

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



Nanočástice kovového železa povrchově modifikované mědí: příprava, charakterizace a testování reaktivity

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Martin Lichovník
Studijní program:	B1407 Chemie
Studijní obor:	Nanomateriálová chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Konzultant:	RNDr. Miroslav Brumovský, Ph.D.
Rok:	2020

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval samostatně a že jsem uvedl všechny použité informační zdroje a literaturu. Souhlasím se zveřejněním bakalářské práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve znění pozdějších předpisů.

V Olomouci dne

.....

podpis

Poděkování

Rád bych poděkoval Mgr. Janu Filipovi, Ph.D. za odborné vedení, konzultace, motivaci, revizi textu a pomoc s vyhodnocením výsledků materiálové charakterizace částic Cu-nZVI. Děkuji RNDr. Miroslavu Brumovskému, Ph.D. za ochotnou pomoc v laboratoři, při zpracování výsledků a jejich konzultaci a za revizi textu této práce.

Dále bych si přál poděkovat Mgr. Janu Kolaříkovi, Ph.D. za pomoc při realizaci experimentů v laboratoři a za analýzu vzorků metodou ETA-AAS, Mgr. Janě Stráské za pořízení snímků částic Cu-nZVI pomocí transmisní elektronové mikroskopie a jejich EDX spektra, Mgr. Josefu Kašlíkovi, Ph.D. za analýzu vzorků pomocí rentgenové práškové difrakce, Mgr. Martinu Petrovi za analýzu vzorků pomocí rentgenové fotoelektronové spektroskopie, RNDr. Tomáši Pluháčkovi, Ph.D. za analýzu vzorků metodou ICP-MS a projektu IGA vedeném na Univerzitě Palackého v Olomouci (IGA_PrF_2019_026) za finanční podporu mé práce.

V neposlední řadě děkuji za umožnění stáže ve výzkumné skupině Prof. Dr. Thilo Hofmanna v Department of Environmental Geosciences EDGE, Centre for Microbiology and Environmental Systems Science, University of Vienna.

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora	Martin Lichovník
Název práce	Nanočástice kovového železa povrchově modifikované mědí: příprava, charakterizace a testování reaktivity
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Konzultant	RNDr. Miroslav Brumovský, Ph.D.
Rok obhajoby práce	2020

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá nanočásticemi kovového železa povrchově modifikovanými pomocí mědi (Cu-nZVI). Práce je zaměřena na přípravu tohoto materiálu, charakterizaci jeho materiálových vlastností a testování reaktivity vůči vybranému polutantu. Příprava částic Cu-nZVI vycházela z nemodifikovaných nanočástic kovového železa ve formě prášku. Používaným modifikačním činidlem byl roztok chloridu, dusičnanu nebo síranu měďnatého. V rámci přípravy byly provedeny experimenty zahrnující sledování vývoje pH, oxidačně-redukčního potenciálu a koncentrace iontů Cu^{2+} v disperzi částic Cu-nZVI. Připravený materiál byl charakterizován pomocí metod TEM, EDX, XRD a XPS. Dále byly provedeny třídní a osmidenní testy reaktivity částic Cu-nZVI vůči trichlorethylenu (TCE). Kvantifikován byl úbytek koncentrace TCE v disperzi částic Cu-nZVI, množství dominantních degradačních produktů a elektronová účinnost částic Cu-nZVI.

Klíčová slova	Nanočástice kovového železa, povrchová modifikace, bimetalické nanočástice, měď, sanační technologie, trichlorethylen
Počet stran	56
Počet příloh	7
Jazyk	Český

Bibliographical identification

Author's first name and surname	Martin Lichovník
Title	Iron nanoparticles modified by copper: synthesis, characterization and evaluation of their reactivity
Type of thesis	Bachelor's
Department	Department of Physical Chemistry
Supervisor	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Consultant	RNDr. Miroslav Brumovský, Ph.D.
The year of presentation	2020

Abstract

Presented bachelor's diploma thesis is focused on the nanoscale zerovalent iron (nZVI) particles and their surface modification by copper (Cu-nZVI). Particle modification was carried out via reduction and deposition process using bare nZVI pyrophoric particles as a substrate. A solution of the following Cu(II) salts was used as a modifying agent: copper(II) chloride, nitrate and sulfate. Long term measurements of Cu-nZVI dispersion pH and ORP were conducted. Prepared Cu-nZVI particles were characterised using the following methods: TEM, EDX, XRD and XPS. To evaluate modified particle reactivity, trichloroethylene (TCE) was selected as a frequent groundwater contaminant and reactivity tests were performed after three and eight days of its reaction with Cu-nZVI particles. The decrease of TCE concentration was quantified together with the amount of TCE degradation products and Cu-nZVI particle electron utilisation efficiency.

Keywords	Zerovalent iron nanoparticles (nZVI), surface modification, bimetallic nanoparticles, copper, environmental remediation, trichloroethylene (TCE)
Number of pages	56
Number of appendices	7
Language	Czech

OBSAH

1	ÚVOD	1
2	TEORETICKÁ ČÁST	2
2.1	Sanační technologie	2
2.1.1	<i>Sanační technologie ex situ</i>	2
2.1.2	<i>Sanační technologie in situ</i>	3
2.2	Nanočástice kovového železa (nZVI)	6
2.2.1	<i>Aplikace nZVI v sanačních technologiích</i>	7
2.2.2	<i>Příprava nanočástic železa</i>	8
2.2.3	<i>Modifikace nanočástic železa</i>	11
2.3	Nanočástice železa povrchově modifikované mědí (Cu-nZVI)	14
2.3.1	<i>Příprava Cu-nZVI</i>	14
2.3.2	<i>Využití nanomateriálů na bázi Cu-Fe</i>	17
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	18
3.1	Použitý materiál a vybavení	18
3.2	Použité metody	20
3.2.1	<i>Příprava disperzí částic Cu-nZVI a sledování koncentrace Cu²⁺</i>	20
3.2.2	<i>Sledování vývoje pH a ORP v disperzích Cu-nZVI</i>	21
3.2.3	<i>Materiálová charakterizace částic Cu-nZVI</i>	22
3.2.4	<i>Testování reaktivity Cu-nZVI vůči TCE</i>	23
3.2.4.1	Příprava vzorků pro analýzu pomocí HS-GC	23
3.2.4.2	Zpracování výsledků HS-GC a výpočty elektronové účinnosti	24
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	28
4.1	Vývoj pH, ORP a koncentrace Cu²⁺ v disperzích Cu-nZVI	28
4.2	Charakterizace částic Cu-nZVI	31
4.3	Testování reaktivity Cu-nZVI vůči TCE	40
5	ZÁVĚR	46
6	SUMMARY	47
7	SEZNAM LITERATURY	48
8	PŘÍLOHY	53

1 ÚVOD

Současný rozvoj lidské populace vede ke stále se zvyšující spotřebě pitné vody a potravin a rostoucí poptávce po průmyslových výrobcích, službách a energiích. Ve snaze uspokojit tyto potřeby a dosáhnout zisku jsou využívány vysoce efektivní technologie. Příkladem je aplikace syntetických pesticidů a průmyslových hnojiv v zemědělství nebo organických halogenovaných rozpouštědel a sloučenin těžkých kovů v průmyslu. Uvedené příklady spojuje využití snadno dostupných chemických látek, které ale mohou představovat závažné environmentální riziko, dochází-li k nesprávné manipulaci, přepravě, skladování nebo likvidaci. Únik takových látek do životního prostředí může vést ke kontaminaci např. zdrojů pitné vody nebo zemědělské půdy.

Sanaci lokalit kontaminovaných toxickými nebo jinak nebezpečnými látkami je možné realizovat řadou technologií. V současnosti se výrazně rozvíjejí chemické *in situ* technologie, které jsou založeny na aplikaci látky s oxidačními nebo redukčními účinky pomocí vrtů přímo do kontaminovaného prostředí [1]. Tyto technologie může být výhodné kombinovat s dalšími biologickými či fyzikálními metodami [2].

Zajímavou látkou pro aplikace v chemických *in situ* reduktivních technologiích jsou nanočástice kovového železa (nZVI). Zásadní výhodou je jejich oxidační přeměna na látky přirozeně se vyskytující v horninovém prostředí. Částice nZVI jsou vysoce reaktivní díky velkému specifickému povrchu a vykazují také dobrou schopnost adsorpce. [3]

Povrchová modifikace částic nZVI ušlechtilým kovem je jedna z možností, jak zvýšit jejich reaktivitu a umožnit tak rychlejší odbourání kontaminantu. Ušlechtilé kovy, které se k modifikaci využívají, jsou např. palladium, nikl nebo měď. [4] Modifikace částic nZVI palladiem je však limitována zejména vysokou cenou tohoto kovu, v případě niklu je rizikem jeho toxicita a karcinogenita [5]. Využití mědi tak může představovat vhodnou alternativu, neboť je to materiál dostupný v relativně velkém množství, měď je pro řadu organismů esenciálním prvkem a díky regulačnímu mechanismu nedochází v těle k jejímu hromadění [6].

Předmětem studia předkládané bakalářské práce jsou nanočástice kovového železa povrchově modifikované mědí (Cu-nZVI). Cílem práce je příprava tohoto materiálu s využitím pyroforických částic nZVI (NANOFER 25P od firmy NANO IRON s.r.o.), charakterizace materiálových vlastností a testování reaktivity připravených částic Cu-nZVI vůči trichlorethylenu (TCE), který je častým kontaminantem životního prostředí.

2 TEORETICKÁ ČÁST

Teoretická část pojednává nejprve o sanačních technologiích se zaměřením na technologie *in situ*. V další části je popsáno využití nanočástic kovového železa pro účely sanace, s důrazem na možnosti jejich přípravy a modifikace. Další část se podrobněji zabývá povrchovou modifikací nanočástic železa pomocí mědi. Na závěr jsou uvedeny některé aplikace dalších nanomateriálů kombinujících železo a měď.

2.1 Sanační technologie

Kontaminace půdy a podzemních vod způsobená lidskou činností patří k základním formám znečištění životního prostředí. Toto znečištění je důsledkem zejména nakládání s těžkými kovy a organickými rozpouštědly v průmyslu či se syntetickými pesticidy a hnojivy v intenzivním zemědělství. Pojmeme sanační technologie rozumíme soubor činností, jakými je prováděna sanace, tedy proces, jehož cílem je snížení kontaminace (znečištění) daného území na únosnou míru. Sanační technologie lze rozdělit např. podle způsobu provedení na technologie *ex situ* a *in situ*. [1]

2.1.1 Sanační technologie *ex situ*

Dekontaminace při použití *ex situ* technologií je prováděna mimo původní prostředí. Je proto potřeba kontaminovanou podzemní vodu vyčerpávat na povrch, resp. vytěžit kontaminovanou zeminu. Pro tyto technologie je vžito označení „klasické“ a spadá sem řada fyzikálních, chemických i biologických metod.

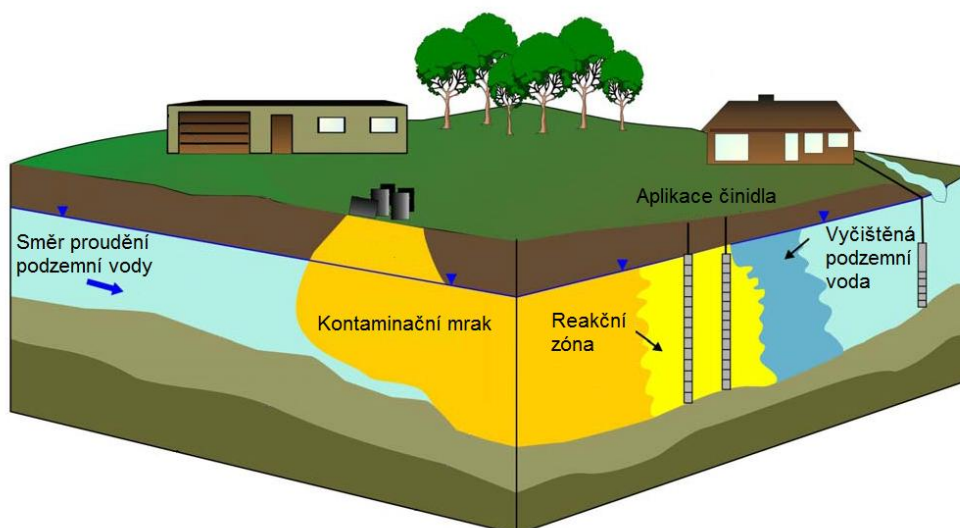
Sanačně čerpaná voda zpravidla prochází čistícím procesem. Mezi využívané technologie patří např. gravitační separace. Jedná se patrně o nejstarší metodu, využitelnou pro oddělování polutantů s omezenou rozpustností a odlišnou hustotou oproti vodě, zejména uhlovodíků a jejich halogenderivátů. Další metody zahrnují odstředění, různé typy filtrací, adsorpce, srážení, neutralizaci, degradaci v (bio)reaktorech a také velmi rozšířený air stripping. Air stripping je určen pro odstraňování rozpuštěných těkavých látek z vody. Jeho princip vychází z Henryho zákona. Zaváděním čistého (nekontaminovaného) plynu, např. vzduchu, do kapaliny dojde k porušení rovnováhy snížením parciálního tlaku látky v plynné fázi. Rozpuštěná látka poté přechází do plynné fáze ve snaze o znovustavení rovnováhy. Unikající látky v plynném stavu je potřeba zachytit na sorbentu nebo převést na netoxické látky, aby nedošlo ke kontaminaci atmosféry. [1,2]

Vytěžená kontaminovaná zemina se zpracovává fyzikálně (např. termická desorpce, vakuová extrakce půdního vzduchu), chemicky (solidifikace, stabilizace, spalování aj.) nebo biologicky (např. biostabilizace, bioimobilizace, kompostování) [2].

2.1.2 Sanační technologie *in situ*

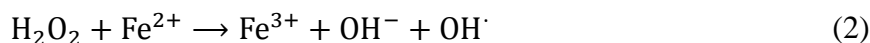
Sanační technologie *in situ* jsou aplikovány přímo v kontaminovaném prostředí, není tedy nutné čerpat podzemní vodu na povrch či odtěžovat kontaminovanou zeminu (Obr.1). Z takového způsobu aplikace vyplývají výhody oproti *ex situ* metodám – není potřeba odčerpávací zařízení, není potřeba likvidace odpadních produktů. Naopak nevýhodou může být omezená kontrolovatelnost provozních podmínek a zatím ne vždy dostatečné praktické zkušenosti sanačních firem s touto skupinou metod. *In situ* sanačních technologie lze rozdělit na fyzikální, chemické a biologické. [3] V následující části jsou blíže představeny redoxní *in situ* technologie.

Metody *in situ* chemické oxidace (ISCO) lze aplikovat pro odbourávání oxidovatelných látek, nejčastěji halogenderivátů uhlovodíků, aromatických uhlovodíků a jejich derivátů ad. V zásadě rozlišujeme dva mechanismy oxidace, a to přímou oxidaci (přímý elektronový transfer) a nepřímou (radikálovou) oxidaci. Přímá oxidace se uplatňuje např. při reakci látek s manganistanem draselným, resp. sodným. Jeho použití je vhodné pro degradaci alifatických uhlovodíků s dvojnými vazbami C=C a jejich derivátů, pro nasycené a aromatické uhlovodíky (příp. jejich deriváty) není ovšem dostatečně účinné.



Obr. 1: Schematické znázornění *in situ* sanace kontaminované podzemní vody. Sanační činidlo je aplikováno sérií vrtů do kontaminované oblasti (kontaminačního mraku). V okolí vrtů se vytváří reakční zóna, ve které dochází k reakci kontaminantu s činidlem. Převzato z Leeson *et al.* 2004 a upraveno. [7]

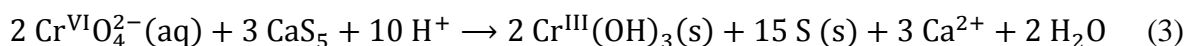
Radikálovým mechanismem probíhá reakce Fentonova činidla (roztok obsahující peroxid vodíku a železnaté ionty) s kontaminanty v kyselém prostředí. Při Fentonově reakci popsané rovnicí č. 2,



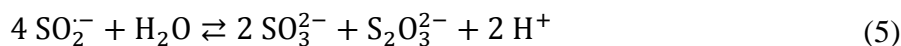
vznikají vysoce reaktivní hydroxylové radikály $\text{OH}\cdot$, které následně nespecificky reagují s okolními oxidovatelnými látkami. $\text{OH}\cdot$ radikály mají krátkou dobu existence; aby došlo k dostatečnému rozptýlení od místa aplikace, je potřeba zajistit jejich pomalé uvolňování. To splňuje právě aplikace Fentonova činidla, na rozdíl od peroxidu vodíku samotného. Dalšími používanými oxidačními činidly jsou např. ozon, peroxon (směs $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) a peroxodisíran sodný ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$). [1, 3]

Environmentálně příznivými oxidačními činidly jsou sloučeniny železa ve vysokých oxidačních stavech IV, V, VI. Nejvíce prostudovanou látkou z této skupiny je železan draselný, $\text{K}_2\text{Fe}^{\text{VI}}\text{O}_4$. Oxidační účinky železanu draselného se projevují v celém rozsahu pH [8], v silně kyselém prostředí má standardní elektrodový potenciál železanového aniontu (FeO_4^{2-}) hodnotu +2,20 V, čímž se řadí mezi nejsilnější známé oxidanty [9]. Produktem rozkladu železanu jsou v kyselém prostředí Fe^{3+} ionty a kyslík, v téměř neutrálním prostředí vznikají nanočástice Fe(III) sloučenin s core-shell strukturou (jádro tvoří $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a obal $\gamma\text{-FeOOH}$) [10]. Železany lze připravit oxidací sloučenin železa v oxidačním stupni II nebo III chlornany či ozonem v silně alkalickém roztoku hydroxidu, elektrolyticky, případně oxidačním tavením s dusičnanem draselným, anebo peroxidem sodným [11]. V sanačních technologiích lze využít oxidačních, koagulačních a antibakteriálních vlastností železanů při odbourávání řady nebezpečných anorganických a organických látek (včetně léčiv) v půdě a v odpadních vodách [12].

Reduktivní sanační technologie rozlišujeme fyzikálně-chemické a biologické. Fyzikálně-chemické reduktivní technologie využívají jako redukční činidla (donory elektronů) elementární kovy, zejména železo, a dále některé sloučeniny síry. Sanace s použitím sloučenin síry je vhodná především pro anorganické kontaminanty, jako např. šestimocný chrom. Z této skupiny látek se nejvíce uplatňují polysulfidy vápníku a dithioničitan sodný. Polysulfidy vápníku (CaS_x) jsou relativně stabilní. Pro reakci s kontaminanty je vhodné neutrální prostředí, ovšem při $\text{pH} < 5$ se může uvolňovat toxický sulfan [13]. Reakci polysulfidu CaS_5 s chromany za vzniku méně nebezpečného a málo rozpustného hydroxidu chromitého lze popsat rovnicí č. 3 [14].



Dithioničitan sodný ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) ve vodném prostředí podléhá disociaci na sulfoxylové radikály a následné disproportionaci na siřičitanové a thiosíranové anionty (r. 4, 5) [15].



Stabilita dithioničitanu je výrazně vyšší v zásaditém prostředí – připravuje se proto jeho roztok v uhličitanovém pufru (pH 11) [16]. Redukce chromanů dithioničitanem probíhá buď přímo, nebo prostřednictvím železnatých iontů, které se uvolňují redukcí sloučenin železa v oxidačním stupni III přítomných v půdě [15].

Železo, obdobně jako jiné neušlechtilé kovy, je vyráběno z rud tvořených oxidy těchto kovů. Jedná se o termodynamicky relativně stabilní sloučeniny, k jejich přeměně na kovy je proto potřeba značné množství energie. Získané elementární kovy pak projevují velkou snahu se přeměnit zpět ve své termodynamicky stabilní oxidy, např. prostřednictvím koroze. Využití neušlechtilých kovů pro odstranění kontaminantů z životního prostředí bylo pravděpodobně poprvé popsáno Sweenym a Fischerem v roce 1972 (degradace halogenovaných pesticidů kovovým zinkem) [17]. Později, v patentech z let 1973, 1980 ad. popsali využití kovového železa a bimetalických materiálů [18, 19]; jejich práce však nebyla dále šířena a v době svého vzniku zůstala nedoceněna [20]. Kromě degradace halogenovaných uhlovodíků byla dále zjištěna možnost sanace podzemních vod kontaminovaných sloučeninami těžkých kovů pomocí kovového, tj. nulamocného železa (ZVI) metodou tzv. propustné reaktivní bariéry (PRB) [21].

Princip propustné reaktivní bariéry spočívá ve vybudování podpovrchové „zdi“ z reaktivního materiálu orientované napříč směru toku podzemní vody, tak aby voda procházela skrz a kontaminanty v ní obsažené byly v bariéře imobilizovány nebo chemicky přeměněny na látky méně nebezpečné. V ideálním případě by voda po průchodu bariérou měla být zbavena všech kontaminantů. [22]

Biologická reduktivní dehalogenace využívá mikroorganismů schopných anaerobní dehalorespirace. V metabolismu těchto mikroorganismů dochází v závěrečné fázi buněčného dýchání, v tzv. elektronovém transportním řetězci, k přenosu elektronů ze zdroje, zpravidla molekuly vodíku, na molekuly chlorovaných ethylenů, které zde vystupují jako akceptory místo molekulárního kyslíku. Přijetím elektronů a záměnou atomů chloru za atomy vodíku dochází k dechloraci chlorovaných ethylenů postupně od tetrachlorethylenu,

přes trichlorethylen (TCE) k izomerům dichlorethylenu (DCE), vinylchloridu (VC), ethylenu a ethanu jako konečnému produktu. Úplné dechlorace jsou schopny bakterie druhu *Dehalococcoides ethenogenes* a některé smíšené kultury bakterií. Při praktické aplikaci je potřeba do kontaminovaného prostředí aplikovat organický substrát (nejčastěji mlékárenská syrovátka). Rozkladem substrátu fermentací získávají mikroorganismy uhlík, vytváří se anaerobní podmínky pro dehalorespiraci a uvolňuje se vodík (H_2), který vystupuje jako zdroj elektronů v elektronovém transportním řetězci. Výhodou biologické reduktivní dehalogenace jsou relativně nízké náklady, není potřeba manipulovat s nebezpečnými látkami a je možná kombinace s dalšími metodami, např. aplikací nanočástic železa. K nevýhodám patří delší doba potřebná pro sanaci, neúplná dechlorace a vznik látek toxických stejně nebo více než původní kontaminant (izomery DCE a VC), možné druhotné zhoršení kvality podzemní vody (změnou fyzikálně-chemických parametrů se mohou uvolňovat ionty kovů jinak vázaných ve sloučeninách, vznikají vedlejší produkty fermentace – aldehydy, ketony, může se měnit barva vody a vznikat zápach). [1, 3, 23]

Speciálním typem sanační technologie je fytoremediace. Fytoremediace využívá zvýšené schopnosti některých druhů rostlin akumulovat ve svém těle toxické látky, především těžké kovy, ale i toxické organické látky a některé soli (fyto-desalinace). Tato schopnost může vystupovat jako ochranná funkce: pokud organismus rostliny bezpečně uskladní toxické látky ve vakuolách, vyvolá pozření jejích např. listů odpudivé chuťové vjemy, nevolnost, či závažnější zdravotní potíže. Rostlina je tak schopna se bránit hmyzu a vyšším býložravcům. [24] Popel získaný spalováním biomasy těchto rostlin lze využít jako „bio-rodu“ – výchozí materiál pro výrobu kovů, jako např. Ni, Zn, Cd, Pb. Rostliny jsou schopny toxické látky také enzymaticky degradovat. [25] Fytoremediace může představovat šetrnou sanační technologii, existuje zde ale řada omezení: proces dekontaminace je velmi pomalý, není možná dekontaminace ve větší vzdálenosti od povrchu, rostliny nemusí mít vhodné podmínky k růstu a mohou negativně ovlivňovat biodiverzitu dané lokality [26].

