

UNIVERZITA PALACKÉHO V OLOMOUCI

Přírodovědecká fakulta

Katedra fyzikální chemie



**Termicky indukovaná rekrystalizace sulfidické slupky
nanočástic kovového železa pro environmentální
aplikace**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Autor:	Gabriela Macháčková
Studijní program:	B1407 Chemie
Studijní obor:	Nanomateriálová chemie
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Konzultant:	Mgr. Viktorie Víchová
Rok:	2022/2023

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně s vyznačením všech použitých pramenů a spoluautorství. Souhlasím se zveřejněním bakalářské práce podle zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách, ve znění pozdějších předpisů. Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, ve znění pozdějších předpisů.

V Olomouci dne:

Gabriela Macháčková

Poděkování

Poděkování patří hlavně mému vedoucímu, Mgr. Janu Filipovi, Ph.D., za jeho rady, konzultace a úvod do publikační činnosti. Práce by jistě nevznikla bez mé konzultantky, Mgr. Viktorie Víchové, která trvala na nastudování problematik, rychlém zpracování a vyhodnocení dat a dávala mi zápal do práce. Vždy mi ochotně pomohla, díky ní jsem mohla být přítomna u všech měření. Děkuji Mgr. Josefu Kašíkovi, Ph.D., který mi poskytl základy do rentgenové difrakce, pomohl s přípravou vzorků na měření, podobou grafů, vyhodnocováním difrakčních záznamů a poradil, když jsem cokoliv potřebovala. Ráda bych poděkovala také Mgr. Janě Stráské za změření vzorků na TEM a Mgr. Martinu Petrovi, Ph.D. za změření vzorků na XPS.

Práce vznikla za přispění projektu Velké výzkumné infrastruktury pro výzkum, experimentální vývoj a inovace, LM2023066 (MŠMT).

Bibliografická identifikace

Jméno a příjmení autora	Gabriela Macháčková
Název práce	Termicky indukovaná rekrystalizace sulfidické slupky nanočástic kovového železa pro environmentální aplikace
Typ práce	Bakalářská
Pracoviště	Katedra fyzikální chemie
Vedoucí práce	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Konzultant	Mgr. Viktorie Víchová
Rok obhajoby práce	2023
Počet stran	85
Počet stran příloh	10
Jazyk	Český

Abstrakt

Tato práce se zabývá sulfidovanými nanočásticemi nulamocného železa, konkrétně sulfidickou slupkou na jejich povrchu. Byly připraveny nanočástice železa s různým obsahem síry, tedy s různou sulfidickou slupkou. Byla provedena její teplotní rekrystalizace pomocí vysokoteplotní rentgenové difrakce a pozorovány změny v jejím složení. Byly definovány optimální podmínky pro rekrystalizaci sulfidické slupky. Připravené materiály byly dále charakterizovány pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM) a rentgenové fotoelektronové spektroskopie (XPS). Nakonec byla provedena aktivace peroxodisíranu, kdy došlo ke srovnání reaktivity různě modifikovaných nanočástic nulamocného železa a dalších sloučenin obsahujících železo.

Klíčová slova sulfidované nanočástice nulamocného železa, sulfidická slupka, sulfid železa, rekrystalizace, rentgenová prášková difrakce

Bibliographical identification

Author's first name and surname	Gabriela Macháčková
Title	Thermally induced recrystallization of sulfidic shell on the surface of zerovalent iron nanoparticles for environmental applications
Type of thesis	Bachelor
Department	Department of physical chemistry
Supervisor	Mgr. Jan Filip, Ph.D.
Consultant	Mgr. Viktorie Víchová
The year of presentation	2023
Number of pages	85
Number of appendices	10
Language	Czech

Abstract

This bachelor thesis deals with sulfidated nanoscale zerovalent iron particles, specifically with the sulfide shell on their surface. Iron nanoparticles with different sulphur content (with different sulfide shell) were synthesized. Its recrystallization by variable temperature X-Ray diffraction method was conducted and the changes in its composition were observed. Optimal conditions for the recrystallisation of the sulfide shell were defined. The prepared materials were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and X-Ray photoelectron spectroscopy (XPS). Eventually the persulfate activation was conducted and the reactivity of differently modified iron nanoparticles and compounds containing iron was compared.

Keywords sulfidated nanoscale zerovalent iron, sulfidic shell, iron sulfide, recrystallization, roentgen powder diffraction

Obsah

ÚVOD	9
1 TEORETICKÁ ČÁST	10
1.1 NANOČÁSTICE NULAMOCNÉHO ŽELEZA	10
1.1.1 VLASTNOSTI NZVI	10
1.1.2 PŘÍPRAVA NZVI	15
1.1.3 VYUŽITÍ NZVI	16
1.2 SULFIDOVANÉ NANOČÁSTICE NULAMOCNÉHO ŽELEZA	18
1.2.1 VÝHODY S-NZVI OPROTI NZVI	18
1.2.2 REAKTIVITA S-NZVI	19
1.2.3 VZNIK, SLOŽENÍ A VLASTNOSTI SULFIDICKÉ SLUPKY	20
1.2.4 PŘÍPRAVA S-NZVI	20
1.2.5 VYUŽITÍ S-NZVI	23
1.2.6 SULFID ŽELEZA A JEHO POLYMORFY	24
2 METODY CHARAKTERIZACE PŘIPRAVENÝCH NANOČÁSTIC	28
2.1 RENTGENOVÁ DIFRAKCE	28
2.2 TRANSMISNÍ ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	29
2.3 RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE	30
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	31
3.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ	31
3.2 PROVEDENÉ EXPERIMENTY	33
3.2.1 RENTGENOVÁ PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE – VYSOKOTEPLTNÍ MĚŘENÍ	33
3.2.2 DIFRAKČNÍ MĚŘENÍ PREKURZORŮ	34
3.2.3 DYNAMICKÁ DIFRAKČNÍ MĚŘENÍ	35
3.2.4 STATICKÁ DIFRAKČNÍ MĚŘENÍ	36
3.2.5 DIFRAKČNÍ MĚŘENÍ PŘI LABORATORNÍ TEPLOTĚ	37
3.2.6 VYHODNOCOVÁNÍ DIFRAKČNÍCH ZÁZNAMŮ	37
3.2.7 MĚŘENÍ NA TRANSMISNÍM ELEKTRONOVÉM MIKROSKOPU	37

3.2.8	MĚŘENÍ NA XPS SPEKTROMETRU	37
3.3	TESTOVÁNÍ REAKTIVITY	38
3.3.1	KINETICKÉ STANOVENÍ AKTIVACE PEROXODISÍRANU S VYUŽITÍM KATALYZÁTORŮ	38
4	VÝSLEDKOVÁ ČÁST	42
4.1	RENTGENOVÁ PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE – DYNAMICKÁ MĚŘENÍ	42
4.1.1	DYNAMICKÝ EXPERIMENT SE VZORKEM 1% S-NZVI (S1_D_600C)	42
4.1.2	DYNAMICKÝ EXPERIMENT SE VZORKEM 5% S-NZVI (S5_D_600C)	45
4.1.3	DYNAMICKÝ EXPERIMENT SE VZORKEM 10% S-NZVI (S10_D_600C)	48
4.1.4	DYNAMICKÝ EXPERIMENT SE VZORKEM 25% S-NZVI (S25_D_600C)	51
4.2	RENTGENOVÁ PRÁŠKOVÁ DIFRAKCE – STATICKÁ MĚŘENÍ PŘI TEPLOTĚ 500 °C	54
4.2.1	STATICKÝ EXPERIMENT SE VZORKEM 10% S-NZVI (S10_S_500C)	54
4.2.2	STATICKÝ EXPERIMENT SE VZORKEM 25% S-NZVI (S25_S_500C)	57
4.3	SROVNÁNÍ REKRYSALIZACE SLUPKY JEDNOTLIVÝCH VZORKŮ	60
4.4	MATERIÁLOVÁ CHARAKTERIZACE VYBRANÝCH VZORKŮ	62
4.4.1	ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	62
4.4.2	RENTGENOVÁ FOTOELEKTRONOVÁ SPEKTROSKOPIE	65
4.4.3	KINETICKÉ STANOVENÍ AKTIVACE PEROXODISÍRANU	69
5	DISKUSE VÝSLEDKŮ	73
6	ZÁVĚR	79
7	SUMMARY	80
8	CITACE	81
9	POUŽITÉ ZKRATKY	85
	PŘÍLOHY	86

Cíle práce

Cílem této práce je zjistit, zda působením vysokých teplot a po následném ochlazení dochází k trvalé změně složení a struktury sulfidické slupky na povrchu sulfidovaných nanočástic nulamocného železa (S-nZVI).

Předpokladem pro stanovení tohoto cíle je příprava částic S-nZVI s různou mírou sulfidace (hmotnostním poměrem S/Fe). Dalším krokem je charakterizace těchto materiálů pomocí rentgenové práškové difrakce a transmisní elektronové mikroskopie.

Následně je třeba S-nZVI podrobit metodě VT-XRD (vysokoteplotní rentgenové difrakci) za účelem rekrystalizace sulfidické slupky a zjištění teplotních intervalů těchto změn. Důležité je najít vhodné podmínky (teplota, čas, rychlost rekrystalizace) pro její úspěšné provedení.

Tepelně modifikované nanočástice se následně komplexně charakterizují pomocí rentgenové difrakce, elektronové mikroskopie a rentgenové fotoelektronové spektroskopie.

Pro stanovení environmentálních aplikací připravených materiálů bude provedena aktivace peroxidisíranu s využitím nanočástic s rekrystalizovanou slupkou jako katalyzátorů. Peroxidisíran se používá v sanačních aplikacích hlavně jako zdroj reaktivních síranových radikálů.

Úvod

S čistotou a kvalitou vody se lidstvo potýká již od svého počátku. Civilizace, které měly vody dostatek, prosperovaly. Postupně vznikaly postupy na získávání vody, její uchování a udržení kvality. Nejinak je tomu i dnes. Životní prostředí, včetně vod, je zahlceno znečištěním v podobě průmyslových látek a jedů. Obzvláště závažný je tento problém v rozvojových zemích. Vědci proto již dlouhá desetiletí hledají optimální způsoby, jak zkvalitnit, zjednodušit a zefektivnit proces dekontaminace vod. Na jejich úsilí závisí miliony životů.

V posledních letech se v těchto procesech začaly používat nanočástice kovů. Jejich jedinečné vlastnosti je k tomuto úkolu předurčují. Bylo prokázáno, že velmi dobrých výsledků při úpravě vod dosahují nanočástice nulamocného železa. Počátky jejich používání se datují do devadesátých let dvacátého století, kdy se je vědcům poprvé podařilo syntetizovat a od té doby intenzivně zkoumali jejich účinky. Trend výzkumu těchto nanočástic přetrval až do současnosti. o tuto technologii a její vývoj je mezi výzkumníky a odborníky z praxe stále zájem. Hledají se nové způsoby aplikace a různé druhy modifikací nanočástic železa.

Jednou z vysoce perspektivních modifikací nanočástic železa je vytvoření sulfidické slupky na jejich povrchu.

Tato práce se zabývá studiem sulfidické slupky na povrchu nanočástic nulamocného železa, jejím složením a vlivem teploty na její existenci. Práce si také klade za cíl zjistit, zda má tepelná modifikace sulfidické slupky vliv na změnu vlastností, především reaktivity.

1 Teoretická část

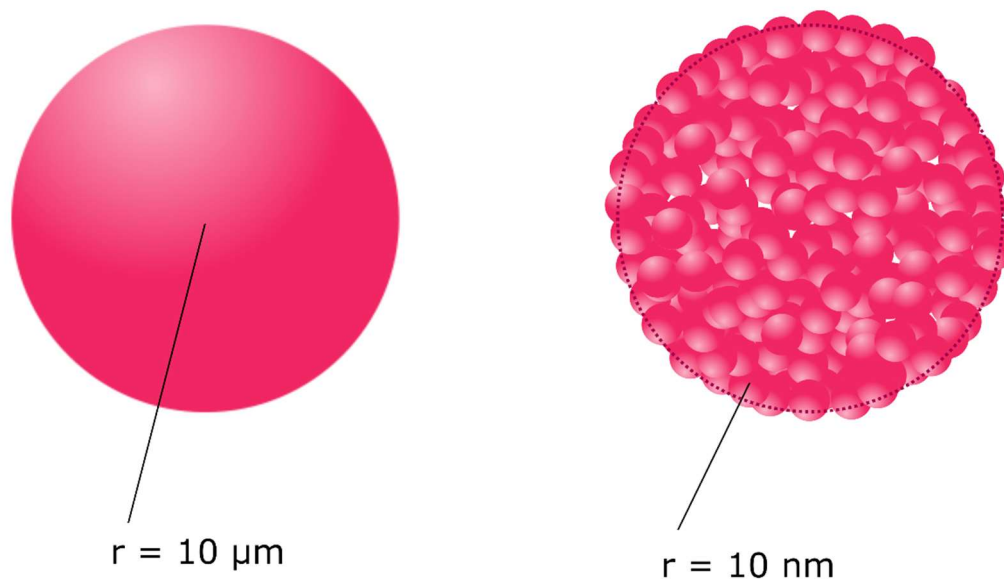
1.1 Nanočástice nulamocného železa

Nanočástice nulamocného železa, nZVI (nanoscale zerovalent iron), jsou jedním z materiálů hojně používaných v dnešní době, zejména v odvětví sanačního průmyslu. Z názvu je zřejmé, že jsou to částice kovového železa a jejich velikost se pohybuje v rozměrech nanometrů. Definice nanočástic zní, že jde o objekty, jež mají alespoň jeden rozměr v rozmezí velikostí mezi 1–100 nm. Částice nZVI jsou šetrné k životnímu prostředí. Jejich použitím obvykle vznikají produkty, které jsou méně toxické než látky do reakce vložené. Navíc je lze velmi dobře z reakční směsi oddělit, například sedimentací, filtrací nebo magnetickou separací, jelikož jsou nZVI dobře vnímavé k magnetickému poli. Samozřejmě údaj o toxicitě neznamená, že by bylo pro člověka bezpečné nanočástice železa požívat nebo vdechovat. Při práci s nZVI je stále nutno dodržovat správnou laboratorní praxi. Výhodou při jejich použití je, že na úspěšné provedení dekontaminace je třeba malý poměr nZVI vzhledem k množství kontaminantu. Náklady na sanaci pomocí nZVI jsou nižší než při použití jiných dekontaminačních činidel. Účinné nanočástice železa jsou poměrně jednoduché na přípravu, a to i přímo v místě, kde probíhají sanace. [1]

1.1.1 Vlastnosti nZVI

1.1.1.1 Povrch nanočástic

Je všeobecně známo, že částice nanometrických rozměrů mají vlastnosti diametrálně odlišné od mikrometrových částic. Mají velkou specifickou plochu povrchu (SSA – Specific Surface Area). Velký povrch je jejich velmi důležitý atribut. Zapříčiňuje většinu dalších vlastností, které nanočástice mají a pro které se využívají. Tento jev je názorně ilustrován na *Obr. 1*. Vezme-li se mikročástice o poloměru 10 μm a nanočástice o poloměru 10 nm (dokonale sférické), do objemového celku mikročástice by bylo možné vměstnat 10^9 nanočástic (objem je úměrný r^3). Teoreticky by suma ploch povrchu této miliardy nanočástic byla tisíckrát větší než plocha povrchu jedné mikročástice (plocha povrchu je úměrná r^2).



Obr. 1: Schématické porovnání mikročástice a nanočástice

Velký povrch podmiňuje i jednu z nejdůležitějších vlastností, která se u nanočástic typicky sleduje, a to reaktivitu. Na povrchu nanočástic se totiž odehrávají důležité fyzikálně-chemické děje. Dochází zde k adsorpci nebo redoxním reakcím. K charakterizaci povrchu a reaktivity částic se využívá metoda sorpce plynu. Pomocí matematického modelu BET (Brunauer-Emmett-Teller) se ze získaných dat vypočítá specifická plocha povrchu (SSA). Pro každou látku a tvar částic se tato hodnota liší. Obecně platí, že čím vyšší je hodnota SSA, tím mají částice vyšší sorpční kapacitu (jsou reaktivnější). Pro syntetizované nZVI obecně platí, že jejich hodnota SSA je ve škálách desítek m^2/g . [1, 2]

1.1.1.2 Agregace nanočástic

V praxi však vyvstává problém spojený s nízkou selektivitou nanočástic a s jejich agregací neboli shlukováním. Jev bývá způsoben elektrostatickými interakcemi, magnetickými interakcemi a také van der Waalsovými silami. V literatuře se často uvádí také termín aglomerace. Aglomerace spíše značí jev, kdy dojde ke srůstu částic a původní částice nelze rozlišit. Agregace snižuje reaktivitu částic, jelikož omezuje jejich plochu povrchu, tím pádem blokuje reaktivní místa. Míra shlukování se stanovuje pomocí metody dynamického rozptylu světla (DLS – Dynamic Light Scattering), která mimo jiné měří velikost částic. [3–5]

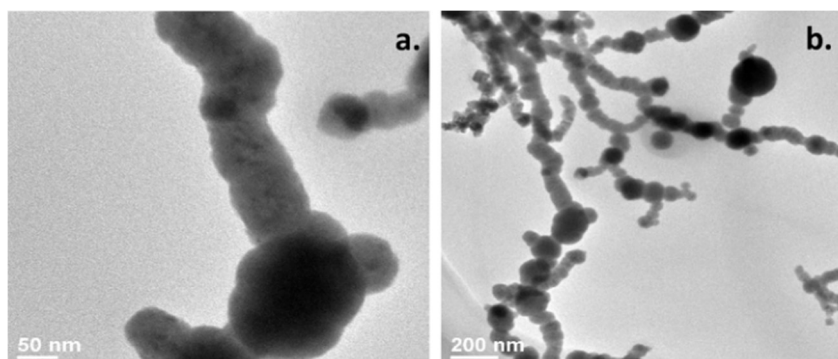
1.1.1.3 Stabilizace nanočástic

Pro snížení míry agregace se využívá různých povrchových stabilizátorů. Stabilizátory zmírňují shlukování částic na základě několika principů. Jedním z nich je **elektrostatická stabilizace**, která využívá elektrostatické repulze. Dalším typem je **stérická stabilizace**. Zde se povrch částic pokryje objemnými molekulami, například polymery, oligomery nebo dendrimery. Poslední možností je kombinace obou zmíněných metod, tedy **elektrostérická stabilizace**, kdy se používají ionizované molekuly velkých rozměrů. Jako příklad lze uvést detergenty nebo organokovové sloučeniny. Tyto sloučeniny mají polární funkční skupinu, která umožňuje vznik elektrické dvojvrstvy, a zároveň disponují hydrofilním řetězcem, který zaručuje stérické odpuzování. [6, 7]

Používání povrchových stabilizátorů má i své nevýhody. Stabilizace sice omezí agregaci a shlukování částic, na druhou stranu může ovlivnit i reakce s cílovými reaktanty. Při aplikaci vhodného stabilizátoru však lze docílit výsledků v podobě vysoké reaktivity a menší míry agregace. [8]

Jako stabilizátory se nejčastěji využívají thioly, karboxylové kyseliny nebo polymery. Jejich použití konkrétně u částic nZVI se často může ukázat jako kontraproduktivní, jelikož s nimi nanočástice železa mohou reagovat. Mohlo by dojít ke změně chemické podstaty stabilizátorů, které by pak neplnily svou původně zamýšlenou funkci. u částic nZVI se využívá hlavně stabilizátorů v podobě organických látek, např. škrob, guarová guma, polyakrylové kyseliny, xanthan, CMC (karboxymethylcelulóza) a Tween 80 (polyoxyethylen (80) sorbitanmonooleát). [8–10]

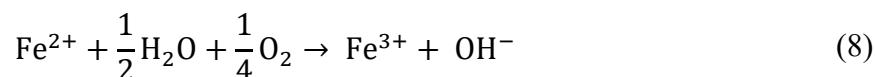
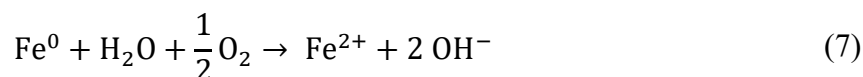
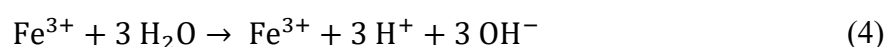
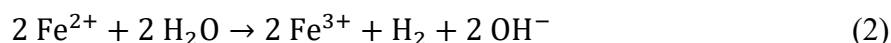
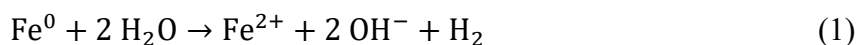
Na snímcích (Obr. 2) získaných pomocí metody transmisní elektronové mikroskopie (TEM) je ukázána morfologie nZVI. Je zřejmé, že částice tvoří shluky (aglomeráty), konkrétně charakteristické řetězovité struktury. Ty mohou výrazně přesahovat délky 1 μm .



Obr. 2: Snímky částic nZVI pořízené pomocí TEM a) sférický tvar neoxidovaných částic, b) řetězovitá struktura nZVI, převzato z: [10]

1.1.1.4 Reaktivita nanočástic železa

U nanočástic železa se rozeznávají reakce v aerobních a anaerobních podmínkách. Mechanismus oxidace železa je velmi komplexní. Ve vodném prostředí probíhají reakce přibližně dle následujících rovnic. Rovnice (1) – (6) demonstrují průběh reakce železa s vodou. Je-li ve vodě přítomen i kyslík, viz rovnice (7) a (8), dochází ke vzniku podobných produktů, reakce se však odehrávají odlišným mechanismem. [11]



Při reakcích ve vodném prostředí vznikají jako významné produkty plynný vodík a hydroxidy železnatý a železitý, dochází ke korozi Fe^0 . Mnoho elektronů, které by mohly být využity na redukci kontaminantu, jsou tak spotřebovány k redukci na vodík. Navíc se ve vodě přirozeně vyskytují rozpuštěné anionty a minerály, se kterými nZVI mohou reagovat. Je-li v prostředí přítomen kyslík, nastává rychlá oxidace nZVI na oxidy železa. Jsou tedy spotřebovány elektrony, na druhou stranu ale dochází ke vzniku oxidů na povrchu kovového železa a tvorbě ochranné slupky kolem nanočástic. Tato slupka způsobí vznik tzv. core-shell struktury. Jádru (core) této struktury tvoří Fe^0 , a obklopuje ho několik nanometrů tlustá vrstva oxidů nebo oxohydroxidů železa (shell). Tato slupka částici chrání (pasivuje), zpříčiní pokles reaktivity, ale zároveň částečný nárůst selektivity. Přesto se při experimentech obvykle dbá na omezení styku nZVI s kyslíkem rozpuštěným ve vodě. [12]

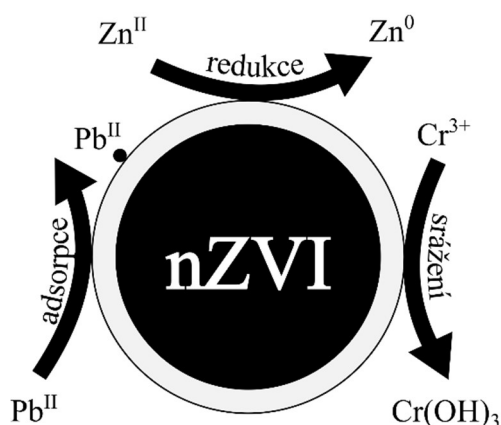
Určitou nevýhodou nZVI je to, že jsou pyroforické. Prudce oxidují na vzduchu a dochází k silně exotermické reakci s kyslíkem. To komplikuje manipulaci a používání částic, počtažmo jejich charakterizaci. Nanočástice musí být přechovávány pod inertní (bezokyslíkatou) atmosférou nebo v roztoku (suspenzi).

1.1.1.5 Modifikace nanočástic železa pomocí oxidické slupky

Jako modifikace nZVI se někdy cíleně využívá vytvoření oxidické slupky, sestávající se z množství oxidů železa, převážně ale z magnetitu (Fe_3O_4). Oxidická slupka vzniká přirozeně, za omezeného přístupu vzduchu, nebo uměle, částečnou oxidací nanočástic železa. Vzniklá oxidická vrstva může mít různé tloušťky dle reakčních podmínek. Z publikovaných experimentů [9] je možno vyčíst, že se povedlo připravit různě tlusté oxidické slupky v rozsahu 4 až 10 nm. Jejich složkami jsou především Fe_3O_4 (magnetit) a částečně FeO (wüstit). Čím vyšší byla teplota při oxidaci nZVI v experimentu, tím tlustší slupka byla připravena, ale také obsahovala více defektů. Částice nZVI s oxidickou slupkou byly na vzduchu stabilnější než ty bez modifikace. [9, 11]

1.1.1.6 Mechanismy reakcí nanočástic železa

Mechanismy reakcí nZVI (Obr. 3) probíhají převážně třemi způsoby; adsorpcí, srážením a redoxními reakcemi. Mnohdy dochází k jejich kombinaci.



Obr. 3: Mechanismy reakcí nZVI

Principem redoxní reakce je redoxní děj na povrchu kovového železa. Železo se chová jako donor elektronů (redukční činidlo), kontaminant jako jejich akceptor. u srážení dochází k imobilizaci kontaminantu do málo rozpustné sloučeniny, často právě po redukcí kontaminantu. Je tomu tak například u sloučenin chromu. Chromanové a dichromanové anionty jsou velmi mobilní a toxické. Po jejich redukcí dochází ke vzniku chromitého kationtu (Cr^{3+}). Ten již tak není mobilní ani toxický, navíc se ochotně sráží v podobě hydroxidové sloučeniny se železem. Chrom v podobě trojmocné soli je dokonce biogenní. Adsorpce probíhá tak, že se kontaminant naváže (adsorbuje) na povrch nanočástic železa, pomocí slabých vazebných interakcí. Dostí zde také záleží na reakčních

podmínkách, na pH nebo koncentraci nZVI. Různé reakční podmínky mohou preferovat různé reakční mechanismy. [7, 12, 13]

1.1.1.7 Redoxní potenciál a pH

K charakterizaci reakcí a chování nZVI se využívá měření pH a ORP (oxidačně redukční potenciál nebo redoxní potenciál). Ten je důležitou analyticko-chemickou veličinou. Skrz ORP se dají dobře monitorovat reakce a umožňuje zjistit, jaké změny v systémech probíhají. Vlastnosti nZVI a jejich reakce s kontaminanty jsou silně závislé na pH. Přesné reakční podmínky však závisí hlavně na typu kontaminantu. [7]

1.1.1.8 Stárnutí nanočástic železa

Stárnutí částic nZVI (aging process) probíhá po reakci s vodou a kontaminanty, například v podzemních vodách. Při tomto procesu dochází k postupné oxidaci nulamocného železa na železo dvojmocné a trojmocné. Dochází k pasivaci – na povrchu se vytváří oxidická slupka a vzniká hydroxid železnatý, ve formě minerálu amakinit. Z hlediska biologické bezpečnosti je lepší přítomnost stabilnějšího oxidačního stavu Fe^{3+} , což je však nevýhodné pro reaktivitu a efektivitu částic. Proces stárnutí závisí i na teplotě a pH. Kompletní oxidace nanočástic za různých reakčních podmínek může být rozdílně rychlá (hodiny až měsíce). [14, 15]

1.1.2 Příprava nZVI

Obecně existují dva typy přístupů příprav nanočástic železa. Jednou z nich jsou metody top-down (kondenzační), druhým typem jsou metody bottom-up (dispergační). V následujícím textu budou detailněji popsány metody příprav nanočástic železa nejběžněji využívané v praxi.

