed	amount adsorbed
	cm ³	Torr	Torr	min	Torr		cm ³ /g	mmol/g
1	4,30	407,5	7,4868	14,8	759,8	0,00985	12,03	0,537
2	4,30	405,2	20,0000	6,6	759,9	0,02632	14,32	0,639
3	4,30	398,9	32,8000	4,6	761,0	0,04310	15,60	0,696
4	4,30	405,3	46,0000	2,6	759,0	0,06061	16,47	0,735
5	8,52	407,4	71,4000	4,7	759,0	0,09407	18,27	0,815
6	8,52	408,0	96,9000	2,6	761,0	0,12733	19,81	0,884
7	8,52	412,1	122,5000	4,6	759,5	0,16128	21,54	0,961
8	8,52	410,4	148,1000	2,6	759,3	0,19506	22,93	1,023
9	8,52	409,4	173,5000	4,6	760,7	0,22807	24,44	1,090
10	8,52	412,6	199,0000	4,6	760,2	0,26177	26,02	1,161
11	8,52	414,2	224,0000	2,6	760,9	0,29440	28,62	1,277
12	8,52	410,8	248,8000	36,8	760,3	0,32723	31,06	1,386
13	17,08	384,9	295,4000	1,7	761,8	0,38776	34,63	1,545
14	17,08	380,4	341,1000	1,6	760,3	0,44862	38,54	1,720
15	17,08	381,6	386,8000	2,6	760,6	0,50855	42,48	1,895
16	17,08	407,4	436,0000	4,8	760,6	0,57323	45,71	2,039
17	17,08	383,9	482,1000	3,7	759,5	0,63474	48,87	2,181
18	17,08	381,1	527,6000	2,6	761,1	0,69318	52,23	2,330
19	17,08	380,1	572,6000	1,6	761,3	0,75217	56,04	2,500
20	17,08	407,5	620,8000	3,8	760,5	0,81635	60,08	2,681
21	17,08	383,6	665,3000	5,7	760,6	0,87470	65,15	2,907
22	17,08	382,0	709,5000	2,6	760,5	0,93299	70,14	3,129
23	17,08	381,1	751,8000	5,6	759,8	0,98947	78,32	3,494
24	17,08	381,5	759,3000	7,6	760,1	0,99900	153,51	6,849

Desorption Data

#	equilibrium time	volumedosage	equilibrium pressure	pressuresaturation	relative pressure	volume adsorbed	amount adsorbed
	min	cm ³	Torr	Torr		cm ³ /g	mmol/g
1	7,6	8,52	759,3000	760,1	0,99900	153,51	6,849
2	10,9	8,52	749,6000	760,1	0,98832	79,70	3,556
3	14,9	8,52	708,2000	758,5	0,93275	71,97	3,211
4	8,9	8,52	668,2000	759,3	0,88037	66,43	2,964
5	49,8	8,52	629,9000	759,0	0,82889	62,29	2,779
6	24,9	8,52	593,7000	759,9	0,78057	58,53	2,612
7	26,9	8,52	559,3000	760,6	0,73521	55,52	2,477
8	2,9	8,52	526,9000	760,7	0,69457	52,62	2,348
9	4,9	8,52	496,1000	758,6	0,65248	50,43	2,250
10	8,9	8,52	467,4000	760,3	0,61636	47,71	2,129
11	6,9	8,52	440,1000	758,3	0,57903	45,66	2,037
12	4,9	8,52	413,9000	760,1	0,54504	44,71	1,995
13	12,9	8,52	389,7000	759,4	0,51317	42,89	1,914
14	10,9	8,52	367,1000	759,4	0,48392	40,79	1,820
15	9,1	8,52	345,5000	758,6	0,45505	39,42	1,759
16	2,9	8,52	325,7000	759,3	0,42844	37,04	1,652
17	2,9	8,52	306,6000	760,2	0,40438	35,66	1,591
18	8,9	17,08	288,6000	758,2	0,38084	34,40	1,535
19	4,8	17,08	257,4000	757,8	0,33931	31,32	1,398
20	2,9	17,08	229,2000	758,6	0,30177	29,35	1,310
21	2,9	17,08	204,2000	759,5	0,26923	27,34	1,220
22	2,9	17,08	181,9000	758,5	0,24000	25,58	1,141
23	4,9	17,08	162,1000	757,9	0,21320	23,86	1,064
24	4,9	17,08	144,1000	760,3	0,18999	23,07	1,029
25	2,9	17,08	128,1000	758,5	0,16839	22,36	0,998
26	2,9	17,08	113,9000	760,7	0,15030	21,67	0,967
27	2,9	17,08	101,3000	757,8	0,13377	21,00	0,937
28	2,9	0,00	90,1000	757,3	0,11890	20,38	0,909