2.2 Nanočástice kovového železa (nZVI)

Elementární železo ve formě nanočástic (nanoscale zerovalent iron, nZVI) vykazuje velký specifický povrch a s tím souvisejí dobré sorpční vlastnosti a vysoká reaktivita. Vzhledem k tomu, že je železo přirozenou součástí hornin, je využití částic nZVI při sanacích spojeno s nízkými riziky pro životní prostředí. Využití tohoto materiálu pro odstraňování kontaminantů z půdy, povrchových a podzemních vod je předmětem intenzivního výzkumu ve

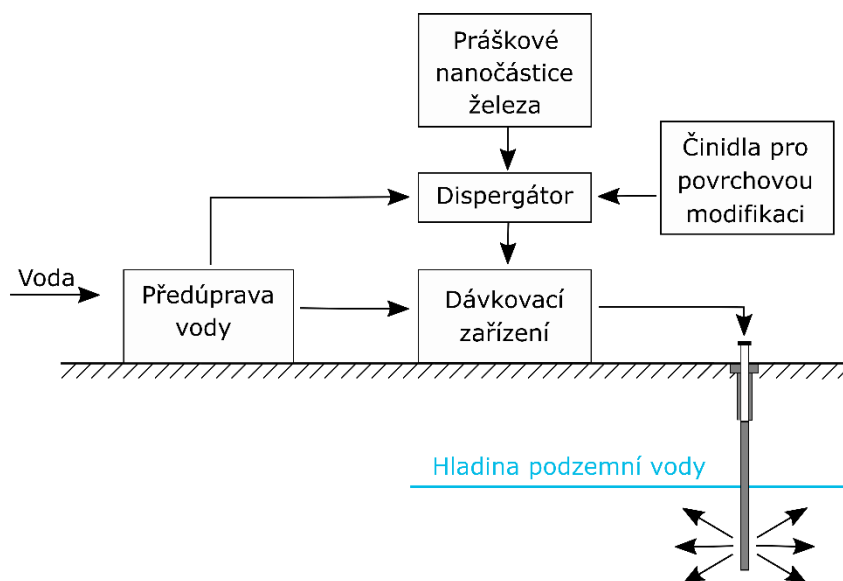
snaze nalézt alternativní řešení k nákladným a nedostatečně účinným konvenčním technologiím. [27]

2.2.1 Aplikace nZVI v sanačních technologiích

Nanočástice železa jsou do značné míry univerzálním činidlem pro *in situ* reduktivní sanace; prostudována je jejich interakce s řadou anorganických a organických kontaminantů [28, 29], nejčastěji jsou cílovými sloučeninami alifatické chlorderiváty uhlovodíků [30]. Na rozdíl od železa ve formě mikročástic, pilin a špon s rozměry v řádu desítek μm až jednotek mm , je zde možná aplikace částic nZVI prostřednictvím vrtů do oblasti ohniska znečištění a kontaminačního mraku.

Nanočástice jsou schopny migrovat horninovým prostředím. Migrační schopnost je kromě vlastností prostředí silně závislá na velikosti, resp. velikostní distribuci částic nZVI, a její stabilitě v průběhu času. Částice nZVI nejlépe migrují v dobře propustných písčítých a štěrkopískových horninách, tvořených zrny mnohem většími, než jsou částice nZVI. Naopak, v prostředí, ve kterém je velikost zrn srovnatelná s nZVI, jako např. jílu, nanočástice migrují jen velmi omezeně a jejich aplikace je málo účinná. [1, 3] Schopnost migrace negativně ovlivňuje výrazná tendence nZVI k agregaci – tvorbě shluků, jež je důsledkem velkého specifického povrchu, vysoké povrchové energie nanočástic a také magnetických interakcí (typických pro železo a jeho oxidy). Shluky, vzhledem k větším rozměrům, obtížně procházejí póry v hornině. Tyto póry se mohou ucpávat, dochází-li ke gelaci – zesíťování nanočástic. Omezujícím faktorem je také adsorpce nanočástic na okolní hornině. [3]

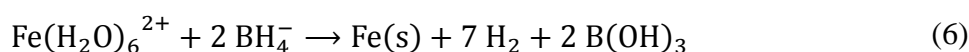
Obvyklý způsob aplikace je injektáž disperze nZVI do horninového prostředí prostřednictvím vertikálních hydrogeologických vrtů. Aplikace může probíhat gravitačně (samovolně, vlastní vahou činidla) nebo tlakově. Tlakovou injektáží se aplikace urychluje, částice nZVI pronikají prostředím lépe a do větší vzdálenosti. Lepší kontrolu nad směrem migrace lze získat čerpáním podzemní vody ve vybraném vrtu v okolí (vyčerpaná voda je však také kontaminována a je potřeba ji čistit). [3] Nanočástice pro sanační aplikace mohou být dodávány v podobě vodné disperze nebo práškové pod ochrannou atmosférou (dusík, argon). Vodnou disperzi je před vlastní aplikací potřeba naředit na požadovanou koncentraci, práškové nanočástice smísit s vodou; následně je provedena dispergace (homogenizace), při níž jsou rozrušeny přítomné shluky částic. Schéma zařízení je uvedeno na Obr. 2. Koncentrace částic nZVI v injektované disperzi je většinou do 5 g/l, někdy se používají vyšší koncentrace okolo 10, 15 až 30 g/l [30].



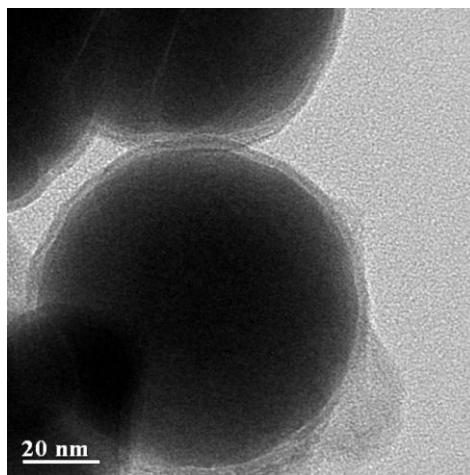
Obr. 2: Schéma zařízení pro aplikaci nanočástic železa do kontaminovaného horninového prostředí. Vodu pro připravovanou disperzi se potřeba nejprve zbavit rozpuštěného kyslíku, kontaminantů a nečistot. Následným smísením práškového nanomateriálu s vodou je vytvořena disperze. Dispergace (homogenizace) je prováděna po dobu asi 2 h (závisí na objemu disperze). Současně mohou být přidávána činidla za účelem povrchové modifikace nanočástic. Poté je připravená disperze ředěna na požadovanou koncentraci a prostřednictvím vertikálního vrtu zasakována do kontaminované zóny. Zpracováno podle Černík M. *et al.*, 2010. [3]

2.2.2 Příprava nanočástic železa

První odborné publikace popisující přípravu nanočástic železa vznikly v 70. letech 20. století (Chock, E. P. 1970 [31]). Významný rozvoj pokračoval v 90. letech 20. st. v souvislosti s použitím borohydridové metody (Glavee G. N. *et al.*, 1995 [32]; Wang C.-B. a Zhang W.-x., 1997 [33]). Při této metodě se využívá tetrahydridoboritan sodný či draselný, NaBH_4 , resp. KBH_4 , jako silné redukční činidlo pro redukci iontů přechodných kovů za vzniku černého, po vysušení pyroforického materiálu. Samotná metoda byla však popsána mnohem dříve (Schlesinger H. I. *et al.*, 1953 [34]). Reakci tetrahydridoboritanu se železnatými ionty ve vodném prostředí za vzniku nanočástic železa popisuje rovnice č. 6 [32].



Borohydridová metoda přípravy nanočástic železa je nenáročná na potřebné vybavení, produktem jsou sférické částice (Obr. 3), jejichž průměr se z více než 90 % nachází v rozmezí 1–100 nm, specifický povrch stanovený BET metodou činí okolo $30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [3].

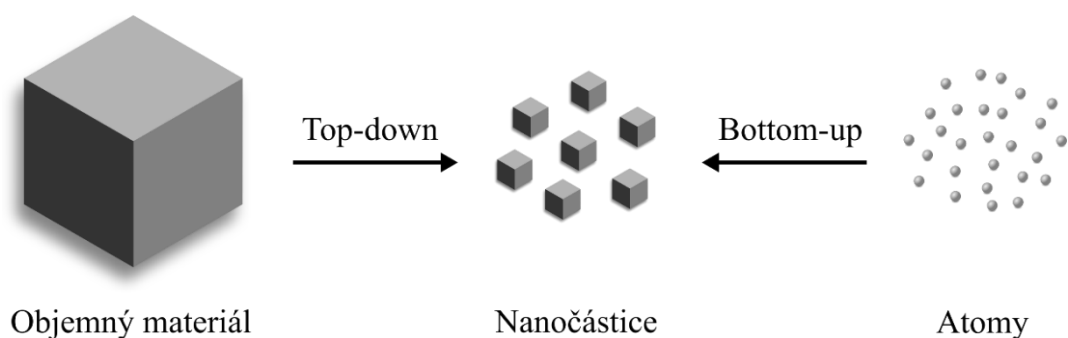


Obr. 3: Snímek nZVI čerstvě připraveného borohydridovou metodou pořízený pomocí HR-TEM. Na povrchu kulovité částice je patrná tenká oxidická slupka. Převzato ze Zhang Y. *et al.*, 2013. [35]

Uplatnění borohydridové metody je zejména v laboratorní syntéze malého množství materiálu; pro výrobu v průmyslovém měřítku jsou vhodnější jiné postupy, které nevyužívají tak nákladná redukční činidla jako jsou tetrahydridoboritany.

Nanočástice železa je možné připravit řadou chemických a fyzikálních postupů (Tab. 1). Základní dělení na „bottom-up“ a „top-down“ (Obr. 4) vychází ze zvoleného přístupu: jsou-li na počátku jednotlivé atomy postupně shlukovány a spojovány do klastrů, které narostou do nanometrových rozměrů, pak je postupováno „zdola nahoru“, tedy bottom-up. Naopak, je-li výchozí materiál makroskopických rozměrů a je docíleno tvorby fragmentů o rozměru nanočástic, jedná se o postup „shora dolů“, tedy top-down. [36]

Přípravy založené na bottom-up přístupu mohou být prováděny v roztoku nebo také v plynné fázi (např. kondenzace z par). V prvním případě lze vlastnosti získaných nanočástic vylepšit např. změnou disperzního prostředí. Redukce železnatých/železitých solí ve směsi voda-ethanol vede ke snížení velikosti částic a zvětšení specifického povrchu. Tím je dosaženo zvýšení reaktivity nanočástic. Mimo to ethanol zlepšuje odolnost částic nZVI vůči oxidaci a díky nižší polaritě molekul ethanolu oproti molekulám vody jsou částice nZVI v jeho prostředí stabilnější. [37, 38] Zmenšení částic a zvýšení specifické plochy povrchu lze také docílit pomocí ultrazvuku. Působením ultrazvuku během syntézy dochází také ke změně tvaru částic na jehličkovité. [39] Existuje řada metod, které aplikují principy „zelené“, environmentálně příznivé chemie nahrazením toxických redukčních činidel extrakty z rostlinného materiálu, např. listů čajovníku (*Camellia sinensis*) [40, 41].



Obr. 4: Schéma základních přístupů k syntéze nanočástic. Obr. vlastní.

Vyloučit spotřebu redukčních činidel zcela je možné v případě elektrochemických metod. Vložením elektrického napětí na dvě elektrody zhotovené z inertního materiálu (Pt) ponořené do roztoku obsahujícího ionty železa dojde k jejich redukcí a vyloučení z roztoku na katodě. Působením ultrazvuku je vyloučené železo ve formě nanočástic odstraňováno z povrchu elektrody. [42]

Mezi speciální metody patří termický rozklad pentakarbonylu železa, $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Rozkladem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (toxická sloučenina) v atmosféře argonu a v přítomnosti stabilizujícího surfaktantu trioktylfosfinoxidu při $340\text{ }^\circ\text{C}$ je možné získat sférické uniformní nanočástice železa o extrémně malém průměru 2 nm. [43]

V průmyslovém měřítku lze nanočástice železa vyrábět také redukcí oxidů a hydroxid-oxidů železa za vysokých teplot v atmosféře plynů s redukčními účinky. Prekurzorem může být např. goethit, $\alpha\text{-FeOOH}$, a to přírodní nebo uměle připravený. [44] Redukcí nanočástic oxidů a hydroxid-oxidů železa lze připravit nZVI s rozměry částic pod 20 nm [45].

Tab. 1: Vybrané metody přípravy nanočástic kovového železa

Přístup	Metoda	Odkaz
Bottom-up	Redukce $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iontů tetrahydridoboritanem	[29]
	Redukce $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iontů extraktem z rostlinného materiálu	[38]
	Syntéza za účasti ultrazvuku	[39]
	Elektrolýza roztoku solí Fe (II, III)	[42]
	Termický rozklad $\text{Fe}(\text{CO})_5$	[43]
	Kondenzace z par	[46]
Top-down	Mletí prekurzoru v kulových mlýnech	[47]
Další	Redukce oxidů a hydroxid-oxidů železa pomocí H_2 , CO^*	[44]

* Je-li prekurzorem částic nZVI nanostrukturní materiál, pak tuto metodu nelze jednoznačně zařadit. V opačném případě se může jednat o top-down metodu.

Top-down metody jsou založeny většinou na mechanickém rozrušování a zjemňování prekurzoru za tvorby prášku s částicemi o rozměru desítek až stovek nm. Čistě fyzikálním postupem je mletí ve speciálních kulových mlýnech. Jako výchozí materiál slouží práškové železo s částicemi o velikosti jednotek μm , které je v mlýnu ocelovými kuličkami rozdrce- no na nanočástice nepravidelného tvaru, většina o rozměru 10–50 nm (po 8 hodinách mle- tí) [47]. Výhodou této metody je absence redukčních činidel, vysoký výtěžek, minimum odpadu a možnost převedení do průmyslového měřítka.

2.2.3 *Modifikace nanočástic kovového železa*

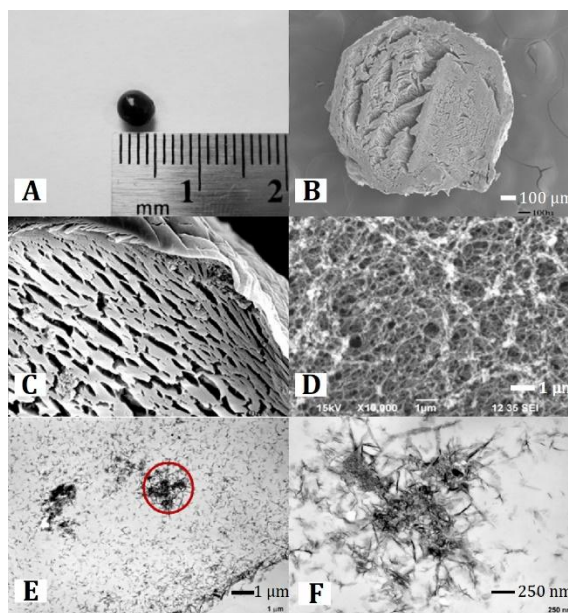
Účinnost nanočástic železa při in situ sanaci nepříznivě ovlivňuje několik jevů. Jedná se zejména o: a) aglomeraci a agregaci částic (viz oddíl 2.2.1), b) adsorpci částic na horni- nové prostředí a koloidy obsažené v podzemní vodě a c) vedlejší reakce (např. s vodou nebo rozpuštěným kyslíkem). Vlivem uvedených jevů dochází k omezení pohyblivosti čás- tic nZVI v horninovém prostředí a vyčerpávání jejich redukční kapacity potřebné k odstra- nění kontaminantů. Bylo proto vyvinuto mnoho způsobů, jak tato omezení překonat. [28, 48] Popsané přístupy k modifikaci zahrnují: a) koloidní stabilizaci nanočástic zabraňující jejich agregaci a aglomeraci a zlepšující jejich průchodnost prostředím, b) ukotvení nano- částic v matici pro některé typy aplikací, c) emulsifikaci pro zvýšení interakce s nepolár- ními látkami, d) sulfidaci částic pro zvýšení jejich reaktivity a elektronové selektivity [49] a e) zvýšení reaktivity tvorbou bimetalických nanočástic.

Dosáhnout ochrany povrchu nZVI je možné obalením částic vrstvou jiné látky, která zabrání tvorbě aglomerátů. Jako ochranná vrstva mohou sloužit adsorbované polární mak- romolekuly polymerů, díky nimž dojde ke změně povrchového náboje nZVI. Jsou-li pak jednotlivé částice nabitě např. záporně, nemohou se shlukovat působením odpuzivých elektrostatických sil. Příkladem takového polymeru je karboxymethylcelulóza (CMC), ne- toxická látka, vyráběná ve velkých množstvích pro řadu aplikací, mj. jako stabilizátor v potravinářství. U částic nZVI modifikovaných CMC byla zjištěna zvýšená reaktivita a pohyblivost v horninovém prostředí. [48, 50] Kromě organických polymerů bylo popsá- no využití anorganických látek, které dokáží současně zabránit aglomeraci nanočástic žele- za a zároveň zlepšit jejich transport prostředím. Pokrytím nZVI vrstvou hydroxidu vápena- tého, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dochází ke značnému zlepšení mobility a transportu prostředím; částice je ochráněna před oxidací, dokud není vrstva $\text{Ca}(\text{OH})_2$ rozpuštěna, pak se projeví prakticky neovlivněná reaktivita nanočástic železa. [51]

Depozicí nanočástic železa na povrch vhodného substrátu nebo jejich ukotvením v pórech nosiče lze částice účinně imobilizovat a zabezpečit tak jejich působení na potřebném místě, a to tak, aby nedocházelo ke ztrátě jejich reaktivity. Pro tyto účely byla vyvinuta řada technik využívajících jako nosič např. alginát vápenatý (biopolymer alginová kyselina je získáván z hnědých řas), který je netoxický, relativně málo rozpustný a dostatečně porézní. Snímky kuliček alginátu s nZVI jsou uvedeny na Obr. 5. Výhodou této metody je snadná separace kuliček alginátu vápenatého, pokud je aplikován na čištění vod; zejména lze uvažovat o odstraňování nebezpečných látek z pitné vody (popsáno bylo využití pro redukci dusičnanů a sloučenin arsenu). [52, 53]

Pro *in situ* sanaci míst kontaminovaných především chlorovanými rozpouštědly byla v John F. Kennedy Space Center (Florida, USA) vyvinuta technologie využívající nano-, příp. mikročástice železa v emulzi rostlinného oleje, tenzidu a vody. Částice železa jsou chráněny před oxidací zabráněním kontaktu s vodou, naopak organické látky a kontaminanty jako trichlorethylen pronikají do kapiček oleje a reagují s železem. [54]

Zvýšení reaktivity je jedním z cílů přípravy sulfidovaných a bimetalických nanočástic. Sulfidaci lze provést např. post-synteticky přidáním roztoku sulfidu či dithioničitanu ($S_2O_4^{2-}$) k disperzi nZVI. Jiné postupy sulfidace spočívají v současné reakci sulfidových

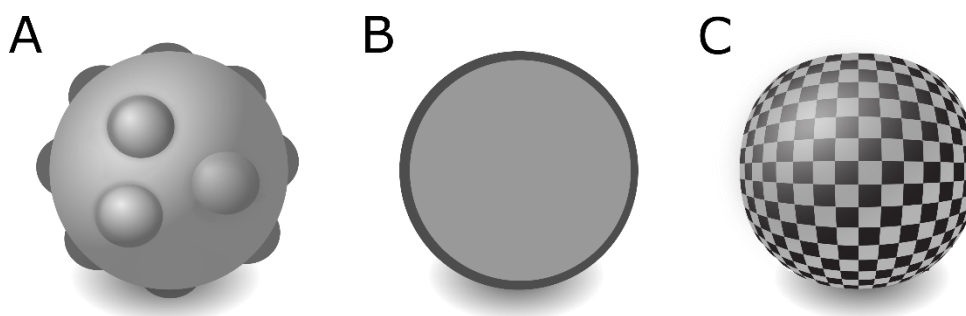


Obr. 5: Snímky alginátových kuliček s nanočásticemi železa zachycenými v pórech. A) Fotografie kuličky se zachyceným nZVI. B) SEM snímek řezu alginátové kuličky. C) SEM snímek povrchu kuličky s nZVI zachyceným v pórech. D) SEM snímek se stonásobným zvětšením oproti B), zachycena je vnitřní část kuličky. E) TEM snímek s patrným nerovnoměrným rozložením nZVI uvnitř alginátu vápenatého. F) Čtyřnásobně zvětšená oblast vyznačená na snímku E). Převzato z: Bezbaruah A. N. *et al.*, 2009. [52]

a železnatých iontů v roztoku za redukce tetrahydridboritanem sodným [55], mletí síry spolu s práškovým železem v kulovém mlýnu [56] a další, využívající jako prekurzor síry např. thioacetamid ($\text{H}_3\text{CC}(=\text{S})\text{NH}_2$), polysulfidy, sírany, thiosírany nebo oxid siřičitý [57].

Bimetalické nanočástice jsou tvořeny dvěma odlišnými kovy, z nichž jeden je obvykle obsažen v malém množství. Železo, jako základní materiál částic, se kombinuje nejčastěji s palladiem, niklem, mědí, ale také se stříbrem, platinou nebo kobaltem. Pro přípravu bimetalických nanočástic existují tři základní postupy [58]:

1. Dopace povrchu již připraveného nZVI ušlechtilým kovem přidáním roztoku soli obsahující kation daného kovu k disperzi nZVI. Tím dojde částečnému či úplnému pokrytí povrchu nanočástice železa vyredukovaným druhým kovem. V případě částečného pokrytí se vytváří ostrůvkovitá struktura (Obr. 6. A), úplným pokrytím vzniká core-shell struktura (Obr. 6. B).
2. Současná redukce $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ iontů společně s ionty ušlechtilého kovu, vznikají tak nanočástice slitin (Obr. 6. C).
3. Současné mletí dvou (příp. více) kovů ve formě prášku v kulovém mlýnu. Možná je také kombinace s postupem popsáným v bodě 1. Zhang S.-S. *et al.*, 2018 připravili Ni/Fe bimetalické nanočástice rozemletím směsi prášku získaného z houbovitého železa s roztokem chloridu nikelnatého v ethanolu. Následně ukázali, že nanočástice připravené kombinovaným postupem jsou účinnější při dechloraci 4-chlorfenolu než ty připravené jen mletím směsi práškových kovů nebo depozicí z roztoku (bod 1). [59]



Obr. 6: Schéma základních typů bimetalických nanočástic. A) Nanočástice základního kovu s ostrůvkovitým povrchem druhého kovu. B) Souvislá vrstva jednoho z kovů na povrchu tvoří core-shell strukturu nanočástice. C) Celý objem nanočástice tvoří slitina dvou kovů. Vytvořeno podle [58].

Výhodou sulfidovaných a bimetalických nZVI částic je vyšší reaktivita (rychlejší odbourání kontaminantu) oproti nemodifikovaným nZVI částicím. Výsledky jednotlivých studií pro konkrétní modifikace je ale obtížné mezi sebou porovnávat, protože vždy výrazně závisí na konkrétních experimentálních podmínkách.

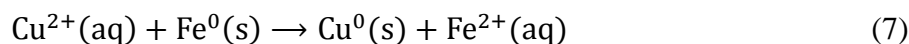
2.3 Nanočástice železa povrchově modifikované mědí (Cu-nZVI)

Povrchová modifikace kovových částic ušlechtilým kovem vede ke zvýšení jejich reaktivity při odbourávání kontaminantů. Možnou příčinou je urychlení oxidace základního nula-mocného kovu, jelikož se takový bimetalický systém chová jako by byl tvořen množstvím galvanických článků. Železo, příp. jiný základní kov, představuje anodu (na té probíhá oxidace) a ušlechtilý kov katodu (zůstává beze změny, je chráněna před oxidací). [60] Významný vliv na reaktivitu mají katalytické vlastnosti ušlechtilých kovů, zejména palladia, při hydrogenaci toxických derivátů uhlovodíků. V tomto případě je účinnost hydrogenace (degradace) závislá na schopnosti ušlechtilého prvku produkovat a adsorbovat na svém povrchu atomární vodík. [61]

Reaktivita částic železa dopovaných odlišnými kovy je různá v závislosti na použitém dopantu; podle Kim Y.-H. a Carraway E. R., 2003 [4] je pořadí Pd/Fe > Ni/Fe > Cu/Fe > Fe při degradaci trichlorethylenu. Dopování nZVI palladiem poskytuje obvykle velmi dobré výsledky, ale rozsáhlejší využití této modifikace je limitováno vysokou cenou palladia (a jeho sloučenin) a také jeho toxicitou. V případě niklu je limitujícím faktorem zdravotní riziko v důsledku toxicity a karcinogenity [5]. Při zohlednění ceny a toxicity ušlechtilých kovů tak představuje použití mědi k povrchové modifikaci výhodný způsob zlepšení reaktivity částic. Pravděpodobně první využití práškového železa (nikoliv nanočástic) povrchově modifikovaného mědí a také dalších bimetalických materiálů v environmentálních technologiích popisuje patent Sweenyho a Fischera z roku 1973 [19].