1.1.2.1 Chemická redukce v kapalně fázi

Chemická redukce v kapalně fázi probíhá redukcí železitých, potažmo železnatých solí. Jako prekurzory se v tomto případě používají zejména chloridy železa ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeCl_2 \cdot 4H_2O$) nebo $FeSO_4 \cdot 7H_2O$. Jako redukční činidlo se často používá tetrahydridoboritan sodný ($NaBH_4$), který je silným redukčním činidlem. Při této metodě lze snadno kontrolovat podmínky reakcí. Metoda umožňuje připravit nanočástice požadovaných velikostí a rozdílných vlastností. Takto připravené částice se někdy označují jako Fe^{BH} . Jsou velmi reaktivní, jelikož mají velký podíl železa Fe^0 . Podléhají proto mnoha vedlejším reakcím. [7, 11]

1.1.2.2 Chemická redukce v plynné fázi

Chemickou redukcí v plynné fázi jsou nejčastěji vyráběny komerčně dostupné nZVI (např. od firmy NANO IRON nebo Toda Kogyo Corp.). Částice jsou vyráběny termickou redukcí částic oxidů železa (α – Fe_2O_3 – hematit, α – $\text{FeO}(\text{OH})$ – goethit) v plynné fázi (ve vodíkové atmosféře) za teplot vyšších než 350 °C. Jejich vlastnosti lze ovlivnit reakčními podmínkami, a to volbou teploty, tlaku, množstvím vodíku a vhodného prekurzoru. Někdy jsou značeny jako $\text{Fe}^{\text{H}2}$. [7]

1.1.2.3 Příprava mletím

Mletí je jedna z nejstarších metod přípravy nanočástic. Funguje tak, že do otáčejícího se kulovitého reaktoru jsou vloženy makročástice či mikročástice kovového železa. V tomto prostoru se také nachází mlecí koule. Otáčením prostoru dojde k interakci a kolizi koulí s částicemi železa, na částicích vzniknou praskliny a defekty, které se silovým působením koulí zvětšují a více narušují. Nakonec se částice rozlomí, podrtí a vznikají mikro nebo nanočástice. Tento postup je jedním ze způsobů velkovýroby nZVI. Velikost připravovaných částic se odvíjí od doby mletí. Nevýhodou této metody je, že lze špatně připravit isometrické nebo unimorfnní částice. [16]

1.1.3 Využití nZVI

1.1.3.1 Sanace a dekontaminace

Principem sanace je oxidace nebo redukce kontaminantu působením sanačního činidla. Podle druhu sanačního činidla se sanace dělí na *in situ* oxidační a *in situ* redukční. *In situ* znamená, že sanace probíhá přímo v místě kontaminace, což je oproti *ex situ* metodám výhodné. *In situ* metody jsou žádoucí hlavně díky rychlosti snížení koncentrace polutantu, snadnosti použití, malému množství odpadu, úspoře materiálu a finančních prostředků. [7]

In situ oxidační metody využívají silných oxidačních činidel: KMnO_4 , H_2O_2 , O_3 nebo $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Dochází k oxidaci polutantů, např. TCE (trichlorethylen) se oxiduje až na CO_2 . *In situ* redukční metody využívají redukčních činidel jako je $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, NaHS , FeSO_4 a Fe^0 , tedy i částice nZVI. Tyto látky jsou donory elektronů. Při těchto reakcích dochází k redukci polutantů (TCE na ethylen). Redukční metody se nejčastěji aplikují na polutanty jako jsou halogenované uhlovodíky, aromatické uhlovodíky, ropné deriváty a pesticidy. [7]

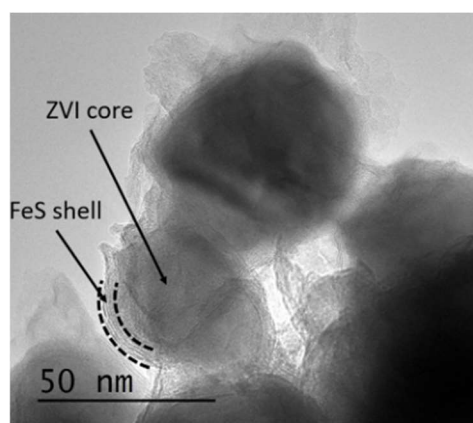
V nedávné době nZVI našly využití hlavně jako dekontaminační činidlo anorganických sloučenin, například těžkých kovů (Cu^{II} , Pb^{II} , Hg^{II} , Zn^{II} , Ni^{II} , Cd^{II} , Co^{II}), oxoanionty kovů (SeO_3^{2-} , AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, MnO_4^-), dusičnany, fosfáty a radioaktivní prvky (např. uran). Dále se nZVI využívají na odstranění organických sloučenin, například halogenovaných uhlovodíků (TCE), halogenovaných aromatických sloučenin, polychlorovaných bifenyly (PCB), azobarviv, pesticidů a herbicidů. Další potenciální využití nZVI je v oblasti likvidace sinic a jako katalyzátor mnoha chemických, průmyslově významných, reakcí. [7, 9, 17, 18]

1.2 Sulfidované nanočástice nulamocného železa

Sulfidované nanočástice nulamocného železa, S-nZVI (sulfidated nanoscale zerovalent iron), jsou modifikované částice nZVI. Od nZVI se liší tím, že záměrně mají core-shell (jádro-slupka) strukturu. Jádro nulamocného železa obklopuje vrstva sulfidů železa tvořící sulfidickou slupku. Ta významně ovlivňuje vlastnosti částic a pomáhá ke zefektivnění jejich použití v environmentálních aplikacích.

Sulfidace je jednou z mnoha možností modifikace nZVI. Další možnosti byly zmíněny v minulých kapitolách (1.1.1.3, 1.1.1.5). Sulfidovat lze nejen pyroforické nanočástice železa, ale také povrchově stabilizované částice nZVI nebo nZVI s oxidickou slupkou. Samotné sulfidy železa Fe_xS_y se využívají k úpravě vod a sanaci. [19, 20]

Na Obr. 4, který byl získán transmisním elektronovým mikroskopem, je možno pozorovat morfologii S-nZVI. Sulfidickou slupku na povrchu nanočástic železa lze poměrně snadno rozlišit. V porovnání s tmavým jádrem Fe^0 je světlejší, jelikož je amorfní.



Obr. 4: Sulfidované nanočástice železa, převzato z: [13]

1.2.1 Výhody S-nZVI oproti nZVI

1.2.1.1 Agregace nanočástic železa

Oproti nZVI u S-nZVI nedochází k jejich agregaci v takovém rozsahu. Sulfidy železa na povrchu nanočástic zvyšují jejich koloidní stabilitu. Sulfidace omezuje magnetické interakce mezi částicemi, což je jedna z příčin agregace. Agregaci také zmírňuje fakt, že dochází ke stérické stabilizaci, a to díky vločkovitému tvaru sulfidů železa. [2]

1.2.1.2 Selektivita

U S-nZVI se pozoruje mnohem vyšší selektivita vůči kontaminantům. Důležitým faktorem je omezení reakce s vodou, která u nZVI spotřebuje mnoho redukční kapacity.

Důkazem tohoto faktu je skutečnost, že již nedochází k výraznému vývoji vodíku. Vrstva sulfidů železa je totiž hydrofobnější než oxidická vrstva přítomná na nZVI, proto raději přitáhne organický kontaminant než vodu. Sulfidická vrstva má také menší citlivost ke kyslíku. [13, 19, 21, 22]

Toxicita částic se s výskytem sulfidické slupky také mění. Jádro Fe^0 totiž u nZVI způsobuje oxidativní stres svého okolí. Přítomností slupky je toto působení omezeno. [13, 19, 21]

1.2.1.3 Stárnutí S-nZVI

Velkým problémem u nZVI bylo stárnutí částic, které bylo příčinou ztráty jejich reaktivity po delším čase. u S-nZVI není stárnutí částic pozorováno v takovém rozsahu. K postupné oxidaci Fe^0 na oxidy nebo hydroxidy nedochází v takové míře právě díky přítomnosti ochranné sulfidické slupky. [22]

1.2.2 Reaktivita S-nZVI

Pro reaktivitu S-nZVI jsou velmi podstatné parametry slupky na jejich povrchu (hmotnostní nebo molární poměr S/Fe a tloušťka slupky). Již malé množství síry dokáže silně ovlivnit chování částic. V experimentech [23] bylo zjištěno, že již při molárním poměru S/Fe větším než 0,3 může dojít k efektivní eliminaci reakce nanočástic s vodou. Pro každý kontaminant je však optimální poměr S/Fe jiný. Je-li sulfidů železa (Fe_xS_y) na povrchu nZVI mnoho, negativně to ovlivní vlastnosti částic. Může dojít k zeslabení elektronového transferu pasivací reaktivního Fe^0 jádra. [21, 23, 24]

Reaktivita závisí také na metodě přípravy S-nZVI, na použitém rozpouštědle nebo podmínkách reakce. Vlastnosti S-nZVI jako např. velká plocha povrchu, jeho nerovnost či omezení reakce s vodou způsobují, že částice jsou velmi reaktivní, zároveň ale selektivní. [21, 23]

Podmínky, za kterých reakce S-nZVI s kontaminanty probíhají (pH, rozpouštědlo, teplota, tlak atd.) jsou velmi důležité. Avšak pro každý kontaminant jsou ideální podmínky jiné. Kupříkladu, izoelektrický bod (IEP) má pro systém Fe/FeS hodnotu přibližně 7,1. Tato hodnota značí, že v bazickém prostředí bude částice záporně nabitá, v kyselém naopak bude nabitá kladně. Nabítkou částice může dojít ke zvýšení, nebo naopak eliminaci adsorpce. Daný jev tak může omezit reaktivitu částic S-nZVI. [25]

1.2.3 Vznik, složení a vlastnosti sulfidické slupky

Pro vznik sulfidické slupky na nanočásticích je předpokladem přítomnost oxohydroxidové, resp. oxidické slupky na povrchu nZVI, čehož lze ve vodném prostředí snadno docílit. Aniontovou výměnou dojde k záměně O^{2-} za S^{2-} , resp. OH^- za HS^- . Dále sulfidická slupka vzniká oxidací jádra Fe^0 na železnaté kationty. Ty se poté sráží sulfidovými anionty, které jsou přítomny (nebo vzniknou reakcí) v sulfidačním činidle. [10, 26]

Kirkendahlův efekt popisuje, že difuze železa od jádra je rychlejší než difuze síry dovnitř do částice. Síra se tak hromadí převážně na povrchu a dochází ke vzniku slupky tvořené Fe_xS_y , jen v malé míře nastává inkorporace síry do objemu částic. Tloušťka sulfidické slupky se pohybuje v rozmezí 5–15 nm. Utvořené sulfidy železa na povrchu nanočástic jsou dobrými vodiči. FeS je polovodič stejně jako oxidy železa. Oproti oxidům mají sulfidy železa nižší energii zakázaného pásu a snadněji zprostředkovávají transfer elektronů od jádra na povrch. Slupka se skládá za normálních podmínek hlavně z amorfního sulfidu železnatého nebo málo krystalického Fe_xS_y , proto je také obtížná identifikace fází pomocí rentgenové difrakce (XRD). Mezi jádrem Fe^0 a slupkou složenou z Fe_xS_y může být přítomna oxidická vrstva. [13, 20–22, 24]

1.2.4 Příprava S-nZVI

Možností příprav S-nZVI je vícero. Sulfidická slupka na povrchu částic vzniká obecně interakcí částic železa, redukčního a sulfidačního činidla. Přesný sled kroků se může u různých typů příprav lišit. Vznikají tak částice odlišující se svými vlastnostmi a složením. [2, 23]

1.2.4.1 Sulfidační činidla

Na sulfidaci se používají tzv. sulfidační činidla, tedy látky, které obsahují síru a zajistí její transport na částice nZVI. V *Tab. 1* je zobrazen stručný přehled metod sulfidace a sulfidačních činidel.

Nejčastěji používanou látkou jsou sulfidy (sulfid sodný), jelikož obsahují síru v nejnižším oxidačním stavu. Během sulfidace nedochází ke změně oxidačního čísla sulfidu. Při použití sulfidů vznikají částice poměrně stabilní a nedochází u nich k významné oxidaci. Zabráni se vzniku vedlejších, nechtěných produktů, které vznikají např. při použití jiných sulfidačních činidel, která disproportionují. [2, 23]

Tab. 1: Možnosti sulfidace nanočástic železa, převzato a upraveno z:[2]

Sulfidační činidlo	Oxidační (formální) stav síry	Sulfidovaný materiál	Podmínky sulfidace, fáze činidla	Podmínky sulfidace, fáze sulfidovaného materiálu
sírany	VI	ZVI, Fe _x O _y	roztok	pevná
oxid siřičitý	IV	nZVI	plynná	pevná
dithioničitany	III	nZVI	roztok roztok	roztok pevná
thiosírany	II	nZVI, Fe _x O _y	roztok roztok	roztok pevná
elementární síra	0	mZVI	pevná	pevná
sulfidy	-II	nZVI, mZVI, Fe _x O _y	roztok	pevná
thioacetamid	-II	nZVI	roztok	pevná

Hojně využívány jsou dithioničitany (S₂O₄²⁻). Ty však mají nevýhodu, kterou je možnost jejich použití jen za určitých podmínek. Velmi při tom záleží na pH. Dithioničitany jsou silnějším sulfidačním činidlem než sulfidy a zároveň jsou také činidlem redukčním. Při jejich použití se většina Fe⁰ přemění na Fe_xS_y. To sice zaručí silnější a kvalitnější slupku, na druhou stranu dochází k výraznému vyčerpání redukční kapacity částic. [2, 23]

Elementární síra se používá hlavně při sulfidaci mletím částic kovového železa. Thiosírany se příliš nevyužívají, jelikož dochází k jejich rozkladu a neúplné redukci. Výťažnost reakce je tedy poměrně malá. Jako sulfidační činidlo lze použít i plyn (například SO₂). [2, 23]

Množství sulfidačního činidla dodané do reakce ovlivní vlastnosti slupky. Čím více sulfidačního činidla je přidáno, tím je zpravidla vzniklá slupka mohutnější. Existuje určité ideální množství přidaného sulfidačního činidla, kdy mají připravené částice S-nZVI optimální vlastnosti. S mírou sulfidace se zvyšuje také poměr disulfidu k sulfidu železa. [21]

V následující části jsou detailně popsány vybrané metody syntéz S-nZVI.

1.2.4.2 Jednokroková syntéza

Jednokroková syntéza spočívá v reakci železitých solí nebo směsi železnatých a železitých solí, silného redukčního činidla (např. tetrahydridoboritan sodný) a sulfidačního činidla (sulfid, dithioničitan). Reakcí dojde ke vzniku S-nZVI. [10, 21]

Další možný průběh jednokrokové syntézy je následující. Sulfidační činidlo (např. dithioničitan) se smíchá s tetrahydridoboritanem sodným (NaBH_4) a přidá se k železitým solím (obvykle FeCl_3). Reakcí vzniknou částice S-nZVI. Tato reakce probíhá v jedné baňce, metoda se proto někdy nazývá „one-pot synthesis“. [10, 21]

1.2.4.3 Dvoustupňová syntéza

U dvoustupňové syntézy dochází nejprve k reakci směsi železitých a železnatých solí se silným redukčním činidlem. V dalším kroku se připravené nanočástice přidají k roztoku sulfidačního činidla. Často využívanou metodou je sulfidace komerčně vyráběných nZVI. Tato alternativa je jednodušší, levnější a není vyprodukováno tolik odpadu. Využívá se toho hlavně při přípravě velkého množství S-nZVI („large scale“ výrobě). [10]

1.2.4.4 Sulfidace mletím

Jednou z dalších možností příprav sulfidovaných částic je mletí částic mZVI (microscale zerovalent iron) s elementární sírou. Tento postup je vhodný u přípravy větších množství S-nZVI. Tato metoda je podrobněji popsána v kapitole o nZVI (kapitola 1.1.2.3). [10]

1.2.4.5 Srovnání připravených nanočástic

Částice připravené jednokrokovým postupem jsou obvykle hydrofobní. Méně reagují s vodou. Vzniká více Fe_xS_y (mohutnější slupka), na druhou stranu nanočástice obsahují méně železa. Může u nich také docházet k vývoji plynu H_2S . Jednokrokově připravené částice více agregují ve vodě a obvykle mají menší plochu povrchu než částice připravené dvoustupňově. Jednokroková syntéza je vhodná například pro syntézu S-nZVI, které jsou dále použity na odstranění chlorovaných uhlovodíků (např. TCE). [22, 27]

Částice připravené dvoustupňovou syntézou jsou obvykle hydrofilní, obsahují více železa a mají větší povrch než ty připravené jednokrokově. Bylo zjištěno, že mají vhodné vlastnosti pro odstranění chromanových aniontů. Částice připravené touto metodou jsou využívány pro dekontaminaci oxoaniontů kovů. [22, 27]

Bylo zjištěno, že doba sulfidace nemá vliv na množství síry ve výsledné částici. Má však vliv na strukturu částic a distribuci síry. Mimo jiné se experimentálně zjistilo, že skutečný poměr S/Fe na částici je nižší než poměr S/Fe, který byl na sulfidaci použit. [24]

1.2.5 Využití S-nZVI

Experimentálně bylo zjištěno, že S-nZVI disponují obzvláště velkou selektivitou ke kadmiu, arsenu, chromu, technecistanovému aniontu a TCE. Během odstraňování chromanů a dichromanů dochází ke kombinaci mechanismů odstranění kontaminantů – redukci, adsorpci i srážení. Chrom v oxidačním stavu VI je toxický a nebezpečný pro životní prostředí. Chrom v oxidačním stavu III je stabilní a méně toxický. Mechanismus reakce s (di)chromany probíhá u S-nZVI následovně: nejprve dojde k chemisorpci (di)chromanu na povrch částic. Poté se šestimocný chrom zredukuje na chromitou sůl a kaskádou dalších reakcí nakonec vznikne málo rozpustná sraženina s obecným vzorcem $\text{Cr}_x\text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$. Chromany nebo dichromany mohou být odstraněny i bez použití nanočástic, a to například srážením, iontovou výměnou, elektrolýzou, redukcí, membránovou separací nebo adsorpcí. Použití nanočástic však tyto metody překonává, hlavně díky jednoduchosti a levnosti. [13, 22, 28]

Dále se S-nZVI využívá na odstraňování podobných sloučenin jako nZVI, tedy na organické kontaminanty nebo oxoanionty kovů. [13, 22, 28]

1.2.6 Sulfid železa a jeho polymorfy

Poměrně málo odborných prací zaměřených na studium S-nZVI se zabývá samotnou sulfidickou slupkou a jejímu konkrétnímu složení, vlastnostem a mechanismům. Systém Fe–S je totiž velmi komplexní. Existuje mnoho polymorfů sulfidu železa. Chování systému Fe–S při teplotách nad 600 °C je dobře prozkoumáno, avšak u nižších teplot podrobnější data chybějí. Je to způsobeno tím, že sloučeniny Fe_xS_y často nejsou stabilní a lehce dochází k jejich fázovým změnám. Ty jsou závislé na podmínkách, při kterých experimenty probíhají.

Mezi typické sulfidy železa patří mackinawit, greigit, pyrrhotin, pyrit a troilit. [29]

1.2.6.1 Amorfni sulfid železnatý

Amorfni sulfid železnatý se obecně značí FeS_{am} . Tato fáze je přítomna v systémech při teplotách do 150 °C. Nejčastěji vzniká reakcemi za laboratorní teploty. Stárnutím se však transformuje na jiné fáze, na mackinawit nebo na greigit. Je těžko rozpoznatelný pomocí XRD, jelikož nemá periodickou krystalovou mřížku. Často se používá jako prekurzor pro přípravu jiných sulfidů železa. Je součástí sulfidické slupky na povrchu částic S-nZVI. [10, 29]

1.2.6.2 Mackinawit

Mackinawit je sulfid železa se vzorcem FeS. Má tetragonální strukturu. Je velmi reaktivní vůči kyslíku, kdy ochotně podléhá oxidaci. Je nutno ho proto skladovat v bezkyslíkaté atmosféře. Krystalizuje v prostorové grupě $P4/nmm$ s mřížkovými parametry $a = 3,67 \text{ \AA}$ a $c = 5,03 \text{ \AA}$. Dle literatury [30] reakcí sulfidu a kovového železa vzniká stechiometrický, krystalický mackinawit. Podle jiného zdroje [31] vzniká mackinawit reakcí kovového železa a roztoku sulfidu při pH větším než 6 a teplotě vyšší než 92 °C. Při 100 °C se transformuje na greigit. [29–32]

1.2.6.3 Greigit

Greigit je sulfid železa s obecným vzorcem Fe_3S_4 . Je tedy analogický magnetitu (Fe_3O_4). Krystalizuje v prostorové grupě $Fd3m$ s mřížkovými parametry $a = 9,88 \text{ \AA}$, má kubickou strukturu. Vzniká například parciální oxidací některých železnatých iontů přítomných v mackinawitu. [29, 32]

1.2.6.4 *Pyrhotin*

Pyrhotin je sulfid železa se vzorcem Fe_{1-x}S . Může mít monoklinickou, hexagonální, případně ortorombickou strukturu. Je termodynamicky stálý, k jeho přeměně na jiné sulfidy dochází jen působením extrémních teplot a tlaků. Vzniká například stárnutím amorfního sulfidu železa nebo jeho zahříváním při 250 °C. Je stabilní až do teploty 900 °C. Na Zemi se vyskytuje nejčastěji ze všech sulfidů, kromě pyritu. [29–34]

Existuje několik superstruktur pyrhotinu, které jsou založeny na hexagonální NiAs krystalové buňce (její deriváty). Přirozeně se vyskytují čtyři superstruktury: 4C, 5C, 6C a 11C, kde číslice před C značí násobek délky základní strany c v NiAs buňce. Struktury se mezi sebou liší vakancí a poměrem železnatých a železitých iontů. Struktura 1C je teplotně stabilní, ale vyskytuje se až při vyšších teplotách. Informace o superstrukturách jsou přehledně uvedeny v *Tab. 2*. Hexagonální a ortorombická struktura jsou si podobné, proto jsou někdy u sloučenin možné obě tyto struktury, snadno totiž mezi sebou přecházejí. Mřížkové parametry se u různých zdrojů mohou mírně lišit. [34, 35]

Tab. 2: Přehled superstruktur pyrhotinu, převzato a upraveno z: [34, 35]

Typ	Vzorec	Struktura	a [Å]	b [Å]	c [Å]	β	Teplotní stabilita
1C	FeS	hexagonální (NiAs typu)	3,40	–	5,70	–	nad 300 °C
2C (troilit)	FeS	hexagonální	5,97	–	11,76	–	pod 150 °C
4C	Fe_7S_8	monoklinická	6,89	11,90	22,79	90,5°	pod 260 °C
5C	Fe_9S_{10}	hexagonální	6,89	–	28,70	–	pod 210 °C
		ortorombická	6,89	11,94	28,70	90°	pod 210 °C
6C	$\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$	hexagonální	6,89	–	34,56	–	pod 210 °C
11C	$\text{Fe}_{10}\text{S}_{11}$	ortorombická	6,89	11,95	63,18	90°	pod 210 °C

1.2.6.5 *Troilit*

Troilit je sulfid železa se vzorcem FeS. Není termodynamicky preferovaný, což značí, že bývá nestálý. Existuje pouze v úzké oblasti teplot a tlaků. Má hexagonální strukturu. Krystalizuje v prostorové grupě $P\bar{6}2c$ s mřížkovými parametry $a = 5,97$ Å a $c = 11,76$ Å. Lze ho najít primárně v meteoritech. Někdy se řadí mezi zástupce pyrhotinové skupiny, jindy se považuje za samostatný sulfid železa. Je stechiometrický. Vzniká například reakcí kovového železa a kyselého roztoku sulfidů při teplotě nad 90 °C. [31–33]

1.2.6.6 Pyrit a markazit

Pyrit je sulfid železa se vzorcem FeS_2 . Na Zemi se vyskytuje nejčastěji ze všech sulfidů, někdy se (mylně) udává, že se jedná o nejhojnější minerál na Zemi. Na rozdíl od markazitu (také FeS_2) má kubickou strukturu. Krystalizuje v prostorové grupě $Pa3$ s mřížkovým parametrem $a = 5,42 \text{ \AA}$. Vzniká reakcí železnatých solí a polysulfidů nebo reakcí mackinawitu, resp. pyrhotinu se sulfanem. Je velmi dobrým polovodičem. Markazit je metastabilní sulfid železa, snadno se transformuje na pyrit. Má ortorombickou strukturu. Krystalizuje v prostorové grupě $Pnmm$ s mřížkovými parametry $a = 4,44 \text{ \AA}$, $b = 5,41 \text{ \AA}$, $c = 3,38 \text{ \AA}$. Vzniká v kyselém prostředí. [31, 32, 36, 37]

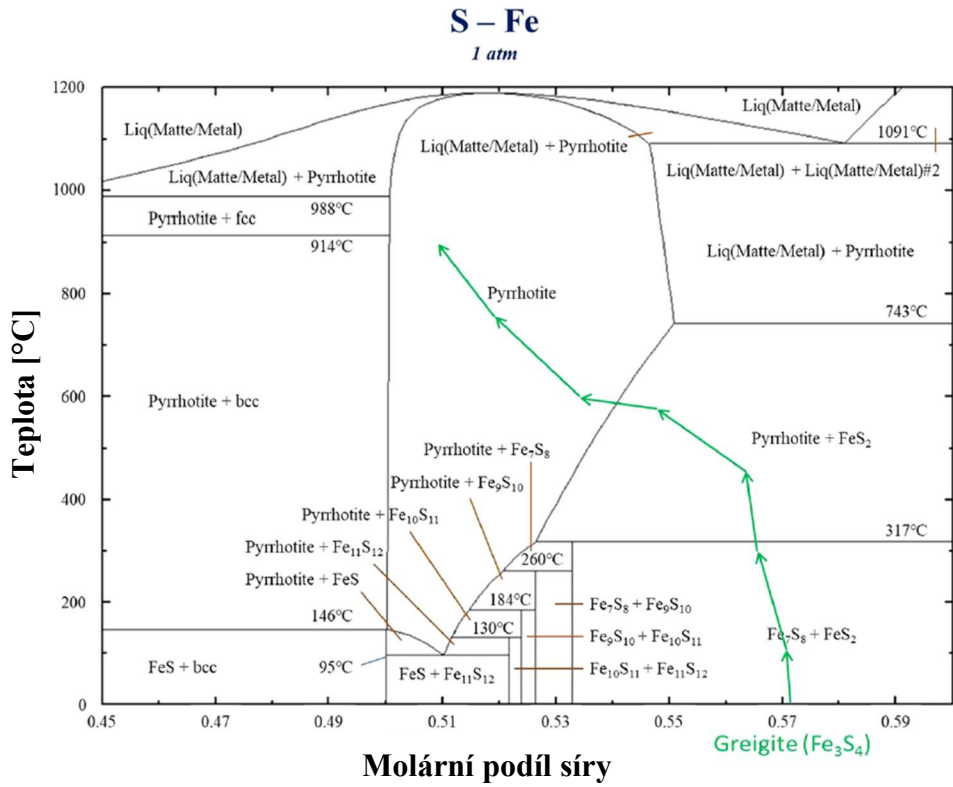
1.2.6.7 Fázový diagram soustavy Fe–S

Posouzením fázových diagramů soustavy Fe–S je možno dospět k několika poznatkům.

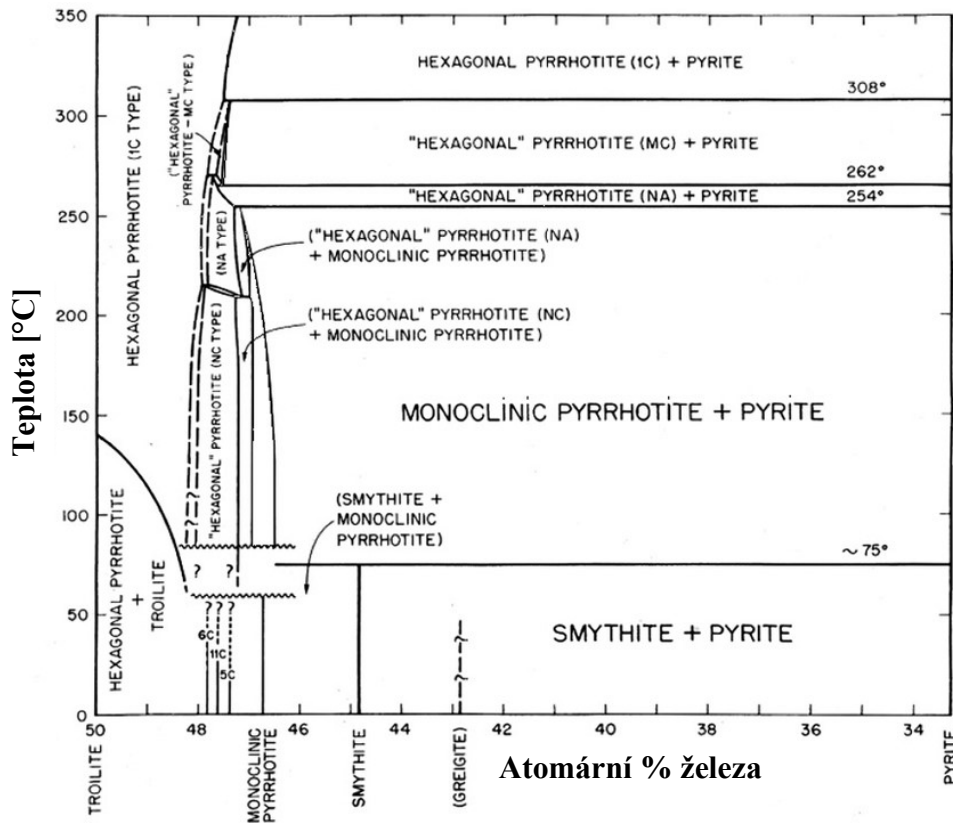
Z Obr. 5 lze vyčíst, že teplota tání sulfidu železa je cca $1200 \text{ }^\circ\text{C}$. Pyrit se vyskytuje společně s pyrhotinem pouze do teploty $743 \text{ }^\circ\text{C}$, při vyšších teplotách existuje již pouze pyrhotin. V diagramu jsou podrobně ilustrovány podmínky výskytu jednotlivých superstruktur pyrhotinu (značeny Fe_xS_y). Troilit je v diagramu značen jako FeS. Zelená čára v diagramu značí fázové změny greigitu, experimentálně i teoreticky získané v experimentu [37]. Při zahřívání syntetického greigitu metodou TGA na $900 \text{ }^\circ\text{C}$ v inertní atmosféře došlo postupně k jeho kompletní transformaci na pyrhotin. [37, 38]

Z Obr. 6 je zřejmé, že troilit je přítomen v systémech pouze za nízké teploty, cca do $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Za vyšších teplot (od $300 \text{ }^\circ\text{C}$) je přítomen pyrit společně s pyrhotinem 1C, který je teplotně stabilní. Lze vyčíst, že pyrhotin přechází s měnící se teplotou a obsahem železa mezi svými superstrukturami. [38]

Chování a vlastnosti látek v nanometrických velikostech jsou odlišné od látek makroskopických velikostí, mimo jiné i teplota tání a varu. Tyto fázové diagramy odpovídají makroskopické látce. Proto lze očekávat, že fázový diagram by byl u nanočástic mírně odlišný. Obecně platí, že u nanočástic oproti makroskopické látce teplota tání klesá.



Obr. 5: Fázový diagram soustavy Fe–S, převzato z: [37]

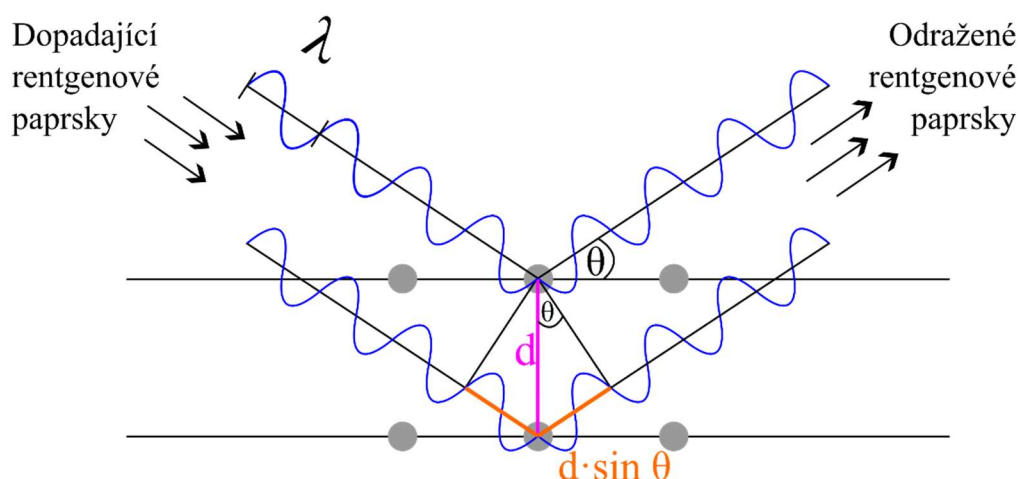


Obr. 6: Fázový diagram soustavy Fe–S při nižších teplotách, převzato z: [38]

2 Metody charakterizace připravených nanočástic

2.1 Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce (XRD, X-Ray diffraction) je metoda využívající záření o vysoké energii. Jeho interakcí se vzorkem dochází k difrakci (ohybu) záření a ke změně jeho intenzity. Pokud je při difrakci záření splněna Braggova podmínka difrakce (viz Obr. 7), dojde ke konstruktivní interferenci a zesílení signálu. [39]



Obr. 7: Schéma difrakce rentgenových paprsků

Braggův zákon (rovnice (9)) popisuje vztah mezi difrakčním úhlem (θ), vlnovou délkou dopadajícího záření (λ) a meziplanární vzdáleností rovin krystalu (d_{hkl}). V rovnici n značí řád difrakce a nabývá hodnot kladných celých čísel. [39]

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (9)$$

Konstruktivní interference zvětšuje amplitudu výsledné vlny záření. Difrakce může být pozorována pouze za podmínek, je-li vlnová délka záření podobná vzdálenosti, na které se u pozorovaného objektu opakuje pravidelný obrazec. u krystalů to odpovídá vlnovým délkám v rozmezí 0,5 až 3 Å. [39]

Metoda rentgenové práškové difrakce (X-Ray Powder Diffraction) má velkou výhodu v jednoduchosti přípravy vzorku, který je ve formě prášku, a také v závislosti pouze na jednom parametru. Tím je úhel mezi rovinou vzorku a zdrojem/detektorem difraktometru (Braggův úhel). [39]

Mnoho látek prochází polymorfními proměnami s měnící se teplotou nebo tlakem. u metody rentgenové difrakce je možno vzorky zkoumat v různých podmínkách například

pomocí tzv. nonambient XRD, pod kterou se řadí metoda VT-XRD (variable temperature X-Ray diffraction). Aby bylo možno měnit teplotu vzorku, vzorek musí být izolován od okolí. Pokud teplota přesahuje laboratorní podmínky (vysokoteplotní XRD), je obvykle uzavřen v peci, pokud je teplota nižší než normální (nízkoteplotní XRD), bývá vzorek umístěn v kryostatu. Při zvýšené teplotě je obvykle třeba vzorek chránit před oxidací. Je nutné zajistit jeho stabilitu a vyhnout se nerovnoměrnému rozložení tepla po vzorku. Do komory (pece, případně kryostatu) je možno připojit plyny, které upravují podmínky měření. Aby mohlo proběhnout samotné difrakční měření, musí být komora vybavena málo absorbujícími okénky, aby paprsek rentgenového záření ze zdroje mohl projít skrz. Prochází-li vzorek během měření změnami způsobenými buďto probíhající reakcí, nebo volbou podmínek, nazývá se toto měření *in situ*. [39, 40]

Výstupem měření pomocí rentgenové práškové difrakce je závislost intenzity záření na Braggově úhlu (značí se 2θ), která se nazývá difraktogram. Srovnáním naměřených dat s databází lze následně identifikovat přítomné látky (fáze) a jejich poměr v materiálu. Pokud je v materiálu více fází, pro kvantifikaci se využívá Rietveldova analýza. [39]

Z difrakčního záznamu (difraktogramu) lze mimo jiné zjistit mřížkové parametry, strukturu krystalu, velikost domén, prostorovou grupu nebo fázové složení analyzovaných látek. Je-li měřený vzorek amorfni a atomy nejsou rozmístěny pravidelně v krystalové mříži, projeví se to vznikem širokého difrakčního maxima. Obecně platí, že čím menší částice analyzovaného materiálu jsou, tím širší difrakční maximum bývá. [39, 40]

2.2 Transmisní elektronová mikroskopie

Elektronová mikroskopie je metoda, využívající energie elektromagnetického záření o krátkých vlnových délkách. Těch je dosaženo použitím urychlených elektronů. Elektrony emitované z elektronového děla jsou urychlovány v elektrickém poli. Čím vyšší je hodnota napětí v tomto poli, tím nižších vlnových délek je dosaženo. Toto napětí se nazývá urychlovací a je zásadním parametrem pro dosažení vysokého rozlišení při zobrazování elektronovou mikroskopií. Místo optických čoček využívají tyto mikroskopy čočky elektromagnetické. Elektronové mikroskopy dosahují rozlišení v řádu jednotek až desítek nanometrů. [41]

U metody transmisní elektronové mikroskopie (TEM) obraz poskytují elektrony, které zobrazovaným materiálem projdou. Využívá se urychlovací napětí o velikosti stovek keV ($U = 100\text{--}400\text{ keV}$). Oproti tomu u skenovací elektronové mikroskopie (SEM)

obraz poskytují odražené nebo sekundární elektrony a zobrazuje se tak povrch objektů. Použité urychlovací napětí je menší než u TEM. Jeho velikost se pohybuje v rozmezí desetín až desítek (0,1 až 30) keV. [41]

Elektrony jsou emitovány z katody vyrobené nejčastěji z krystalu LaB_6 nebo z wolframu, popřípadě se využívá zařízení „field emission gun“. V mikroskopu musí být zajištěno vakuum, aby byly eliminovány kolize urychlených elektronů s molekulami plynů. [41]

Interakcí elektronů se vzorkem (vyražením elektronu z vnitřních slupek) může dojít také k emisi rentgenového záření. Je-li elektronový mikroskop vybaven analyzátozem rentgenového záření, dokáže určit prvkové složení vzorku. Analyzátozy se dělí na EDS (energy dispersive spectrometer) a WDS (wavelength dispersive spectrometer). [41]

2.3 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy) je metoda určená primárně pro studium povrchu látek (přibližně do hloubky 100 Å). Uplatňuje se při ní proces fotoexcitace. Je-li energie RTG záření vyšší než vazebná energie elektronů, dojde k emisi elektronů o určité energii. Hodnota této energie se zaznamenává. Ze znalostí hodnot vazebných energií a srovnáním s experimentem mohou být identifikovány prvky, ze kterých byly elektrony emitovány. Každý prvek má danou vazebnou energii elektronů. Ve výsledném fotoelektronovém spektru se toto projeví charakteristickými píky. Intenzita těchto píků koreluje s koncentrací (obsahem) prvku v látce. Díky vysoké rozlišovací schopnosti přístrojů je také možné dle posunů energií získat informace o chemických vazbách daného prvku. Prvky vodík a helium touto metodou nelze stanovit. [42]

Metoda je nedestruktivní. Využívá se monochromatické rentgenové záření o energii přibližně 1 500 eV. Existují také zdroje, které jsou schopny vyvinout energii až 10 keV. [42]

V rámci XPS lze realizovat odprašování povrchu vzorků, kdy je možné zkoumat také jeho vnitřní složení. Tato metoda je destruktivní. Na povrch vzorku dopadá iontový svazek a dochází k odstranění vrstev atomů. Jako iontový svazek se často používají např. ionizované atomy Ar^+ . [42, 43]

3 Experimentální část

3.1 Příprava vzorků

Aby bylo možno zjistit fázové složení sulfidické slupky na povrchu částic S-nZVI, sledovat její změny v závislosti na teplotě a tyto hodnoty srovnávat, byly připraveny vzorky sulfidovaných nZVI. Byly připraveny čtyři vzorky s různým hmotnostním poměrem S/Fe (s různou mírou sulfidace). V této práci jsou dále nazývány jako **prekurzory**.

Všechny operace, kromě navážky sulfidu sodného, přípravy odkysličené vody a míchání na rotačním třepači, byly provedeny v rukavicovém boxu značky Jacomex (s inertní dusíkovou atmosférou). Byly používány skleněné vialky se septy.

Tab. 3: Specifikace připravených S-nZVI

Název vzorku	Hmotnostní poměr	Navážka
	S/Fe	Na ₂ S. 9H ₂ O
1% S-nZVI	1/100	0,478 g
5% S-nZVI	1/20	2,389 g
10% S-nZVI	1/10	4,778 g
25% S-nZVI	1/4	11,945 g

Vzorky byly postupem připraveny identicky, lišily se jen navážkou nonahydrátu sulfidu sodného.

Bylo naváženo 5 g nanočástic nulamocného železa (NANO IRON, číslo šarže 655, CZ) do 40 ml skleněné vialky. Dále byl připraven roztok sulfidu sodného do 25 ml odměrné baňky. Navážka Na₂S. 9H₂O (nonahydrát, ≥98 %, Alfa Aesar, GE) byla dle Tab. 3, individuálně pro každý vzorek. Doplnění na 25 ml proběhlo za použití odkysličené vody. Ta byla připravena z destilované vody, kyslík byl z vody odstraněn probubláním dusíkem (přibližně jednu hodinu). Hodnota kyslíku v použité vodě byla následně změřena pomocí kyslíkové sondy (FDO® 925, WTW) a multimetru (Multi 3630 IDS, WTW), odečtená hodnota byla 0,050 mg O₂/l. Navážené množství nZVI bylo následně smícháno s 20 ml příslušného roztoku sulfidu sodného. Směs se následně dispergovala po dobu 2 minut pomocí homogenizátoru (T10 basic ULTRA-TURREX®, IKA® s nástavcem S10N-8G) s nastavením otáček na hodnotu 11 000 RPM. Připravená disperze se 1 hodinu míchala

na multifunkčním rotačním třepači (Multi-Rotator PTR-60, Grant-Instruments). Následně byla vialka s disperzí transportována zpět do rukavicového boxu. Nanočástice byly magneticky separovány z roztoku, třikrát byly promyty odkysličenou vodou a třikrát ethanolem. Poté se nechaly důkladně vysušit na částečně zakryté Petriho misce. Po vysušení byly nanočástice umístěny do 20 ml skleněné vialky a skladovány v rukavicovém boxu pod inertní dusíkovou atmosférou.

3.2 Provedené experimenty

Po přípravě sulfidovaných nanočástic následovala jejich charakterizace pomocí metody XRD. Následně byly nanočástice podrobeny vysokoteplotním *in situ* experimentům metodou VT-XRD. Nanočástice po vysokoteplotních experimentech byly taktéž charakterizovány metodou XRD.

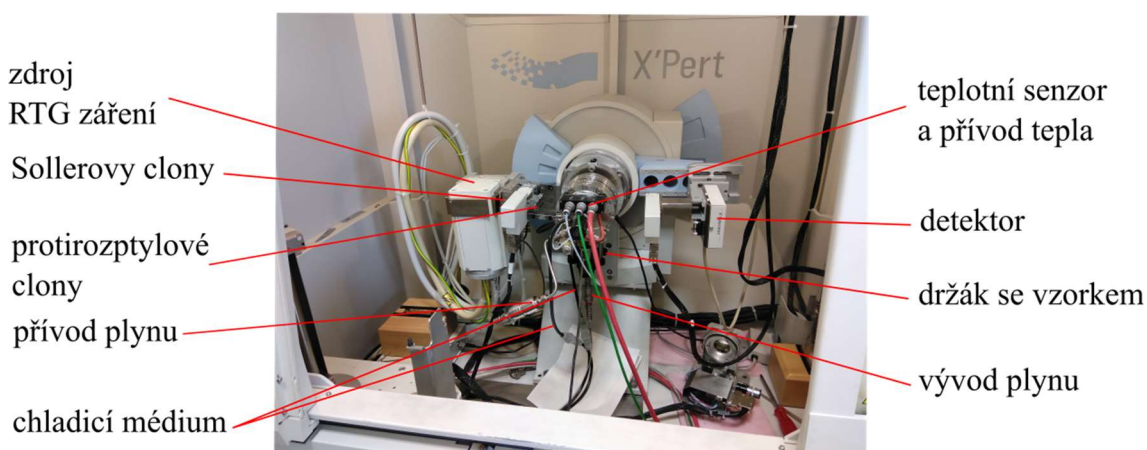
3.2.1 Rentgenová prášková difrakce – vysokoteplotní měření

Všechna difrakční měření probíhala na difraktometru PANalytical XPERT-PRO od firmy PANalytical (*Obr. 8*).



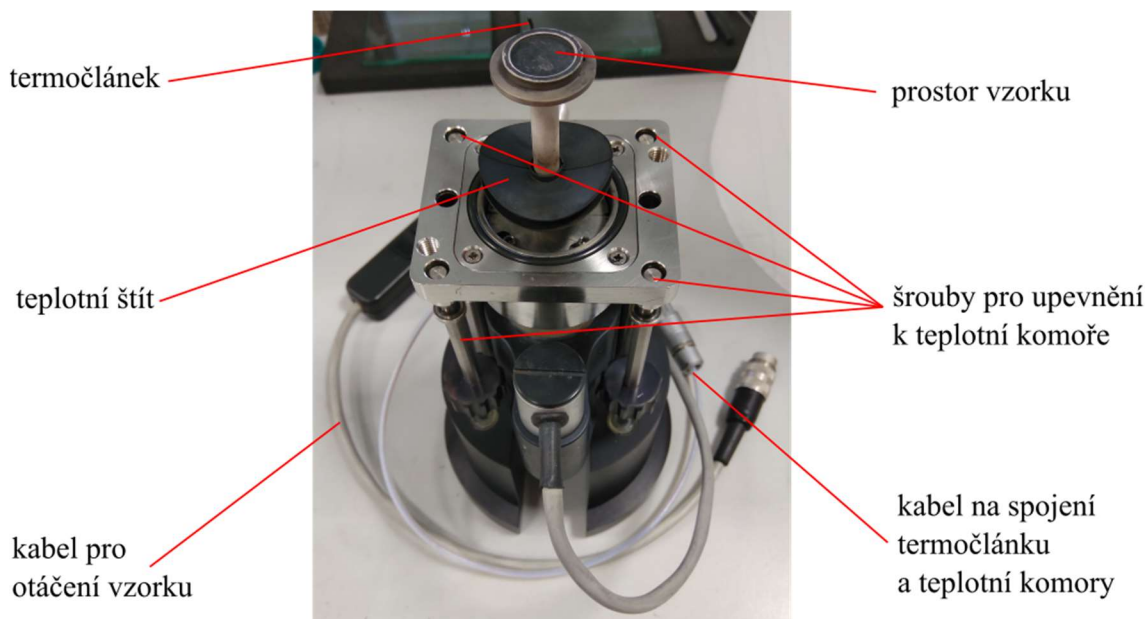
Obr. 8: Difraktometr PANalytical XPERT-PRO

Pro zaznamenávání naměřených dat byl použit software X'Pert Data Collector vs. 2.2h, XPERT-PRO vs. 2.1A. Vysokoteplotní měření (VT-XRD) probíhala v teplotní komoře XRK 900 Anton-Paar od výrobce Anton Paar (*Obr. 9*), za inertní dusíkové atmosféry. Průtok plynu v komoře byl nastaven na 60 mm Hg, což odpovídá průtoku 45 ml N₂/min.



Obr. 9: Difraktometr s teplotní komorou

Držák na vzorek v teplotní komoře zobrazuje *Obr. 10*. Jeho konfigurace (po připojení k teplotní komoře) byla provedena pomocí programu AP Stage Mover. Tento krok byl proveden pro zabránění posunu vzorku vlivem teplotní roztažnosti materiálu držáku.



Obr. 10: Držák vzorku v teplotní komoře

Zdrojem rentgenového záření byla kobaltová výbojka PW3376/00 Co LFF DK419983 o vlnové délce $K\alpha_1 = 1,789010 \text{ \AA}$; $K\alpha_2 = 1,792900 \text{ \AA}$. Byl použit proud 40 mA a napětí 40 kV. Byly využity komponenty, které zajišťují fokusaci svazku záření emitovaného ze zdroje a zvyšují kvalitu zobrazení. Na primární straně (mezi zdrojem a vzorkem) byly Sollerovy clony s divergencí 0,04 rad, fixní protirozptylové clony (šířka 2°) a programovatelné divergenční clony. Na sekundární straně (mezi vzorkem a detektorem) se nacházely programovatelné protirozptylové clony. Difraktometr využíval Bragg-Brentenovu geometrii, se zdrojem a detektorem pohybujícím se stejnou úhlovou rychlostí. Použitý rozsah úhlů byl $5,0167^\circ$ až $79,9835^\circ 2\theta$ s velikostí kroku $0,0334^\circ$.

3.2.2 Difrakční měření prekurzorů

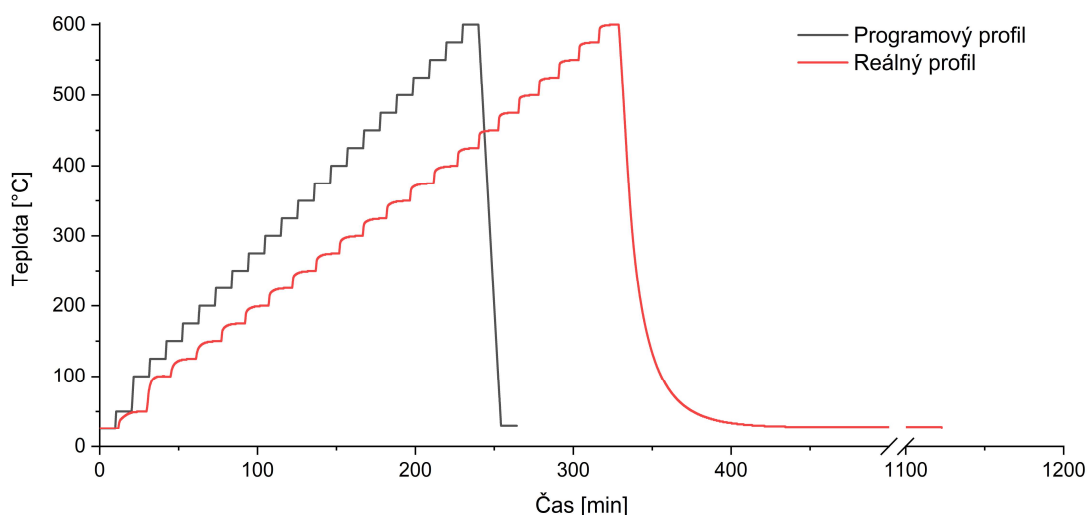
Pro zjištění fázového složení vzorků S-nZVI byly změřeny prekurzory (výchozí připravené vzorky). Jelikož byly pyroforické, bylo nutné je na měření nachystat v rukavicovém boxu. Vzorek byl v práškové podobě urovnán na křemíkovou destičku do souvislé vrstvy a následně bylo nutné ho zakrýt kaptonovou fólií, aby vzduchem nedocházelo k jeho oxidaci.

Měření probíhalo při standardní konfiguraci difraktometru, byl využit držák Reflection Transmission Spinner PW3064/60. Nastavení přístroje a použité prvky byly identické s těmi popsány v kapitole 3.2.1. Lišila se jen velikost proudu (30 mA), rozsah úhlů (5,0167 až 104,9835° 2 θ) a určité optické prvky (protirozptylové clony šířka 1/2°, Solle-rovy clony 0,04 rad i na sekundární straně). Měření trvalo 2 h 15 s, probíhalo za laboratorních podmínek. Toto měření bylo provedeno pro všechny čtyři prekurzory. Takto změřené vzorky byly označeny koncovkou _PREK.

3.2.3 Dynamická difrakční měření

Pro pozorování fázových změn v závislosti na teplotě a přibližné určení teploty, při které dochází ke změně v krystalové struktuře sulfidické slupky, bylo využito dynamické difrakční měření. Využité nastavení přístroje je popsáno v kapitole 3.2.1.

Příprava vzorku na experiment probíhala v rukavicovém boxu. Vzorek v množství přibližně 100 mg byl v práškové podobě zarovnán do držáku teplotní komory. Držák se vzorkem byl poté upevněn k teplotní komoře. Ta byla transportována do difraktometru, kde probíhalo difrakční měření.



Obr. 11: Teplotní program pro VT-XRD dynamická měření

Byl vytvořen teplotní program (Obr. 11), během něhož docházelo k postupnému nárůstu teploty až na 600 °C. Jakmile došlo k ohřevu na určitou teplotu teplotního programu, byly změřeny dva pětiminutové difrakční záznamy. Počáteční teplota byla 25 °C, koncová 600 °C. Měření proběhla každých 25 °C, pouze teplota 75 °C byla vynechána. Po dosažení 600 °C se vzorek zchladil na 30 °C a na této teplotě byl proveden poslední záznam.

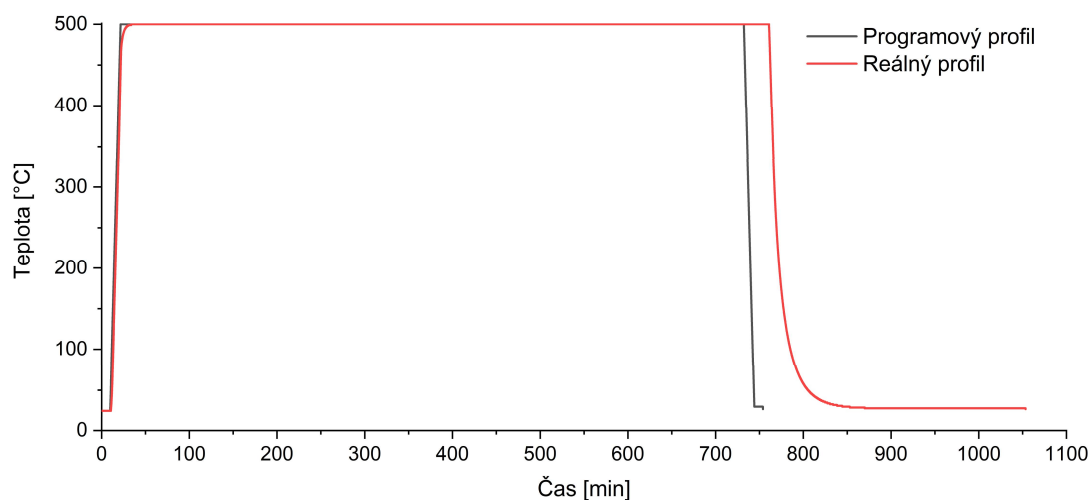
Reálný teplotní profil je od programovaného časově posunut důsledkem pomalejšího nástupu požadovaných teplot.

Po ukončení celého měření byla teplotní komora přemístěna do rukavicového boxu a vzorek byl uchovávan pod dusíkovou atmosférou. Část přežíhaného vzorku byla vynesena z rukavicového boxu pro zjištění stability materiálu na vzduchu. Dynamické měření bylo provedeno u všech čtyř vzorků.

3.2.4 Statická difrakční měření

Ke zjištění mechanismu změny krystalické struktury sulfidické slupky a pozorování fázového složení sulfidické slupky za konstantní teploty bylo využito statické difrakční měření. Byla nastavena konstantní teplota a zjišťovalo se dlouhodobější působení této teploty na vzorek.

Podmínky a nastavení přístroje byly identické s dynamickým měřením (dle kapitoly 3.2.1), lišil se jen teplotní program (viz *Obr. 12*) – došlo k ohřevu na žádanou teplotu, proběhlo 30 difrakčních měření o celkové délce 300 min a poté 14 měření s dvacetiminutovou pauzou mezi sebou (celková délka 420 min). Následně se vzorek zchladil na 30 °C a na této teplotě byl proveden poslední sken.



Obr. 12: Teplotní program pro VT-XRD statická měření při 500 °C

Příprava vzorků a jejich následné uchování jsou shodné těmi popsanými u dynamických měření. Vzorky 10% S-nZVI a 25% S-nZVI byly změřeny při konstantní teplotě 500 °C.

Po ukončení celého měření byla teplotní komora přemístěna do rukavicového boxu a vzorek byl uchovávan v mikrozkuhavce Eppendorf pod dusíkovou atmosférou.

3.2.5 Difrakční měření při laboratorní teplotě

Pro určení přesného složení vzorku po vysokoteplotních experimentech (rekrytalizaci slupky, přežhání) byly vzorky změřeny za laboratorní teploty. Měření probíhalo na vzduchu v difraktometru, za konfigurace a přípravy vzorku shodné s měřením prekurzorů (viz kapitola 3.2.2). Toto delší (přesnější) měření zajistilo vyšší kvalitu difrakčního záznamu než u vysokoteplotních měření, tedy i preciznější určení složení vzorků. Pro měření byl vzorek v práškové podobě urovnán na křemíkovou destičku do souvislé vrstvy a následně bylo nutné ho zakrýt kaptonovou fólií, aby vzduchem nedocházelo k jeho oxidaci.

Toto měření bylo provedeno pro všechny vzorky podrobené vysokoteplotním experimentům (dynamickým a statickým). Takto změřené vzorky byly označeny koncovkou A.

3.2.6 Vyhodnocování difrakčních záznamů

Vyhodnocení difrakčních záznamů proběhlo pomocí programu HighScore Plus, verze 4.8. Identifikace přítomných fází byla provedena za pomoci PDF (Powder Diffraction File) databáze, verze PDF-4+ 2022 (ICDD). Pro kvantifikaci složek byla využita Rietveldova analýza. Výsledky kvantifikace, tedy fázové složení vzorků, jsou uvedeny v hmotnostních procentech.

3.2.7 Měření na transmisním elektronovém mikroskopu

Měření byla provedena na přístroji JEM-2100 od firmy JEOL, bylo použito urychlovací napětí 200 kV. Vzorek byl dispergován v ethanolu a nakápnut na měděnou mřížku, která byla po vysušení vložena do přístroje. u vzorků byla také provedena analýza EDS.

3.2.8 Měření na XPS spektrometru

Vzorek byl dispergován v ethanolu a následně nakápnut na držák vzorku. Tento krok byl proveden za přítomnosti kyslíku. Měření byla uskutečněna na přístroji Nexsa G2 od firmy Thermo Scientific v podmínkách ultravysokého vakua. Přístroj využíval rentgenový zdroj s hliníkovou anodou. Přehledové spektrum bylo měřeno v energiovém rozsahu -10 až 1350 eV (krok 1 eV). Spektra ve vysokém rozlišení byla měřena s krokem 0,1 eV.

3.3 Testování reaktivity

Pro zjištění reaktivity připravených vzorků S-nZVI byly vybrané vzorky podrobeny aktivaci peroxodisíranu (persulfátu). Jako katalyzátor byly mimo jiné použity výchozí sulfidované nanočástice (10% S-nZVI a 25% S-nZVI) a nanočástice s rekrystalizovanou sulfidickou slupkou (S10_S_500C a S25_S_500C). Peroxodisíran je silným oxidačním činidlem a využívá se mimo jiné jako sanační činidlo. Tento experiment byl založen na článku [44] a mírně upraven.

3.3.1 Kinetické stanovení aktivace peroxodisíranu s využitím katalyzátorů

Byla provedena reakce na principu jodometrie, někdy se nazývá „hodinová reakce“. Pozorovaly se změny času oxidace jodidu na jód, kdy peroxodisíran vystupoval jako oxidační činidlo. Pro indikaci byl využit škrob, který tvoří s jódem charakteristický fialovo-černý komplex. Nejprve byly připraveny odměrné roztoky – 0,2M roztok jodidu draselného (Sigma Aldrich, $\geq 99,5$ %, GE); 0,2M roztok dusičnanu draselného (Penta, $\geq 99,0$ %, CZ); 0,2M roztok peroxodisíranu sodného (Sigma Aldrich, ≥ 98 %, FR); 0,2M roztok síranu sodného (bezvodý, Lach-Ner, 99,7 %, CZ); 0,01M roztok thiosíranu sodného (pentahydrát, Lach-Ner; 99,7 %, CZ) a 0,2% roztok škrobu (Chemapol, čistý, ČSR).