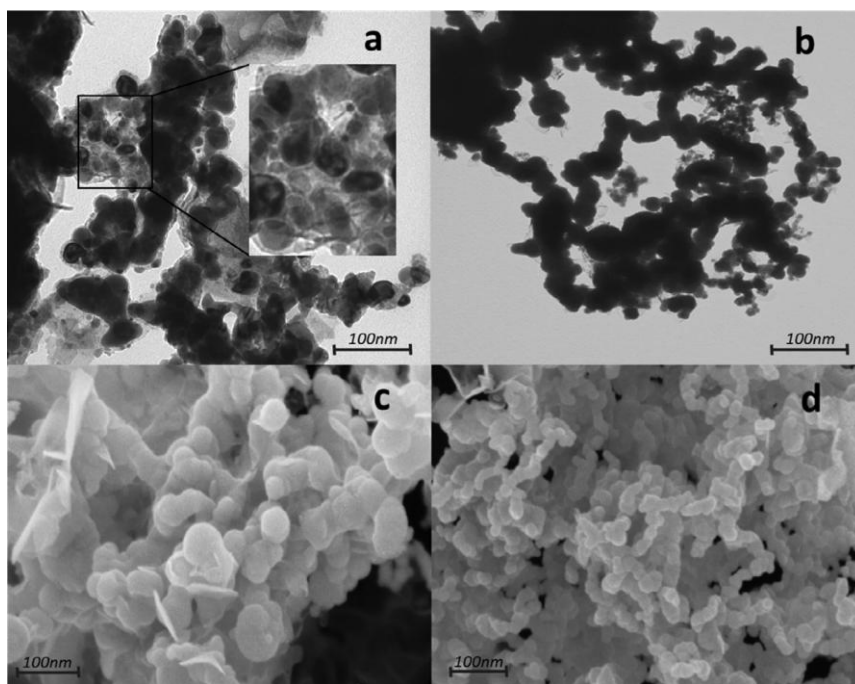
2.3.1 Příprava Cu-nZVI

Modifikace povrchu nanočástic železa mědí je nejčastěji prováděna přidáním roztoku měďnaté soli (např. $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) k disperzi nanočástic železa. Při tom dochází k oxidačně-redukční reakci schematicky zapsané rovnicí č. 7. Jestliže je v reakční směsi nadbytek železa, dojde k rozpuštění jen jeho malé části a jeho povrch se částečně pokryje vyredukovanou mědí.



Tento postup přípravy bimetalických nanočástic označovaný také jako reduktivní de-
pozice [62] je možné aplikovat na řadu dalších systémů, např. Ni/Fe, Pd/Fe, Pd/Zn. Pod-
mínkou, aby došlo k depozici druhého kovu, je vyšší hodnota oxidačně-redukčního poten-
ciálu pro tento kov než pro kov, který tvoří jádro nanočástice, tzn. železo, zinek apod. Ob-
dobně se připravují také sulfidované nanočástice železa (je-li ovšem sulfidačním činidlem
přímo sulfid, dochází pouze k vysrážení FeS na povrchu částice nZVI a nikoliv k redukci).

Nanočástice železa sloužící jako výchozí materiál pro následnou modifikaci mědi jsou
obvykle v dosud publikovaných studiích (vybrané studie jsou uvedeny v Tab. 2, příklad
modifikovaných Cu-nZVI částic na Obr. 7) připravovány v laboratorních podmínkách bo-
rohydridovou metodou. Syntéza je prováděna za nepřístupu kyslíku v inertní atmosféře,
případně v evakuované aparatuře. V této práci jsou výchozím materiálem průmyslově vy-
ráběné nanočástice od firmy NANO IRON s.r.o.



**Obr. 7: Snímky Cu-nZVI částic stabilizovaných pomocí polyvinylpyrrolidonu (PVP). A) Sní-
mek PVP/Cu-nZVI s core-shell strukturou nanočástic patrnou ve výřezu, pořízený pomocí TEM.
B) Snímek samotných Cu-nZVI částic, pořízený pomocí TEM. C, D) Snímky PVP/Cu-nZVI poří-
zené pomocí SEM. Převzato z Chen L. *et al.*, 2019 [63].**

Tab. 2: Přehled vybraných studií týkajících se nanočástic železa povrchově modifikovaných mědi. Uvedeny jsou způsoby modifikace Cu-nZVI, výchozí látky použité pro syntézu, podmínky, za jakých syntéza a následné testy reaktivity probíhaly a zjištěné optimální podmínky pro odbourávání kontaminantu.

Modifikace, odbourávaná látka	Výchozí látky	Podmínky, sledované parametry	Zjištěné optimální podmínky pro odbourávání
Cu-nZVI [64] tetrabromobisfenol A	FeCl ₃ ·6H ₂ O NaBH ₄ CuCl ₂ ·2H ₂ O	anoxické, atmosféra N ₂ poměr Cu/Fe teplota, pH	0,5 hm. % Cu vyšší teplota (40 °C) slabě kyselé prostředí (pH 6)
Syntéza Cu-nZVI s využitím extraktu zeleného čaje [65] ciprofloxacín	FeSO ₄ ·7H ₂ O NaBH ₄ zelený čaj CuSO ₄ ·5H ₂ O	anoxické, atmosféra N ₂ poměr Cu/Fe redukční činidlo teplota, pH vnější magnetické pole	8 hm. % Cu zelená syntéza* vyšší teplota (40 °C) slabě kyselé prostředí (pH 6) slabé magnetické pole (5 mT)
Stabilizace Cu-nZVI pomocí polyvinylpyrrolidonu [63] ciprofloxacín	FeSO ₄ ·7H ₂ O NaBH ₄ CuSO ₄ ·5H ₂ O PVP	anoxické, atmosféra N ₂ stabilizační činidlo teplota, pH vnější magnetické pole	4 hm. % Cu stabilizace PVP lépe než bez ní vyšší teplota (35 °C) slabě kyselé prostředí (pH 6) slabé magnetické pole (2 mT)
Využití aktivního uhlí jako nosiče pro Cu-nZVI [66] γ-HCH	FeSO ₄ ·7H ₂ O KBH ₄ CuSO ₄ aktivní uhlí	anoxické, atmosféra N ₂ poměr Cu/Fe vliv nosiče	6 hm. % Cu přítomnost aktivního uhlí
Stabilizace Cu-nZVI pomocí chitosanu [67] Cr(VI)	FeSO ₄ ·7H ₂ O NaBH ₄ CuSO ₄ ·5H ₂ O chitosan	anaerobní (vakuum) stabilizační činidlo poměr Cu/Fe teplota, pH	3 hm. % Cu 2 hm. % chitosanu vyšší teplota (35 °C) kyselé prostředí (pH 3)

*odbourávání vybraného kontaminantu je účinnější s využitím nanočástic připravených pomocí extraktu ze zeleného čaje jako redukčního činidla

Optimální podmínky pro odbourávání jsou specifické pro dané kontaminanty a modifikace, obecně ale výsledky studií (viz Tab. 2) ukazují, že mírně kyselé prostředí a zvýšená teplota pozitivně ovlivňují reaktivitu Cu-nZVI. Dalším významným parametrem ovlivňujícím reaktivitu je poměr množství železa tvořícího částice a mědi navázané na jejich povrchu. Podle Bransfield S. J. *et al.*, 2006, je největší nárůst reaktivity mikročástic železa při takovém množství navázané mědi, které odpovídá pokrytí částice jednou monovrstvou atomů mědi. Dalším zvyšováním množství mědi roste reaktivita již minimálně. Toto množství při specifickém povrchu mikročástic železa přibližně 0,4 m²·g⁻¹ odpovídá

10 $\mu\text{mol Cu/g Fe}$, tj. asi 0,6 mg Cu/g Fe (0,06 hm. % Cu). [68] Obdobným výpočtem pro nanočástice železa s plochou povrchu $33,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [33] bychom dospěli k hodnotě přibližně stonásobné, tedy asi 6 hm. % mědi. Experimentálně zjištěné optimální hodnoty se obvykle pohybují v jednotkách procent.

2.3.2 Využití nanomateriálů na bázi Cu-Fe

Bimetalické Cu-Fe nanomateriály nalézají potenciální uplatnění v environmentálních technologiích díky jejich vysoké reaktivitě vůči kontaminantům. Kromě vysoké reaktivity však tyto materiály vykazují také katalytické a antibakteriální vlastnosti, které rozšiřují potenciální oblast jejich využití.

Nanočástice slitiny železa s mědí mohou sloužit jako elektrokatalyzátory pro zinko-vzdušné články. Zde dochází k oxidaci zinku vzdušným kyslíkem a slitina Cu-Fe usnadňuje redukci kyslíku za tvorby hydroxidových aniontů. Výchozími látkami pro syntézu nanočástic slitiny byly acetylacetonát železnatý a chlorofylin (prekurzor mědi). Nejprve byl připraven roztok těchto látek ve směsi vody a ethanolu, po odstranění rozpouštědla byla směs zahřívána 1 h při $800 \text{ }^\circ\text{C}$ v atmosféře argonu. [69]

Antibakteriální vlastnosti využitelné v lékařství nebo při čištění pitné vody jsou spojovány zejména s nanomateriály na bázi stříbra. Pro lidský organismus jsou ale nanočástice stříbra i v malých dávkách cytotoxické a genotoxické [70]. Alternativu představují nanomateriály obsahující měď, která je oproti stříbru dostupnější, pro organismus je to prvek esenciální, navíc existují v metabolismu mechanismy umožňující regulaci hladiny mědi a vylučování jejího nadbytečného množství [6].

Syntézou nanokompozitu železa a mědi (obsahujícím oxidy těchto prvků) na povrchu částic říčního písku byl vytvořen systém pro filtraci vody zajišťující odstranění mikroorganismů a současně také iontů těžkých kovů [71]. Materiál připravený stejným způsobem jako v předchozím případě, tj. vysrážením roztoku FeCl_2 a FeCl_3 pomocí vodného roztoku amoniaku, přidáním pevného síranu měďnatého, následnou redukcí hydrazinem a stabilizací roztokem jodu, byl využit také na impregnaci bavlny s cílem získat multifunkční obvazový materiál. Výsledky *in vitro* a *in vivo* experimentů prokázaly antimikrobiální aktivitu vůči řadě mikroorganismů a schopnost urychlení hojení ošetřené rány. [72]

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část obsahuje dvě hlavní části: v první části jsou uvedeny použité chemikálie a laboratorní vybavení, druhá část obsahuje popis použitých metod.

3.1 Použitý materiál a vybavení

Všechny použité chemikálie jsou uvedeny v Tab. 3. Výchozím materiálem využitým při veškerých experimentech byly práškové nanočástice bez povrchové úpravy vyráběné pod označením NANO FER 25P. Jedná se o černošedý pyroforický prášek s více než 80% obsahem elementárního železa Fe^0 , průměrná velikost částic (D_{50}) je menší než 50 nm, jejich specifický povrch je větší než $25 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. [73] Veškeré operace s práškovými nanočásticemi byly prováděny v inertní atmosféře.

Tab. 3: Přehled použitých chemikálií

Název látky, vzorec, čistota	Výrobce/dodavatel
NANO FER 25P	NANO IRON
trihydrát dusičnanu měďnatého, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99 \%$	PENTA, Sigma-Aldrich
chlorid měďnatý (bezvodý), CuCl_2 , $\geq 98 \%$	Sigma-Aldrich
dihydrát chloridu měďnatého, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98 \%$	Merck
pentahydrát síranu měďnatého, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\geq 99 \%$	PENTA
trichlorethylen (TCE), C_2HCl_3 , analytický standard, 99,9 %	Fluka Analytical
nonahydrát sulfidu sodného, $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98,0 \%$	Alfa Aesar

Stanovení koncentrace měďnatých iontů po přidání k disperzi částic nZVI a jejího vývoje v čase bylo provedeno pomocí atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ETA-AAS). Přístroj ContrAA[®] 600 (Analytik Jena AG, Německo) je vybaven xenonovou výbojkou, sloužící jako kontinuální zdroj záření, grafitovou pecí, dvojitým echelle monochromátorem a CCD detektorem. Disperze ve skleněných vialkách o objemu 42,2 ml byly po dobu experimentu umístěny ve vertikálním rotátoru PTR-35 (Grant Instruments, UK).

Pro sledování vývoje pH a oxidačně-redukčního potenciálu (ORP) v disperzích nZVI s měďnatými solemi byl využit multimetr Multi 3630 IDS (WTW, Německo).

K multimetru byly připojeny elektrody pro měření pH (SenTix[®] 940, WTW) a oxidačně-redukčního potenciálu (SenTix[®] ORP-T 900, WTW). Obě elektrody jsou vybaveny teplotním senzorem, SenTix[®] 940 je kombinovaná elektroda s gelovým elektrolytem a plastovým tělem, SenTix[®] ORP-T 900 je kombinovaná elektroda obsahující platinovou měrnou elektrodu, chloridostříbrnou referenční elektrodu, roztok chloridu draselného o koncentraci 3 mol·dm⁻³ jako elektrolyt, skleněné tělo a keramické spojení s okolím. Míchání disperze nZVI během experimentu bylo zajištěno lopatkami teflonové hřídele upevněné v hřídelovém míchadle BDC2002 Compact Digital (Caframo, Kanada).

Stanovení celkové koncentrace sloučenin síry v disperzi Cu-nZVI připravené s využitím síranu měďnatého bylo provedeno pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem na přístroji 7700x ICP-MS (Agilent Technologies, USA).

Charakterizace modifikovaných nanočástic byla provedena s využitím následujících metod a přístrojů: transmisní elektronová mikroskopie (TEM) pomocí přístroje JEM-2100 (JEOL, Japonsko), vybaveného elektronovým dělem s krystalem boridu lanthanového LaB₆; přístroj využívá urychlující napětí 80–200 kV, mezní bodové rozlišení je 0,194 nm. Dále byla využita energiově disperzní rentgenová spektroskopie (EDX), integrovaná v použitém elektronovém mikroskopu, rentgenová prášková difrakce (XRD) na přístroji Empyrean (PANalytical, Nizozemsko), pracujícím v Bragg-Brentanově geometrii, a rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) – přístroj PHI 5000 VersaProbe II (Physical Electronics, USA) byl vybaven monochromatickým Al K_α zdrojem rentgenového záření, detekované fotoelektrony pocházejí z hloubky maximálně 10 nm pod povrchem vzorku.

Reakční směsi pro testování reaktivity Cu-nZVI vůči TCE byly připravovány v rukavicovém boxu s argonovou atmosférou. Jako reakční nádoby byly použity skleněné vialky o objemu 42,2 ml (VWR) s teflonovými Mininert ventily s on/off uzávěrem a septem (Supelco, Sigma-Aldrich). Pro homogenizaci připravených disperzí byl využit dispergátor T 18 basic ULTRA-TURRAX[®] (IKA, Německo). Vialky byly po dobu experimentu umístěné na horizontální třepače SM-30 (Edmund Bühler, Německo).

Analýza TCE a degradačních produktů byla provedena pomocí plynového chromatografu 7890B (Agilent Technologies, USA) vybaveného MXT-Q BOND kolonou (Restek, USA) následovanou plamenovým ionizačním detektorem (FID) pro detekci ethanu, ethylenu, acetylenu a propanu, Carboxen-1010 PLOT kolonou (Supelco, USA) následovanou tepelně vodivostním detektorem (TCD) pro detekci vodíku a Rt-Q-BOND PLOT kolonou (Restek, USA) následovanou Rtx-VMS kapilární kolonou (Restek, USA) a detektorem elektronového záchytu (μECD) pro detekci TCE a dalších chlorovaných uhlovodíků.

Použitý software zahrnuje programy HighScore Plus (Malvern Panalytical) pro vyhodnocení záznamů z rentgenové difrakce, MultiPak (Ulvac-PHI) pro vyhodnocení XPS spekter, OpenLab CDS ChemStation (Agilent Technologies) pro zpracování chromatogramů, programy Microsoft Office a Mendeley.

3.2 Použité metody

3.2.1 Příprava disperzí částic Cu-nZVI a sledování koncentrace Cu^{2+}

Experimenty pro sledování vývoje koncentrace měďnatých iontů byly provedeny s následujícími parametry: obsah nZVI v disperzi byl 20 hm. %, tj. každých 100 g disperze obsahovalo 20 g nZVI a 80 g vody, a hmotnostní poměr nZVI a mědi byl 100 : 1. Práškové nanočástice jsou v tomto postupu smíchány s roztokem měďnaté soli. Požadovaná koncentrace tohoto roztoku je tedy 0,2 g mědi (poměr 100 : 1) na 80 g vody, což odpovídá $2,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Rozpuštěním příslušného množství měďnaté soli (0,475 g trihydrátu dusičnanu měďnatého) v menším množství deionizované vody v odměrné baňce o objemu 50 ml a doplněním po rysku byl připraven zásobní roztok o koncentraci měďnatých iontů $2,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$. Pro zachování anoxických podmínek byla deionizovaná voda před použitím probublávána dusíkem po dobu alespoň 30 min. Dále byly v rukavicovém boxu odváženy 4,0 g nZVI do tří vialek o objemu 42,2 ml. V prostoru mimo rukavicový box bylo do vialek přes septum pomocí plastové injekční stříkačky o objemu 10 ml vpraveno 16 ml roztoku dusičnanu měďnatého. Vždy před vyjmutím stříkačky byla z vialek odebrána část plynné fáze, aby se uvnitř nevytvářel přílišný přetlak. Ihned poté byly vialky umístěny do ultrazvukové lázně po dobu 1,5 min a pak do vertikálního rotátoru při 40 rpm.

Vzorky pro stanovení koncentrace měďnatých iontů pomocí ETA-AAS byly odebírány v čase 0 (tj. samotný roztok dusičnanu měďnatého), 5 min, 15, 30, 60 a 120 min. Vždy byly odebrány přibližně 2 ml disperze, které byly pak přefiltrovány přes diskové stříkačkové filtry LUT 25 mm, velikost pórů $0,22 \mu\text{m}$, PES, do mikrozkušavky typu Eppendorf. Filtry byly před použitím kondicionovány malým množstvím ethanolu a ekvilibrovány malým množstvím deionizované vody, pro snížení zkreslení výsledku nebyl do mikrozkušavek převáděn počáteční filtrát; filtry nebyly používány opakovaně.

Kalibrace přístroje pro stanovení měďnatých iontů byla provedena s využitím řady roztoků připravených ředěním standardního kalibračního roztoku „Copper Standard for

AAS, TraceCERT[®], 1000 mg/L Cu in nitric acid“ (Sigma-Aldrich). Stanovení probíhalo při vlnové délce 324,8 nm.

3.2.2 Sledování vývoje pH a ORP v disperzích Cu-nZVI

Vývoj pH a oxidačně-redukčního potenciálu v disperzích Cu-nZVI byl sledován po dobu 24 h. Pro modifikaci povrchu nZVI v tomto experimentu byly využity tři běžné měďnaté soli: trihydrát dusičnanu měďnatého, bezvodý chlorid měďnatý a pentahydrát síranu měďnatého.

Připravované disperze měly stejné parametry jako v předchozím experimentu, jejich objem byl vzhledem k uspořádání aparatury zvětšen desetinásobně. Složení disperzí tedy bylo vždy 40 g nZVI, 160 ml odkysličené deionizované vody a příslušné množství vybrané měďnaté soli, které odpovídalo poměru nZVI a mědi 100 : 1. Potřebné navážky měďnatých solí spolu s dále používaným označením výsledných disperzí jsou uvedeny v Tab. 4.

Tab. 4: Navážky měďnatých solí pro přípravu disperzí Cu-nZVI využitých při sledování pH a oxidačně-redukčního potenciálu (ORP), označení takto připravených disperzí.

Měďnatá sůl	Navážka	Označení
CuCl ₂ (bezv.)	0,846 g	1-Cl-Cu-nZVI
Cu(NO ₃) ₂ ·3H ₂ O	1,521 g	1-NO ₃ -Cu-nZVI
CuSO ₄ ·5H ₂ O	1,572 g	1-SO ₄ -Cu-nZVI

Postup přípravy byl oproti předchozímu upraven tak, aby bylo možné co nejlépe zachytit počátek reakce. Nanočástice železa navážené v trojhrdlé baňce s kulatým dnem o objemu 250 ml byly nejprve rozdispergovány v 80 ml deionizované vody pomocí ultrazvukové lázně, pak byly vloženy elektrody, spuštěno míchání a až poté bylo přidáno 80 ml roztoku měďnaté soli. Elektrody byly upevněny v postranních tubusech trojhrdlé baňky. Hřídel s lopatkami procházela teflonovým vodícím nástavcem, který byl upevněn ve středovém hrdle baňky. Jedním z postranních tubusů byl do baňky zaveden přívod dusíku.

Naměřené hodnoty pH a ORP byly zaznamenávány automaticky v počátečních 10 min každých 10 s, zbylých 1430 min (celkem 24 h) každých 30 s, současně byla zaznamenávána také teplota disperze.

Používaná elektroda pro měření pH byla kalibrována pomocí dvou tlumivých roztoků s pH 7,00 a 9,21. Pro ověření správnosti měření ORP elektrody byl využit ORP pufr

s hodnotou U_H 427 mV. Získané hodnoty pH byly korigovány na teplotu 25 °C užitím vztahu vyjádřeného rovnicí č. 8 [74].

$$pH_{korig} = pH_{exp} + 0,003(pH_{exp} - 7)(T - 25 \text{ } ^\circ\text{C}) \quad (8)$$

Získané hodnoty ORP byly vztaženy k referenční chloridostříbrné elektrodě (součást používané kombinované elektrody). Pro převedení těchto hodnot na potenciál vůči standardní vodíkové elektrodě E_h bylo potřeba k naměřeným hodnotám ORP přičíst potenciál referenční elektrody E_{ref} dle rovnice č. 9 (pro teplotu 25 °C platí $E_{ref} = +207$ mV). [75]

$$E_h = ORP + E_{ref} \quad (9)$$

3.2.3 *Materiálová charakterizace částic Cu-nZVI*

Charakterizace pomocí transmisní elektronové mikroskopie a energiově disperzní rentgenová spektroskopie byla provedena u nanočástic železa modifikovaných mědí připravených s využitím chloridu, síranu a dusičnanu měďnatého. Nejprve byly připraveny disperze částic Cu-nZVI: 4,0 g nZVI byly rozdispergovány v 16 ml roztoku měďnaté soli (poměr nZVI a Cu byl 100 : 1) v odkysličené deionizované vodě. Vialky s disperzemi byly umístěny do vertikálního rotátoru po dobu 1 hod při 40 rpm. Poté byl ke dnu vialek přiložen permanentní magnet, provedena dekantace, přidáno asi 10 ml ethanolu a opět dekantace (zopakováno celkem dvakrát). Nakonec bylo opět přidáno asi 10 ml ethanolu. Před odebráním vzorku pro charakterizaci byla provedena dispergace, malé množství disperze bylo nakápnuto na zlatou síťku o průměru 3 mm pokrytou uhlíkovým filmem a po odpaření ethanolu byly vzorky připraveny pro vložení do přístroje.

Vzorky pro charakterizaci pomocí rentgenové práškové difrakce byly odebrány z výše popsaných disperzí. Po vysušení v inertní atmosféře bylo malé množství částic Cu-nZVI převedeno na bezdifrakční křemíkovou destičku a překryto kaptonovou fólií pro zamezení oxidace částic, difrakční záznam byl získáván v rozsahu úhlů 5–105° 2 θ .

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie byla realizována při laboratorní teplotě (21 °C) a za ultravysokého vakua ($1,6 \cdot 10^{-7}$ Pa). Použité parametry při měření přehledových spekter byly: energie průchodu „pass energy“ 187,850 eV, rozlišení „electronvolt step“ 0,8 eV; při měření spekter s vysokým rozlišením byly parametry „pass energy“ 23,500 eV a „electronvolt step“ 0,2 eV. Při měření bylo vždy využito kompenzace náboje na povrchu

vzorku duálním svazkem. Všechny hodnoty vazebných energií ve spektrech jsou vztaženy k C-C vazbě uhlíkového píku C1s na energii 284,80 eV.