Roztoky byly odpipetovány a smíchány ve 100 ml kádince za neustálého míchání na magnetické míchačce (IKA® Color Squid, rychlost míchání 500 RPM) v pořadí a množství dle *Tab. 4*. Celkový objem reakční směsi byl 45 ml. Roztoky síranu sodného a dusičnanu draselného byly využity na ředění peroxodisíranu sodného, resp. jodidu draselného, pro zachování iontové síly. Zaznamenal se čas reakce, její ukončení bylo indikováno zbarvením reakční směsi do modra.

Bylo vybráno složení reakční směsi, které je v *Tab. 4* označeno číslem 5 a sledoval se vliv působení katalyzátorů na čas reakce. Katalyzátory (viz *Tab. 5*) se v množství 20 mg přidávaly do 15,00 ml roztoku peroxodisíranu (výsledná hmotnostní koncentrace katalyzátoru v roztoku peroxodisíranu byla $c_M = 1,33$ g/l). Roztoky se sulfidem železnatým a nanočásticemi byly míchány v roztoku peroxodisíranu asi 30 minut na vertikální třepačce (Multifunkční třepačka PTR-35, Grant-Bio) při rychlosti otáčení 30 RPM.

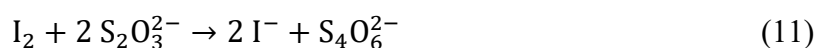
Tab. 4: Složení reakčních směsí

Složení směsi	I ⁻ [ml]	NO ₃ ⁻ [ml]	Škrob [ml]	S ₂ O ₃ ²⁻ [ml]	S ₂ O ₈ ²⁻ [ml]	SO ₄ ²⁻ [ml]
1	15,00	0	5,00	10,00	15,00	0
2	15,00	0	5,00	10,00	10,00	5,00
3	15,00	0	5,00	10,00	7,50	7,50
4	15,00	0	5,00	10,00	5,00	10,00
5	10,00	5,00	5,00	10,00	15,00	0
6	7,50	7,50	5,00	10,00	15,00	0
7	5,00	10,00	5,00	10,00	15,00	0

Tab. 5: Využité katalyzátory a jejich specifikace

Katalyzátor	Výrobce, čistota, původ	Množství
FeSO ₄ · 7H ₂ O	Lach-Ner, 99,6 %, CZ	20 mg
FeS technický	Alfa Aesar, AT	20 mg
nZVI	NANO IRON, CZ	20 mg
10% S-nZVI prekurzor (S10_PREK)	-	20 mg
25% S-nZVI prekurzor (S25_PREK)	-	20 mg
10% rekr. S-nZVI (S10_S_500C)	-	20 mg
25% rekr. S-nZVI (S25_S_500C)	-	20 mg

Pro odehrávající se reakce platí rovnice:



Poté, co se vyčerpá veškeré množství thiosíranu (S₂O₃²⁻), který se přemění na tetrathionan (S₄O₆²⁻), dojde ke zbarvení reakční směsi. Vzniklý jód již totiž není redukován zpět na jodid, a proto dochází ke vzniku jeho barevného komplexu se škrobem. V tento okamžik se považuje reakce za ukončenou a zaznamená se čas.

Pro výpočet rychlostní konstanty k pro tento systém platí vztah:

$$\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = k \cdot [\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \quad (12)$$

Kde:

$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ molární koncentrace peroxodisíranových iontů v reakční směsi

$[\text{I}^-]$ molární koncentrace jodidových iontů v reakční směsi

$d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$ změna koncentrace peroxodisíranu do proběhnutí reakce

dt změna času do proběhnutí reakce

a dále

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ molární koncentrace thiosíranových iontů

Jelikož je thiosíran v reakční směsi obsažen nejméně, udává množství přeměněného peroxodisíranu. Poměr látkových množství peroxodisíranu a thiosíranu je 1:2. Proto platí:

$$d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] = \frac{d[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{2} \quad (13)$$

a je možné psát:

$$\frac{d[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{2 \cdot dt} = k \cdot [\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]$$

Jelikož se reakcí všechen thiosíran vyčerpá, jeho finální molární koncentrace je 0. Proto lze psát $d[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = -[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$. Za počáteční čas je považováno 0 s, proto $dt = t$.

Pro výpočet rychlostní konstanty tak platí:

$$k = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{2 \cdot t \cdot [\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} \quad (14)$$

Pro přehlednost je rychlostní konstanta k udávána v jednotkách $10^{-4} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

Molární koncentrace látek přítomných v reakční směsi ([c]) byly vypočítány podle vztahu:

$$[c] = \frac{n_i}{V} = \frac{c_i \cdot V_i}{V} \quad (15)$$

Kde:

n_i látkové množství dané látky

c_i výchozí molární koncentrace dané látky

V_i objem dané látky přidaný do reakce

V celkový objem reakční směsi

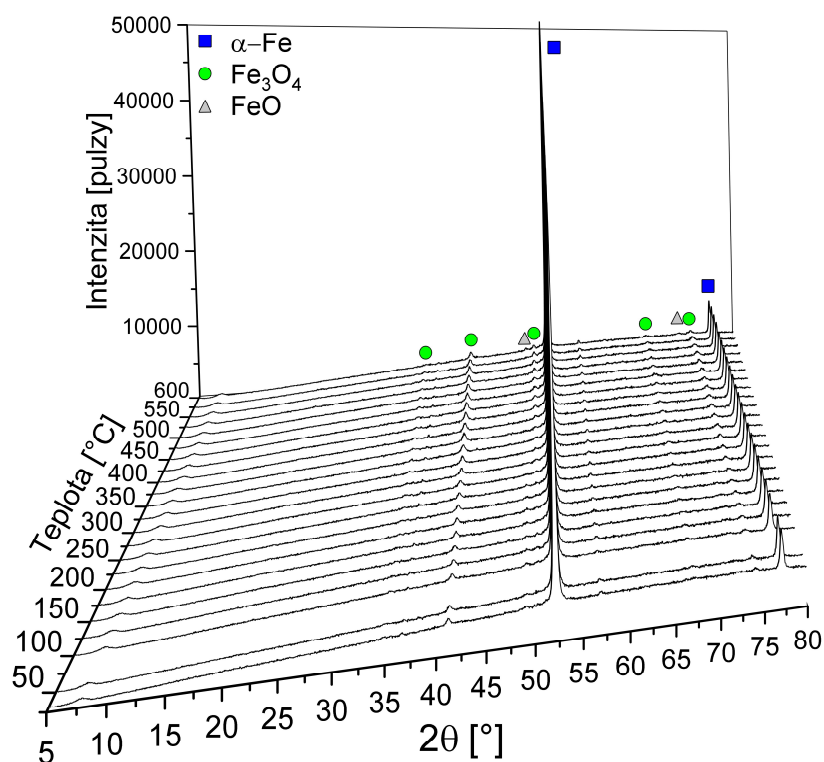
4 Výsledková část

4.1 Rentgenová prášková difrakce – dynamická měření

Pro pozorování fázových změn v závislosti na teplotě a pro přibližné určení teploty, při které dochází ke změně v krystalové struktuře sulfidické slupky, byly provedeny teplotní experimenty při měnící se teplotě. V této části jsou prezentovány a shrnuty výsledky těchto měření. Tabulky sestavené z výsledků kvantifikace dat se nacházejí v příloze. Dále je v této části porovnáno fázové složení vzorků před a po jejich podrobení vysokoteplotním experimentům.

4.1.1 Dynamický experiment se vzorkem 1% S-nZVI (S1_D_600C)

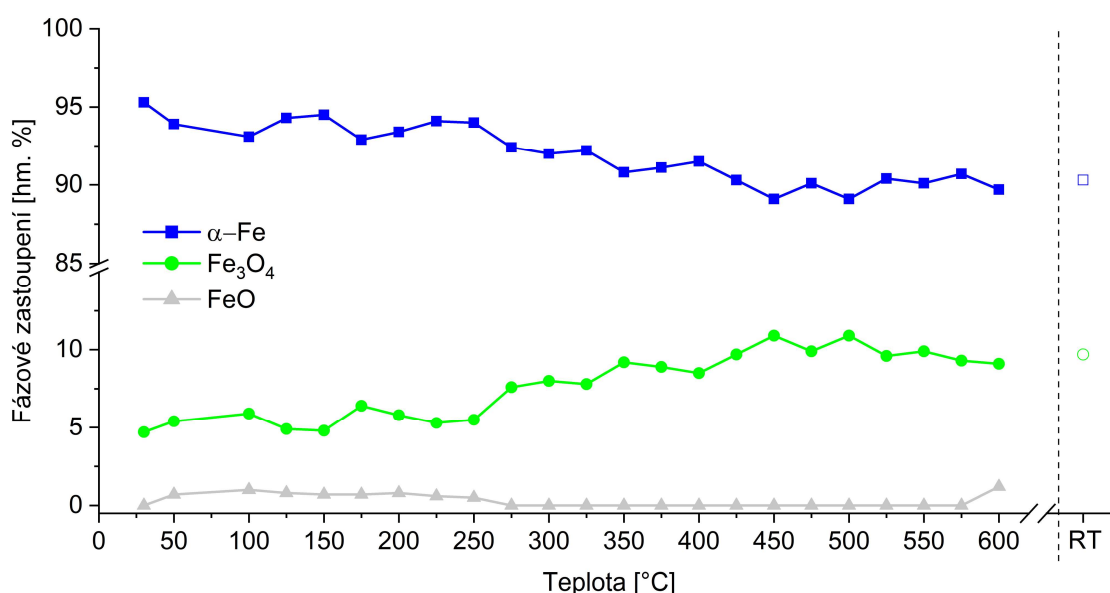
Výsledek dynamického vysokoteplotního experimentu vzorku 1% S-nZVI je zobrazen na Obr. 13. Lze pozorovat zejména výskyt α -Fe (u všech vzorků a difrakčních měření se objevuje pouze železo alfa) a magnetitu (Fe_3O_4). Intenzita difrakčních maxim magnetitu s teplotou mírně narůstala. Výrazná difrakční maxima magnetitu se nachází na pozicích 42° a $76^\circ 2\theta$, od teploty 350°C lze také pozorovat nárůst difrakčního maxima na úhlu $51^\circ 2\theta$. Do teploty 250°C a při teplotě 600°C byl přítomen také wüstit (FeO).



Obr. 13: Teplotní závislost difraktogramů pro vzorek 1% S-nZVI

Na všech difraktogramech měřených vzorků se vyskytovaly píky na 37° a $57^\circ 2\theta$. Bohužel se je nezdařilo spolehlivě identifikovat. Poměrně široké difrakční maximum na pozici přibližně $7^\circ 2\theta$ (přítomné na všech vysokoteplotních záznamech) je způsobeno držákem vzorku. Tento fakt byl dokázán změřením prázdného držáku bez vzorku.

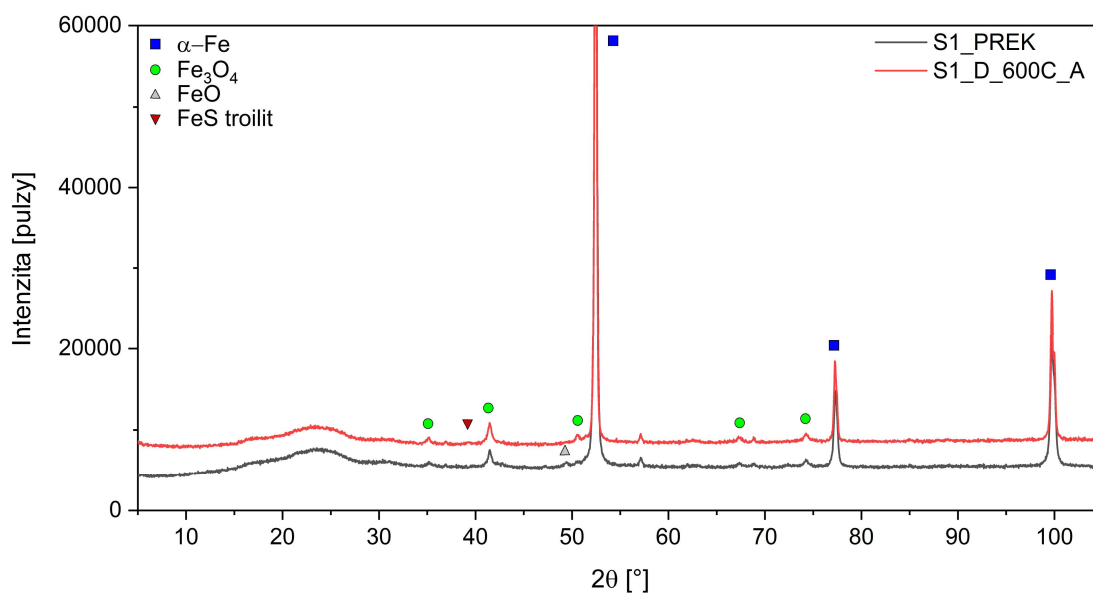
Vyhodnocením difraktogramů dynamického měření vzorku 1% S-nZVI a kvantifikací identifikovaných fází byla sestavena *Tab. P1* a následně *Obr. 14*. Z výsledků lze pozorovat pokles obsahu železa alfa (bcc struktura) a nárůst obsahu magnetitu s rostoucí teplotou. Do teploty 250°C a následně při teplotě 600°C byla zjištěna přítomnost oxidu železnatého – wüstitu (FeO), a to v množství kolem 1 %. Oproti teplotě 600°C obsahoval vzorek po ochlazení na laboratorní teplotu více železa i magnetitu, a to patrně díky přeměně wüstitu na tyto dvě fáze.



Obr. 14: Závislost fázového složení na teplotě pro vzorek 1% S-nZVI, body bez výplně značí složení vzorku po jeho ochlazení na laboratorní teplotu (označena RT)

Provedením delšího a přesnějšího difrakčního měření prekurzoru (S1_PREK) a přežíhaného materiálu (S1_D_600C_A) vzorku 1% S-nZVI za laboratorní teploty (viz kapitoly 3.2.2, 3.2.5) byly získány difraktogramy na Obr. 15. Výsledky kvantifikace těchto vzorků se nacházejí v kapitole 4.3.

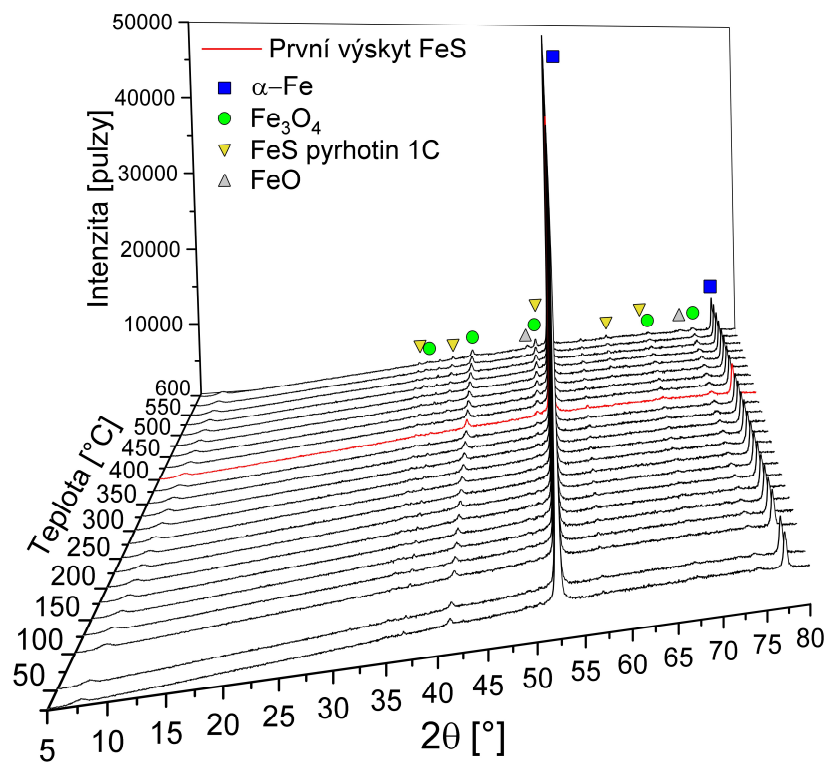
U vzorku s rekrystalizovanou slupkou se podařilo v malém množství (0,3 %) kvantifikovat krystalické sulfidy železa (troilit). Široké difrakční maximum mezi oblastí 15° až 25° 2θ je způsobeno materiálem kaptonové fólie, kterou byl vzorek překryt. Na pozicích 37° a 57° 2θ se stejně jako u dynamického měření vzorku objevily neidentifikované píky, nově se také objevilo difrakční maximum na 69° 2θ. Oproti záznamu měřenému na počátku dynamického programu má S1_PREK vyšší obsah magnetitu (6,6 % vs. 4,7 %), což je zapříčiněno právě kvalitnějším měřením oproti dynamickému programu. Wüstit se v přežíhaném vzorku S1_D_600C_A nenacházel.



Obr. 15: Srovnání difrakčních záznamů prekurzoru a nanočástic s rekrystalizovanou slupkou pro vzorek 1% S-nZVI

4.1.2 Dynamický experiment se vzorkem 5% S-nZVI (S5_D_600C)

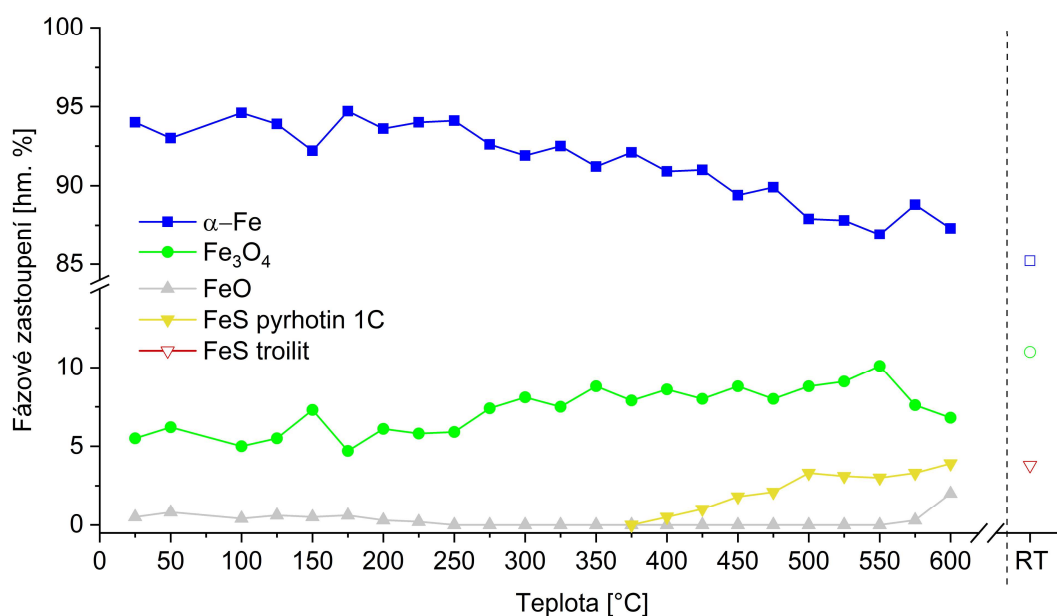
Výsledky tohoto experimentu jsou zobrazeny na Obr. 16. u vzorku S5_D_600C se již objevily krystalické sulfidy železa, nejnižší teplota jejich výskytu (400 °C) je v grafu označena červeně. Lze pozorovat hned několik difrakčních maxim sulfidu železa, vysokoteplotní fáze označované jako pyrrhotin 1C. Hlavní difrakční maxima této fáze se nachází na pozicích přibližně 33°; 38°; 50° a 62° 2 θ . Při teplotě 600 °C byl identifikován obsah 3,9 % tohoto sulfidu.



Obr. 16: Teplotní závislost difraktogramů pro vzorek 5% S-nZVI

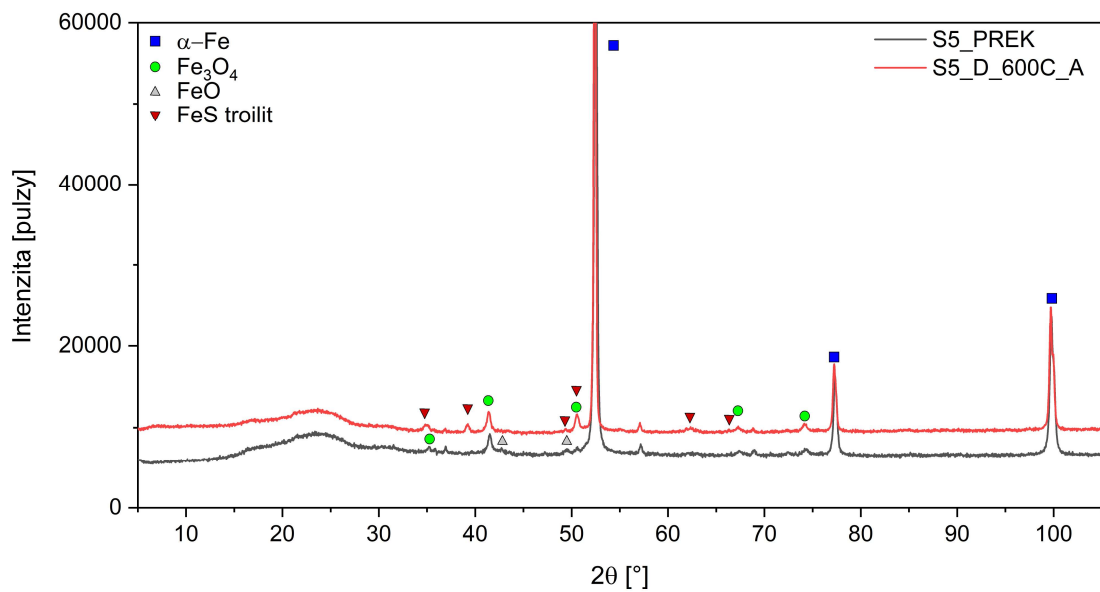
Vyhodnocením difraktogramů dynamického měření vzorku 5% S-nZVI a kvantifikací identifikovaných fází byla sestavena *Tab. P2* a následně *Obr. 17*. Ve výsledcích (*Obr. 17*) jsou zobrazeny změny fázového složení v závislosti na teplotě.

Do teploty 225 °C se vyskytoval wüstit, který se dále objevil na teplotě 575 °C, resp. 600 °C. Sulfid železa (pyrhotin 1C) se poprvé vyskytl při teplotě 400 °C, následně jeho obsah poměrně rychle narostl (3,3 % při teplotě 500 °C). Dále se již jeho zastoupení zásadně neměnilo. Po ochlazení vzorku na laboratorní teplotu se pyrhotin 1C transformoval na jiný stabilní sulfid železa (troilit) a jejich obsah byl téměř totožný (3,9 %, resp. 3,8 %). Oproti teplotě 600 °C narostl po ochlazení vzorku obsah magnetitu, obsah železa naopak mírně poklesl.



Obr. 17: Závislost fázového složení na teplotě pro vzorek 5% S-nZVI, body bez výplně značí složení vzorku po jeho ochlazení na laboratorní teplotu (označena RT)

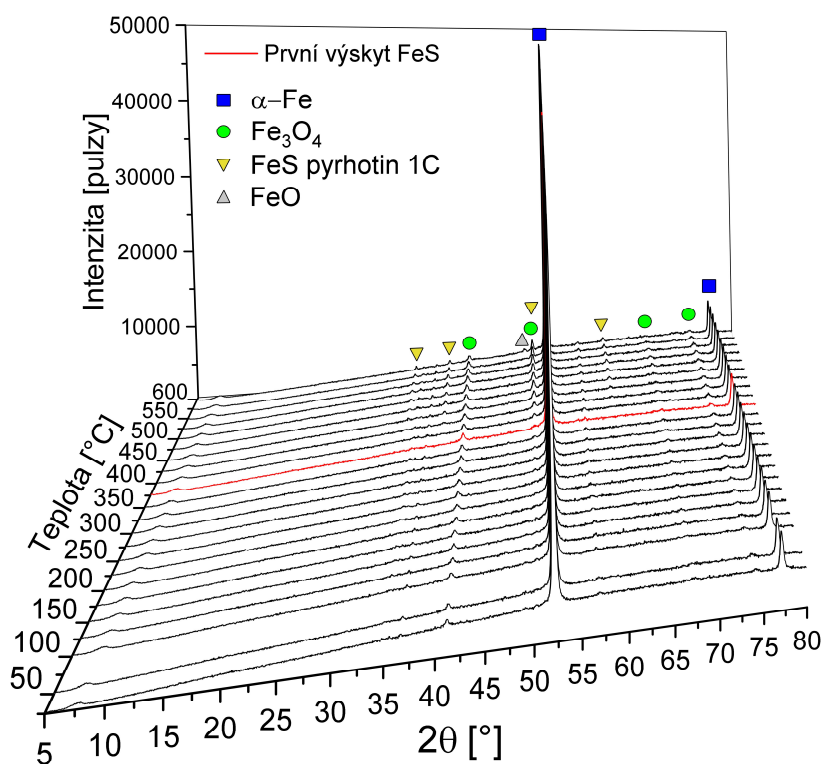
Provedením delšího a přesnějšího difrakčního měření prekurzoru (S5_PREK) a přežíhaneho materiálu (S5_D_600C_A) vzorku 5% S-nZVI za laboratorní teploty byly získány difraktogramy na Obr. 18. Vyhodnocení difrakčních záznamů a kvantifikace vzorků se nachází v kapitole 4.3. u S5_PREK se objevil wüstit a náznaky píků na pozicích typických pro sulfidy železa. Ve vzorku S5_D_600C_A se prokázaly krystalické sulfidy železa (troilit) v množství 5,8 %, což představuje oproti jejich obsahu (3,8 %) zjištěném po ochlazení vzorku S5_D_600C významný nárůst.



Obr. 18: Srovnání difrakčních záznamů prekurzoru a nanočástic s rekrystalizovanou slupkou pro vzorek 5% S-nZVI

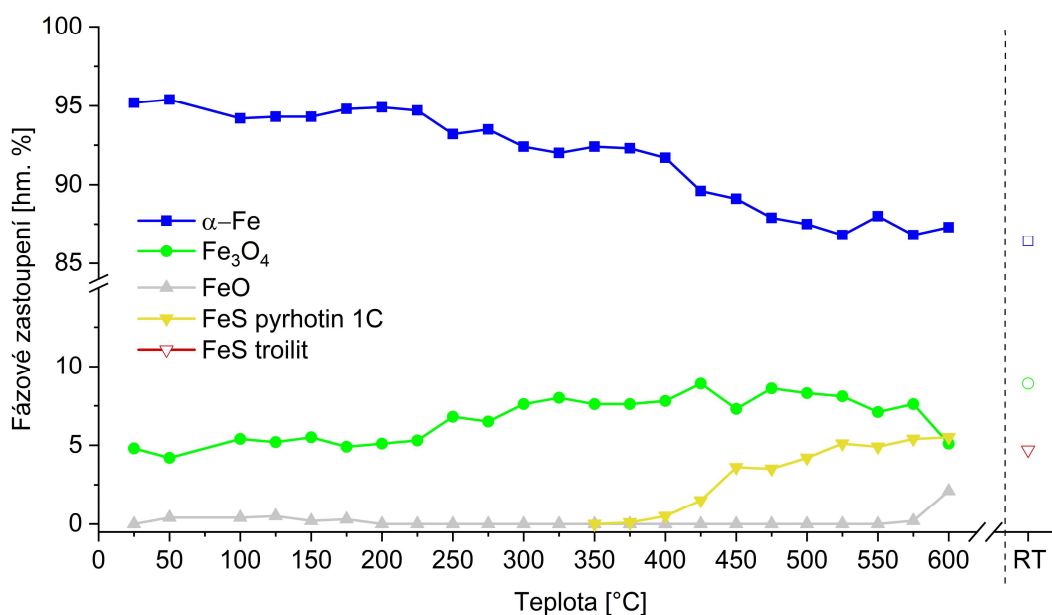
4.1.3 Dynamický experiment se vzorkem 10% S-nZVI (S10_D_600C)

Výsledek dynamického vysokoteplotního experimentu vzorku 10% S-nZVI je zobrazen na Obr. 19. u tohoto vzorku se objevily krystalické sulfidy železa, nejnižší teplota jejich výskytu (375 °C) je v grafu označena červeně. Při teplotě 600 °C se jako u jiných vzorků vyskytl wüstit, a to v podobném množství jako u vzorku 5% S-nZVI. Lze pozorovat, že difrakční maxima příslušející zmíněným sulfidům železa jsou intenzivnější než ve vzorku S5_D_600C a jejich intenzita se s rostoucí teplotou zvyšuje. Také teplota, při které se sulfidy železa objevily, byla nižší než u zmíněného vzorku. Sulfid železa byl opět identifikován jako pyrrhotin 1C, při teplotě 600 °C byl jeho zjištěný obsah 5,5 %.