3.2.4 *Testování reaktivity Cu-nZVI vůči TCE*

Schopnost nanočástic železa povrchově modifikovaných mědí reagovat s trichlorethylenem, zvoleným jako modelový kontaminant, byla zjišťována pomocí tří denních a osmidenních testů. Pro stanovení množství odbouraného TCE a degradačních produktů byla využita rovnovážná (statická) headspace analýza pomocí plynové chromatografie (HS-GC). Experimenty byly prováděny ve skleněných vialkách o objemu 42,2 ml s teflonovými Mininert uzávěry. Po celou dobu experimentu byly udržovány anoxické podmínky – inertní atmosféru tvořil argon (Ar). Poměr vodné fáze a plynné fáze byl vždy 20 ml : 22,2 ml.

3.2.4.1 **Příprava vzorků pro analýzu pomocí HS-GC**

Vzorky pro analýzu byly připraveny následujícím postupem: v rukavicovém boxu byly připraveny zásobní roztoky tří vybraných měďnatých solí (chlorid, dusičnan a síran) v odměrných baňkách o objemu 25 ml. Z těchto roztoků bylo odebráno 16 ml (množství obsažené mědi ve formě iontů odpovídalo výslednému hmotnostnímu poměru vůči nZVI 1 : 100) a přidáno k 4,0 g nZVI ve vialkách. Směsi byly homogenizovány pomocí ručního dispergátoru po dobu 2 min. Vialky s vytvořenými 20% disperzemi Cu-nZVI byly umístěny na horizontální třepačku, kde byly ponechány 1 hodinu při 160 rpm. Poté bylo z každé vialky odebráno 80 µl disperze do pěti vialek obsahujících 20 ml ultračisté vody (Millipore Milli-Q Gradient A10) (rozpuštěný kyslíku byl odstraněn probubláváním vody v zásobní lahvi dusíkem po dobu alespoň 30 min). Takto bylo získáno pro každou použitou měďnatou sůl pět replik; obsah nZVI ve vialkách byl 20 mg a jeho koncentrace v disperzi byla 1 g·l⁻¹. Do vialek opatřených Mininert ventily bylo dále přidáno 50 µl 60% propanu v dusíku jako vnitřního standardu pro kontrolu případného úniku plynné fáze z vialek a 50 µl roztoku TCE v methanolu. Obsah TCE v 50 µl roztoku byl 0,4 mg, počáteční koncentrace TCE ve 20 ml disperze tak byla 20 mg·l⁻¹. Vialky byly pak ponechány bez přístupu světla na horizontální třepačce při 125 rpm.

Před odběrem vzorku headspace byl zaznamenán přetlak ve vialkách (způsobený vodíkem vzniklým redukcí vody) jako objem plynu, o který se posunul píst vložené injekční stříkačky se zábrusovým pístem. Dále bylo do vialky se vzorkem dávkováno 25 µl dusíku,

aby byla vyrovnána změna tlaku způsobená následným odběrem vzorku headspace. Do vyhřívaného inletu chromatografu (110 °C) bylo pak manuálně dávkováno 25 µl plynné fáze z vialky s reakční směsí.

Druhá série experimentů byla sestavena pro různé poměry nZVI : Cu za použití jedné měďnaté soli vybrané jako nejvhodnější z předchozího experimentu. Výchozí solí byl zvolen chlorid měďnatý; jeho navážky odpovídaly poměrům nZVI a mědi v připravených disperzích 100 : 5 a 100 : 15. Obě disperze byly připraveny jak výše popsáním způsobem, tak i způsobem, při kterém bylo potřebné množství $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ rozpuštěno v 1 resp. 3 ml Milli-Q vody a tento roztok byl postupně přidáván během dispergace nZVI v 15 resp. 13 ml vody.

Odbourávání TCE pomocí nZVI modifikovaného mědí a zároveň sulfidací bylo testováno v poslední řadě experimentů. Příprava materiálu byla provedena dvěma způsoby: (1) 5-Cu-1-S-nZVI: Nejprve byla připravena disperze 4,0 g nZVI v 15 ml roztoku chloridu měďnatého (zvolený hm. poměr nZVI a Cu byl 100 : 5) a pak, během dispergace, byl přidáván roztok sulfidu sodného o objemu 1 ml (poměr nZVI a síry 100 : 1). (2) 1-S-5-Cu-nZVI: Do disperze nZVI v 15 ml roztoku sulfidu sodného se zachováním stejného poměru síry a nZVI jako v předchozím postupu byl během dispergace přidáván 1 ml roztoku chloridu měďnatého opět se zachováním stejného poměru jako předtím. Všechny připravené materiály (disperze) jsou shrnuty v Tab.5.

Tab. 5: Souhrn připravených materiálů (disperzí)

Označení	nZVI : Cu	Použitá měďnatá sůl
1-Cl-Cu-nZVI		chlorid
1-NO ₃ -Cu-nZVI	100 : 1	síran
1-SO ₄ -Cu-nZVI		dusičnan
5-Cl-Cu-nZVI	100 : 5	
15-Cl-Cu-nZVI	100 : 15	
D-5-Cl-Cu-nZVI*	100 : 5	
D-15-Cl-Cu-nZVI*	100 : 15	chlorid
5-Cu-1-S-nZVI†		
1-S-5-Cu-nZVI†	100 : 5	

*Odlišný způsob dispergace (kap. 3.2.4.1)

†Pořadí Cu a S zde udává, v jakém sledu jsou k částicím nZVI přidávány roztoky měďnaté soli a sulfidu sodného

3.2.4.2 Zpracování výsledků HS-GC a výpočty elektronové účinnosti

Výchozími údaji pro výpočty koncentrací analyzovaných látek byly plochy chromatografických píků A . Plochy píků byly integrovány automaticky a zkontrolovány. V případě potřeby byla provedena manuální integrace. Kvantifikace všech analytů v plynné fázi byla provedena na základě lineární pětibodové kalibrace. S využitím stavové rovnice ideálního plynu a Henryho zákona byly vypočteny: a) hmotnost látky v plynné fázi (headspace) m_{HS} , b) hmotnost látky v kapalně fázi m_{aq} , c) hmotnostní koncentrace látky v případě, že by se všechna nacházela v kapalně fázi, c_{aq} , a d) v případě TCE také podíl okamžité a počáteční koncentrace c/c_0 .

Hmotnost látky v plynné fázi byla vypočtena ze směrnice kalibrace k (s rozměrem plocha/hmotnost analytu) a přepočtena na objem plynné fáze V_{HS} ($V_{HS} = 22,2$ ml) s přičteným objemem plynné fáze, který byl odebrán pro vyrovnání tlaku ve vialce s okolím V_P ; objem injektované plynné fáze je označen V_{inj} (rovnice č. 10).

$$m_{HS} = \frac{A (V_{HS} + V_P)}{k V_{inj}} \quad (10)$$

Hmotnost látky v kapalně fázi byla získána s pomocí Henryho zákona a stavové rovnice ideálního plynu (rovnice č. 11),

$$m_{aq} = K_H m_{HS} RT \frac{V_{aq}}{V_{HS}} \quad (11)$$

kde K_H (někdy označována H^{cp}) je konstanta Henryho zákona, R molární plynová konstanta, T termodynamická teplota (při které je ustavena rozdělovací rovnováha), V_{aq} je objem kapalně fáze ($V_{aq} = 20$ ml). Konstanty Henryho zákona byly korigovány na teplotu. Pro TCE a další chlorderiváty byla využita teplotní závislost dle rovnice č. 12, pro ostatní látky byla využita závislost dle rovnice č. 13.

$$K_H = \exp\left(A - \frac{B}{T}\right) \quad (12)$$

$$K_H = K_H^\ominus \exp\left(\frac{-\Delta_{rozp}H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\ominus}\right)\right) \quad (13)$$

V těchto vztazích jsou A a B experimentálně stanovené konstanty, K_H^\ominus konstanta Henryho zákona za standardních podmínek, $\Delta_{rozp}H$ rozpouštěcí entalpie a T^\ominus je standardní teplota (298,15 K). Henryho konstanty pro jednotlivé látky jsou uvedeny v Tab. 6.

Tab. 6: Hodnoty konstant Henryho zákona* K_H pro látky analyzované pomocí HS-GC

Látka	K_H (mol·l ⁻¹ ·atm ⁻¹)	Zdroj
Trichlorethylen (TCE)	1,0·10 ⁻¹	Gossett J. M., 1987
<i>cis</i> -1,2-dichlorethylen (<i>cis</i> -1,2-DCE)	2,5·10 ⁻¹	[76]
<i>trans</i> -1,2-dichlorethylen (<i>trans</i> -1,2-DCE)	1,1·10 ⁻¹	
1,1-dichlorethylen (1,1-DCE)	3,8·10 ⁻²	
Vinylchlorid (VC)	3,6·10 ⁻²	
Vodík	7,8·10 ⁻⁴	Lide D. R. a Frederikse H. P. R., 1995
Propan	1,5·10 ⁻³	[77]
Ethan	1,9·10 ⁻³	
Ethylen	4,7·10 ⁻³	Wilhelm E. <i>et al.</i> , 1977 [78]
Acetylen	4,1·10 ⁻²	

*Uvedené hodnoty přísluší teplotě 25 °C (pro chlorderiváty uhlovodíků 24,8 °C)

Hmotnostní koncentrace látky c_{aq} v případě, že by se všechna nacházela v kapalně fázi, byla pak vypočtena jako podíl součtu hmotnosti látky v plynné a kapalně fázi ($m_{HS} + m_{aq}$) a objemu kapalně fáze V_{aq} ($V_{aq} = 20$ ml) dle rovnice č. 14.

$$c_{aq} = \frac{m_{HS} + m_{aq}}{V_{aq}} \quad (14)$$

Elektronová účinnost (electron utilisation efficiency) ε_e je parametr poskytující informaci o selektivitě daného materiálu při odbourávání vybraného kontaminantu. Zde je použita definice podle Gu Y. *et al.*, 2017 [79], kde je elektronová účinnost vyjádřena jako podíl počtu elektronů (zde jsou uvažovány elektrony uvolněné při oxidaci elementárního železa) využitých k reakci s kontaminantem a počtu elektronů využitých ke všem reakcím (rovnice č. 15). Počty elektronů se vypočítají ze známých množství jednotlivých reakčních produktů a stechiometrie příslušných reakcí. Vzhledem k tomu, že byla stanovována pouze množství dominantních reakčních produktů (nebyly kvantifikovány C3 a vyšší uhlovodíky, které mohou potenciálně vznikat couplingovými reakcemi), jedná se v tomto případě o přibližný údaj, který ale může napomoci srovnání mezi připravenými materiály.

$$\varepsilon_e = \frac{\sum e_{TCE}^-}{\sum e_{TCE}^- + \sum e_{vedl.r.}^-} \quad (15)$$

Množství elektronů využitých pro redukci s TCE je vyjádřeno jako součet látkových množství stanovovaných degradačních produktů n_i násobených příslušnými stechiometrickými faktory F_i podle rovnice č. 16 a s využitím údajů z Tab. 7.

$$\sum e_{TCE}^- = \sum_i (n_i F_i) \quad (16)$$

Jako vedlejší reakce je uvažován reduktivní rozklad molekul vody za vzniku hydroxidových aniontů a molekulárního vodíku. Počet elektronů využitých pro tuto reakci opět odpovídá stanovenému látkovému množství vodíku násobenému stechiometrickým faktorem (rovnice č. 17).

$$\sum e_{vedl.r.}^- = n_{H_2} F_{H_2} \quad (17)$$

Tab. 7: Chemické rovnice popisující odbourání TCE za vzniku analyzovaných degradačních produktů a stechiometrické faktory využité při výpočtech elektronové účinnosti

Látka	Chemická rovnice*	Faktor F_i
1,1-DCE		
<i>cis</i> -1,2-DCE	$C_2HCl_3 + H^+ + 2 e^- \rightarrow C_2H_2Cl_2 + Cl^-$	2
<i>trans</i> -1,2-DCE		
VC	$C_2HCl_3 + 2 H^+ + 4 e^- \rightarrow C_2H_3Cl + 2 Cl^-$	4
Ethan	$C_2HCl_3 + 5 H^+ + 8 e^- \rightarrow C_2H_6 + 3 Cl^-$	8
Ethylen	$C_2HCl_3 + 3 H^+ + 6 e^- \rightarrow C_2H_4 + 3 Cl^-$	6
Acetylen	$C_2HCl_3 + H^+ + 4 e^- \rightarrow C_2H_2 + 3 Cl^-$	4
Vodík	$2 H_2O + 2 e^- \rightarrow H_2 + 2 OH^-$	2

*Zpracováno podle Gu Y. *et al.*, 2017 [79].

Všechny experimenty byly prováděny v Regionálním centru pokročilých technologií a materiálů, kromě testování reaktivity (kap. 3.2.4). Testování reaktivity částic Cu-nZVI bylo provedeno v laboratořích Department of Environmental Geosciences EDGE, Centre for Microbiology and Environmental Systems Science, University of Vienna.

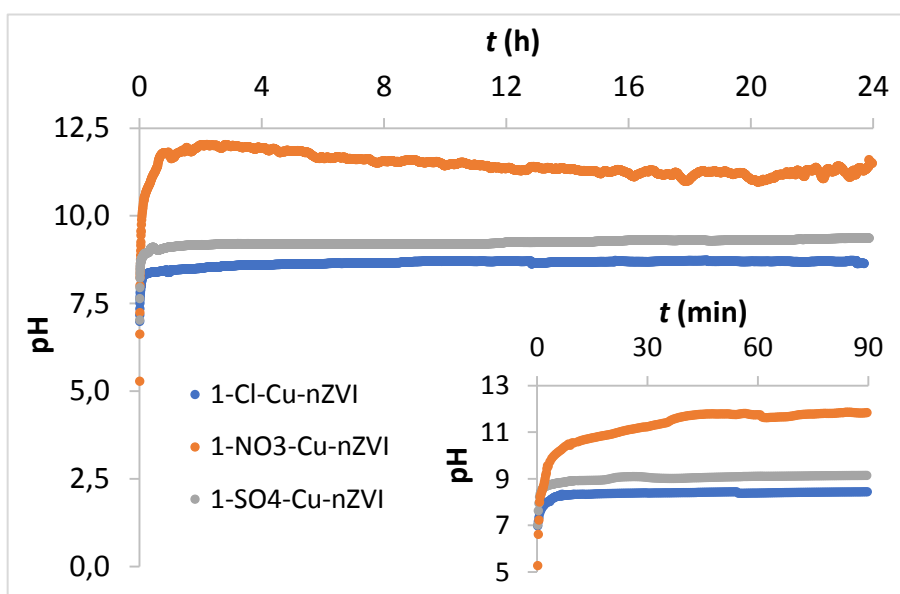
4 VÝSLEDKY A DISKUZE

Tato část obsahuje výsledky experimentů popsanych v předchozí části. Rozdělena je do tří oddílů, ve kterých je diskutován vývoj fyzikálně-chemických parametrů a koncentrace Cu^{2+} , materiálová charakterizace částic Cu-nZVI a nakonec testování reaktivity vůči TCE.

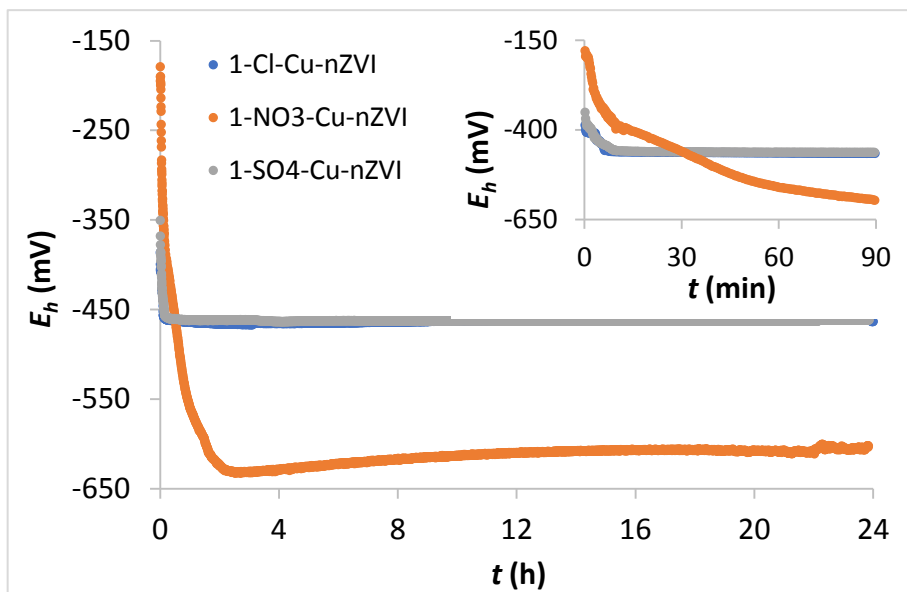
4.1 Vývoj pH, ORP a koncentrace Cu^{2+} v disperzích Cu-nZVI

Vývoj fyzikálně-chemických parametrů pH a oxidačně-redukčního potenciálu v čase byl sledován v disperzích Cu-nZVI, připravených s využitím tří druhů běžně dostupných měďnatých solí – chloridu, dusičnanu a síranu. Experimenty, trvající 24 hodin, byly provedeny vždy ve třech opakováních (čtyřech pro síran kvůli neplánovanému přerušení jednoho měření v čase 7–22 h), průměrné hodnoty byly vyneseny do grafů uvedených na Obr. 8 v případě pH a na Obr. 9 v případě ORP (uváděn dále jako potenciál vztažený ke standardní vodíkové elektrodě E_h).

Parametry používané deionizované vody nabývaly nejčastěji hodnot pH 5,5–6,5 a ORP +300–400 mV. V disperzi nemodifikovaného nZVI byly naměřeny hodnoty pH 9–10,5 a E_h –(400–500) mV. Vývoj parametrů během přípravy, tj. před přidáním roztoku měďnaté soli, je znázorněn na příkladu jednotlivého experimentu s disperzí 1-SO₄-Cu-nZVI na Obr. P.1 a P.2 v příloze.



Obr. 8: Vývoj pH v disperzích Cu-nZVI (1 % Cu) připravených s využitím chloridu, dusičnanu a síranu měďnatého. Menší graf zachycuje vývoj pH v počátečních 90 min.

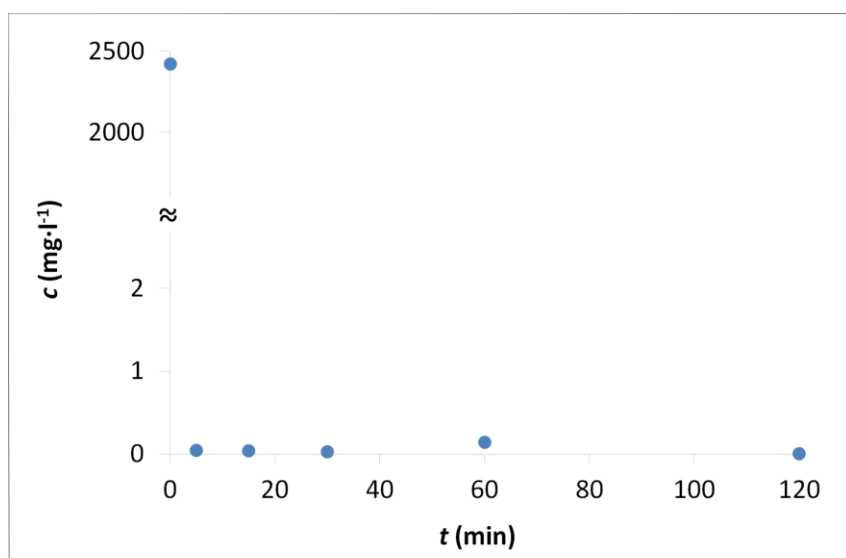


Obr. 9: Vývoj ORP v disperzích Cu-nZVI (1 % Cu) připravených s využitím chloridu, dusičnanu a síranu měďnatého. Menší graf zachycuje vývoj ORP v počátečních 90 min.

Získané výsledky ukazují na velmi podobné podmínky v disperzích Cu-nZVI, u kterých byl použit jako modifikační činidlo chlorid a síran měďnatý: strmý nárůst pH z hodnot okolo 7 je ukončen na hodnotě přibližně 8,5 (chlorid) a 9 (síran) již po uplynutí 15 min. Dále se tyto hodnoty mění nevýrazně a mírně narůstají. Současně se vznikem zásaditého prostředí docházelo k rychlému poklesu oxidačně-redukčního potenciálu z hodnot okolo -350 mV na přibližně -470 mV pro oba typy disperzí, tato hodnota pak zůstala po dobu experimentu téměř konstantní.

Odlíšné chování od disperzí připravených s chloridem a síranem vykazovaly disperze s dusičnanem měďnatým. Zde byl nárůst pH mnohem výraznější a zároveň pomalejší, z počáteční hodnoty pH 5 na maximum okolo pH 12 v průběhu přibližně 3 h. Poté se pH disperze snižovalo až do 20. hodiny (přibližně o jednotku), kdy se začalo opět zvyšovat. Ve vývoji ORP je patrný pokles ve stejném čase, ve kterém dochází k nárůstu pH a obráceně, ORP se zvyšoval se snižujícím se pH. Nejnižší zjištěná hodnota ORP, přibližně -630 mV, je o přibližně 160 mV nižší, než je tomu v disperzi se sírany či chloridy. Odlíšné chování může být způsobeno reakcemi dusičnanových aniontů, které jsou v prostředí s vysokým pH a nízkým ORP nestabilní.

Silnější redukční prostředí, které vzniká v disperzi označené 1-NO₃-Cu-nZVI oproti 1-Cl-, resp. 1-SO₄-Cu-nZVI vzhledem k zápornějším hodnotám oxidačně-redukčního potenciálu, může vytvářet lepší podmínky pro odbourávání kontaminantů.



Obr. 10: Vývoj koncentrace Cu^{2+} iontů v disperzi 1-NO₃-Cu-nZVI.

Disperze 1-NO₃-Cu-nZVI jsou také více zásadité než ostatní. Z výsledků některých publikovaných studií (viz Tab. 2) je zřejmé, že pro odbourávání kontaminantů pomocí Cu-nZVI je výhodnější spíše kyselé prostředí, a proto z tohoto hlediska mohou být naopak účinnější disperze připravené se síranem nebo chloridem měďnatým.

Vývoj koncentrace měďnatých iontů v disperzi 1-NO₃-Cu-nZVI je uveden na Obr. 10. Zobrazené body reprezentují průměrnou hodnotu z měření tří vzorků. Chybové úsečky zde nejsou uvedeny vzhledem k nízkým hodnotám směrodatných odchylek (řádově max. $10^{-1} \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$), které by na zobrazené škále byly nepatrné. Hodnota v čase 0 představuje koncentraci samotného roztoku dusičnanu měďnatého před přidáním k nZVI.