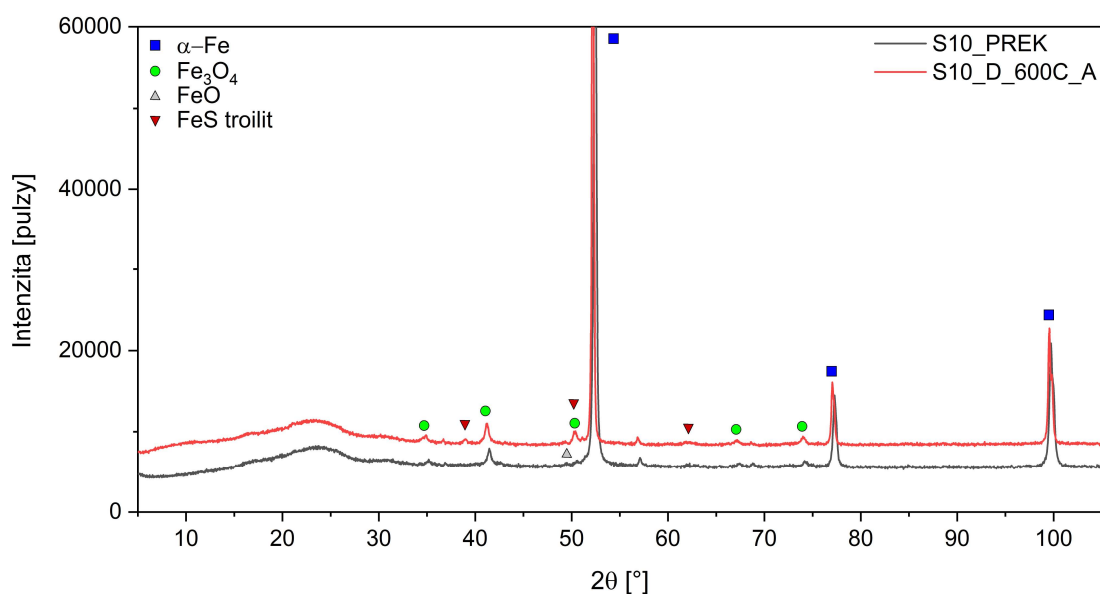
Obr. 19: Teplotní závislost difraktogramů pro vzorek 10% S-nZVI

Vyhodnocením difraktogramů dynamického měření vzorku 10% S-nZVI a kvantifikací identifikovaných fází byla sestavena *Tab. P3* a následně *Obr. 20*. Z fázového zastoupení vzorku 10% S-nZVI v závislosti na teplotě lze vyčíst, že wüstit se vyskytoval do teploty 175 °C, avšak pouze v množství pod 1 %. Následně se objevil při teplotě 575 °C, při 600 °C byl jeho obsah přibližně 2 %. Sulfid železa (pyrhotin 1C) se objevil při teplotě 375 °C, jeho obsah poměrně prudce narostl na 3,6 % při 450 °C, poté se jeho zastoupení měnilo jen pozvolna (na konečných 5,5 % při 600 °C). Obsah α -Fe s rostoucí teplotou klesal, naopak obsah magnetitu rostl. Pokles v množství magnetitu nastal až při 475 °C. Po ochlazení se snížil obsah železa a krystalických sulfidů, narostlo množství magnetitu, a to přibližně o 4 %. Pyrhotin 1C se po ochlazení opět transformoval na troilit a obsah sulfidů železa mírně poklesl z 5,5 % na 4,7 %.



Obr. 20: Závislost fázového složení na teplotě pro vzorek 10% S-nZVI, body bez výplně značí složení vzorku po jeho ochlazení na laboratorní teplotu (označena RT)

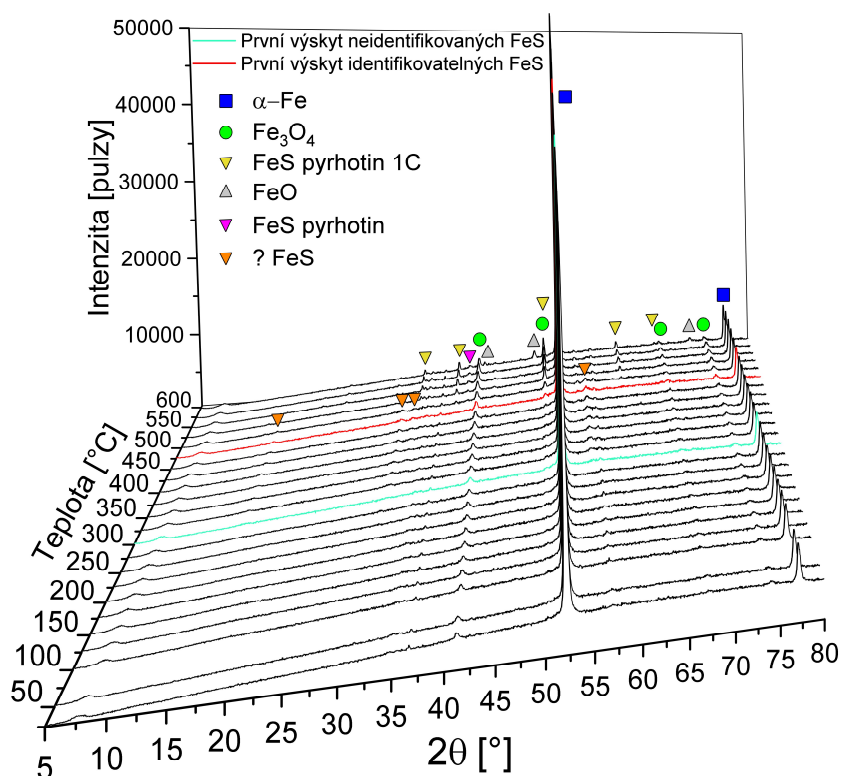
Provedením delšího a přesnějšího difrakčního měření prekurzoru (S10_PREK) a přežíhnaného materiálu (S10_D_600C_A) vzorku 10% S-nZVI za laboratorní teploty byly získány difraktogramy na Obr. 21. Vyhodnocení difrakčních záznamů a kvantifikace vzorků se nachází v kapitole 4.3. Vzorek s rekrystalizovanou slupkou má oproti prekurzoru difrakční maxima posunutá mírně doleva. Toto může být způsobeno nedokonalou přípravou vzorku na měření. u prekurzoru se objevil v malém množství (0,3 %) wüstit. Ve vzorku S10_D_600C_A se prokázal troilit v množství 2,8 %, což je oproti jeho obsahu ve vzorku S10_D_600C po ochlazení na RT (4,7 %) významný úbytek. Také oproti předchozímu vzorku (S5_D_600C_A), který byl připraven s nižším podílem síry je obsah krystalických sulfidů nižší. u vzorku S10_D_600C_A byl zjištěn poměrně vysoký obsah magnetitu (12,3 %).



Obr. 21: Srovnání difrakčních záznamů prekurzoru a nanočástic s rekrystalizovanou slupkou pro vzorek 10% S-nZVI

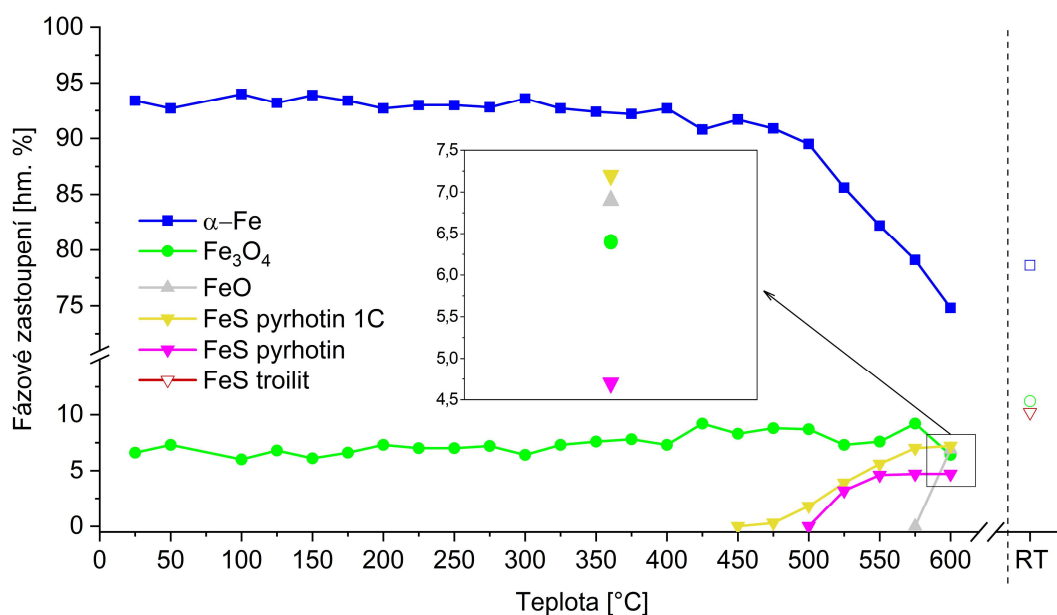
4.1.4 Dynamický experiment se vzorkem 25% S-nZVI (S25_D_600C)

Výsledek provedeného dynamického vysokoteplotního experimentu vzorku 25% S-nZVI je zobrazen na Obr. 22. Sulfid železa (pyrhotin 1C) se u tohoto vzorku objevil až při teplotě 475 °C (v grafu označeno červenou barvou). Avšak již při teplotě 300 °C (v grafu označeno modrozelenou barvou) se objevila difrakční maxima přibližně na 16°, 32°, 34° a 56° 2θ (označena oranžovým trojúhelníkem), která právě kolem teploty 475 °C, kdy se objevuje pyrhotin 1C, vymizela. u tohoto vzorku se mimo jiné objevil další sulfid železa, podobný pyrhotinu 1C, s jedinou výraznou difrakcí na 39° 2θ. u žádného jiného vzorku se tento sulfid neobjevil. V oblasti mezi 30° a 54° 2θ se vyskytlo několik dalších píků s nízkou intenzitou, které se však nepodařilo identifikovat. Při teplotě 600 °C se opět objevila difrakční maxima příslušející wüstitu.



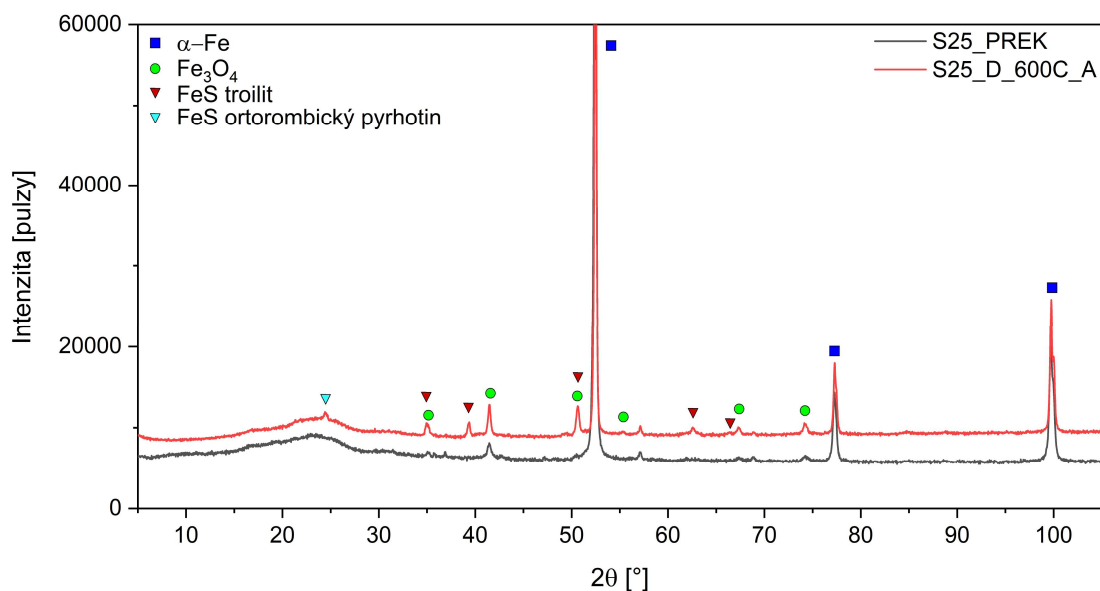
Obr. 22: Teplotní závislost difraktogramů pro vzorek 25% S-nZVI

Vyhodnocením difraktogramů dynamického měření vzorku 25% S-nZVI a kvantifikací identifikovaných fází byla sestavena *Tab. P4* a následně *Obr. 23*. Zde lze pozorovat výskyt wüstitu (FeO) až při teplotě 600 °C, a to v mnohem vyšším množství (7 %) než u ostatních vzorků. Do teploty 400 °C se fázové složení vzorku téměř neměnilo. Pyrrhotin 1C se objevil při teplotě 475 °C, jeho obsah prudce narostl na hodnotu 7,1 % při 575 °C. Od teploty 525 °C se podařilo identifikovat kromě pyrrhotinu 1C další sulfid podobné struktury jako pyrrhotin 1C, avšak s mírně odlišnými mřížkovými parametry ($a = 3,45 \text{ \AA}$; $c = 5,72 \text{ \AA}$; v grafu označen jako FeS pyrrhotin). Jejich obsah při 600 °C dohromady čítá téměř 12 % krystalických sulfidů železa. Obsah magnetitu se s teplotou zásadně neměnil, obsah železa alfa poměrně prudce klesal od teploty 450 °C, obzvláště významný pokles (na 74,8 %) nastal při změně teploty na 600 °C. Po ochlazení vzorku na laboratorní teplotu došlo k nárůstu obsahu magnetitu a železa, množství troilitu se oproti celkovému množství sulfidů železa při teplotě 600 °C snížilo z 12 % na 10,2 %.



Obr. 23: Závislost fázového složení na teplotě pro vzorek 25% S-nZVI, body bez výplně značí složení vzorku po jeho ochlazení na laboratorní teplotu (označena RT)

Provedením delšího a přesnějšího difrakčního měření prekurzoru (S25_PREK) a přežíhaneho materiálu (S25_D_600C_A) vzorku 25% S-nZVI za laboratorní teploty byly získány difraktogramy na Obr. 24. Vyhodnocení difrakčních záznamů a kvantifikace vzorků se nachází v kapitole 4.3. Stejně jako u vzorku S25_D_600C se v prekurzoru wüstit za laboratorní teploty nevyskytl. Ve vzorku s rekrystalizovanou slupkou se prokázaly krystalické sulfidy železa (troilit) v množství 9,4 %, což je oproti jejich obsahu (10,2 %) v záznamu měřeném v rámci dynamického měření za laboratorní teploty mírný úbytek, v rámci chyby vyhodnocení. Pík na pozici $24^\circ 2\theta$ ve vzorku S25_D_600C_A se podařilo identifikovat jako ortorombický pyrrhotin, který má na této pozici jedinou výraznou difrakci. Při kvantifikaci se ho však podařilo identifikovat pouze v malém množství (pod 1 %). Přestože se z intenzity difrakčních maxim magnetitu může zdát, že jeho obsah ve vzorku S25_D_600C_A bude značný, byl jeho vypočtený obsah pouze 8,8 %.



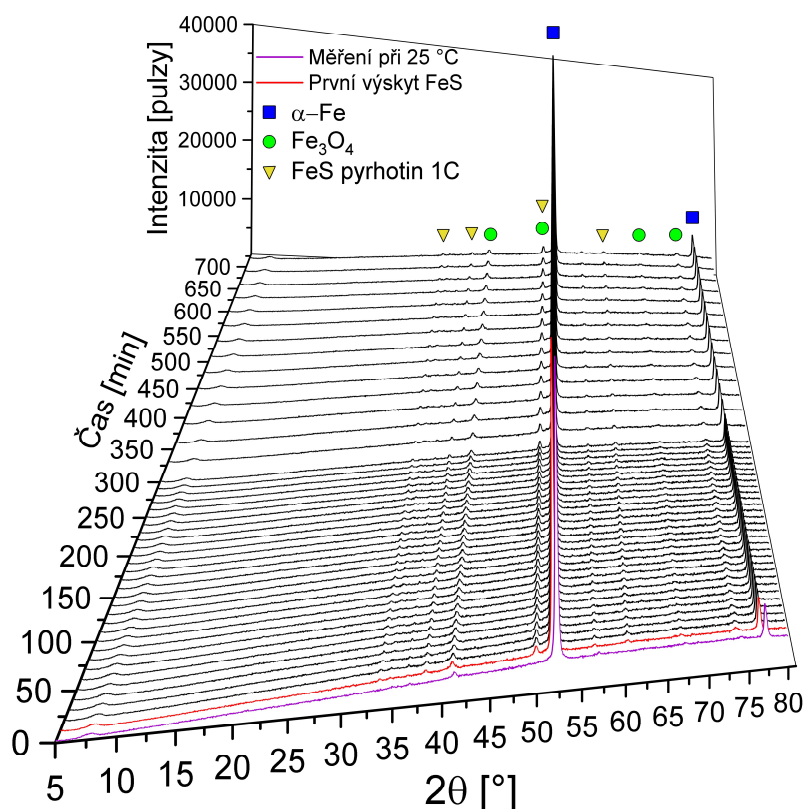
Obr. 24: Srovnání difrakčních záznamů prekurzoru a nanočástic s rekrystalizovanou slupkou pro vzorek 25% S-nZVI

4.2 Rentgenová prášková difrakce – statická měření při teplotě 500 °C

Pro dva vzorky (10% S-nZVI a 25% S-nZVI) byly dle kapitoly 3.2.4 provedeny vysokoteplotní experimenty při konstantní teplotě 500 °C. Z dynamických měření bylo zjištěno, že se kolem této teploty obsah sulfidů železa ustálí a lze získat nanočástice s významným obsahem krystalických sulfidů železa.

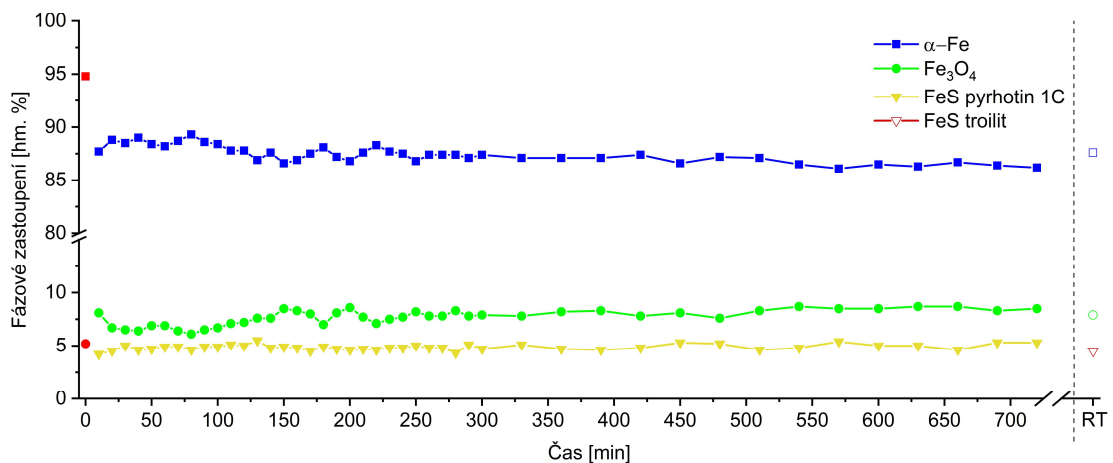
4.2.1 Statický experiment se vzorkem 10% S-nZVI (S10_S_500C)

Výsledky získané tímto vysokoteplotním experimentem jsou uvedeny na Obr. 25. Fialově je vyznačen difraktogram, který byl změřen za laboratorní teploty. Další záznamy již byly měřeny při teplotě 500 °C. Je vidět, že fialová difrakční linie je posunuta směrem doprava vzhledem k liniím naměřeným při teplotě 500 °C. S rostoucí teplotou se zvětšuje mřížkový parametr, což tento posun způsobuje. Červeně je vyznačen difraktogram, kdy se poprvé objevily krystalické sulfidy železa (pyrhotin 1C). V tomto případě to bylo hned deset minut po ohřevu vzorku na teplotu 500 °C.



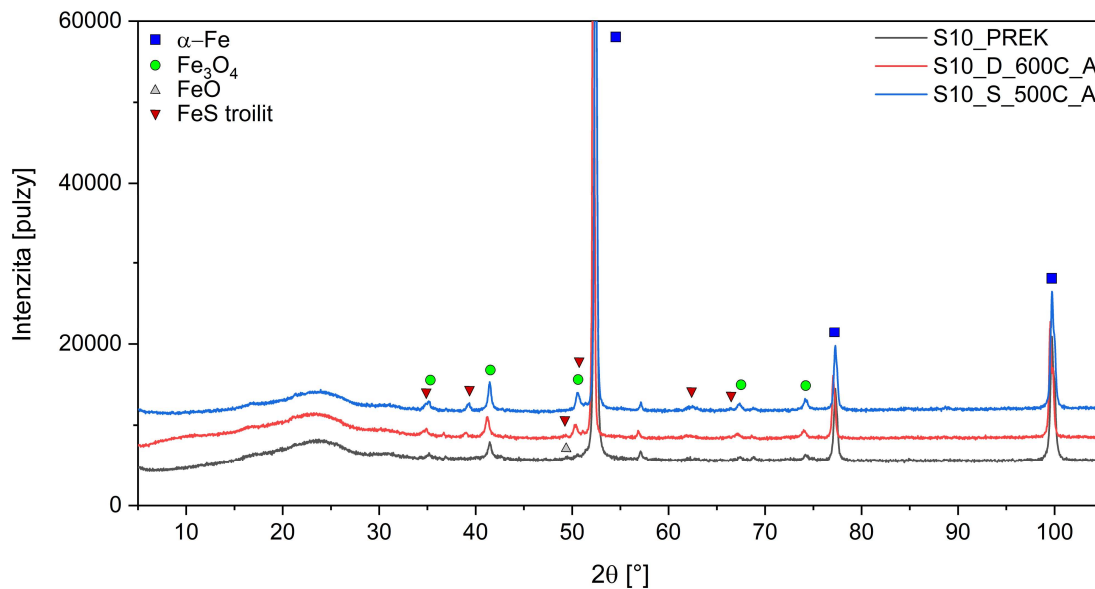
Obr. 25: Časová závislost difraktogramů při konstantní teplotě 500 °C pro vzorek 10% S-nZVI

Vyhodnocením difraktogramů statického měření vzorku 10% S-nZVI při konstantní teplotě 500 °C a kvantifikací identifikovaných fází byla sestavena *Tab. P5* a následně *Obr. 26*, kde lze vyčíst, že se zastoupení žádné z přítomných fází ve vzorku zásadně neměnilo. Obsah železa se pohyboval mezi 86 a 89 %, obsah magnetitu sice kolem 200. minuty mírně narostl, ale jinak zůstal v rozmezí 6 až 8 %, což je stále v rámci chyby kvantifikace. Identifikované zastoupení pyrrhotinu 1C v čase 10 minut bylo 4,2 %, během měření jeho obsah kolísal mezi 4,2 a 5,5 %. V čase 720 minut, tedy na konci teplotního programu, bylo identifikováno 5,3 % tohoto sulfidu. Po ochlazení vzorku na laboratorní teplotu obsah krystalického sulfidu železa poklesl na 4,5 %, pyrrhotin 1C se opět transformoval na troilit. Podíl železa alfa po ochlazení vzorku narostl, podíl magnetitu se téměř změnil.



Obr. 26: Závislost fázového složení na čase při konstantní teplotě 500 °C pro vzorek 10% S-nZVI, červené body značí složení vzorku za laboratorní teploty, body bez výplně značí složení vzorku po jeho ochlazení na laboratorní teplotu (označena RT)

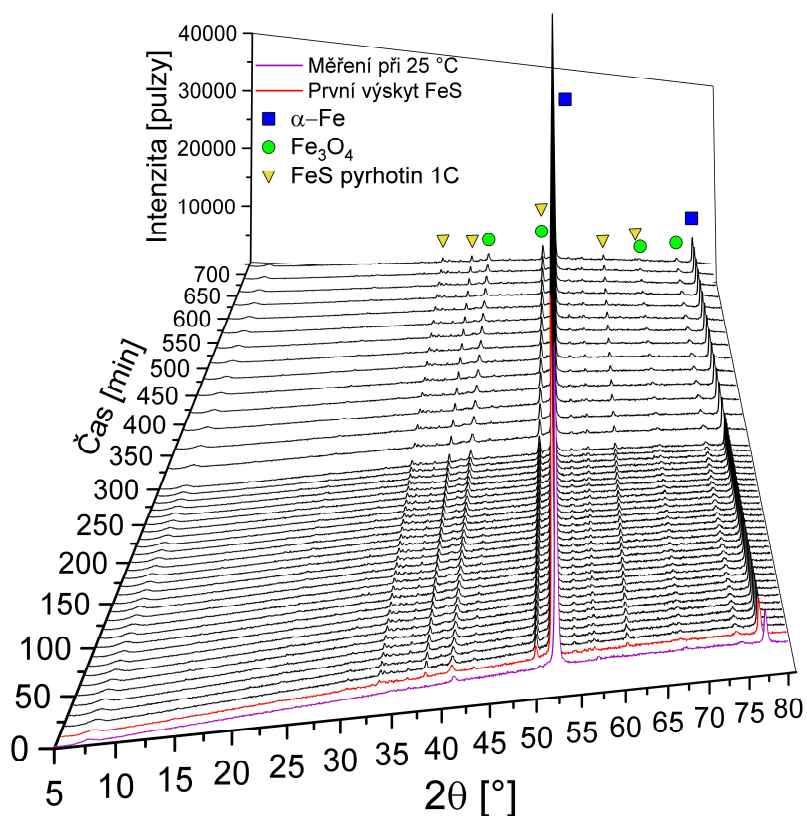
Difrakční záznamy prekurzoru (S10_PREK) vzorku 10% S-nZVI a materiálů z něj získaných různým vysokoteplotním programem (S10_D_600C_A, S10_S_500C_A) jsou srovnány na Obr. 27. Výsledky kvantifikace těchto difraktogramů se nacházejí v kapitole 4.3. Kvantifikované zastoupení sulfidů železa (troilit) u vzorku S10_S_500C_A bylo 5,2 %, což je shodné s jejich obsahem po ochlazení ve vzorku S10_S_500C.



Obr. 27: Srovnání difrakčních záznamů prekurzoru a materiálů získaných provedením dynamického a statického teplotního programu u vzorku 10% S-nZVI

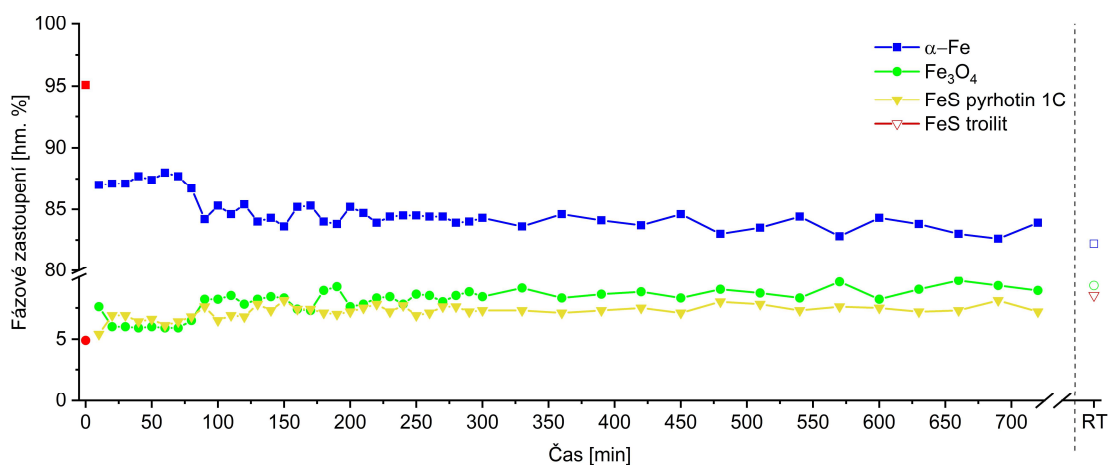
4.2.2 Statický experiment se vzorkem 25% S-nZVI (S25_S_500C)

Výsledky tohoto vysokoteplotního experimentu jsou zobrazeny na Obr. 28. Fialově je vyznačen difraktogram, který byl změřen za laboratorní teploty. Další záznamy již byly měřeny při teplotě 500 °C. Červeně je vyznačen difraktogram, kdy se poprvé objevily sulfidy železa (pyrhotin 1C). Stejně jako u předchozího vzorku (S10_S_500C) to bylo hned deset minut poté, co došlo k ohřevu vzorku na teplotu 500 °C. Na difraktogramech se vyskytuje několik difrakčních maxim, která se nepodařilo zdárně identifikovat, podobně jako u vzorku S25_D_600C. Mnoho takových se vyskytlo v oblasti 30° až 45° 2θ. Další neidentifikované píky se objevily na pozici 16° a v oblasti mezi 54° až 58° 2θ. Pyrhotin FeS (identifikován u vzorku S25_D_600C) na pozici přibližně 39° 2θ se nepodařilo identifikovat v množství větším než 1 %.



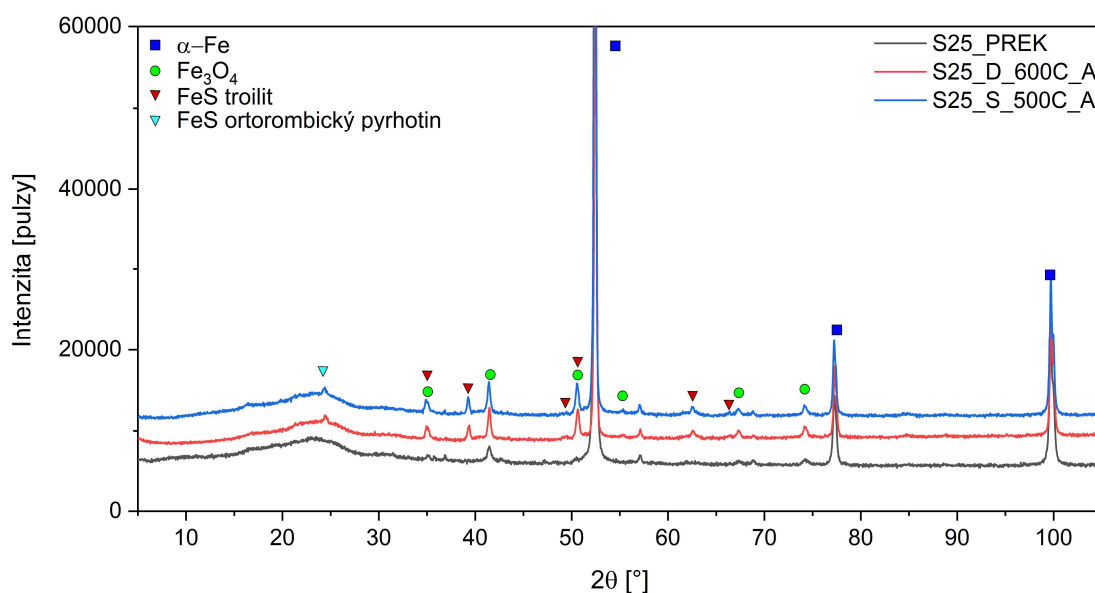
Obr. 28: Časová závislost difraktogramů při konstantní teplotě 500 °C pro vzorek 25% S-nZVI

Vyhodnocením difraktogramů statického měření vzorku 25% S-nZVI při konstantní teplotě 500 °C a kvantifikací identifikovaných fází byla sestavena *Tab. P6* a následně *Obr. 29*. Obsah fází zjištěných ve vzorku 25% S-nZVI (viz *Obr. 29*) po deseti minutách na teplotě 500 °C přibližně odpovídá složení na této teplotě ve vzorku S25_D_600C. Fázové zastoupení se měnilo jen málo, kolem 80. minuty došlo k poklesu podílu železa alfa a nárůstu obsahu magnetitu. Do 250. minuty docházelo k nahodilé změně obsahu magnetitu i železa, poté se již obsah obou komponent tolik neměnil. Zastoupení magnetitu a pyrrhotinu 1C bylo podobné, pohybovalo se mezi 6 a 9 %. Po ochlazení vzorku poklesl obsah železa, obsah magnetitu se téměř nezměnil, avšak množství vzniklého troilitu (8,5 %) bylo vyšší, než jaký byl obsah pyrrhotinu na 720. minutě teplotního programu. Jelikož se nepodařilo úspěšně identifikovat všechna přítomná difrakční maxima, je pravděpodobné, že určitá maxima patří některé fázi ze široké skupiny sulfidů železa, která se po ochlazení mohla transformovat na tento za laboratorní teploty stabilní sulfid.



Obr. 29: Závislost fázového složení na čase při konstantní teplotě 500 °C pro vzorek 25% S-nZVI, červené body značí složení vzorku za laboratorní teploty, body bez výplně značí složení vzorku po jeho ochlazení na laboratorní teplotu (označena RT)

Difrakční záznamy prekurzoru (S25_PREK) vzorku 25% S-nZVI a materiálů z něj získaných různým vysokoteplotním programem (S25_D_600C_A, S25_S_500C_A) jsou srovnány na Obr. 30. Výsledky kvantifikace těchto difraktogramů se nachází v kapitole 4.3. u vzorku S25_S_500C_A se objevilo neznámé difrakční maximum na pozici $16^\circ 2\theta$. Pík na $24^\circ 2\theta$ se objevil u obou vzorků s rekrystalizovanou slupkou. Jednalo se o ortorombický pyrrhotin, který má na této pozici jedinou výraznou difrakci. Je vidět, že záznamy tepelně modifikovaných materiálů jsou téměř identické, jediný rozdíl lze pozorovat ve výšce difrakčních maxim magnetitu. Zastoupení krystalických sulfidů (troilitu) u vzorku S25_S_500C_A bylo 8,6 %, což je shodné jejich obsahem po ochlazení vzorku S25_S_500C. Ve vzorku S25_D_600C_A se však podařilo kvantifikovat větší množství troilitu (9,4 %).



Obr. 30: Srovnání difrakčních záznamů prekurzoru a materiálů získaných provedením dynamického a statického tepelního programu u vzorku 25% S-nZVI

4.3 Srovnání rekrystalizace slupky jednotlivých vzorků

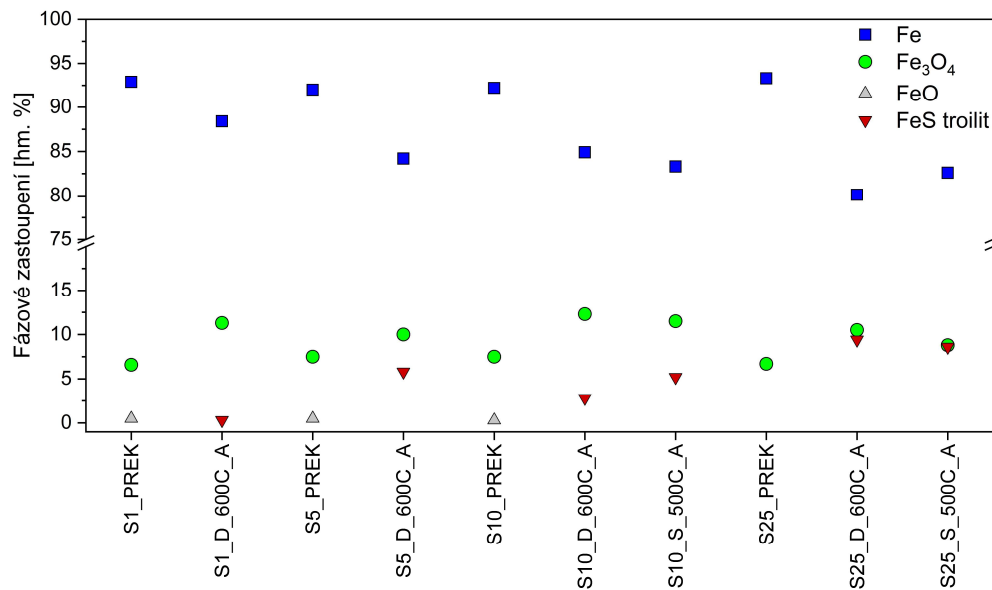
V této části jsou shrnuty a porovnány výsledky difrakčních měření vzorků provedených za laboratorní teploty.

Výsledky kvantifikace difrakčních záznamů získaných měřeními prekurzorů a vzorků s rekrystalizovanou slupkou za laboratorní teploty jsou zobrazeny v *Tab. 6* a následně v *Obr. 31*. U všech tepelně modifikovaných vzorků se podařilo kvantifikovat krystalické sulfidy železa. Identifikovaným sulfidem byl troilit. u vzorku 25% S-nZVI byl za laboratorní teploty identifikován také ortorombický pyrrhotin, avšak pouze v malém množství (způsobeno pouze jednou výraznou difrakcí). Působením vysoké teploty na vzorek vždy došlo ke zvýšení obsahu magnetitu a snížení obsahu železa ve vzorcích oproti prekurzorům. Obecný logický trend vyššího obsahu krystalických sulfidů železa s vyšším hmotnostním poměrem S/Fe nesplňuje vzorek S10_D_600C_A, v němž se podařilo kvantifikovat menší podíl sulfidů, než bylo očekáváno.

Tab. 6: Srovnání fázového složení vzorků měřených za laboratorní teploty před vysokoteplotními experimenty a po nich (dyn = přezíhání dynamickým teplotním programem, stat = přezíhání statickým teplotním programem)

Výchozí materiál	Označení vzorku	Přezíhání vzorku	Železo ($\alpha - \text{Fe}^0$) [hm. %]	Magnetit (Fe_3O_4) [hm. %]	Wüstit (FeO) [hm. %]	Troilit (FeS) [hm. %]	Stabilní na vzduchu
1% S-nZVI	S1_PREK	ne	92,9	6,6	0,5		ne
	S1_D_600C_A	dyn	88,4	11,3		0,3	ne
5% S-nZVI	S5_PREK	ne	92,0	7,5	0,5		ne
	S5_D_600C_A	dyn	84,2	10,0		5,8	ano
10% S-nZVI	S10_PREK	ne	92,2	7,5	0,3		ne
	S10_D_600C_A	dyn	84,9	12,3		2,8	ano
	S10_S_500C_A	stat	83,3	11,5		5,2	ano
25% S-nZVI	S25_PREK	ne	93,3	6,7			ne
	S25_D_600C_A	dyn	80,1	10,5		9,4	ano
	S25_S_500C_A	stat	82,6	8,8		8,6	ano

Při srovnání tepelné modifikace vzorků pomocí dynamického a statického teplotního programu lze pozorovat, že u vzorku 10% S-nZVI se větší množství sulfidů podařilo dosáhnout při statickém teplotním programu, u vzorku 25% S-nZVI naopak dynamickém teplotním programu. Byl-li vzorek stabilní na vzduchu, nebyl pyroforický, nedocházelo k jeho prudké oxidaci na trojmocné železo. Všechny vzorky s rekrystalizovanou slupkou, krom S1_D_600C, na vzduchu stabilní byly. Tyto vzorky spojuje prokázání krystalických sulfidů v množstvích nad 1 %.



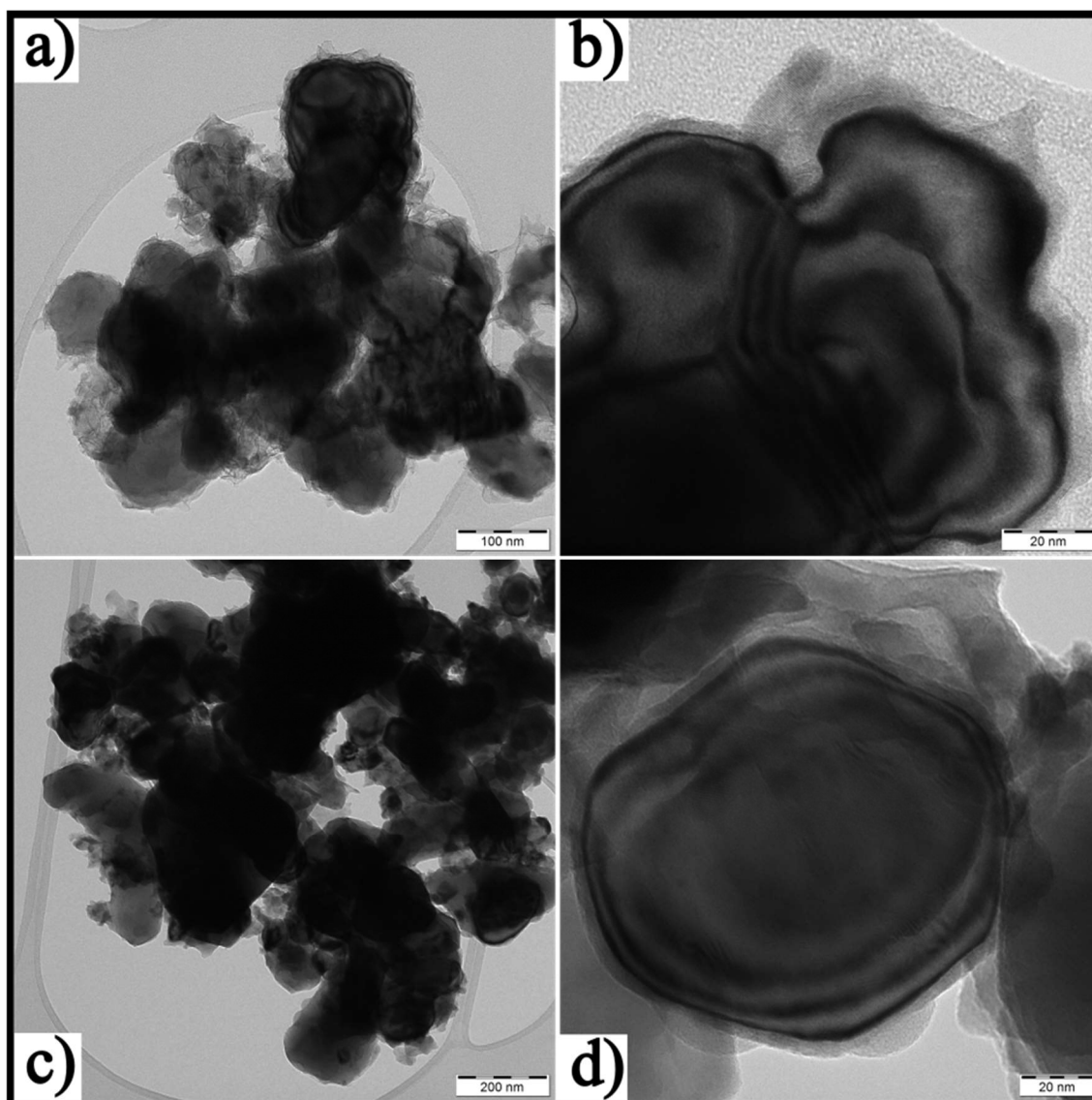
Obr. 31: Srovnání fázového složení jednotlivých vzorků

4.4 Materiálová charakterizace vybraných vzorků

Pro detailní materiálovou charakterizaci (TEM, XPS) byly vybrány čtyři vzorky. Dva vzorky podrobené statickému teplotnímu programu (za konstantní teploty 500 °C) a jejich odpovídající prekurzory (S10_PREK; S10_S_500C; S25_PREK; S25_S_500C). V následující části jsou shrnuty výsledky těchto charakterizací.

4.4.1 Elektronová mikroskopie

Snímky prekurzorů a nanočástic s rekrystalizovanou slupkou vzorku 10% S-nZVI pořízené transmisním elektronovým mikroskopem jsou zobrazeny na Obr. 32.

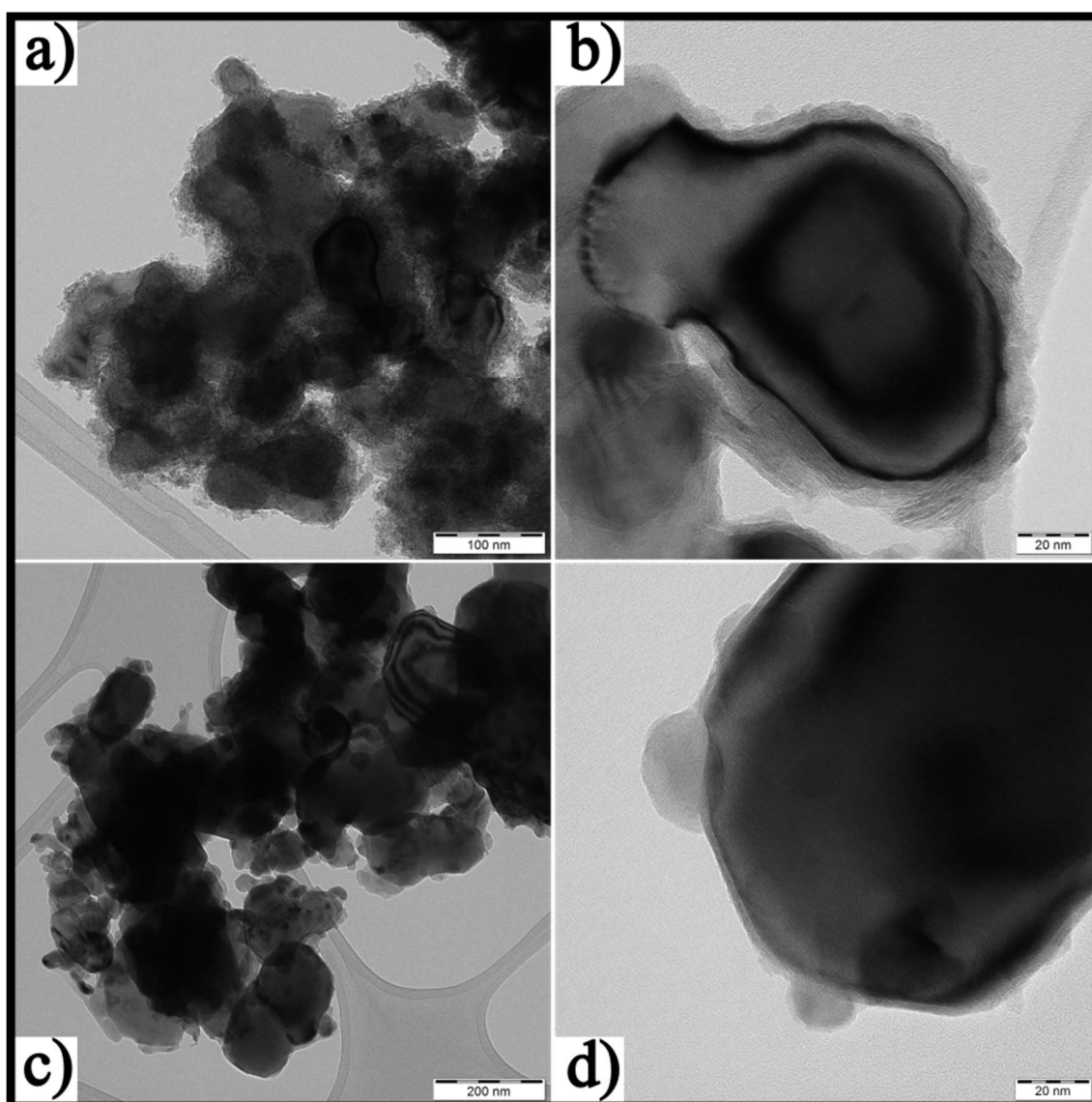


Obr. 32: Snímky 10% S-nZVI pořízené TEM. Na snímcích a), b) jsou částice S10_PREK, na snímcích c), d) jsou částice 10% S-nZVI s rekrystalizovanou slupkou (S10_S_500C)

Na snímcích a) a c) jsou zobrazeny shluky nanočástic, snímky b) a d) nabízejí bližší pohled na konkrétní nanočástice a slupky, které je obklopují. Na snímku a) lze pozorovat

jehličkovité hydroxidy železa (amorfní) obrůstající nanočástice železa, na snímku b) je vidět nekompaktní (amorfní) slupka kolem nanočástice železa. Na snímku c) se již nevykytují jehličky hydroxidů železa, vzhled nanočástic se viditelně liší od těch na snímku a). Snímek d) se zaměřuje na tepelně modifikovanou nanočástici, lze kolem ní pozorovat výskyt slupky o tloušťce přibližně 5 nm.

Snímky prekurzorů a nanočástic s rekrystalizovanou slupkou vzorku 25% S-nZVI pořizené transmisním elektronovým mikroskopem jsou zobrazeny na Obr. 33.

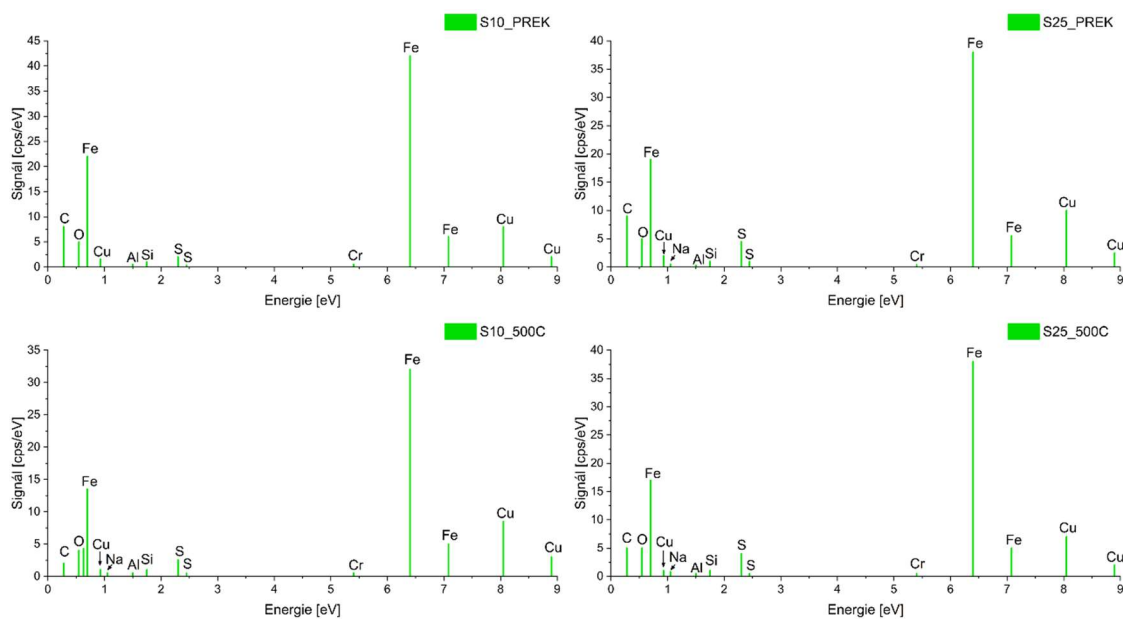


Obr. 33: Snímky 25% S-nZVI pořizené TEM. Na snímcích a), b) jsou částice S25_PREK, na snímcích c), d) jsou částice 25% S-nZVI s rekrystalizovanou slupkou (S25_S_500C)

Na snímcích a) a c) jsou zobrazeny shluky nanočástic, snímky b) a d) nabízejí bližší pohled na konkrétní nanočástice a slupky, které je obklopují. Na snímku a) lze pozorovat agregát nanočástic, u jejichž okrajů se vyskytují nepravidelné částice o velikosti jednotek

nanometrů. Linii okrajů u větších nanočástic však nelze spolehlivě definovat. Jehličky hydroxidů železa se u tohoto prekursoru neobjevily ve větším množství. Snímek b) zobrazuje nanočástici S-nZVI. V určitých oblastech okolo ní je možné vidět atomární roviny (pravidelné uspořádání atomů). Na snímku c) se nachází shluk přežíhaných nanočástic 25% S-nZVI. Na snímku se nachází velký počet drobných částic, z nichž některé vypadají, že jsou součástí slupek nanočástic. Tento fenomén je zobrazen také na snímku d), slupka kolem zobrazené nanočástice má šířku pod 5 nm.

Na *Obr. 34* jsou zobrazena RTG spektra získaná metodou EDS (energiově disperzní spektroskopie) z měření transmisním elektronovým mikroskopem. Z intenzit spektrálních čar lze vyčíst i koncentrace, pro získání přesných hodnoty by však musela být provedena kalibrace. Lze identifikovat prvky Fe, S, O, ze kterých se primárně měřené nanočástice sestávají. Uhlík a měď mají původ v materiálu sítě, na kterém je nanesen vzorek. Křemík, hliník a chrom budou nejspíše patřit nečistotám, získaným při přípravě S-nZVI, jeho sušení, při difrakčním měření nebo ze skla, ve kterém byl vzorek uchovávan. Sodík je přítomen stopově ve většině materiálů, zde mohl mít původ v sulfidačním činidle, sulfidu sodném.



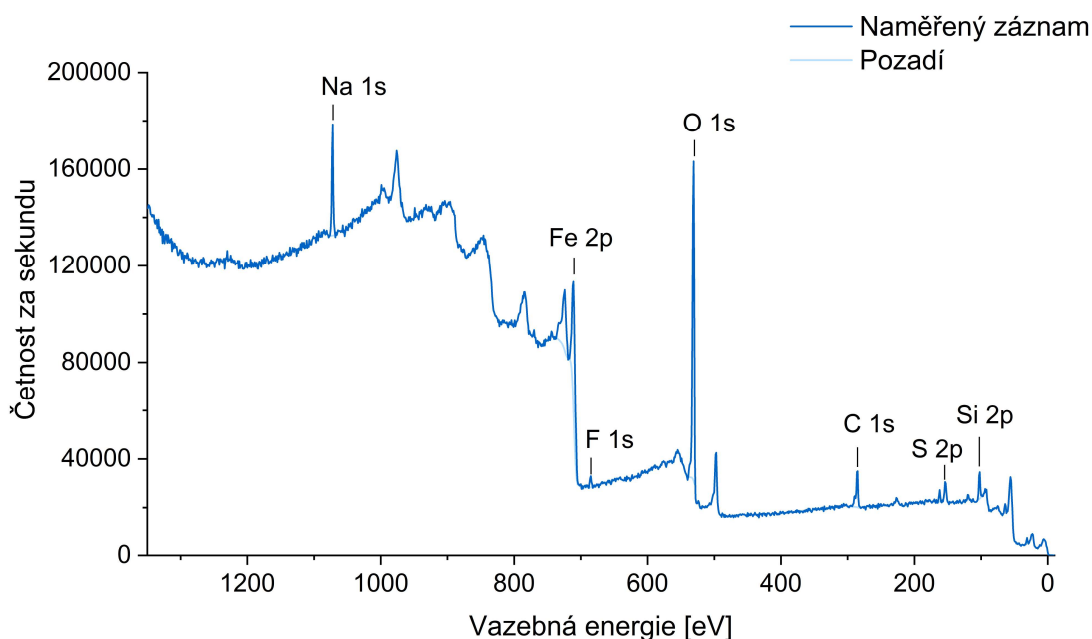
Obr. 34: RTG spektra jednotlivých vzorků získané pomocí EDS

4.4.2 Rentgenová fotoelektronová spektroskopie

Pro charakterizaci pomocí metody XPS byly vybrány pouze dva vzorky, S10_S_500C a S25_S_500C. Jelikož spektrometr nedisponoval přechodovou komorou, musely být vzorky na měření připraveny v laboratoři (za přístupu kyslíku). Prekurzory tak nemohly být změřeny, jelikož by došlo k jejich oxidaci a znehodnocení.

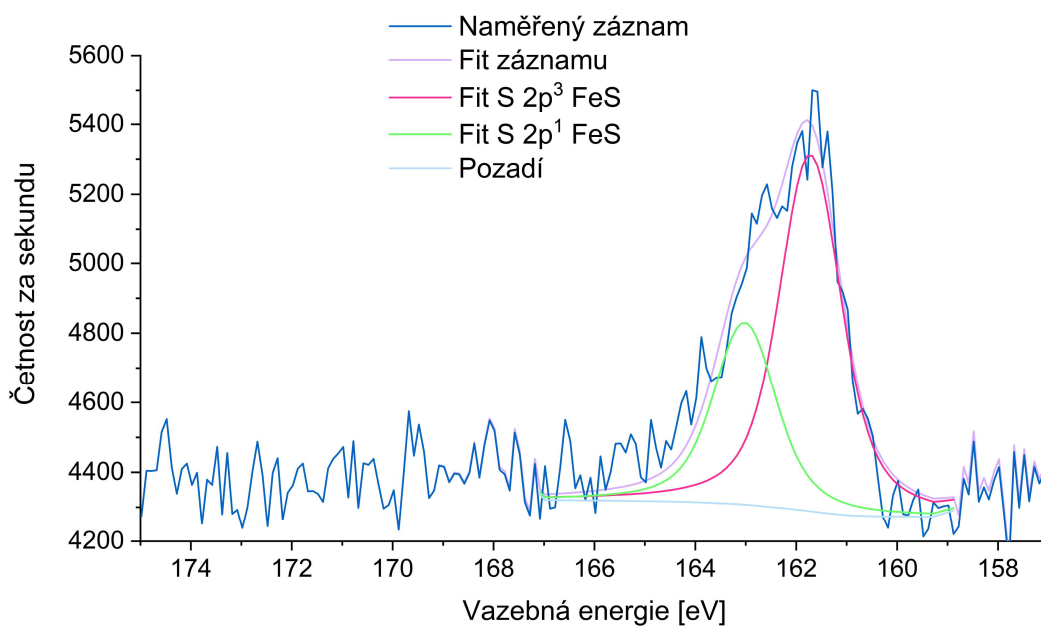
4.4.2.1 Charakterizace vzorku S10_S_500C

Z XPS spektra na *Obr. 35* lze vyčíst kvalitativní složení povrchu vzorku S10_S_500C. Kvantitativní vyhodnocení je zobrazeno v *Tab. 7*. Tento vzorek obsahoval velké množství kyslíku (původem ze vzduchu). Metodou bylo kvantifikováno 1,3 atomárních % (resp. 1,87 hm. %) síry. Ve vzorku byl také identifikován fluor, ale pouze v množství pod 1 %. Obsah železa a kyslíku (v hmotnostních procentech) byl podobný, kolem 35 %. Pík kyslíku 1s na pozici přibližně 550 eV je shodný s píkem sodíku, proto je tím množstvím kyslíku nadhodnocováno. Chrom ani hliník zjištěné pomocí EDS nebyly prokázány.