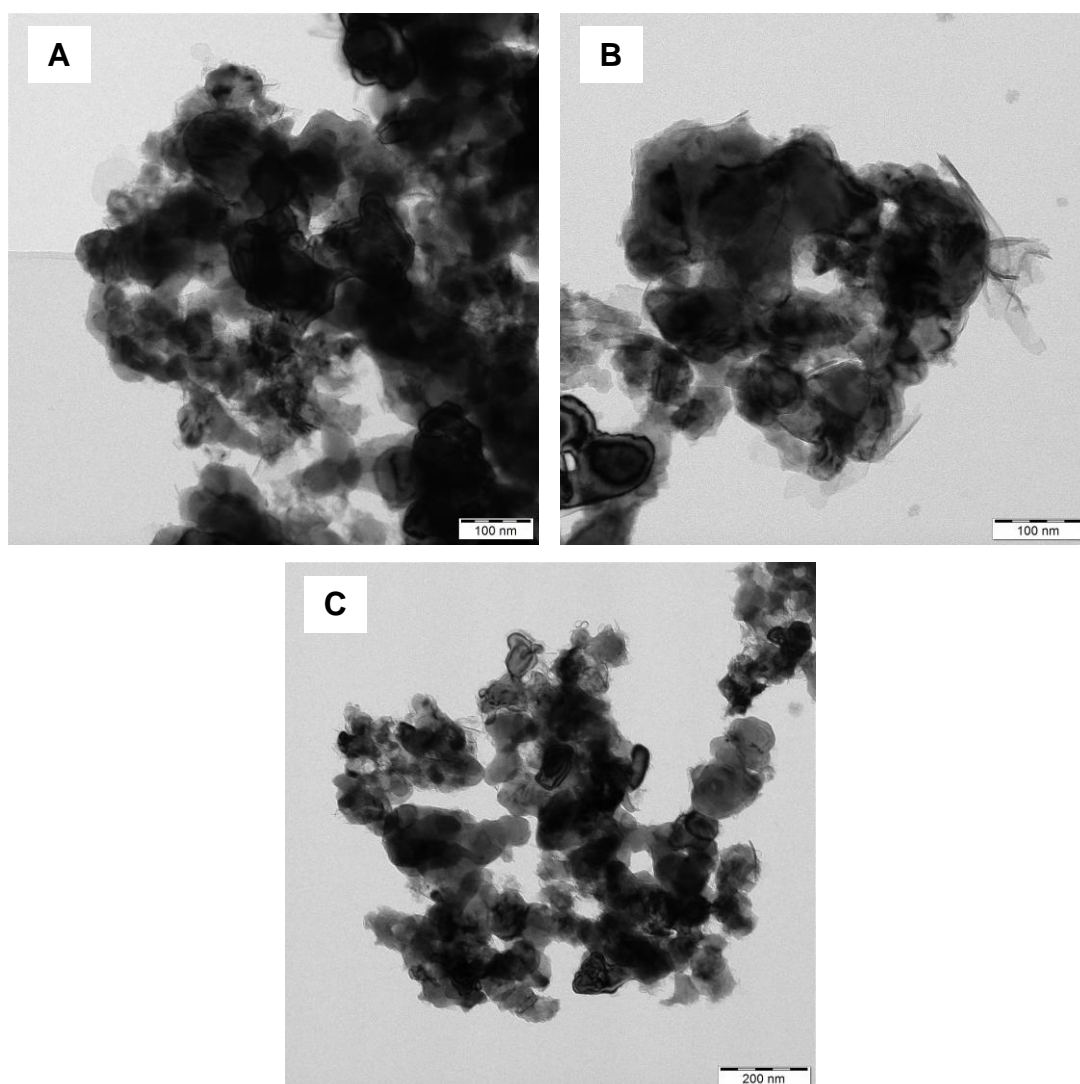
Koncentrace měďnatých iontů v disperzi je již po 5 min reakce (uvažujeme-li dobu potřebnou pro odebrání vzorku, je nutné k uváděným časům přičíst 2–3 min) téměř nulová. V systému dochází k oxidačně-redukční reakci (popsané rovnicí č. 7), při níž se oxiduje elementární železo a zároveň se redukuje měďnaté ionty a měď se vylučuje na povrchu částic nZVI. Změny koncentrace měďnatých iontů jsou pak po dobu alespoň 2 h minimální.

Informace získané sledováním vývoje pH, ORP a koncentrace měďnatých iontů byly rozhodující při určování podmínek potřebných pro přípravu disperzí Cu-nZVI v dalších experimentech. Porovnání doby uplynulé od počátku reakce k ustálení parametrů je následující: pH a ORP disperze zůstávají přibližně konstantní po maximálně 15 min pro 1-Cl a 1-SO₄-Cu-nZVI, v případě 1-NO₃-Cu-nZVI k obdobnému ustálení nedochází, maxima pH a minima ORP je dosaženo po 2–2,5 h. Ustálení koncentrace Cu^{2+} iontů v disperzi probíhá rychleji a nastává v době maximálně 5 min od začátku reakce. Pro disperze Cu-nZVI s chloridem a síranem měďnatým by tedy měla být dostatečná doba 30 min od přidání mo-

difikačního činidla, pro disperze s dusičnanem měďnatým alespoň 2 h. Pokud bychom považovali výsledky stanovení Cu^{2+} iontů jako významnější, pak by se zde jevila přijatelná i doba 1 h. Doba 1 h pro přípravu disperzí Cu-nZVI byla tudíž zvolena jednotná pro všechny tři používané měďnaté soli, vzhledem k tomu, že hodnoty sledovaných parametrů v disperzích s chloridem a síranem se v čase 60 min neliší od hodnot v čase již dostatečných 30 min.

4.2 Charakterizace částic Cu-nZVI

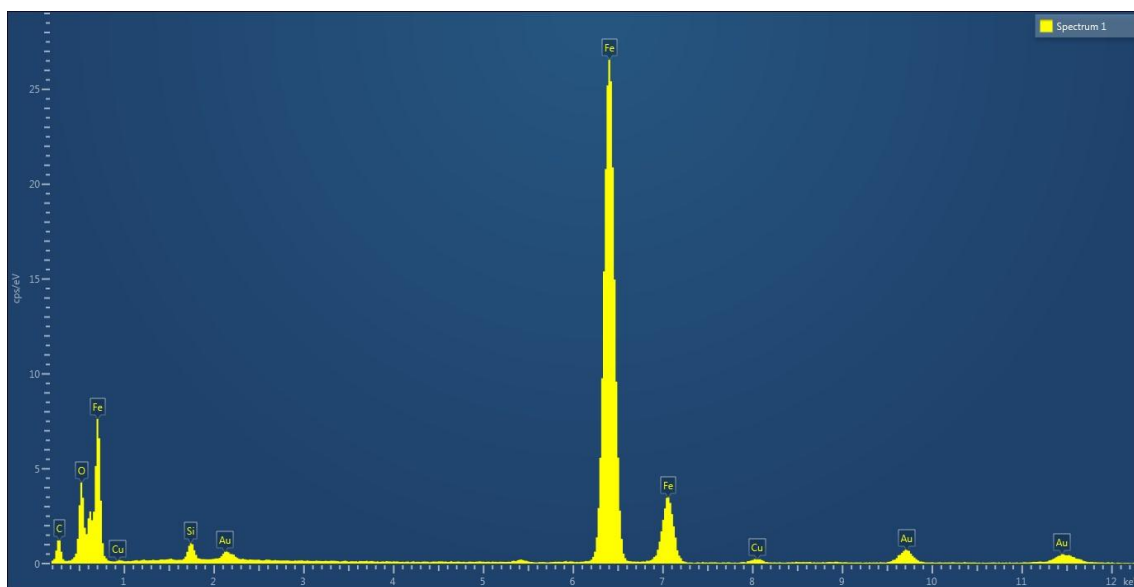
Snímky částic Cu-nZVI získané pomocí TEM jsou uvedeny na Obr. 11.



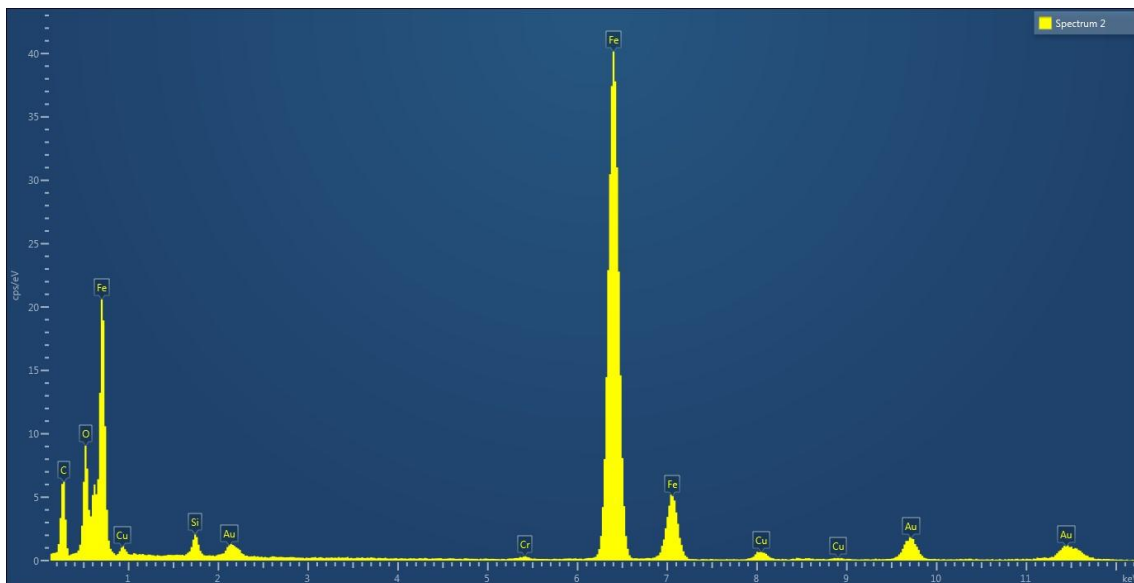
Obr. 11: Snímky částic Cu-nZVI pořízené pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM). A) 1-Cl-Cu-nZVI, B) 1-NO₃-Cu-nZVI, C) 1-SO₄-Cu-nZVI. Měřítka na posledním snímku (200 nm) je dvojnásobné oproti předchozím.

Na snímcích jsou patrné shluky nanočástic nepravidelného tvaru (důsledek výrazné tendence nestabilizovaných nanočástic k aglomeraci a agregaci ve vodném prostředí). Velikost částic lze určit jen přibližně, zpravidla se pohybuje okolo 50–100 nm. Povrch částic je pokryt produkty oxidace kovového železa, které místy tvoří samostatné vločky, např. v pravé části Obr. 11.B). Mezi jednotlivými snímky částic připravených s využitím chloridu, dusičnanu a síranu nejsou výraznější rozdíly. Měď na povrchu částic nelze vizuálně rozpoznat vzhledem k nízkému materiálovému kontrastu a malému množství.

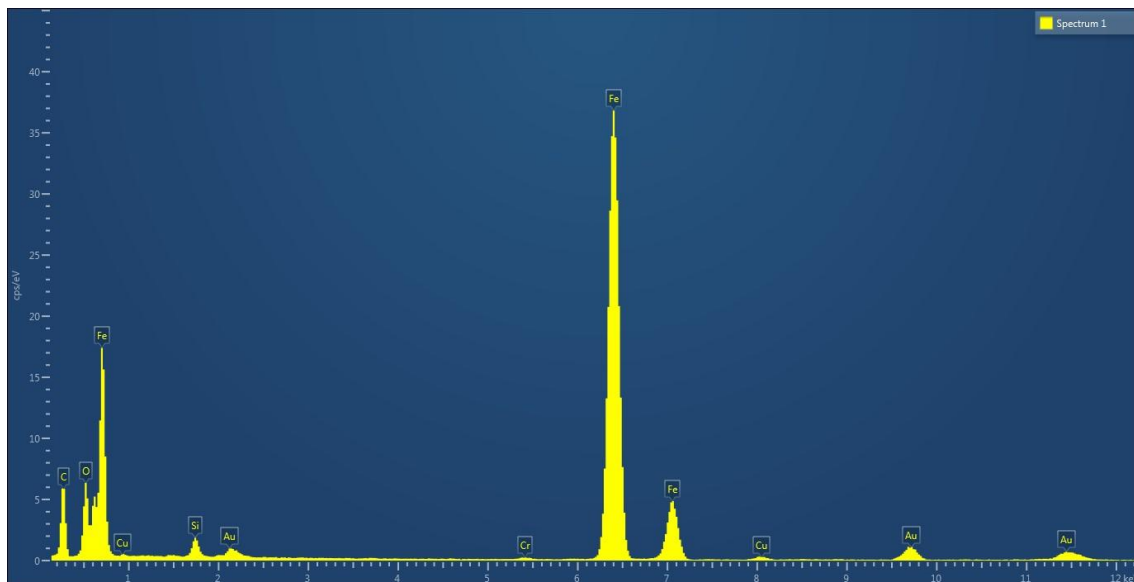
Prvkové složení částic Cu-nZVI lze určit pomocí energiově disperzní rentgenové fluorescenční spektroskopie (EDX). Spektra získaná pro částice na výše uvedených snímcích jsou uvedena na Obr. 12–14. Vzorky byly při analýze nanoseny na zlaté síťce pokryté uhlíkovým filmem (u vzorku naneseného na obvykle používanou měděnou síťku by nebylo možné určit, zda detekovaná měď pochází ze síťky nebo vzorku). Nejvíce zastoupeným prvkem je železo, v mnohem menší míře pak jsou zastoupeny prvky kyslík, uhlík, křemík, zlato, měď a chrom. Přítomnost kyslíku odpovídá povrchové oxidaci částic Cu-nZVI, křemík a chrom představují zřejmě nečistoty nebo příměsi, zlato a uhlík pochází ze síťky a filmu na síťce. Obsah mědi se u jednotlivých materiálů příliš neliší, jen mírně vyšší je pravděpodobně ve vzorku 1-NO₃-Cu-nZVI, další významné rozdíly nejsou ve spektrech patrné.



Obr. 12: EDX spektrum částic 1-Cl-Cu-nZVI vyobrazených na Obr. 11.A)

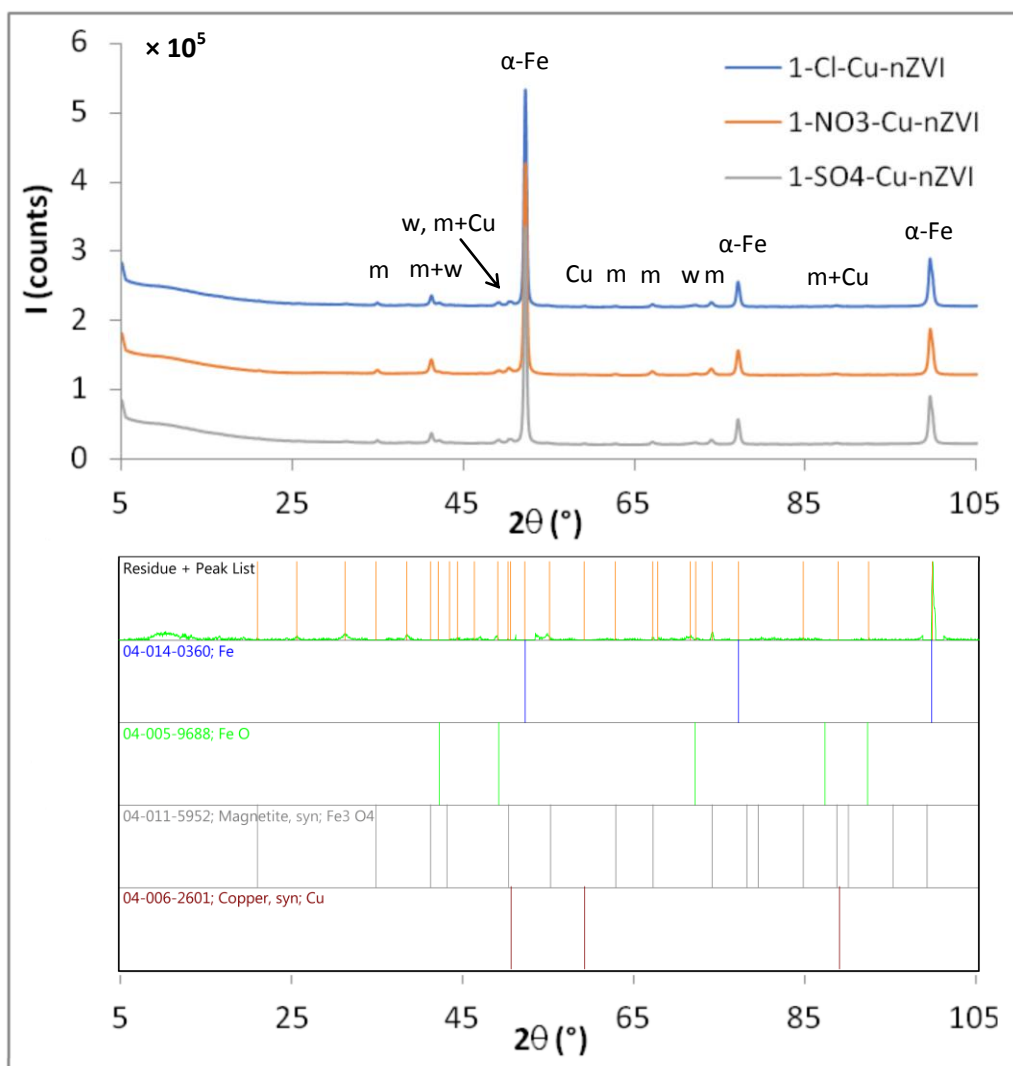


Obr. 13: EDX spektrum částic 1-NO₃-Cu-nZVI vyobrazených na Obr. 11.B)



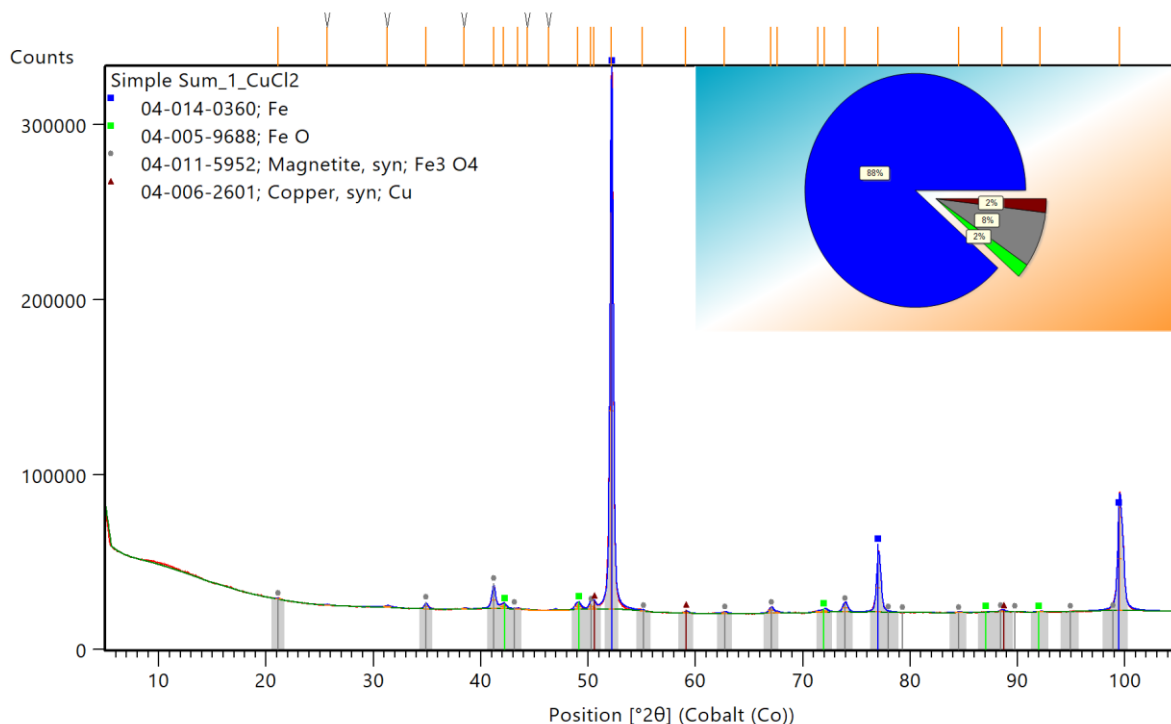
Obr. 14: EDX spektrum částic 1-SO₄-Cu-nZVI vyobrazených na Obr. 11.C)

Pomocí rentgenové práškové difrakce byla provedena kvalitativní i kvantitativní fázevá analýza částic Cu-nZVI. Na Obr. 15 jsou uvedeny difrakční záznamy částic Cu-nZVI připravených ze tří měďnatých solí (jednotlivé záznamy jsou pro přehlednost vzájemně posunuty o $1 \cdot 10^5$ pulzů). Vyhodnocením záznamu v programu HighScore Plus s využitím databáze difrakčních záznamů (PDF) byla zjištěna přítomnost těchto fází: kovové železo (α -Fe), wüstit (FeO), magnetit (Fe₃O₄) a kovová měď (Cu). Zastoupení jednotlivých fází ve vzorku 1-Cl-Cu-nZVI je uvedeno na Obr. 16. Nejvíce je zastoupeno kovové železo



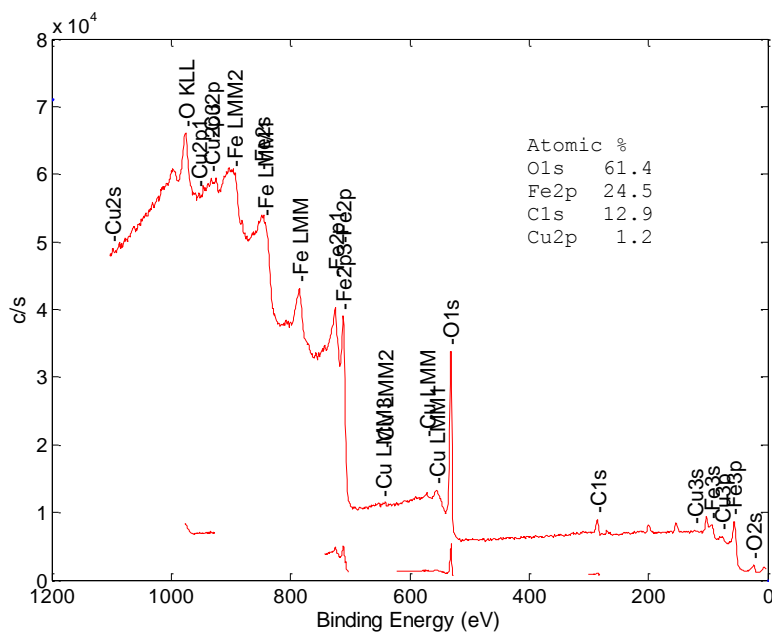
Obr. 15: Difrakční záznam částic Cu-nZVI. Identifikované fáze (spodní diagram, znázorňující polohu difrakcí): kovové železo (α -Fe, modrá), wüstit (w, FeO, zelená), magnetit (m, Fe₃O₄, šedá), kovová měď (Cu, červená).

(88 %), následuje magnetit (8 %), wüstit a kovová měď (shodně 2 %). Další krystalické fáze s nízkým zastoupením nebyly identifikovány (na Obr. 16 jsou neidentifikované píky znázorněny černými šipkami u čar označujících jejich pozice). Bližším srovnáním jednotlivých záznamů lze usuzovat na nižší zastoupení mědi ve vzorku 1-NO₃-Cu-nZVI (téměř chybí pík mědi na pozici přibližně 59,5° 2 θ) oproti ostatním, tedy právě naopak, než bylo zjištěno pomocí EDX. Rozdíly jsou ale málo výrazné, důvodem může být nerovnoměrné pokrytí částic mědi, které se výrazněji projeví, je-li pro analýzu využito jen malé množství vzorku. Zjištěné zastoupení mědi přibližně odpovídá předpokládané hodnotě, tj. přibližně 1 hm. % mědi.

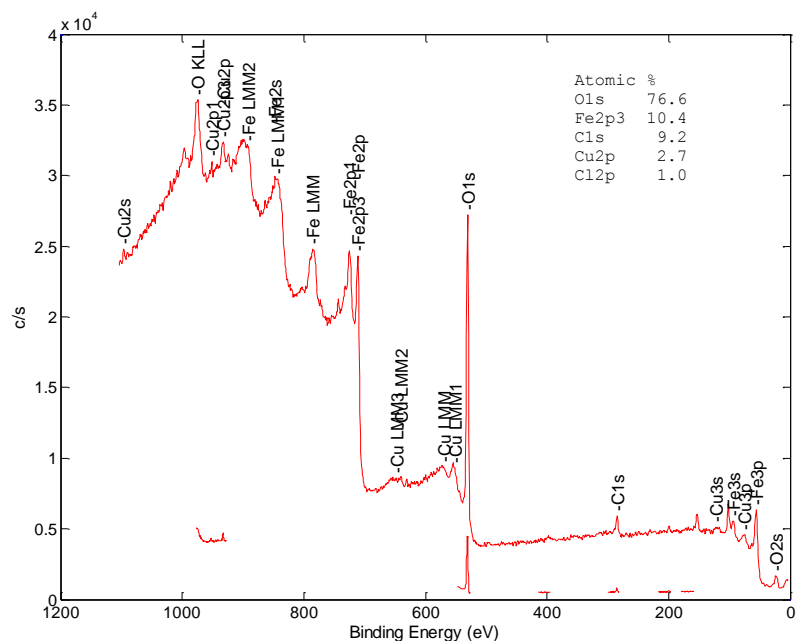


Obr. 16: Difrakční záznam vzorku 1-Cl-Cu-nZVI. Identifikované fáze: kovové železo (α -Fe, modrá), wüstit (FeO, zelená), magnetit (Fe₃O₄, šedá), kovová měď (Cu, červená).

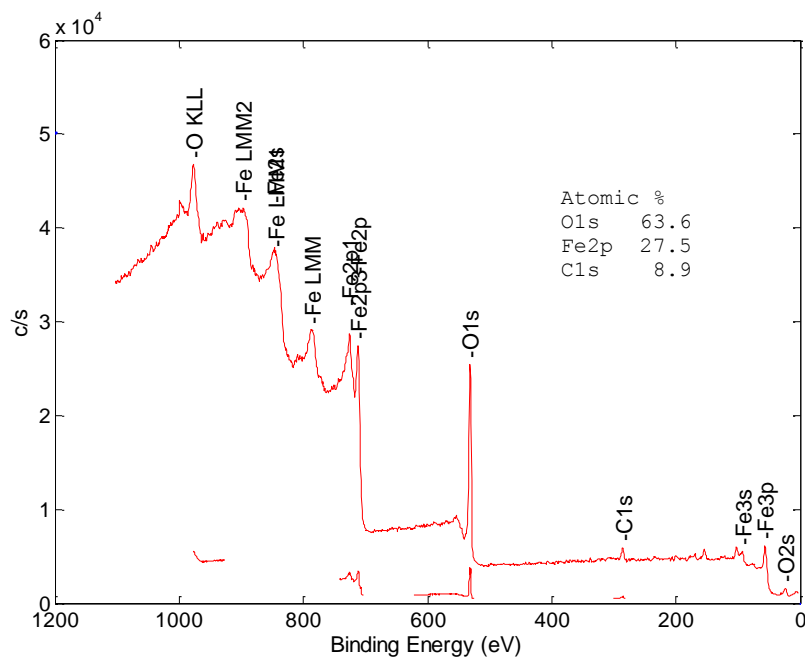
Poslední metodou využitou k charakterizaci částic Cu-nZVI byla rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS). Přehledová spektra v rozsahu 1100–0 eV byla získána pro částice Cu-nZVI připravené ze tří měďnatých solí (Obr. 17–19) a nemodifikované částice nZVI (Obr. P.3 v příloze).



Obr. 17: Přehledové XPS spektrum vzorku 1-Cl-Cu-nZVI.

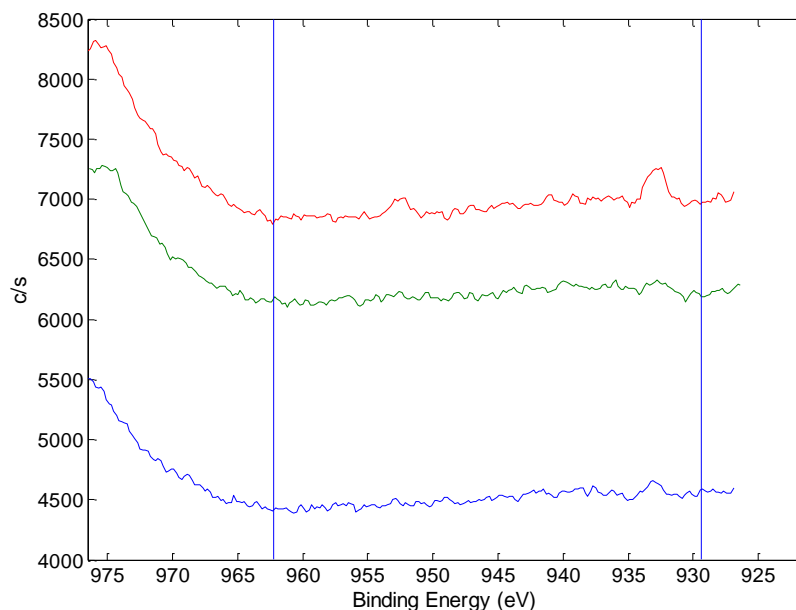


Obr. 18: Přehledové XPS spektrum vzorku 1-NO₃-Cu-nZVI.

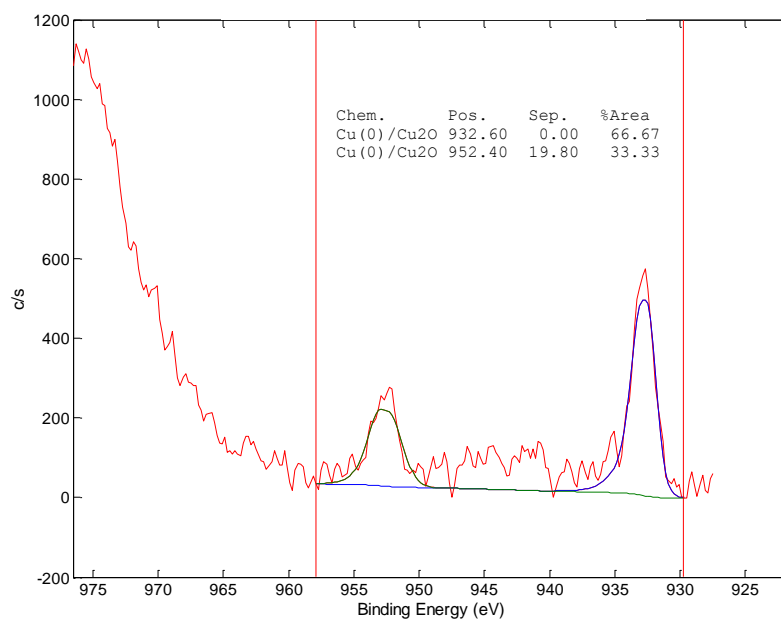


Obr. 19: Přehledové XPS spektrum vzorku 1-SO₄-Cu-nZVI.

Přehledová XPS spektra poskytují informace o prvkovém složení povrchové vrstvy vzorku. U všech tří vzorků částic Cu-nZVI je v největší míře zastoupen kyslík, což je důsledek povrchové oxidace částic, dále pak železo a uhlík. Přítomnost mědi byla zjištěna jen u vzorků 1-Cl-Cu-nZVI (1,2 atom. %) a 1-NO₃-Cu-nZVI (2,7 atom. %). Ve vzorku 1-SO₄-Cu-nZVI, nebyly pozorovány charakteristické píky mědi (patrné při porovnání XPS spekter s vysokým rozlišením na Obr. 20).



Obr. 20: XPS spektra s vysokým rozlišením pro oblast Cu2p. Červená – 1-Cl-Cu-nZVI, zelená – nemodifikované nZVI, modrá – 1-SO4-Cu-nZVI.

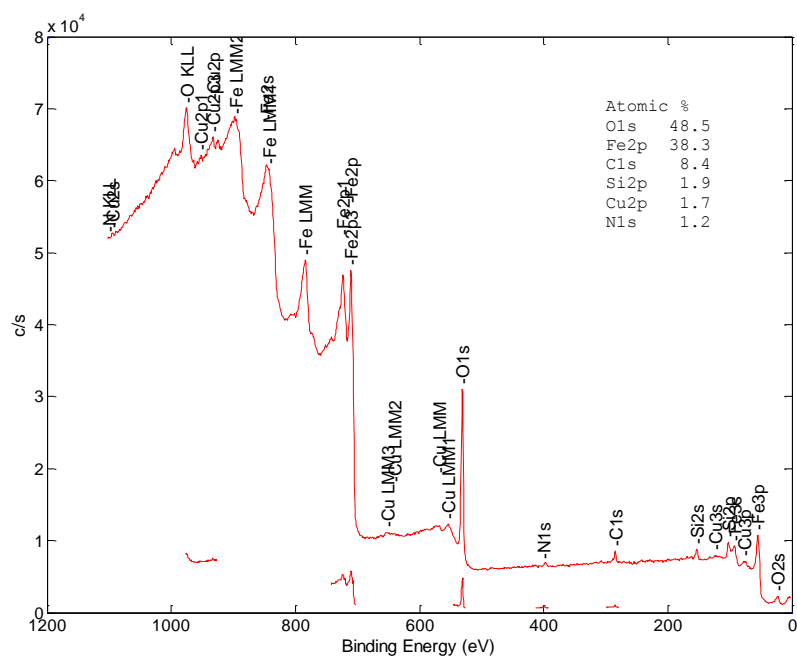


Obr. 21: Proložené XPS spektrum s vysokým rozlišením vzorku 1-NO3-Cu-nZVI.

Na Obr. 20 a 21 jsou uvedena XPS spektra s vysokým rozlišením pro fotoelektrony Cu2p. Signál 2p elektronů mědi je v důsledku spin-orbitální interakce rozštěpen na dva signály s poměrem intenzit 1 : 2. Pro měď je charakteristický rozdíl jejich vazebných energií 19,8 eV. [80] Patrné jsou dva píky na pozicích 952,4 a 932,6 eV. U vzorku nZVI tyto píky chybí a u vzorku 1-SO4-Cu-nZVI lze identifikovat pouze pík na pozici 932,6 eV, avšak jeho intenzita je téměř totožná s intenzitou šumu pozadí. Pozice píků odpovídají ko-

vové mědi (Cu^0), velmi blízké hodnoty vazebné energie fotoelektronů přísluší ovšem také oxidu měďnému (Cu_2O), jeho přítomnost ze získaných spekter nelze vyloučit. Oxid měďný ale nebyl identifikován v difrakčních záznamech, jeho případný obsah ve vzorcích by tak byl velmi nízký, anebo by se vyskytoval v amorfnní formě. Více informací by bylo možné získat také metodou chemického mapování EDX pomocí TEM. Znalost prostorového rozložení jednotlivých prvků by mohla napomoci určit, zda se měď na povrchu částic Cu-nZVI vyskytuje ve formě oxidu. Pokud by atomy mědi byly výrazně prostorově odděleny od atomů kyslíku, bylo by možné přítomnost oxidu měďného vyloučit.

Zjištěné celkové zastoupení mědi na povrchu částic Cu-nZVI je relativně nízké: jestliže je teoretický obsah mědi v celém objemu částic přibližně 1 % a prakticky veškeré toto množství by se mělo nacházet na povrchu částic, pak by zastoupení mědi na povrchu mělo být výrazně vyšší než 1 %. Možným vysvětlením této nesrovnalosti je fakt, že XPS dokáže detekovat pouze fotoelektrony, které pocházejí z maximální hloubky okolo 10 nm pod povrchem vzorku. V této oblasti je ovšem povrch částic tvořen zejména oxidačními produkty koroze železa, a navíc je výrazně nehomogenní a „nerovný“. Toto omezení lze částečně překonat odprášením části materiálu z povrchu vzorku pomocí iontového děla využívajícího svazek urychlených iontů Ar^+ . Po odprášení se na povrchu odhalí hlubší vrstva, která může být analyzována. XPS spektra vzorků 1-SO4-Cu-nZVI a 1-Cl-Cu-nZVI po krátkém odprášení povrchu jsou uvedena na Obr. 22 a 23.

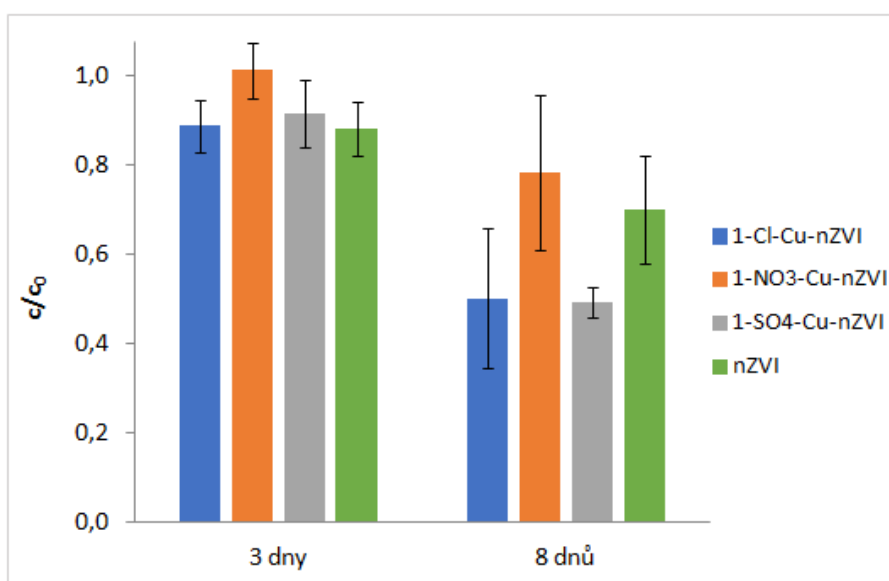


Obr. 22: Přehledové XPS spektrum vzorku 1-SO4-Cu-nZVI po krátkém odprášení povrchu svazkem iontů Ar^+ .

4.3 Testování reaktivity Cu-nZVI vůči TCE

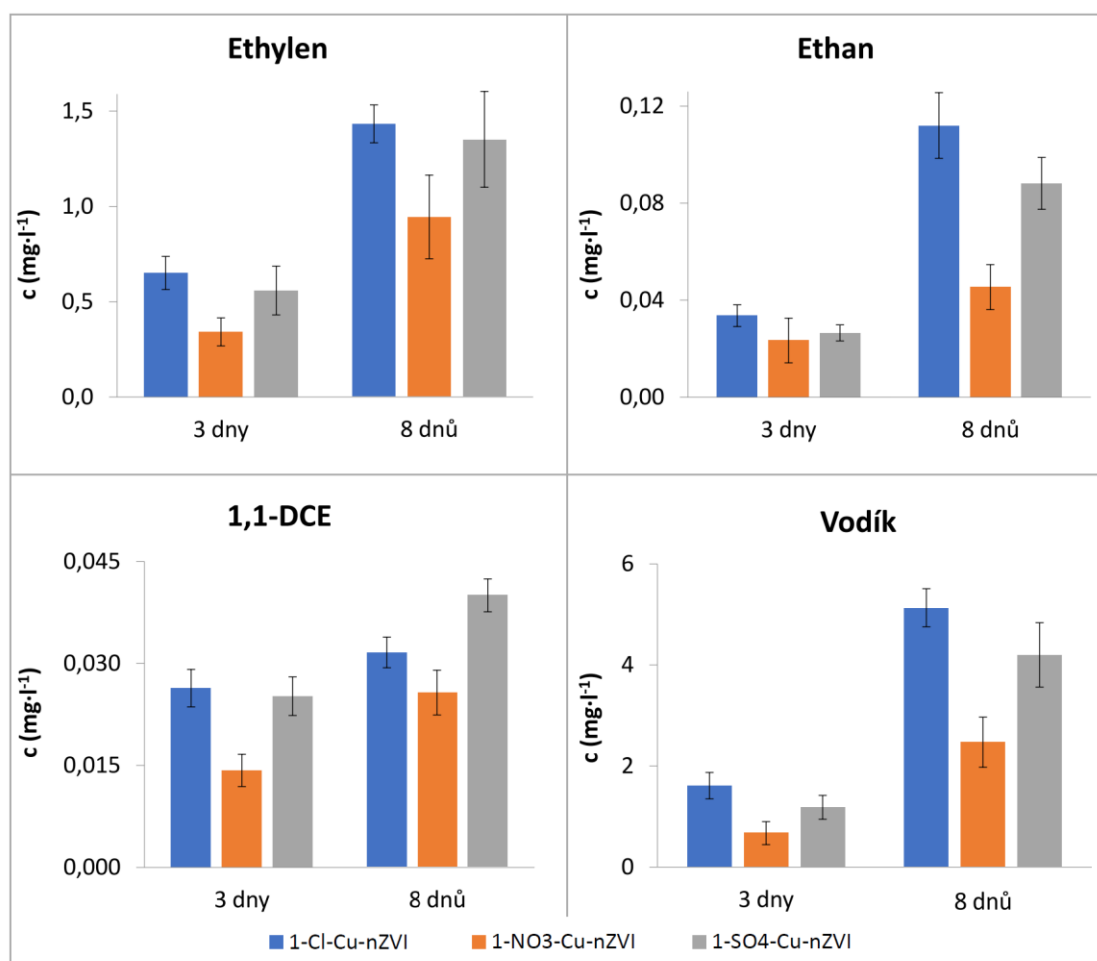
Výsledky testování reaktivity zahrnují především stanovená množství odbouraného trichlo-rethylenu (vyjádřená jako podíl jeho okamžité a počáteční koncentrace) po třech a po osmi dnech reakce s Cu-nZVI, dále kvantifikaci dominantních reakčních produktů a elektronové účinnosti Cu-nZVI při odbourávání tohoto kontaminantu. Hodnoty uváděné v grafech představují průměr z měření čtyř nebo tří replik (výjimečně dvou replik – uvedeno u příslušných hodnot), chybové úsečky udávají směrodatnou odchylku výběru. V některých případech byla ke srovnání reaktivity modifikovaných nanočástic s nemodifikovanými použita nepublikovaná data, poskytnutá M. Brumovským, která byla získána s využitím identické metody.

Srovnání úbytku koncentrace TCE v disperzích Cu-nZVI, k jejichž přípravě byly využity jednotlivé měďnaté soli, je uvedeno na Obr. 24. Po třech dnech dochází k úbytku na přibližně 80–90 % počáteční koncentrace a rozdíly koncentrace TCE mezi jednotlivými případy jsou nevýrazné. Výjimkou je disperze s dusičnanem, kde koncentrace TCE zůstává přibližně rovna počáteční. Ve srovnání s nemodifikovanými nanočásticemi nedochází ke zlepšení účinnosti odbourání TCE. Významnější rozdíly jsou patrné po osmi dnech, kdy koncentrace TCE poklesla na hodnoty okolo 50 % původní v disperzi s chloridy a síranem, což je vyšší úbytek, než v případě disperze Cu-nZVI s dusičnanem a samotného nZVI. Výsledky jsou zde ovšem zatíženy větší nejistotou, např. v disperzi 1-Cl-Cu-nZVI byly porovnány dvě skupiny výsledků s hodnotami přibližně 35 a 60 %.

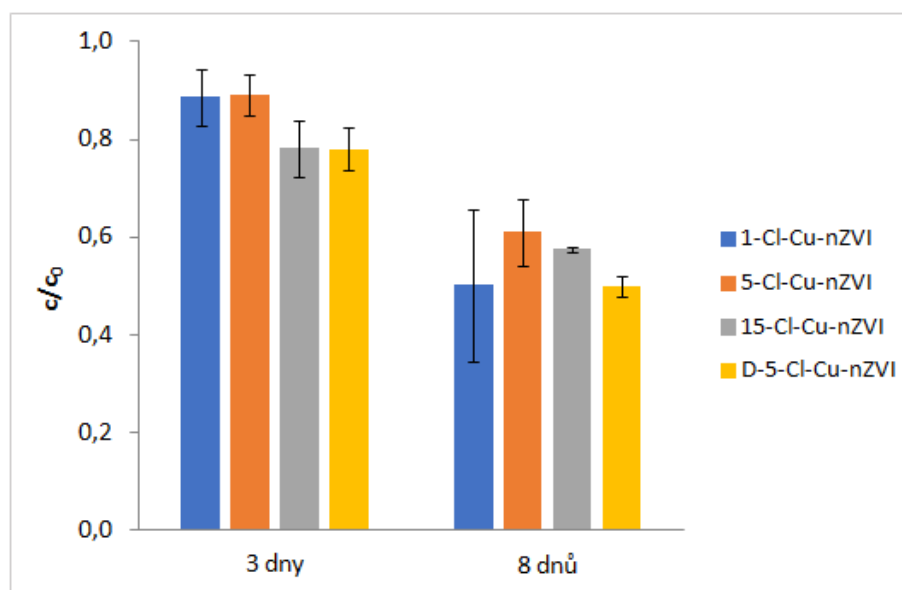


Obr. 24: Koncentrace TCE v disperzi Cu-nZVI (poměr nZVI : Cu je shodně 100 : 1) po 3 a 8 dnech reakce; vliv měďnaté soli použité k přípravě (chlorid, dusičnan, síran).

Koncentrace produktů degradace TCE (a vodíku) ve výše diskutovaných disperzích, připravovaných s různými měďnatými solemi, jsou uvedeny na Obr. 25. Dominantním produktem degradace TCE je ethylen, jeho množství je vždy přibližně o 1 řád větší než ethanu. U 1-Cl-Cu-nZVI je pozorována nejvyšší koncentrace jak ethylenu a ethanu, tak i vodíku. Vysoké koncentrace uhlovodíků odpovídají velkému množství odbouraného TCE, vysoká koncentrace vodíku naopak ve velké míře poukazuje na probíhající vedlejší reakci Cu-nZVI s vodou. Souhrnně pak tyto výsledky vypovídají o vyšší reaktivitě 1-Cl-Cu-nZVI oproti ostatním v tomto porovnání, i když v případě 1-SO₄-Cu-nZVI není rozdíl tak výrazný. Ve vzorcích nebyl detekován acetylen ani vinylchlorid. Izomery dichlorethylenu *cis*- a *trans*- pokud byly detekovány, tak jejich koncentrace byla pod mezí stanovitelnosti. Neúplnou dechlorací TCE docházelo ke tvorbě malého množství 1,1-dichlorethylenu. Relativně nejvíce jej po osmi dnech obsahovala disperze 1-SO₄-Cu-nZVI, skutečné rozdíly jsou však velmi malé vzhledem k nízkým koncentracím 1,1-DCE. Pozitivním zjištěním je pomalejší nárůst koncentrace 1,1-DCE v čase vzhledem k ethylenu a ethanu.



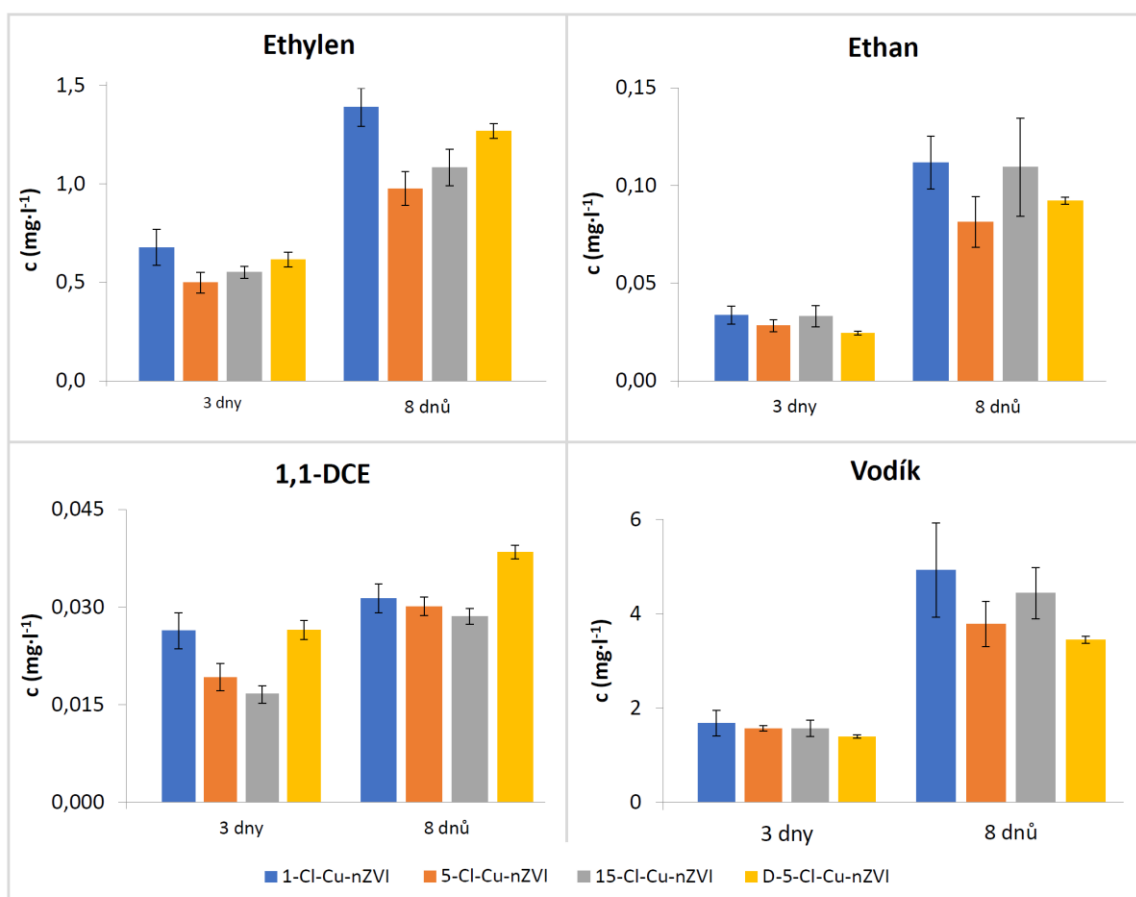
Obr. 25: Koncentrace produktů degradace TCE a vodíku.