Obr. 35: Přehledové XPS spektrum pro vzorek S10_S_500C

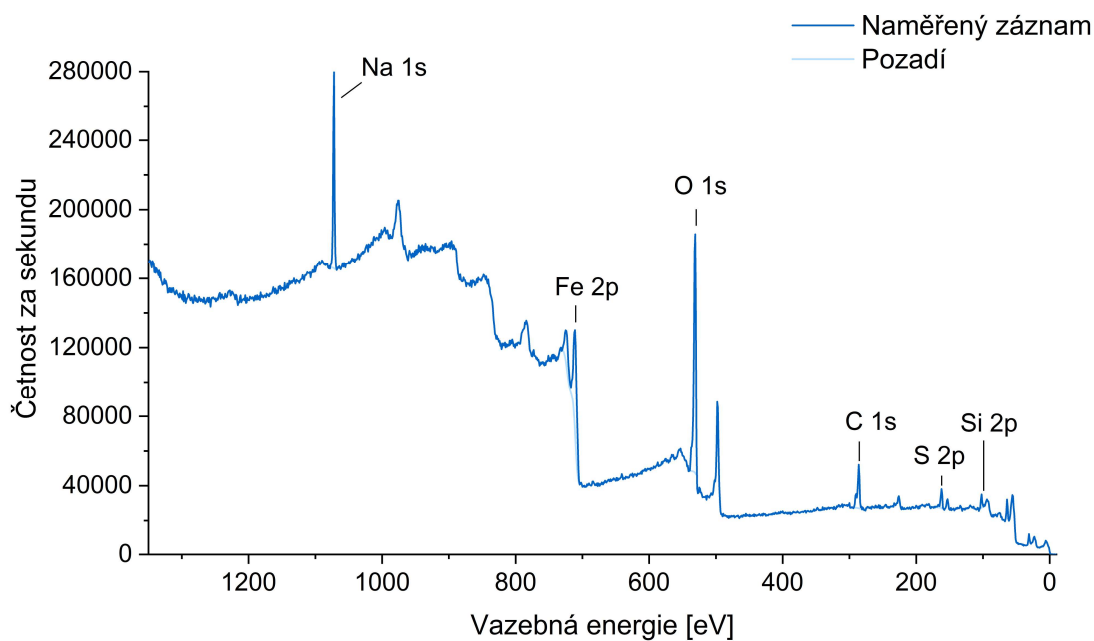
Oblast spektrální čáry S 2p ve vysokém rozlišení je přiblížena na *Obr. 36*. Ten napovídá, že se síra v rekrystalizované slupce vyskytuje pouze ve vazbě s Fe, v podobě sulfidu železa. u S 2p dochází ke spin-orbitálnímu štěpení na S 2p¹ a 2p³, proto vazbě FeS přísluší asymetrický pík.



Obr. 36: XPS spektrum pro síru a její vazebné možnosti ve vzorku S10_S_500C

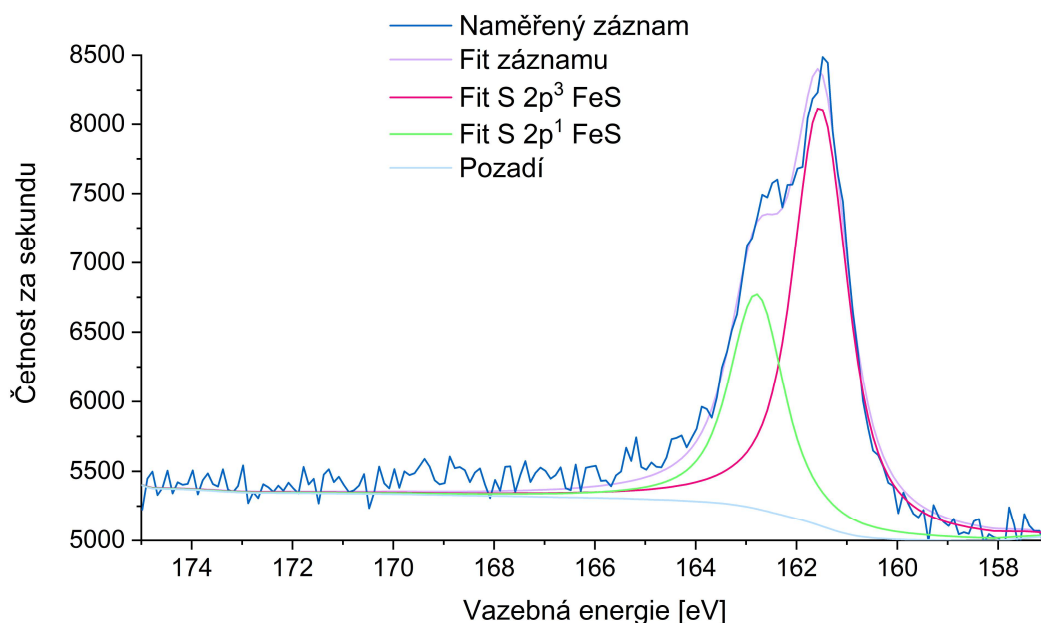
4.4.2.2 Charakterizace vzorku S25_S_500C

Z XPS spektra na Obr. 37 lze vyčíst kvalitativní složení povrchu vzorku S25_S_500C. Kvantitativní vyhodnocení je zobrazeno v Tab. 7. Tento vzorek obsahoval méně kyslíku i železa než vzorek S10_S_500C. Metodou bylo kvantifikováno 3,8 atomárních % (resp. 5,78 hm. %) síry.



Obr. 37: Přehledové XPS spektrum pro vzorek S25_S_500C

Oblast spektrální čáry S 2p ve vysokém rozlišení je přiblížena na *Obr. 38*. Ten napovídá, že se síra v rekrystalizované slupce vyskytuje pouze ve vazbě s železem, v podobě sulfidu železa, stejně jako u předchozího vzorku. Z pohledu XPS spekter není mezi oběma vzorky výrazný rozdíl.

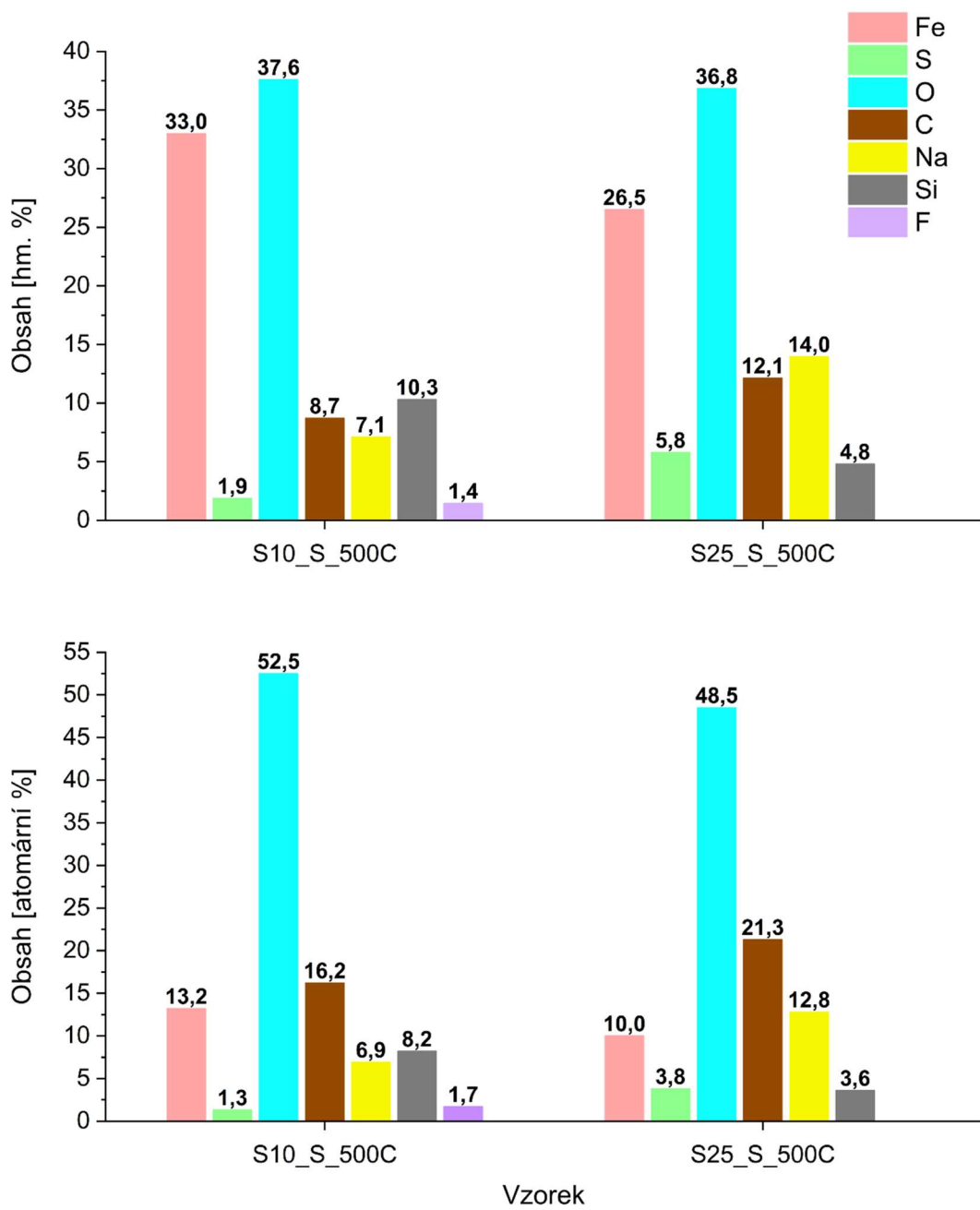


Obr. 38: XPS spektrum pro síru a její vazebné možnosti ve vzorku S25_S_500C

Složení vzorků s rekrystalizovanou slupkou zjištěné metodou XPS je zobrazeno v *Tab. 7* a na *Obr. 39*. Obsah železa je oproti výsledkům získaným metodou XRD nižší. Tento jev je způsoben přítomností rekrystalizované slupky, kde se nachází spíše než čisté železo jeho oxidy a sulfidy. Uhlík a část identifikovaného kyslíku mají původ ze vzduchu.

Tab. 7: Kvantitativní vyhodnocení XPS měření vzorků

Prvek	S10_S_500C		S25_S_500C	
	Obsah [atomární %]	Obsah [hm. %]	Obsah [atomární %]	Obsah [hm. %]
S	1,30	1,87	3,80	5,78
Fe	13,20	32,99	10,00	26,50
O	52,50	37,59	48,50	36,82
C	16,20	8,71	21,30	12,14
Na	6,90	7,10	12,80	13,96
Si	8,20	10,31	3,60	4,80
F	1,70	1,44		



Obr. 39: Srovnání složení tepelně modifikovaných vzorků zjištěné pomocí metody XPS

4.4.3 Kinetické stanovení aktivace peroxodisíranu

Tento experiment probíhal za laboratorních podmínek (teplota 22 °C), dle postupu popsaného v kapitole 3.3.1. V *Tab. 4* je uvedeno složení reakčních směsí. Přesné molární koncentrace přítomných látek jsou vypočteny v *Tab. 8* z informací v *Tab. 9* dle rovnice (15). Celkový objem reakčních směsí byl 45 ml.

Tab. 8: Složení reakčních směsí, uvedeny molární koncentrace látek v reakční směsi

Složení směsi	[I ⁻] [mol/dm ³]	[NO ₃ ⁻] [mol/dm ³]	[S ₂ O ₃ ²⁻] [mol/dm ³]	[S ₂ O ₈ ²⁻] [mol/dm ³]	[SO ₄ ²⁻] [mol/dm ³]
1	0,0667	0	0,0022	0,0667	0
2	0,0667	0	0,0022	0,0445	0,0222
3	0,0667	0	0,0022	0,0334	0,0333
4	0,0667	0	0,0022	0,0222	0,0444
5	0,0444	0,0222	0,0022	0,0667	0
6	0,0333	0,0333	0,0022	0,0667	0
7	0,0222	0,0444	0,0022	0,0667	0

Tab. 9: Parametry připravených roztoků

Látka	Molární koncentrace (resp. procentualita)
Jodid draselný	0,2000 mol/dm ³
Dusičnan draselný	0,2000 mol/dm ³
Thiosíran sodný	0,0099 mol/dm ³
Peroxodisíran sodný	0,2001 mol/dm ³
Síran sodný	0,2000 mol/dm ³
Škrob	0,2 %

Tab. 10: Výsledky experimentálních měření a vypočtená rychlostní konstanta

Složení směsi	t_1 [s]	t_2 [s]	t_3 [s]	\bar{t} [s]	k $\left[\frac{10^{-4} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}} \right]$
1	81	80	80	80,33	31,08
2	123	123	124	123,33	30,37
3	163	165	166	164,67	30,33
4	252	261	258	257,00	29,15
5	123	122	123	122,67	30,53
6	170	163	163	165,33	30,20
7	247	248	247	247,33	30,28

Pro výpočet rychlostní konstanty v Tab. 10 se jednotlivé molární koncentrace látek a reakční časy dosadí do rovnice (14), a následně se vypočítá její průměrná hodnota (číselná):

$$\{\bar{k}\} = \frac{\sum k}{n} = \frac{31,08 + 30,37 + 30,33 + 29,15 + 30,53 + 30,20 + 30,28}{7} = 30,28$$

Z výpočtů je zřejmé, že získaná hodnota rychlostní konstanty je u všech složení směsí podobná, její průměrná hodnota je $30,28 \cdot 10^{-4} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (pro reakci za zvolených podmínek).

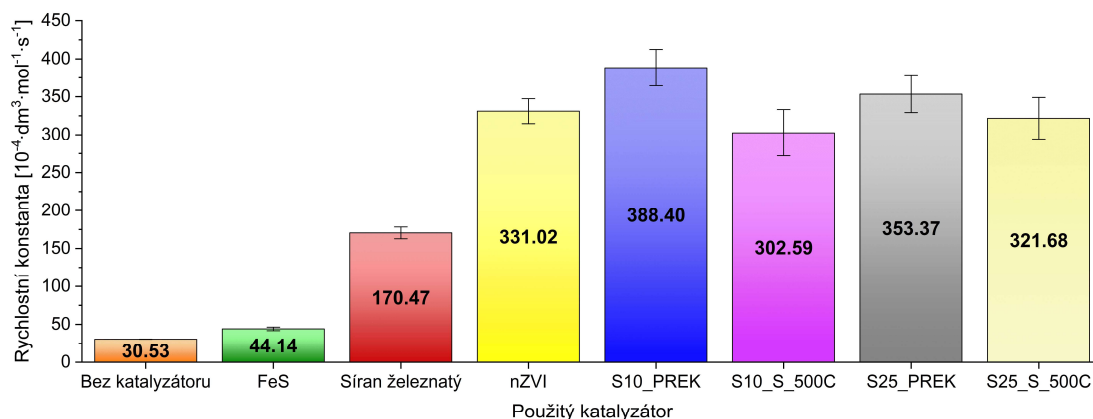
Pro přidávání katalyzátorů (viz Tab. 5) bylo využito složení směsi 5. Výsledky těchto experimentů jsou uvedeny v Tab. 11. Jsou zde zaznamenány reakční časy a výsledné rychlostní konstanty při použití daných katalyzátorů. Výpočet rychlostních konstant byl proveden podle rovnice (16), která se od rovnice (14) lišila pouze tím, že byly výpočty provedeny pro jednotlivé časy reakcí, ne pro jejich průměr. Proto byly získány tři hodnoty rychlostních konstant.

$$k_i = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{2 \cdot t_i \cdot [\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} \Rightarrow k_1 = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]}{2 \cdot t_1 \cdot [\text{I}^-][\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]} \quad (16)$$

Tab. 11: Naměřené reakční časy a vypočtené rychlostní konstanty pro složení směsi 5 za využití katalyzátorů

Katalyzátor	t_1 [s]	t_2 [s]	t_3 [s]	k_1	k_2	k_3
				$\left[\frac{10^{-4} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}\right]$	$\left[\frac{10^{-4} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}\right]$	$\left[\frac{10^{-4} \cdot \text{dm}^3}{\text{mol} \cdot \text{s}}\right]$
Bez katalyzátoru	123	122	123	30,45	30,70	30,45
FeSO₄	22	23	21	170,24	162,84	178,34
FeS	87	80	88	43,05	46,82	42,56
nZVI	12	11	11	312,10	340,48	340,48
10% S-nZVI prekurzor (S10_PREK)	10	10	9	374,52	374,52	416,14
25% S-nZVI prekurzor (S25_PREK)	10,3	11,5	10,1	363,62	325,67	370,82
10% rekr. S-nZVI (S10_S_500C)	11,6	14,0	11,8	322,87	267,52	317,39
25% rekr. S-nZVI (S25_S_500C)	10,8	11,5	12,8	346,78	325,67	292,60

Výsledky aktivace peroxodisíranu za použití katalyzátorů jsou přehledně shrnuty na Obr. 40, kde lze vidět srovnání rychlostních konstant nekatalyzované reakce a reakcí katalyzovaných. Je zobrazena průměrná hodnota rychlostní konstanty pro dané katalyzátory a její směrodatná odchylka. Jelikož byly reakce s použitím katalyzátorů mnohdy velmi rychlé (10 s), vznikala značná odchylka mezi vypočítanými hodnotami.



Obr. 40: Srovnání výsledných rychlostních konstant pro různé katalyzátory použité v reakci, v grafu je vždy zobrazena průměrná hodnota rychlostní konstanty a směrodatná odchylka jejich hodnot

Sulfidované nanočástice železa (prekurzory) měly nejvyšší hodnotu rychlostní konstanty, její průměrná hodnota pro S10_PREK byla $388,40 \cdot 10^{-4} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, průměrná hodnota pro S25_PREK byla nižší, a to $353,37 \cdot 10^{-4} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Pro přežíhané nanočástice byly zjištěny průměrné hodnoty rychlostní konstanty nižší než pro prekurzory, u S10_S_500C hodnota $302,59 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ a u S25_S_500C $321,68 \cdot 10^{-4} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Průměrná rychlostní konstanta pro nZVI byla $331,02 \cdot 10^{-4} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Sulfid železnatý byl použit hlavně pro zjištění orientační hodnoty vlivu sulfidické slupky na reaktivitu tepelně modifikovaných nanočástic, tedy zda budou tyto nanočástice reagovat jako S-nZVI, nebo spíše jako FeS. Hodnota rychlostní konstanty pro tuto látku byla výrazně nižší než u přežíhaných nanočástic (přibližně osmkrát menší). Rychlostní konstanta pro síran železnatý (železnaté ionty v rozpustné soli) měla hodnotu $170,47 \cdot 10^{-4} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

5 Diskuse výsledků

Srovnání fázového složení vzorků

V *Tab. 12* jsou přehledně shrnuty informace o průběhu změn fázového složení jednotlivých vzorků získané pomocí **dynamických** teplotních programů. u vzorku 1% S-nZVI se krystalické sulfidy železa nepodařilo identifikovat. u vzorku 5% S-nZVI se objevily při teplotě 400 °C. Vzorek 10% S-nZVI obsahoval po ochlazení 4,7 % sulfidů železa, které se objevily při teplotě 375 °C. u vzorku 25% S-nZVI se známé krystalické sulfidy železa objevily až při teplotě 475 °C, avšak již při teplotě 300 °C se nejspíš objevily krystalické sulfidy železa, které se však nepodařilo identifikovat. Je možné, že tyto sulfidy odpovídají strukturám, přítomným kolem okrajů nanočástic na TEM snímcích tohoto vzorku, viz *Obr. 33 c), d)*.

Tab. 12: Shrnutí informací o jednotlivých vzorcích získaných z dynamických měření

Vzorek	Teplota prvního výskytu známých sulfidů železa	Zastoupení krystalických sulfidů železa při 600 °C	Zastoupení krystalických sulfidů železa po ochlazení
1% S-nZVI	-	-	-
5% S-nZVI	400 °C	3,9 %	3,8 %
10% S-nZVI	375 °C	5,5 %	4,7 %
25% S-nZVI	475 °C	11,9 %	10,2 %

Tab. 13: Shrnutí informací o vzorcích získaných ze statického měření

Vzorek	Zastoupení krystalických sulfidů železa po 10 min na 500 °C	Zastoupení krystalických sulfidů železa po 720 min na 500 °C	Zastoupení krystalických sulfidů železa po ochlazení
10% S-nZVI	4,2 %	5,3 %	4,5 %
25% S-nZVI	5,4 %	7,2 %	8,5 %

V *Tab. 13* jsou přehledně shrnuty informace o průběhu fázových změn jednotlivých vzorků získané pomocí **statického** teplotního programu. Vzorek 10% S-nZVI obsahoval po 10 minutách při teplotě 500 °C (první difrakční měření na této teplotě) 4,2 % krystalických sulfidů železa, což je identické obsahu sulfidů při této teplotě v dynamickém

teplotním programu. Na konci statického teplotního programu jich vzorek obsahoval 5,3 %. Po ochlazení vzorku množství krystalických sulfidů kleslo na 4,5 %.

U vzorku 25% S-nZVI je pozorován odlišný trend. Oproti dynamickému teplotnímu programu, kdy byl obsah sulfidů při teplotě 500 °C 1,8 %, bylo nyní po 10 minutách na této teplotě identifikováno 5,4 % sulfidů železa. Tato odlišnost může být způsobena rozdílnými gradienty teplot a rychlostmi ohřevu. Po 12ti hodinách teplotního programu byl zjištěn obsah 7,2 % sulfidů. Po ochlazení však jejich množství ještě narostlo, a to na celkem 8,5 %. Oproti ostatním vzorkům a typům měření, kdy po ochlazení podíl krystalických sulfidů železa poklesl, je to poněkud překvapivé. Tento jev může být způsoben transformací metastabilních, neidentifikovaných sulfidů, stejně tak jako těch identifikovaných na troilit, který je stabilní za laboratorních podmínek.

Z dat získaných provedením difrakčních měření za laboratorní teploty byly krystalické sulfidy železa zjištěny u všech vzorků s rekrystalizovanou slupkou. Poměrně zvláštní bylo větší množství kvantifikovaných sulfidů u vzorku S5_D_600C_A, a naopak nižší u vzorku S10_D_600C_A. Toto může být způsobeno chybami kvantifikace pomocí Rietveldovy metody, kdy se obecně udává nepřesnost 1 %.

Identifikované krystalické sulfidy železa

V *Tab. 14* jsou zobrazeny informace o krystalických sulfidech železa identifikovaných v provedených difrakčních měřeních. Pyrrhotin 1C je vysokoteplotní fáze, má nejmenší základní buňku, typu NiAs. Sulfid železa pyrrhotin FeS, identifikovaný pouze u vzorku 25% S-nZVI, má také hexagonální strukturu, krystalizuje ve stejné grupě jako pyrrhotin 1C ($P6_3/mmc$), avšak poloha některých jeho difrakčních maxim se od difrakčních maxim zmíněného sulfidu liší, důvodem jsou mírně se lišící mřížkové parametry.

Po ochlazení žíhaných vzorků se vysokoteplotní sulfidy železa transformovaly na troilit. V difrakčním záznamu se to projevilo posunem difrakčních maxim. u tepelně modifikovaných vzorků 25% S-nZVI se navíc objevil pík na $24,5^\circ 2\theta$, který byl identifikován jako ortorombický pyrrhotin. Mírný rozdíl mezi polohami difrakčních maxim (nalezené $24,5^\circ$ ku $24,9^\circ 2\theta$ v databázi) může být způsoben tím, že se tento sulfid objevuje na slupce nanočástic, tím pádem může docházet k napětí způsobenému pnutí a zakřivením slupky. Proto může dojít ke zvýšení mřížkových parametrů a posunu difrakčních maxim k nižším úhlům 2θ .

Tab. 14: Parametry identifikovaných sulfidů železa

Název, vzorec	Struktura	Mřížkové parametry	Prostorová grupa	Poloha hlavních difrakčních maxim
Pyrhotin 1C	hexagonální	a = b = 3,55 Å; c = 5,81 Å	$P6_3/mmc$	33,8°; 38,4°; 50,1°; 60,4° a 66,1° 2θ
FeS pyrhotin	hexagonální	a = b = 3,45 Å; c = 5,72 Å	$P6_3/mmc$	39,5°, 51,3° 2θ
Troilit	hexagonální	a = b = 5,99 Å; c = 11,71 Å	$P\bar{6}2c$	34,7°; 39,2°; 50,5°; 62,2°; 66,3° 2θ
Pyrhotin (Fe_{0,91}S)	ortorombická	a = 6,89 Å; b = 11,95 Å; c = 5,74 Å	$F2dd$	24,9° 2θ

Na transformaci a vznik fází po ochlazení vzorku má velký vliv i rychlost ochlazování, změny tlaků a použité podmínky.

Rekrystalizace sulfidické slupky vzorku 25% S-nZVI

U difrakčních měření vzorku 25% S-nZVI se hlavně v oblasti mezi 20° až 45° 2θ objevilo mnoho difrakčních maxim, která se nepodařilo zdárně identifikovat (viz kapitola 4.1.4). Jelikož se tato maxima vyskytují pouze u tohoto konkrétního vzorku, tedy u vzorku s nejvyšším podílem síry, je možné odhadnout, že budou příslušet sulfidům železa nebo jiným sloučeninám obsahujícím síru. Jelikož sulfidická slupka může být velmi tenká, sulfidy železa by se mohly vyskytovat ve formě nízkodimenzionálních (2D) materiálů. Je tedy možné, že jsou potlačené některé krystalové roviny, proto jim nepřísluší difrakční maxima o odpovídající intenzitě, naopak jiné roviny mohou mít tím pádem vyšší intenzitu difrakčních maxim než u makroskopického materiálu.

Z fázového diagramu soustavy Fe–S (*Obr. 6*) lze vyčíst, že od teploty 310 °C by se měl vyskytovat pouze pyrhotin 1C nebo pyrit. u vzorku 25% je z průběhu dynamického měření patrné, že od teploty 300 °C se objevují určité sulfidy železa, které však zanikají až při teplotě kolem 500 °C. Pomocí rentgenové difrakce byly polohy daných difrakčních maxim porovnány v databázi se záznamem pyritu, který přichází v úvahu, avšak mezi záznamy nebyla nalezena žádná shoda. Také srovnání s difrakčním záznamem síry, která by za daných podmínek mohla existovat, nebylo úspěšné. Tento jev by se dal vysvětlit existencí metastabilního sulfidu železa, tedy takového, který by klasicky za daných

podmínek neexistoval, avšak v nanometrických rozměrech je jeho existence možná. Obvykle se však pozoruje spíše jev opačný, tedy že daný materiál existuje ve formě nanočástic za nižší teploty než makroskopický materiál (viz odstavec o wüstitu níže). Avšak existence nanočástic při vyšších teplotách, než je typické pro makroskopický materiál obvykle pozorována není.

Obsah železa alfa během zahřívání vzorku S25_D_600C velmi poklesl (pod 80 %). Železo v takto nízkém zastoupení by mohlo ztratit část redoxního potenciálu. Díky přítomnosti magnetitu a troilitu ve velkém množství by mohlo dojít k omezení elektronového transferu z reaktivního jádra na povrch nanočástic, což by mohlo mít vliv i na reaktivitu daných nanočástic.

Výskyt oxidů železa

Poměrně zajímavý je výskyt wüstitu (FeO) při teplotách pod 300 °C (vzorky 1%, 5% a 10% S-nZVI). Z fázového diagramu soustavy Fe–O (*Obr. P1*) je totiž zřejmé, že FeO je za atmosférického tlaku stabilní až od teploty 570 °C. Za laboratorní teploty (za normálního tlaku) by tedy vůbec existovat neměl. Jeho výskyt od 570 °C dokázán byl, jelikož při teplotě 600 °C se u všech vzorků wüstit objevil. Avšak u materiálů s rekrystalizovanou slupkou se neprokázal. Tento fenomén není omezený pouze touto prací, ve článku [10] se vyskytl stejný jev. Při difrakčním měření S-nZVI při laboratorní teplotě se autorům také podařilo wüstit identifikovat. Tento jev by se mohl vysvětlit nanočásticovým charakterem wüstitu. Pod teplotu 570 °C je totiž metastabilní, rozkládá se na železo a magnetit. Ve formě nanočástic však jeho chování může být odlišné od chování makroskopického materiálu, a proto by mohl existovat například i při laboratorní teplotě. Zajímavý je také jeho vysoký obsah na 600 °C u vzorku S25_D_600C, s ohledem na to, že se na rozdíl od ostatních vzorků neobjevil při nižších teplotách.

Obsah magnetitu s rostoucí teplotou u všech vzorků rostl. Jelikož se ohřev odehrával v inertních podmínkách plynného dusíku, jeho vznik nejspíše nebyl zcela zapříčiněn oxidací železa. Je tedy možné, že i magnetit je u výchozích S-nZVI částečně amorfní a teprve s rostoucí teplotou dochází ke zvýšení jeho krystalinity.

Neidentifikovaná difrakční maxima

Na všech difrakčních záznamech (vysokoteplotní experimenty i měření za laboratorní teploty) se vyskytovaly píky na pozicích 37° a 57° 2θ. Tato difrakční maxima se také objevila u specifického měření vzorku nemodifikovaného nZVI. Přesto se je nezdařilo

spolehlivě identifikovat. Tato maxima jsou tedy vlastností vzorku. Není jisté, zda patří jedné, nebo více látkám. S využitím RTG spekter získaných metodou EDS byly při pokusech o přiřazení těchto maxim vzaty do úvahy všechny prvky, které metoda identifikovala. Žádné nalezené sloučeniny však uspokojivě neodpovídaly daným píkům. Jev by také bylo možné vysvětlit nanočásticovým charakterem vzorku (vyšší intenzita některých krystalových rovin, projev jiných krystalových rovin potlačen).