Obr. 26: Koncentrace TCE v disperzi Cu-nZVI (připravené s chloridem měďnatým) po 3 a 8 dnech reakce; vliv množství mědi využitým k modifikaci povrchu částic nZVI („D“ označuje odlišný postup při dispergaci). Poslední tři hodnoty představují průměr pouze ze dvou měření.

Následující série experimentů s různými poměry nZVI : Cu vyžadovala zvolit jednu měďnatou sůl, která bude použita pro přípravu všech vzorků, tak aby více parametrů zůstalo neměnných. Ze tří testovaných solí byl zvolen chlorid měďnatý vzhledem k nejvyšší reaktivitě takto připravených disperzí Cu-nZVI a také kvůli vyloučení možnosti, že by docházelo k redukci aniontů této soli. Srovnání Cu-nZVI s hmotnostními poměry nZVI a Cu 100 : 1, 5 a 15 je uvedeno na Obr. 26. Žluté sloupce přísluší disperzi, při jejíž přípravě byl využit odlišný způsob dispergace (popsáno v kap. 3.5.1). Tato disperze vykazuje spolu s 1-Cl-Cu-nZVI nejlepší výsledky, po třech dnech je koncentrace TCE nižší než 80 % původní hodnoty a po osmi dnech klesla na polovinu. Stav po osmi dnech je ale obtížné porovnat s disperzí 1-Cl-Cu-nZVI, vzhledem k velké nejistotě stanovení. Disperze s nejvyšším obsahem mědi nevykazuje nejlepší výsledky a ani v disperzi s poměrem nZVI a Cu 100 : 5 připravené standardním způsobem není odbouráno větší množství TCE než v případě 1-Cl-Cu-nZVI. Bylo by patrně potřeba provést experimenty v delším časovém období, aby se výrazněji projevil rozdíl mezi zkoumanými vzorky.

Koncentrace degradačních produktů a vodíku pro tyto disperze jsou uvedeny na Obr. 27. Koncentrace ethylenu jsou opět přibližně o řád větší než ethanu a stále nejvyšší u dříve diskutovaného 1-Cl-Cu-nZVI. Shodně s předchozím experimentem i zde nebyl detekován acetylen ani vinylchlorid a pouze malá množství *cis*- a *trans*- izomeru DCE pod mezí stanovitelnosti u některých vzorků.



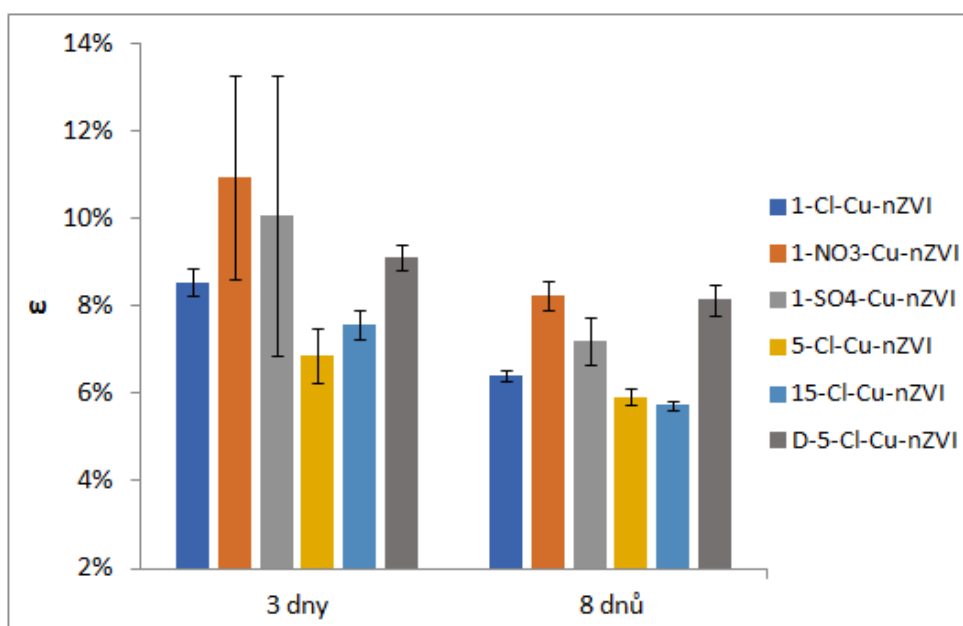
Obr. 27: Koncentrace produktů degradace TCE a vodíku.

Porovnáním Obr. 26 a 27 lze zjistit v některých případech porušení vztahu: větší množství odbouraného TCE – vyšší koncentrace degradačních produktů. Zde mohou být důvodem odlišná množství potenciálních couplingových produktů degradace TCE (C3 a vyšší uhlovodíky), které nebyly stanovovány, nebo odlišná míra adsorpce molekul TCE na povrch nanočástic. Nejméně vodíku vzniká v disperzi D-5-Cl-Cu-nZVI, což může vypovídat o více selektivním působení (vyšší elektronové účinnosti – viz dále) takto připraveného Cu-nZVI vůči kontaminantu – TCE. V této disperzi ale také dochází ve větší míře k neúplné dechloraci, neboť koncentrace 1,1-DCE zde patří k nejvyšším.

Porovnání výsledků pro všechny připravené disperze v čase tři dny od počátku (kromě disperzí s dusičnanem a síranem měďnatým) je uvedeno v příloze na Obr. P.6. Jsou zde zahrnuty i disperze s poměrem nZVI a Cu 100 : 15 připravené odlišným způsobem a také disperze s kombinací povrchové modifikace mědi a sulfidací, kterým nebyla dříve věnována pozornost (získána byla pouze data pro stav tři dny od počátku a ne pro osm dní). Disperze D-15-Cl-Cu-nZVI nevykazuje lepší výsledky než 5-Cl-Cu-nZVI. Částice nZVI, které byly modifikovány nejprve mědí (100 : 5) a poté sulfidací (poměr nZVI a síry 100 : 1) vykazovaly podobnou reaktivitu vůči TCE jako např. odlišně připravené částice Cu-nZVI se

stejným obsahem mědi. Nejnižší koncentrace TCE po třech dnech byla zjištěna v disperzi nZVI, kde byla nejprve provedena sulfidace a poté modifikace pomocí mědi. V disperzích sulfidovaného Cu-nZVI byl mezi degradačními produkty přítomen také acetylen. Výhodou acetyleny jako degradačního produktu je skutečnost, že pro jeho vznik z TCE je potřeba dodat jen čtyři elektrony oproti šesti elektronům pro ethylen a osmi elektronům pro vznik ethanu (viz Tab. 7). Stejně množství nZVI tak může degradovat více molekul TCE, pokud je preferovaným produktem degradace acetylen.

Elektronová účinnost částic Cu-nZVI (parametr vyjadřující selektivitu materiálu při odbourávání kontaminantu) byla kvantifikována z dat získaných analýzou degradačních produktů. Porovnání elektronové účinnosti pro materiály připravené s různými měďnatými solemi a různými poměry nZVI a Cu po třech a osmi dnech je uvedeno na Obr. 28. Hodnota např. 10 % značí, že desetina všech elektronů uvolněných nZVI byla využita k degradaci TCE a zbytek k vedlejším reakcím (zde se jedná především o reakci s vodou, jejímž produktem jsou molekulární vodík a hydroxidové anionty). Vysokých hodnot zde dosahují materiály, kde byl jako modifikační činidlo použit roztok dusičnanu nebo síranu měďnatého. V těchto případech jsou však hodnoty zřejmě zkresleny – dalšími vedlejšími reakcemi mohlo potenciálně docházet k redukci aniontů měďnaté soli, tj. dusičnanů a síranů. Jejich koncentrace však nebyly stanovovány, a tak vliv těchto vedlejších reakcí nebylo možné postihnout.



Obr. 28: Elektronová účinnost částic Cu-nZVI po 3 a 8 dnech reakce s TCE.

Relativně nižší elektronovou účinnost vykazují částice s vyšším obsahem mědi, což je zřejmě dáno pomalejší redukcí TCE. Příčinou nižší účinnosti může být pokrytí částic nZVI příliš silnou vrstvou mědi („zahlcení“) – část povrchu musí zůstat nepokryta, aby mohlo docházet ke korozi kovového železa. Korozi je obvykle snaha omezit, aby tak byla upřednostněna reakce s kontaminantem a zachována redukční kapacita částic nZVI po delší dobu. Je však výhodné, aby v malé míře probíhala (při anaerobní korozi železa vzniká mj. atomární vodík, jenž se následně aduje na molekuly chlorovaných organických látek při jejich redukcii). Větší množství měďnatých iontů při přípravě částic Cu-nZVI rovněž zoxiduje větší část kovového železa, což vede ke ztrátě redukční kapacity.

Výjimkou jsou částice Cu-nZVI, jejichž příprava probíhala odlišným způsobem – místo dispergace v roztoku měďnaté soli zde byly částice nZVI dispergovány ve vodě, do níž byl po kapkách přidáván více koncentrovaný roztok soli (chloridu měďnatého). Účinnost těchto částic je po třech dnech přibližně 9 %, po osmi dnech tato hodnota klesá na přibližně 8 %. Pokles elektronové účinnosti v čase je zde méně výrazný než v ostatních případech, což nasvědčuje schopnosti tohoto materiálu zachovat svou účinnost po delší dobu.

Elektronová účinnost všech připravených materiálů po třech dnech je uvedena v příloze na Obr. P.7. Ve srovnání s účinností nemodifikovaných částic nZVI (přibližně 3 %) je elektronová účinnost částic nZVI povrchově modifikovaných mědí dvojnásobná až trojnásobná, u částic modifikovaných navíc sulfidací je ještě vyšší. Stále je ovšem zřejmé, že většina elektronů uvolněných z nZVI je využita k vedlejším reakcím a jen malá část pro samotnou degradaci TCE.

5 ZÁVĚR

Tato práce se zabývá nanočásticemi kovového železa povrchově modifikovanými mědí. Nanočástice železa nacházejí uplatnění nejčastěji v *in situ* reduktivních sanačních technologiích. Depozice ušlechtilého kovu na povrch nanočástic železa je jedna z možností povrchové modifikace, jejímž cílem je účinnější a rychlejší odbourání polutantů v prostředí podzemních vod. Zde byla zvolena povrchová modifikace nanočástic kovového železa (nZVI) mědí. Provedené experimenty zahrnovaly sledování vývoje fyzikálně-chemických parametrů pH a oxidačně-redukčního potenciálu (ORP) a koncentrace měďnatých iontů v disperzi částic Cu-nZVI, materiálová charakterizace částic Cu-nZVI a testování jejich reaktivity vůči jednomu z nejčastěji se vyskytujících polutantů, trichlorethylenu (TCE).

Výsledky experimentů ukázaly, že pro povrchovou modifikaci je vhodná doba okolo 1 h, po kterou jsou částice nZVI v kontaktu s rozpuštěnými měďnatými ionty. Pokud je pro modifikaci využit roztok dusičnanu měďnatého, vzniká zásaditější prostředí se silnějšími redukčními schopnostmi, než je-li využit roztok chloridu nebo síranu měďnatého. Částice Cu-nZVI mají nepravidelný sférický tvar, ve vodném prostředí se shlukují a pokrývají vrstvou oxidačních produktů. Částice obsahují tyto fáze: α -Fe, magnetit (Fe_3O_4), wüstit (FeO) a měď. Přítomnost mědi byla prokázána také pomocí energiově disperzní rentgenové fluorescenční spektroskopie (EDX) a rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS). Kombinací výsledků XRD a XPS bylo zjištěno, že se měď vyskytuje na povrchu částic v elementární formě (Cu^0). Při testování reaktivity bylo prokázáno, že výběr měďnaté soli použité jako modifikační činidlo má vliv na množství odbouraného TCE, množství vzniklých degradačních produktů a na selektivitu odbourávání. Nejrychlejší degradace TCE bylo dosaženo u částic Cu-nZVI připravených z chloridu nebo síranu měďnatého, v případě chloridu bylo zjištěno, že zvýšením množství mědi použité při přípravě (jsou-li při ní částice nZVI dispergovány v roztoku měďnaté soli), nedochází k odbourání většího množství TCE. Úpravou postupu přípravy částic však lze dosáhnout zvýšení selektivity odbourávání.

Dalšími experimenty, které by bylo možné provést, jsou např. dlouhodobější testy reaktivity v podmínkách bližších reálnému horninovému prostředí, optimalizace podmínek přípravy (teplota, koncentrace roztoku měďnaté soli, způsob a doba dispergace aj.), zvýšení koloidní stability částic využitím některé z dalších modifikací nebo příprava částic Cu-nZVI zcela jinou metodou. V oblasti charakterizačních technik by bylo možné provést chemické mapování metodou EDX pomocí TEM, které by umožnilo zjistit např. prostorové rozložení atomů mědi na povrchu nanočástic železa.

6 SUMMARY

This bachelor's diploma thesis is focused on the nanoscale zerovalent iron particles (nZVI) modified by copper. Application of nZVI particles is mainly in reductive *in situ* remediation technologies. To enhance nZVI particle reactivity a surface modification may be carried out. One possible way is doping the surface of an nZVI particle with a small amount of a noble metal (e.g. Pd, Ni, Cu), in this thesis copper was selected as the dopant. For the experimental section, long-term measurements of pH, oxidation-reduction potential (ORP) and Cu^{2+} concentration in the Cu-nZVI particles dispersion were performed, Cu-nZVI material properties were characterised using various instrumental methods and particle reactivity against trichloroethylene (TCE), a frequent groundwater contaminant, was evaluated.

Experimental results indicate that the optimal time for the synthesis (reduction and deposition of copper(II) ions onto the surface of nZVI particles) is around 1 hour. When copper(II) nitrate instead of chloride or sulfate solution is used as the modifying agent, dispersion of prepared Cu-nZVI particles becomes more alkaline and exhibits more intense reduction ability. Prepared Cu-nZVI particles were roughly spherical, they tend to aggregate in aqueous media and their surface becomes covered with oxidation products. According to XRD phase analysis, the particles are composed mainly of α -Fe, magnetite (Fe_3O_4), wüstite (FeO) and metallic copper. The presence of copper was confirmed using energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDX) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Metallic state of copper on the particle surface was also confirmed by XPS (although small amount of copper(I) oxide (Cu_2O) could be present). While performing reactivity tests it was found that the selection of a copper(II) salt affects Cu-nZVI particle reactivity. The most effective in TCE degradation were Cu-nZVI particles made of copper(II) chloride or sulfate. In case of chloride, bigger copper loading did not enhance particle effectivity, unless the process of dispergation was modified.

Further experiments that could be done in this field are long-term reactivity tests under more close-to-real conditions, optimisation of the synthesis conditions (temperature, Cu(II) solution concentration, dispergation time and method etc.), enhancement of Cu-nZVI particle colloid stability using another surface modification or applying a different Cu-nZVI synthesis method. For a better characterisation of Cu-nZVI particles a chemical mapping using EDX with TEM could be realized, it could provide information about spatial distribution of copper atoms on the surface of Cu-nZVI particles.

- (1) Slouka, J. a Beneš, P. *Základy remediace kontaminovaného půdního prostředí*. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor, 2016. ISBN 978-80-86832-97-5.
- (2) Matějů, V. *Integrované sanační technologie*. Chrudim: Vodní zdroje Ekomonitor, 2016. ISBN 978-80-86832-91-3.
- (3) Černík, M. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2010. ISBN 978-80-7080-767-5.
- (4) Kim, Y.-H. a Carraway, E. R. Reductive dechlorination of tce by zero valent bimetals. *Environ. Technol. (United Kingdom)* **24**, 69–75 (2003). DOI: 10.1080/09593330309385537.
- (5) Denkhaus, E. a Salnikow, K. Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Crit. Rev. Oncol. Hematol.* **42**, 35–56 (2002). DOI: 10.1016/S1040-8428(01)00214-1.
- (6) Arredondo, M. a Núñez, M. T. Iron and copper metabolism. *Mol. Aspects Med.* **26**, 313–327 (2005). DOI: 10.1016/j.mam.2005.07.010.
- (7) Leeson, A., Becvar, E., Henry, B., Fortenberry, J. a Coyle, C. *Principles and Practices of Enhanced Anaerobic Bioremediation of Chlorinated Solvents*. Technical report TR-2250-ENV. AFCEE, NFESC, ESTCP, 2001.
- (8) Sharma, V. K. Potassium ferrate(VI): An environmentally friendly oxidant. *Adv. Environ. Res.* **6**, 143–156 (2002). DOI: 10.1016/S1093-0191(01)00119-8.
- (9) Standard electrode potential (data page). In: *Wikipedia, The Free Encyclopedia* [online]. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-. Stránka naposledy edit. 18. 3. 2020 v 06:10. [vid. 2020-03-20]. English version. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_\(data_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Standard_electrode_potential_(data_page)).
- (10) Prucek, R. *et al.* Ferrate(VI)-induced arsenite and arsenate removal by in situ structural incorporation into magnetic iron(III) oxide nanoparticles. *Environ. Sci. Technol.* **47**, 3283–3292 (2013). DOI: 10.1021/es3042719.
- (11) Sharma, V. K., Zboril, R. a Varma, R. S. Ferrates: Greener oxidants with multimodal action in water treatment technologies. *Acc. Chem. Res.* **48**, 182–191 (2015). DOI: 10.1021/ar5004219.
- (12) Rai, P. K. *et al.* A critical review of ferrate(VI)-based remediation of soil and groundwater. *Environ. Res.* **160**, 420–448 (2018). DOI: 10.1016/j.envres.2017.10.016.
- (13) Němeček J., Waclawek S., Černík M. *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment*. V knize: Filip J., Cajthaml T., Najmanová P., Černík M., Zbořil R. (ed.) *Advanced Nano-Bio Technologies for Water and Soil Treatment*. Cham: Springer International Publishing, 2020. Applied Environmental Science and Engineering for a Sustainable Future. ISBN: 978-3-030-29839-5. DOI: 10.1007/978-3-030-29840-1.
- (14) Graham, M. C. *et al.* Calcium polysulfide remediation of hexavalent chromium contamination from chromite ore processing residue. *Sci. Total Environ.* **364**, 32–44 (2006). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2005.11.007.
- (15) Amonette, J. E. *et al.* *Abiotic reduction of aquifer materials by dithionite: A promising in-situ remediation technology*. PNL-SA-24505, 1994.
- (16) Fruchter, J. S. *et al.* Creation of a Subsurface Permeable Treatment Zone for Aqueous Chromate Contamination Using In Situ Redox Manipulation. *Groundw. Monit. Remediat.* **20**, 66–77 (2000). DOI: 10.1111/j.1745-6592.2000.tb00267.x.
- (17) Sweeny, K. H. a Fischer, J. R. *Reductive Degradation of Halogenated Pesticides*. U.S. Patent No. 3,640,821 (1972).
- (18) Sweeny, K. H. a Fischer, J. R. *Decomposition of Halogenated Organic Compounds Using Metallic Couples*. U.S. Patent No. 3,737,384 (1973).
- (19) Sweeny, K. H. *Treatment of Reducible Hydrocarbon Containing Aqueous Stream*. U.S.

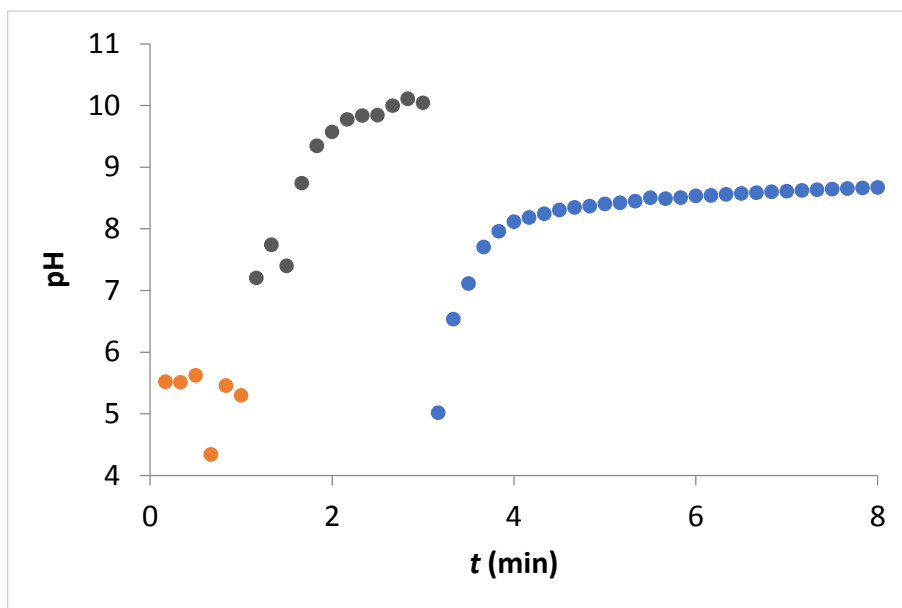
- Patent No. 4,219,419 (1980).
- (20) Gilham, R. W. a O'Hannesin, S. F. Enhanced Degradation of Halogenated Aliphatics by Zero-Valent Iron. *Ground Water* **32**, 958–967 (1994). DOI: 10.1111/j.1745-6584.1994.tb00935.x.
 - (21) Cantrell, K. J., Kaplan, D. I. a Wietsma, T. W. Zero-valent iron for the in situ remediation of selected metals in groundwater. *J. Hazard. Mater.* **42**, 201–212 (1995). DOI: 10.1016/0304-3894(95)00016-N.
 - (22) Powell, R. M. *et al.* *Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation*. EPA/600/R-98/125 (1998).
 - (23) *Metodická příručka pro použití reduktivních technologií in situ při sanaci kontaminovaných míst* [online]. Praha: Ministerstvo životního prostředí, 2007 [cit. 2020-03-20]. Dostupné z: https://www.mzp.cz/cz/metodiky_ekologicke_zateze.
 - (24) Saier, M. H. a Trevors, J. T. Phytoremediation. *Water. Air. Soil Pollut.* **205**, S61–S63 (2010). DOI: 10.1007/s11270-008-9673-4.
 - (25) Ali, H., Khan, E. a Sajad, M. A. Phytoremediation of heavy metals-Concepts and applications. *Chemosphere* **91**, 869–881 (2013). DOI: 10.1016/j.chemosphere.2013.01.075.
 - (26) Patra, D. K., Pradhan, C. & Patra, H. K. Toxic metal decontamination by phytoremediation approach: Concept, challenges, opportunities and future perspectives. *Environ. Technol. Innov.* **18**, 1–7 (2020). DOI: 10.1016/j.eti.2020.100672.
 - (27) Litter, M. I. The Story and Future of Nanoparticulated Iron Materials. V knize: Litter, M. I., Quici, N., Meichtry, M. (ed.) *Iron Nanomaterials for Water and Soil Treatment*. Singapore: Pan Stanford Publishing, 2018. ISBN: 978-981-4669-49-8. DOI: 10.1201/b22501.
 - (28) Reddy, A. V. B. *et al.* Recent progress on Fe-based nanoparticles: Synthesis, properties, characterization and environmental applications. *J. Environ. Chem. Eng.* **4**, 3537–3553 (2016). DOI: 10.1016/j.jece.2016.07.035.
 - (29) Li, L. *et al.* Synthesis, properties, and environmental applications of nanoscale iron-based materials: A review. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **36**, 405–431 (2006). DOI: 10.1080/10643380600620387.
 - (30) Mueller, N. C. *et al.* Application of nanoscale zero valent iron (NZVI) for groundwater remediation in Europe. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **19**, 550–558 (2012). DOI: 10.1007/s11356-011-0576-3.
 - (31) Chock E. P. Preparation and Analyses of Ultrafine Pure Iron Particles. *Jpn. J. Appl. Phys.* **9**, 1410–1414 (1970). DOI: 10.1143/JJAP.9.1410.
 - (32) Glavee, G. N., Klabunde, K. J., Sorensen, C. M. a Hadjipanayis, G. C. Chemistry of Borohydride Reduction of Iron(II) and Iron(III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe₂B Powders. *Inorg. Chem.* **34**, 28–35 (1995). DOI: 10.1021/ic00105a009.
 - (33) Wang, C.-B. a Zhang, W.-X. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environ. Sci. Technol.* **31**, 2154–2156 (1997). DOI: 10.1021/es970039c.
 - (34) Schlesinger, B. I *et al.* Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.* **199**, (1953). DOI: 10.1021/ja01097a057.
 - (35) Zhang, Y., Su, Y., Zhou, X., Dai, C. a Keller, A. A. A new insight on the core-shell structure of zerovalent iron nanoparticles and its application for Pb(II) sequestration. *J. Hazard. Mater.* **263**, 685–693 (2013). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2013.10.031.
 - (36) Yan, W., Lien, H., Koel, B. E. a Zhang, W. Iron nanoparticles for environmental clean-up: recent developments and future outlook. *Environ. Sci. Process. Impacts* **15**, 63–77 (2013). DOI: 10.1039/C2EM30691C.

- (37) Wang, Q., Snyder, S., Kim, J. & Choi, H. Aqueous ethanol modified nanoscale zerovalent iron in Bromate reduction: Synthesis, Characterization, and Reactivity. *Environ. Sci. Technol.* **43**, 3292–3299 (2009). DOI: 10.1021/es803540b.
- (38) Ponder, S. M., Darab, J. G. a Mallouk, T. E. Remediation of Cr(VI) and Pb(II) Aqueous Solutions Using Supported, Nanoscale Zero-valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* **34**, 2564–2569 (2000). DOI: 10.1021/es9911420.
- (39) Jamei, M. R., Khosravi, M. R. a Anvaripour, B. A novel ultrasound assisted method in synthesis of nZVI particles. *Ultrason. Sonochem.* **21**, 226–233 (2014). DOI: 10.1016/j.ultsonch.2013.04.015.
- (40) Hoag, G. E. *et al.* Degradation of bromothymol blue by „greener” nano-scale zero-valent iron synthesized using tea polyphenols. *J. Mater. Chem.* **19**, 8671–8677 (2009). DOI: 10.1039/b909148c.
- (41) Gottimukkala, K. S. V., Harika, R. P. a Deeveka, Z. Green Synthesis of Iron Nanoparticles Using Green Tea leaves Extract. *J. Nanomedicine. Biotherapeutic Discov.* **07**, 1–4 (2017). DOI: 10.4172/2155-983X.1000151.
- (42) Chen, S.-S., Hsu, H.-D. a Li, C.-W. A new method to produce nanoscale iron for nitrate removal. *J. Nanoparticle Res.* **6**, 639–647 (2004). DOI: 10.1007/s11051-004-6672-2.
- (43) Park, S.-J. *et al.* Synthesis and Magnetic Studies of Uniform Iron Nanorods and Nanospheres. *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 8581–8582 (2000). DOI: 10.1021/ja001628c.
- (44) Zbořil, R., Schneeweiss, O., Filip, J. a Mašláň, M. *The Method of Synthesis of the Iron Nanopowder with the Protective Oxidic Coat from Natural and Synthetic Nanopowdered Iron Oxides and Oxihydroxides.* WO 2008/125068 A2 (2008).
- (45) Liu, H. B. *et al.* Nitrate reduction over nanoscale zero-valent iron prepared by hydrogen reduction of goethite. *Mater. Chem. Phys.* **133**, 205–211 (2012). DOI: 10.1016/j.nantod.2012.08.003.
- (46) Hahn, H. Gas Phase Synthesis of Nanocrystalline Materials. *Nanostructured Mater.* **9**, 3–12 (1997). DOI: 10.1016/S0965-9773(97)00013-5.
- (47) Li, S., Yan, W. a Zhang, W.-X. Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling. *Green Chem.* **11**, 1618–1626 (2009). DOI: 10.1039/b913056j.
- (48) Stefaniuk, M., Oleszczuk, P. a Ok, Y. S. Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications. *Chem. Eng. J.* **287**, 618–632 (2016). DOI: 10.1016/j.cej.2015.11.046.
- (49) He, F. *et al.* Dechlorination of Excess Trichloroethene by Bimetallic and Sulfidated Nanoscale Zero-Valent Iron. *Environ. Sci. Technol.* **52**, 8627–8637 (2018). DOI: 10.1021/acs.est.8b01735.
- (50) He, F., Zhao, D., Liu, J. a Roberts, C. B. Stabilization of Fe–Pd Nanoparticles with Sodium Carboxymethyl Cellulose for Enhanced Transport and Dechlorination of Trichloroethylene in Soil and Groundwater. *Ind. Eng. Chem. Res.* **46**, 29–34 (2007). DOI: 10.1021/ie0610896
- (51) Wei, C.-j. a Li, X.-y. Surface coating with Ca(OH)₂ for improvement of the transport of nanoscale zero-valent iron (nZVI) in porous media. *Water Sci. Technol.* **68**, 2287–2293 (2013). DOI: 10.2166/wst.2013.494.
- (52) Bezbaruah, A. N., Krajangpan, S., Chisholm, B. J., Khan, E. a Elorza Bermudez, J. J. Entrapment of iron nanoparticles in calcium alginate beads for groundwater remediation applications. *J. Hazard. Mater.* **166**, 1339–1343 (2009). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2008.12.054.
- (53) Bezbaruah, A. N. *et al.* Ca-alginate-entrapped nanoscale iron: Arsenic treatability and mechanism studies. *J. Nanoparticle Res.* **16**, (2014). DOI: 10.1007/s11051-013-2175-3.
- (54) Quinn, J. *et al.* Field demonstration of DNAPL dehalogenation using emulsified zero-valent iron. *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1309–1318 (2005). DOI: 10.1021/es0490018.

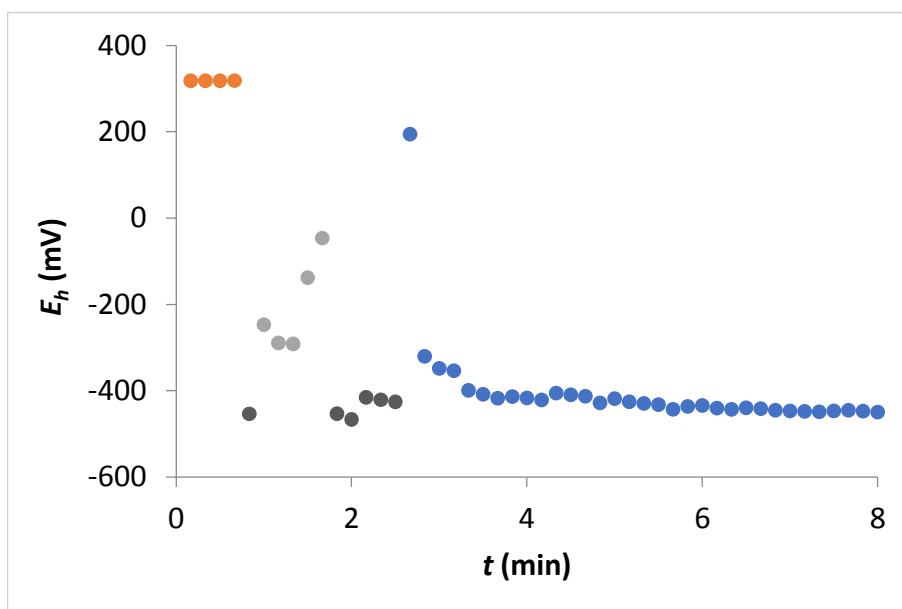
- (55) Kim, E.-J., Kim, J.-H., Azad, A.-M. a Chang, Y.-S. Facile synthesis and characterization of Fe/FeS nanoparticles for environmental applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **3**, 1457–1462 (2011). DOI: 10.1021/am200016v.
- (56) Gu, Y., Wang, B., He, F., Bradley, M. J. a Tratnyek, P. G. Mechanochemically Sulfidated Microscale Zero Valent Iron: Pathways, Kinetics, Mechanism, and Efficiency of Trichloroethylene Dechlorination. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 12653–12662 (2017). DOI: 10.1021/acs.est.7b03604.
- (57) Fan, D. *et al.* Sulfidation of Iron-Based Materials: A Review of Processes and Implications for Water Treatment and Remediation. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 13070–13085 (2017). DOI: 10.1021/acs.est.7b04177.
- (58) Mackenzie K. a Georgi, A. NZVI Synthesis and Characterization. V knize: Phenrat T. a Lowry G. V. (ed.) Nanoscale Zerovalent Iron Particles for Environmental Restoration: From Fundamental Science to Field Scale Engineering Applications. Cham: Springer International Publishing, 2019. ISBN: 978-3-319-95340-3. DOI: 10.1007/978-3-319-95340-3.
- (59) Zhang, S.-S. *et al.* One-pot synthesis of highly active Ni/Fe nano-bimetal by simultaneous ball milling and in situ chemical deposition. *RSC Adv.* **8**, 26469–26475 (2018). DOI: 10.1039/C8RA04426K.
- (60) Elliott, D. W. a Zhang, W.-X. Field Assessment of Nanoscale Bimetallic Particles for Groundwater Treatment. *Environ. Sci. Technol.* **35**, 4922–4926 (2001). DOI: 10.1021/es0108584.
- (61) Lin, C. J., Lo, S. L. a Liou, Y. H. Dechlorination of trichloroethylene in aqueous solution by noble metal-modified iron. *J. Hazard. Mater.* **116**, 219–228 (2004). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2004.09.005.
- (62) Zhang, W.-X., Wang, C.-B. a Lien, H.-L. Treatment of chlorinated organic contaminants with nanoscale bimetallic particles. *Catal. Today* **40**, 387–395 (1998). DOI: 10.1016/S0920-5861(98)00067-4.
- (63) Chen, L., Yuan, T., Ni, R., Yue, Q. a Gao, B. Multivariate optimization of ciprofloxacin removal by polyvinylpyrrolidone stabilized NZVI / Cu bimetallic particles. *Chem. Eng. J.* **365**, 183–192 (2019). DOI: 10.1016/j.cej.2019.02.051.
- (64) Li, Y. *et al.* Kinetics and mechanisms of debromination of tetrabromobisphenol A by Cu coated nano zerovalent iron. *Chem. Eng. J.* **373**, 95–103 (2019). DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.182.
- (65) Chen, L. *et al.* Effects of green synthesis, magnetization, and regeneration on ciprofloxacin removal by bimetallic nZVI/Cu composites and insights of degradation mechanism. *J. Hazard. Mater.* **382**, 121008 (2020). DOI: 10.1016/j.jhazmat.2019.121008.
- (66) Chang, C., Lian, F. a Zhu, L. Simultaneous adsorption and degradation of γ -HCH by nZVI/Cu bimetallic nanoparticles with activated carbon support. *Environ. Pollut.* **159**, 2507–2514 (2011). DOI: 10.1016/j.envpol.2011.06.021.
- (67) Jiang, D. *et al.* Difunctional chitosan-stabilized Fe/Cu bimetallic nanoparticles for removal of hexavalent chromium wastewater. *Sci. Total Environ.* **644**, 1181–1189 (2018). DOI: 10.1016/j.scitotenv.2018.06.367.
- (68) Bransfield, S. J., Cwiertny, D. M., Roberts, A. L. a Fairbrother, D. H. Influence of copper loading and surface coverage on the reactivity of granular iron toward 1,1,1-trichloroethane. *Environ. Sci. Technol.* **40**, 1485–1490 (2006). DOI: 10.1021/es051300p.
- (69) Nam, G. *et al.* Carbon-Coated Core-Shell Fe-Cu Nanoparticles as Highly Active and Durable Electrocatalysts for a Zn-Air Battery. *ACS Nano* **9**, 6493–6501 (2015). DOI: 10.1021/acs.nano.5b02266.
- (70) AshaRani, P. V., Mun, G. L. K., Hande, M. P. a Valiyaveetil, S. Cytotoxicity and Genotoxicity of Silver Nanoparticles in Human Cells. *ACS Nano* **3**, 279–290 (2009). DOI:

- 10.1021/nn800596w.
- (71) Das, M., Goswami, U., Ghosh, S. S. a Chattopadhyay, A. Bimetallic Fe-Cu Nanocomposites on Sand Particles for the Inactivation of Clinical Isolates and Point-of-Use Water Filtration. *ACS Appl. Bio Mater.* **1**, 2153–2166 (2018). DOI: 10.1021/acsabm.8b00572.
- (72) Das, M. *et al.* Iron-Copper Bimetallic Nanocomposite Reinforced Dressing Materials for Infection Control and Healing of Diabetic Wound. *ACS Appl. Bio Mater.* **2**, 5434–5445 (2019). DOI: 10.1021/acsabm.9b00870.
- (73) *NANOFER 25P*; SDS No. 1907/2006 [Online]. NANO IRON: Rajhrad, Czech Republic, 20. 1. 2009 (Rev. 8. 4. 2016); [vid. 2020-02-27].
- (74) Thermo Scientific. *Temperature Compensation for pH – A Simplified Approach*, Applications Tip of the Week, Tip Log # 86. 2011. Dostupné z: <http://tools.thermofisher.com/content/sfs/brochures/Log-86-Tip-pH-Temperature-Compensation-Simplified-EN.pdf>
- (75) Xylem Analytics. *SenTix® ORP-T 900(-P)*. Operation Manual, ba75845e05. 2019
- (76) Gossett, J. M. Measurement of Henry's Law Constants for C1 and C2 Chlorinated Hydrocarbons. *Environ. Sci. Technol.* **21**, 202–208 (1987). DOI: 10.1021/es00156a012.
- (77) Lide, D. R. a Frederikse, H. P. R. (ed.) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 76th Edition. Boca Raton: CRC Press, 1995. ISBN: 9780849304767.
- (78) Wilhelm, E., Battino, R. a Wilcock, R. J. Low-pressure solubility of gases in liquid water. *Chem. Rev.* **77**, 219–262 (1977). DOI: 10.1021/cr60306a003.
- (79) Gu, Y., *et al.* Mechanochemically Sulfidated Microscale Zero Valent Iron: Pathways, Kinetics, Mechanism, and Efficiency of Trichloroethylene Dechlorination. *Environ. Sci. Technol.* **51**, 12653–12662 (2017). DOI: 10.1021/acs.est.7b03604.
- (80) Moulder, J. F., Stickle, W. F., Sobol, P. E. a Bomben, K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Eden Prairie: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, 1992. ISBN 0962702625.

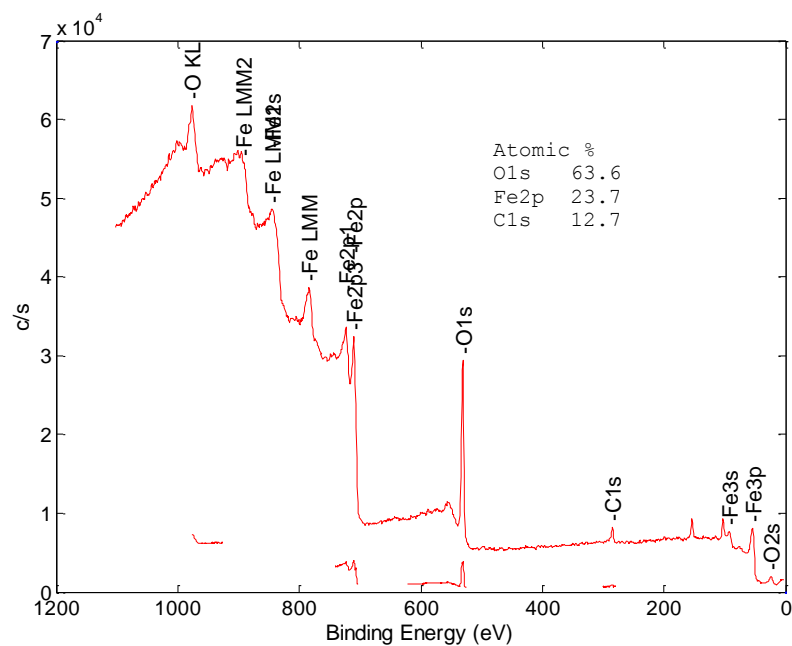
8 PŘÍLOHY



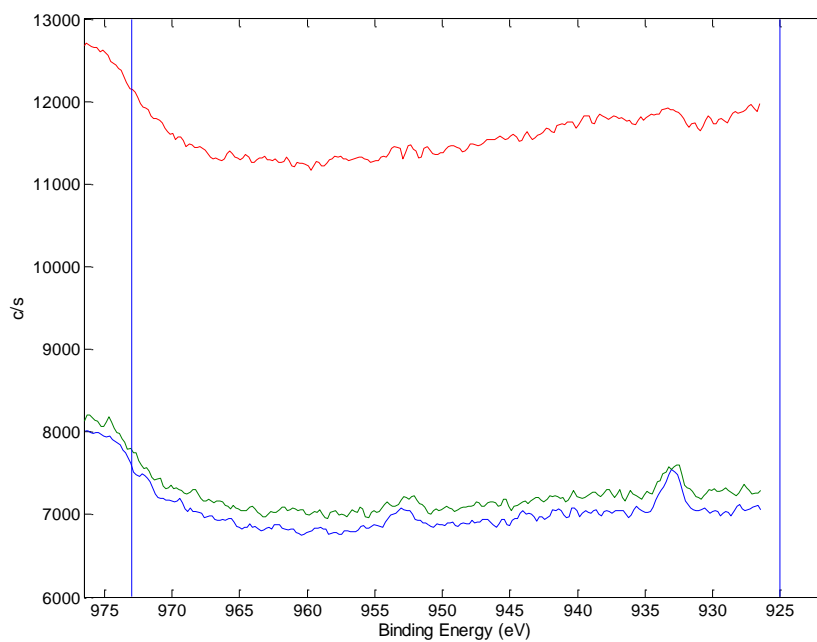
Obr. P.1: Vývoj pH v disperzi 1-SO₄-Cu-nZVI. Uveden vývoj před smícháním disperze nZVI s roztokem síranu měďnatého. Oranžové body – deionizovaná voda, tmavě šedé body – disperze nZVI, modré body představují vývoj pH v disperzi Cu-nZVI tak, jak je uvedeno v kap. 4.1.



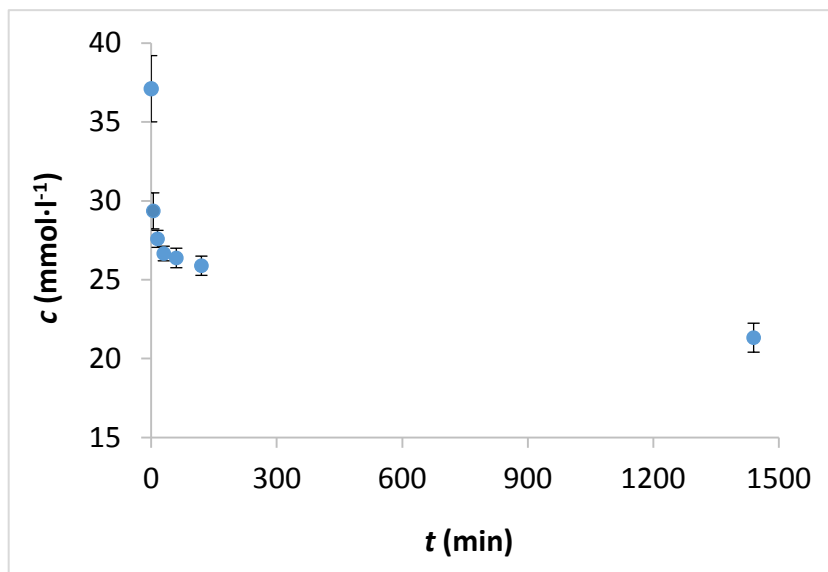
Obr. P.2: Vývoj ORP v disperzi 1-SO₄-Cu-nZVI. Uveden vývoj před smícháním disperze nZVI s roztokem síranu měďnatého. Oranžové body – deionizovaná voda, tmavě šedé body – disperze nZVI, světle šedé body – výchylky vzniklé pravděpodobně manipulací s elektrodou, modré body představují vývoj ORP v disperzi Cu-nZVI tak, jak je uvedeno v kap. 4.1.



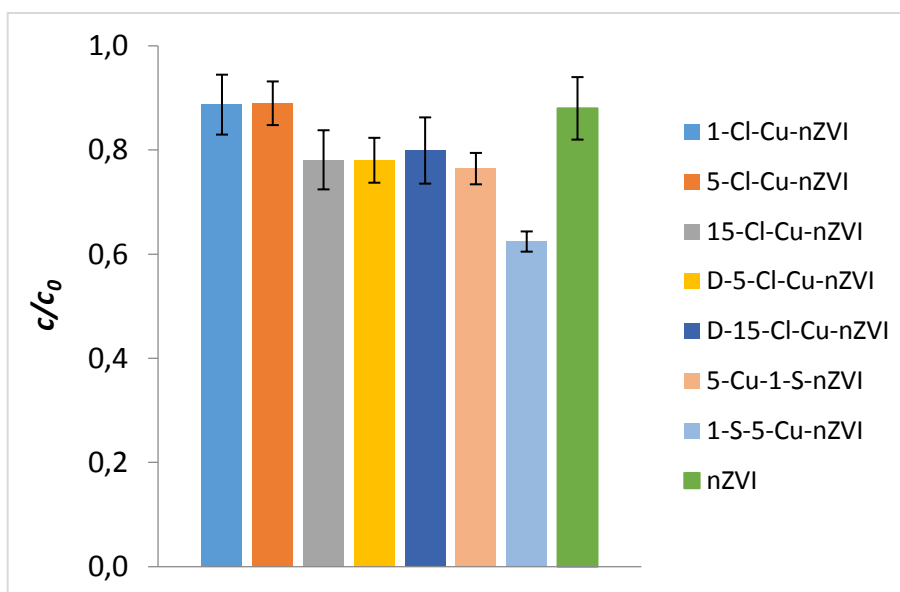
Obr. P.3: Přehledové XPS spektrum nemodifikovaných částic nZVI.



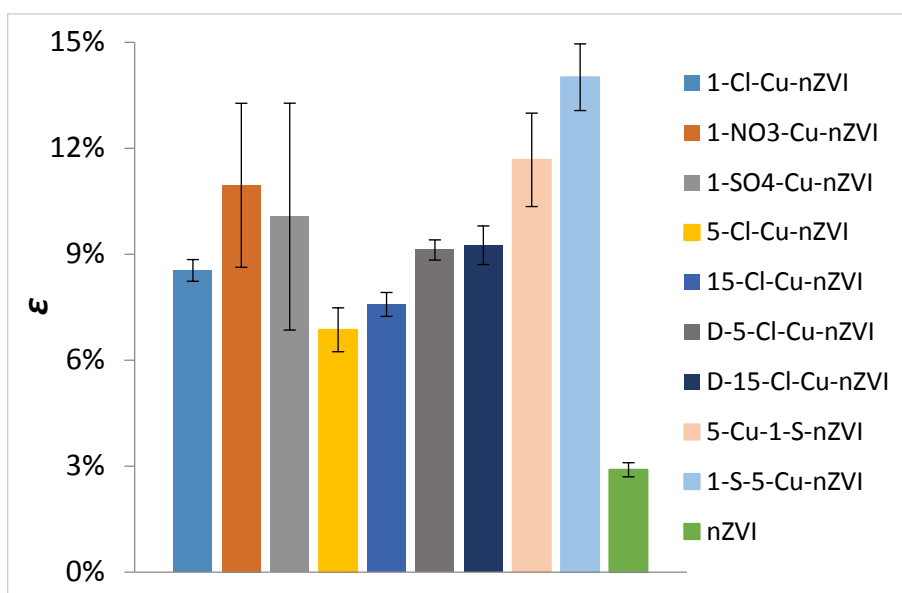
Obr. P.4: XPS spektra s vysokým rozlišením pro vzorky nemodifikovaného nZVI (červená), 1-SO₄-Cu-nZVI (zelená) a 1-Cl-Cu-nZVI (modrá) po krátkém odprášení povrchu svazkem iontů Ar⁺.



Obr. P.5: Vývoj celkové koncentrace síry v disperzi 1-SO₄-Cu-nZVI. Zobrazené body odpovídají hodnotám v čase 0, 5, 15, 30, 60, 120 min a 24 h.



Obr. P.6: Změny koncentrace TCE při reakci s Cu-nZVI po 3 dnech. Testovány byly různé poměry Cu vůči nZVI, odlišný postup přípravy (značeno „D“) a kombinace se sulfidací (pořadí S a Cu odpovídá postupu při syntéze).



Obr. P.7: Elektronová účinnost částic Cu-nZVI a S-Cu-nZVI po 3 dnech reakce s TCE.