U XRD měření prekurzorů a vzorků s rekrystalizovanou sulfidickou slupkou za laboratorní teploty se kromě difrakčních maxim na 37° a 57° objevilo také difrakční maximum na pozici $69^\circ 2\theta$. u dynamických a statických měření se na této pozici žádné výrazné maximum nevyskytlo, proto je možné, že by jeho výskyt mohl být zapříčiněn daným měřením (reakce materiálů, nečistota, vyšší přesnost měření za standardní konfigurace). Byla změřena samotná destička (bez vzorku) s fólií, pro vyloučení jejího vlivu. Žádné difrakční maximum se však na dané pozici neobjevilo.

Aktivace peroxodisíranu

Z výsledků aktivace peroxodisíranu za využití připravených materiálů (prekurzorů a tepelně modifikovaných částice S-nZVI) lze vyvodit zajímavé závěry. Obecně platí, že čím vyšší je hodnota rychlostní konstanty, tím vyšší je rychlost a míra generace reaktivních síranových radikálů. U nZVI bylo dosaženo 10x vyšší hodnoty než u nekatalyzované reakce, což je způsobeno reaktivitou nanočástic, jejich velkých povrchem a také přítomností oxohydroxidové slupky. Avšak takto vysoká hodnota rychlostní konstanty může být v reálných aplikacích (dekontaminace, oxidace nežádoucích látek) problémem. Je-li hodnota rychlostní konstanty příliš vysoká, ke generaci reaktivních radikálů dochází velmi rychle, a proto reagují s jejich okolím, tím pádem může dojít k omezení žádané reakce s kontaminantem. Proto je snahou u nZVI a S-nZVI hodnotu rychlostní konstanty spíše snížit, aby došlo k obnovení selektivity vůči kontaminantům.

Pro připravené S-nZVI (prekurzory), byly hodnoty rychlostních konstant ještě vyšší než u samotného nZVI, nejspíše kvůli vyššímu podílu iontů Fe^{2+} . Naopak průměrné hodnoty rychlostních konstant pro oba tepelně modifikované materiály jsou nižší než pro nZVI. Přesto tyto výsledky naznačují, že nanočástice s rekrystalizovanou sulfidickou slupkou stále reagují spíše jako S-nZVI než FeS. Z důvodu nízkých reakčních časů měly zjištěné hodnoty rychlostních konstant v rámci katalyzátorů dosti široký rozptyl.

Další poznatky

V průběhu práce bylo zjištěno, že ačkoliv je v literatuře zdůrazňována stabilita sulfidovaných nanočástic železa, připravené S-nZVI (prekurzory) byly pyroforické a agregovaly. Rozdíl mezi touto prací a literaturou však tkví v sušení nanočástic. Zatímco v literatuře autoři většinou pracují s nanočásticemi S-nZVI v roztoku (suspenzi), v této práci se pracovalo s vysušenými nanočásticemi S-nZVI ve formě prášku. Nanočástice s rekrystalizovanou slupkou byly na vzduchu stabilnější, jejich oxidace nebyla bouřlivá jako u prekurzorů. Sulfidy obsažené v sulfidické slupce neoxidovaly na sírany, což by bylo možno očekávat dle informací v článku [18]. Pomocí XPS bylo zjištěno, že se síra obsažená v rekrystalizované slupce vyskytovala ve vazbě jen se železem, přestože byly vzorky delší dobu vystaveny působení kyslíku. Nebyla pozorována degradace jejich slupky. Toto má velký potenciál na sanační aplikace S-nZVI s rekrystalizovanou sulfidickou slupkou a obecně použití, jelikož by odpadla nutnost jejich skladování v inertním prostředí nebo v suspenzi.

Během nespočtu provedených difrakčních měření byla zjištěna důležitost práce s teplotní komorou v inertním prostředí. Došlo-li k otevření teplotní komory na vzduchu, vzorek při následném difrakčním měření oxidoval. Nebylo možné komoru zcela zbavit kyslíku i přes důsledný proplach plynným dusíkem vysoké čistoty. Bylo zjištěno, že na oxidaci vzorku se také podílely hadice vedoucí inertní plyn, pravděpodobně skrze ně docházelo k difuzi kyslíku.

6 Závěr

Cílem této práce bylo nejprve syntetizovat nanočástice železa, provést rekrystalizaci sulfidické slupky na jejich povrchu pomocí vysokoteplotní rentgenové difrakce (VT-XRD) a v neposlední řadě otestovat vliv rekrystalizace slupky na reaktivitu částic.

Na základě provedených vysokoteplotních experimentů, kdy buď docházelo k postupnému ohřívání vzorku, nebo k jeho žihání při konstantní teplotě, byly sulfidické slupky na povrchu nanočástic železa úspěšně rekrystalizovány. Tento fakt byl prokázán následnou komplexní materiálovou charakterizací pomocí metod XRD, TEM a XPS. Sulfidická slupka na povrchu nanočástic byla rekrystalizována na stabilnější a strukturně více uspořádané formy sulfidů železa. Tyto formy se podařilo identifikovat jako pyrrhotin 1C, troilit a ortorombický pyrrhotin. Jejich obsahy byly stanoveny v rámci jednotek hmotnostních procent. Většina připravených materiálů byla stabilní na vzduchu, nedocházelo k jejich prudké oxidaci. Byly definovány optimální podmínky pro rekrystalizaci sulfidické slupky: teplota 500 °C, délka žihání při této teplotě 12 hodin, za inertní dusíkové atmosféry. Byl také potvrzen vliv charakteru krystalické sulfidické slupky na reaktivitu nanočástic, a to pomocí aktivace peroxodisíranu.

Dosažené výsledky jsou velmi slibné, dají se dále rozvíjet, může být například detailněji prozkoumána reaktivita tepelně modifikovaných materiálů s kontaminanty nebo studován vliv rychlosti a podmínek ochlazování vzorku na jeho fázové složení při laboratorní teplotě. V práci se nepodařilo vyřešit všechny nejasnosti vyplývající z výsledků experimentů, proto na tyto výsledky může být dále navázáno.

7 Summary

The aim of this work was to synthesize iron nanoparticles, carry out recrystallization of the sulfide shell on their surface using high-temperature X-ray diffraction (VT-XRD) and eventually to test the effect of the shell's recrystallization on the particle's reactivity.

Based on the high-temperature experiments, when the sample was either gradually heated or annealed at a constant temperature, the sulfide shells on the surface of the iron nanoparticles were successfully recrystallized. This fact was proven by subsequent comprehensive material characterization using XRD, TEM and XPS. The sulfide shell on the surface of the nanoparticles was recrystallized to more stable and structurally ordered forms of iron sulfides. These forms were identified as 1C pyrrhotite, troilite and orthorhombic pyrrhotite. Their contents were determined in units of weight percent. Most of the prepared materials were stable in air, their exothermic oxidation did not occur. The optimal conditions for the recrystallization of the sulfide shell were defined: temperature 500 °C, duration of annealing at this temperature 12 hours, under an inert nitrogen atmosphere. The effect of the nature of the crystalline sulfide shell on the reactivity of the nanoparticles was also confirmed, with the help of persulfate activation.

The achieved results are very promising and can be further developed, for example, the reactivity of thermally modified materials with contaminants can be investigated in more detail or the effect of the sample cooling speed and conditions on its phase composition at laboratory temperature can be studied. It was not possible to resolve all the ambiguities arising from the results of the experiments, therefore these results can be further developed.

8 Citace

- [1] WANG, Chuan-Bao a Wei-Xian ZHANG. Synthesizing Nanoscale Iron Particles for Rapid and Complete Dechlorination of TCE and PCBs. *Environmental Science and Technology* [online]. 1997, **31**(7), 2154–2156. Dostupné z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/es970039c>
- [2] FAN, Dimin, Ying LAN, Paul G. TRATNYEK, Richard L. JOHNSON, Jan FILIP, Denis M. O'CARROLL, Ariel NUNEZ GARCIA a Abinash AGRAWAL. *Sulfidation of Iron-Based Materials: a Review of Processes and Implications for Water Treatment and Remediation* [online]. B.m.: American Chemical Society. 21. listopad 2017. ISSN 15205851. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.7b04177
- [3] CARLSON, J. J. a S. K. KAWATRA. Factors affecting zeta potential of iron oxides. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review* [online]. 2013, **34**(5), 269–303. ISSN 15477401. Dostupné z: doi:10.1080/08827508.2011.604697
- [4] PHENRAT, Tanapon, Navid SALEH, Kevin SIRK, Robert D. TILTON a Gregory v. LOWRY. Aggregation and sedimentation of aqueous nanoscale zerovalent iron dispersions. *Environmental Science and Technology* [online]. 2007, **41**(1), 284–290. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es061349a
- [5] KVÍTEK, Libor a Aleš PANÁČEK. *Základy koloidní chemie*. 1. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2007. ISBN 9788024416694.
- [6] HE, Feng, Dongye ZHAO, Juncheng LIU a Christopher B. ROBERTS. Stabilization of Fe - Pd nanoparticles with sodium carboxymethyl cellulose for enhanced transport and dechlorination of trichloroethylene in soil and groundwater. *Industrial and Engineering Chemistry Research* [online]. 2007, **46**(1), 29–34. ISSN 08885885. Dostupné z: doi:10.1021/ie0610896
- [7] MIROSLAV ČERNÍK a KOLEKTIV. *Chemicky podporované in situ sanační technologie*. B.m.: Vydavatelství VŠCHT Praha, 2010. ISBN 978-80-7080-767-5.
- [8] SOUKUPOVÁ, Jana, Radek ZBOŘIL, Ivo MEDŘÍK, Jan FILIP, Klára ŠAFÁŘOVÁ, Radim LEDL, Miroslav MAŠLÁŇ, Jaroslav NOSEK a Miroslav ČERNÍK. Highly concentrated, reactive and stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles: Direct surface and site application. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2015, **262**, 813–822. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2014.10.024
- [9] KAŠLÍK, Josef, Jan KOLAŘÍK, Jan FILIP, Ivo MEDŘÍK, Ondřej TOMANEC, Martin PETR, Ondřej MALINA, Radek ZBOŘIL a Paul G. TRATNYEK. Nanoarchitecture of advanced core-shell zero-valent iron particles with controlled reactivity for contaminant removal. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2018, **354**, 335–345. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2018.08.015
- [10] BRUMOVSKÝ, Miroslav, Jan FILIP, Ondřej MALINA, Jana OBORNÁ, Ondra SRAČEK, Thomas G. REICHENAUER, Pavlína ANDRÝSKOVÁ a Radek ZBOŘIL. Core-shell Fe/Fe₀ nanoparticles with controlled shell thickness for enhanced trichloroethylene removal. *ACS Applied Materials and Interfaces* [online]. 2020, **12**(31), 35424–35434. ISSN 19448252. Dostupné z: doi:10.1021/acsami.0c08626
- [11] ELJAMAL, Osama, Relebohile MOKETE, Nobuhiro MATSUNAGA a Yuji SUGIHARA. Chemical pathways of Nanoscale Zero-Valent Iron (NZVI) during its transformation in aqueous solutions. *Journal of Environmental Chemical Engineering* [online]. 2018, **6**(5), 6207–6220. ISSN 22133437. Dostupné z: doi:10.1016/j.jece.2018.09.012
- [12] FILIP, Jan, František KARLICKÝ, Zdeněk MARUŠÁK, Petr LAZAR, Miroslav ČERNÍK, Michal OTYEPKA a Radek ZBOŘIL. Anaerobic reaction of nanoscale zerovalent

- iron with water: Mechanism and kinetics. *Journal of Physical Chemistry C* [online]. 2014, **118**(25), 13817–13825. ISSN 19327455. Dostupné z: doi:10.1021/jp501846f
- [13] BRUMOVSKÝ, Miroslav, Jana OBORNÁ, Petr LACINA, Michal HEGEDŮS, Ondra SRACEK, Jan KOLAŘÍK, Martin PETR, Josef KAŠLÍK, Thilo HOFMANN a Jan FILIP. Sulfidated nano-scale zerovalent iron is able to effectively reduce in situ hexavalent chromium in a contaminated aquifer. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2021, **405**. ISSN 18733336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2020.124665
- [14] REINSCH, Brian C., Brady FORSBERG, R. Lee PENN, Christopher S. KIM a Gregory v. LOWRY. Chemical transformations during aging of zerovalent iron nanoparticles in the presence of common groundwater dissolved constituents. *Environmental Science and Technology* [online]. 2010, **44**(9), 3455–3461. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es902924h
- [15] LIU, Yueqiang a Gregory v. LOWRY. Effect of particle age (Fe₀ content) and solution pH on NZVI reactivity: H₂ evolution and TCE dechlorination. *Environmental Science and Technology* [online]. 2006, **40**(19), 6085–6090. ISSN 0013936X. Dostupné z: doi:10.1021/es060685o
- [16] AMBIKA, Selvaraj, M. DEVASENA a Indumathi Manivannan NAMBI. Synthesis, characterization and performance of high energy ball milled meso-scale zero valent iron in Fenton reaction. *Journal of Environmental Management* [online]. 2016, **181**, 847–855. ISSN 10958630. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2016.06.054
- [17] ARAGAW, Tadele Assefa, Fekadu Mazengiaw BOGALE a Belete Asefa ARAGAW. Iron-based nanoparticles in wastewater treatment: a review on synthesis methods, applications, and removal mechanisms. *Journal of Saudi Chemical Society* [online]. 2021, **25**(8). ISSN 13196103. Dostupné z: doi:10.1016/j.jscs.2021.101280
- [18] LIU, Ruiqiang a Rattan LAL. *Nanoenhanced materials for reclamation of mine lands and other degraded soils: a review* [online]. 2012. ISSN 16879503. Dostupné z: doi:10.1155/2012/461468
- [19] NUNEZ GARCIA, Ariel, Hardiljeet K. BOPARAI, Cjestmir v. DE BOER, Ahmed I.A. CHOWDHURY, Chris M.D. KOCUR, Leanne M. AUSTRINS, Jose HERRERA a Denis M. O'CARROLL. Fate and transport of sulfidated nano zerovalent iron (S-nZVI): a field study. *Water Research* [online]. 2020, **170**. ISSN 18792448. Dostupné z: doi:10.1016/j.watres.2019.115319
- [20] SEMERÁD, Jaroslav, Jan FILIP, Alena ŠEVCŮ, Miroslav BRUMOVSKÝ, Nhung H.A. NGUYEN, Jiří MIKŠÍČEK, Tomáš LEDERER, Alena FILIPOVÁ, Jana BOHÁČKOVÁ a Tomáš CAJTHAML. Environmental fate of sulfidated nZVI particles: The interplay of nanoparticle corrosion and toxicity during aging. *Environmental Science: Nano* [online]. 2020, **7**(6), 1794–1806. ISSN 20518161. Dostupné z: doi:10.1039/d0en00075b
- [21] LI, Jinxiang, Xueying ZHANG, Yuankui SUN, Liping LIANG, Bingcai PAN, Weiming ZHANG a Xiaohong GUAN. Advances in Sulfidation of Zerovalent Iron for Water Decontamination. *Environmental Science and Technology* [online]. 2017, **51**(23), 13533–13544. ISSN 15205851. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.7b02695
- [22] ZHU, Xiaowei, Thao Thi LE, Jiangkun DU, Tiantian XU, Yayun CUI, Haibo LING a Sang Hoon KIM. Novel core-shell sulfidated nano-Fe(0) particles for chromate sequestration: Promoted electron transfer and Fe(II) production. *Chemosphere* [online]. 2021, **284**. ISSN 18791298. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2021.131379
- [23] FAN, Dimin, Graham O'BRIEN JOHNSON, Paul G. TRATNYEK a Richard L. JOHNSON. Sulfidation of nano zerovalent iron (nZVI) for improved selectivity during in-situ chemical reduction (ISCR). *Environmental Science and Technology* [online]. 2016, **50**(17), 9558–9565. ISSN 15205851. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.6b02170

- [24] XU, Jiang, Zhen CAO, He ZHOU, Zimo LOU, Yan WANG, Xinhua XU a Gregory v. LOWRY. Sulfur Dose and Sulfidation Time Affect Reactivity and Selectivity of Post-Sulfidized Nanoscale Zerovalent Iron. *Environmental Science and Technology* [online]. 2019, **53**(22), 13344–13352. ISSN 15205851. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.9b04210
- [25] GONG, Yanyan, Longshuang GAI, Jingchun TANG, Jie FU, Qilin WANG a Eddy Y. ZENG. Reduction of Cr(VI) in simulated groundwater by FeS-coated iron magnetic nanoparticles. *Science of the Total Environment* [online]. 2017, **595**, 743–751. ISSN 18791026. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2017.03.282
- [26] LI, Fengmin, Yue ZHANG, Boyang TIAN, Zheng ZHOU, Li YE, Jesse C. CAROZZA, Wensheng YAN, Haixiang HAN a Chunhua XU. Phase evolution of the surface iron (hydr)oxides to the iron sulfide through anion exchange during sulfidation of zero valent iron. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2022, **424**. ISSN 18733336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2021.127486
- [27] XU, Jiang, Yan WANG, Cindy WENG, Weiliang BAI, Yang JIAO, Ralf KAEGLI a Gregory v. LOWRY. Reactivity, Selectivity, and Long-Term Performance of Sulfidized Nanoscale Zerovalent Iron with Different Properties. *Environmental Science and Technology* [online]. 2019, **53**(10), 5936–5945. ISSN 15205851. Dostupné z: doi:10.1021/acs.est.9b00511
- [28] XU, Hao, Mengxi GAO, Xi HU, Yonghua CHEN, Yan LI, Xinyu XU, Riqing ZHANG, Xiong YANG, Chunfang TANG a Xinjiang HU. a novel preparation of S-nZVI and its high efficient removal of Cr(VI) in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2021, **416**. ISSN 18733336. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2021.125924
- [29] MULLET, Martine, Sophie BOURSQUOT, Mustapha ABDELMOULA, Jean-Marie GÉNIN a Jean-Jacques EHRHARDT. Surface chemistry and structural properties of mackinawite prepared by reaction of sulfide ions with metallic iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. 2002, **66**(5), 829–836. ISSN 0016-7037. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0016-7037\(01\)00805-5](https://doi.org/10.1016/S0016-7037(01)00805-5)
- [30] CSÁKBERÉNYI-MALASICS, Dorottya, Juan Diego RODRIGUEZ-BLANCO, Viktória Kovács KIS, Aleksander REČNIK, Liane G. BENNING a Mihály PÓSFAL. Structural properties and transformations of precipitated FeS. *Chemical Geology* [online]. 2012, **294–295**, 249–258. ISSN 00092541. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemgeo.2011.12.009
- [31] RICKARD, David a George W. LUTHER. Chemistry of iron sulfides. *Chemical Reviews* [online]. 2007, **107**(2), 514–562. ISSN 00092665. Dostupné z: doi:10.1021/cr0503658
- [32] LENNIE, Alistair a David J VAUGHAN. Spectroscopic studies of iron sulfide formation and phase relations at low temperatures. *Geochemical Society* [online]. 1996, **5**, 117–131. Dostupné z: https://www.geochemsoc.org/files/5214/1270/1020/SP-5_117-132_Lennie.pdf
- [33] BAI, Pengpeng, Shuqi ZHENG, Changfeng CHEN a Hui ZHAO. Investigation of the iron-sulfide phase transformation in nanoscale. *Crystal Growth and Design* [online]. 2014, **14**(9), 4295–4302. ISSN 15287505. Dostupné z: doi:10.1021/cg500333p
- [34] MULTANI, Ravinder S. a Kristian E. WATERS. a review of the physicochemical properties and flotation of pyrrhotite superstructures (4C – Fe₇S₈/ 5C – Fe₉S₁₀) in Ni-Cu sulphide mineral processing. *Canadian Journal of Chemical Engineering* [online]. 2018, **96**(5), 1185–1206. ISSN 1939019X. Dostupné z: doi:10.1002/cjce.23099
- [35] MORIMOTO, Nobuo, Hiromoto NAKAZAWA, Katsuhisa NISHIGUCHI a Masayasu TOKONAMI. Pyrrhotites: Stoichiometric Compounds with Composition Fe_{n-1}S_{n} (n ≥ 8). *New Series* [online]. 1970, **168**(3934), 964–966. Dostupné z: <https://www.jstor.org/stable/1729331>

- [36] DZADE, Nelson Y. a Nora H. DE LEEUW. Periodic DFT+U investigation of the bulk and surface properties of marcasite (FeS₂). *Physical Chemistry Chemical Physics* [online]. 2017, **19**(40), 27478–27488. ISSN 14639076. Dostupné z: doi:10.1039/c7cp04413e
- [37] CHEN, Yan Hong, Yen Hua CHEN, Wen Dung HSU, Yin Chia CHANG, Hwo Shuenn SHEU, Jey Jau LEE a Shih Kang LIN. Using the high-temperature phase transition of iron sulfide minerals as an indicator of fault slip temperature. *Scientific Reports* [online]. 2019, **9**(1). ISSN 20452322. Dostupné z: doi:10.1038/s41598-019-44319-8
- [38] ZAVRAZHNOVA, Alexander, Alexander NAUMOV, Andrew KOSYAKOV, Sergey BEREZIN, Vyacheslav VOLKOV a Anastasya SERGEEVA. The iron sulfides crystal growth from the halide melts. *Materials Research* [online]. 2018, **21**(4). ISSN 19805373. Dostupné z: doi:10.1590/1980-5373-mr-2017-0648
- [39] PECHARSKY, Vitalij K. a Peter Y. ZAVALIJ. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials* [online]. Boston, MA: Springer US, 2009. ISBN 978-0-387-09578-3. Dostupné z: doi:10.1007/978-0-387-09579-0
- [40] DINNEBIER, Robert E. a Simon J. L. BILLINGE. *Powder Diffraction Theory and Practice*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2008. ISBN 978 0 85404 231 9.
- [41] KUBÍNEK, Roman, Milan VŮJTEK a Miroslav MAŠLÁŇ. *Nanoskopie*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2012. ISBN 978-80-244-3102-4.
- [42] VERMA, H. R. *Atomic and Nuclear Analytical Methods* [online]. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin, Heidelberg, 2007. ISBN 978-3-540-30277-3. Dostupné z: doi:https://doi.org/10.1007/978-3-540-30279-7
- [43] GRECZYNSKI, G. a L. HULTMAN. Towards reliable X-ray photoelectron spectroscopy: Sputter-damage effects in transition metal borides, carbides, nitrides, and oxides. *Applied Surface Science* [online]. 2021, **542**. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2020.148599
- [44] MOEWS JR., P. C. a R. H. PETRUCCI. The Oxidation of Iodide Ion by Persulfate Ion. *Journal of Chemical Education* [online]. 1964, **41**(10), 549–551. Dostupné z: https://doi.org/10.1021/ed041p549
- [45] LI, Zhi Feng, Ye GAO, Guang Ming CAO a Zhen Yu LIU. High-efficiency reduction behavior for the oxide scale formed on hot-rolled steel in a mixed atmosphere of hydrogen and argon. *Journal of Materials Science* [online]. 2020, **55**(4), 1826–1839. ISSN 15734803. Dostupné z: doi:10.1007/s10853-019-04027-0

9 Použité zkratky

BET	Brunauer-Emmett-Tellerův model
CMC	Karboxymethyl celulóza (carboxymethyl cellulose)
cps/eV	Počet za sekundu na elektronvolt (counts per second per electron-volt)
DLS	Metoda dynamického rozptylu světla (dynamic light scattering)
EDS	Energiově disperzní spektroskopie (energy dispersive spectroscopy)
hm. %	Hmotnostní procenta
IEP	Izoelektrický bod (isoelectric point)
mZVI	Mikročástice nulamocného železa (microscale zerovalent iron)
nZVI	Nanočástice nulamocného železa (nanoscale zerovalent iron)
ORP	Redoxní potenciál (oxidation-reduction potential)
PCB	Polychlorované bifenyly
RPM	Otáčky za minutu (rotations per minute)
RT	Pokožová/laboratorní teplota (room temperature)
RTG	Rentgen, rentgenová
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie (scanning electron microscopy)
S-nZVI	Sulfidované částice nulamocného železa (sulfidated nano zerovalent iron)
SSA	Specifická plocha povrchu (specific surface area)
TCE	Trichlorethylen
TEM	Transmisní elektronová mikroskopie (transmission electron microscopy)
TGA	Termogravimetrická analýza
VT-XRD	Rentgenová difrakce při měnící se teplotě (variable temperature X-Ray diffraction)
WDS	Vlnově disperzní spektroskopie (wavelength dispersive spectroscopy)
XPS	Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (X-Ray photoelectron spectroscopy)
XRD	Rentgenová difrakce (X-Ray diffraction)

Přílohy

Tab. P1: Závislost fázového složení na teplotě pro vzorek 1% S-nZVI, měření po ochlazení je označeno jako RT (teplota 30 °C)

Teplota [°C]	Železo ($\alpha - \text{Fe}^0$) [hm. %]	Magnetit (Fe_3O_4) [hm. %]	Wüstit (FeO) [hm. %]
30	95,3	4,7	
50	93,9	5,4	0,7
100	93,1	5,9	1,0
125	94,3	4,9	0,8
150	94,5	4,8	0,7
175	92,9	6,4	0,7
200	93,4	5,8	0,8
225	94,1	5,3	0,6
250	94,0	5,5	0,5
275	92,4	7,6	
300	92,0	8,0	
325	92,2	7,8	
350	90,8	9,2	
375	91,1	8,9	
400	91,5	8,5	
425	90,3	9,7	
450	89,1	10,9	
475	90,1	9,9	
500	89,1	10,9	
525	90,4	9,6	
550	90,1	9,9	
575	90,7	9,3	
600	89,7	9,1	1,2
RT	90,3	9,7	

Tab. P2: Závislost fázového složení na teplotě pro vzorek 5% S-nZVI, měření po ochlazení je označeno jako RT (teplota 30 °C)

Teplota [°C]	Železo ($\alpha - \text{Fe}^0$) [hm. %]	Magnetit (Fe_3O_4) [hm. %]	Wüstit (FeO) [hm. %]	Pyrhotin 1C (FeS) [hm. %]	Troilit (FeS) [hm. %]
25	94,0	5,5	0,5		
50	93,0	6,2	0,8		
100	94,6	5,0	0,4		
125	93,9	5,5	0,6		
150	92,0	7,2	0,8		
175	94,7	4,7	0,6		
200	93,6	6,1	0,3		
225	94,0	5,8	0,2		
250	94,1	5,9			
275	92,6	7,4			
300	91,9	8,1			
325	92,5	7,5			
350	91,2	8,8			
375	92,1	7,9			
400	90,9	8,6		0,5	
425	91,0	8,0		1,0	
450	89,4	8,8		1,8	
475	89,9	8,0		2,1	
500	87,9	8,8		3,3	
525	87,8	9,1		3,1	
550	86,9	10,1		3,0	
575	88,8	7,6	0,3	3,3	
600	87,3	6,8	2,0	3,9	
RT	85,2	11,0			3,8

Tab. P3: Závislost fázového složení na teplotě pro vzorek 10% S-nZVI, měření po ochlazení je označeno jako RT (teplota 30 °C)

Teplota [°C]	Železo ($\alpha - \text{Fe}^0$) [hm. %]	Magnetit (Fe_3O_4) [hm. %]	Wüstit (FeO) [hm. %]	Pyrhotin 1C (FeS) [hm. %]	Troilit (FeS) [hm. %]
25	95,2	4,8			
50	95,4	4,2	0,4		
100	94,2	5,4	0,4		
125	94,3	5,2	0,5		
150	94,3	5,5	0,2		
175	94,8	4,9	0,3		
200	94,9	5,1			
225	94,7	5,3			
250	93,2	6,8			
275	93,5	6,5			
300	92,4	7,6			
325	92,0	8,0			
350	92,4	7,6			
375	92,3	7,6		0,1	
400	91,7	7,8		0,5	
425	89,6	8,9		1,5	
450	89,1	7,3		3,6	
475	87,9	8,6		3,5	
500	87,5	8,3		4,2	
525	86,8	8,1		5,1	
550	88,0	7,1		4,9	
575	86,8	7,6	0,2	5,4	
600	87,3	5,1	2,1	5,5	
RT	86,4	8,9			4,7

Tab. P4: Závislost fázového složení na teplotě pro vzorek 25% S-nZVI, měření po ochlazení je označeno jako RT (teplota 30 °C)

Teplota [°C]	Železo ($\alpha - \text{Fe}^0$) [hm. %]	Magnetit (Fe_3O_4) [hm. %]	Wüstit (FeO) [hm. %]	Pyrhotin 1C (FeS) [hm. %]	Pyrhotin (FeS) [hm. %]	Troilit (FeS) [hm. %]
25	93,4	6,6				
50	92,7	7,3				
100	94,0	6,0				
125	93,2	6,8				
150	93,9	6,1				
175	93,4	6,6				
200	92,7	7,3				
225	93,0	7,0				
250	93,0	7,0				
275	92,8	7,2				
300	93,6	6,4				
325	92,7	7,3				
350	92,4	7,6				
375	92,2	7,8				
400	92,7	7,3				
425	90,8	9,2				
450	91,7	8,3				
475	90,9	8,8		0,3		
500	89,5	8,7		1,8		
525	85,6	7,3		3,9	3,2	
550	82,2	7,6		5,6	4,6	
575	79,1	9,2		7,0	4,7	
600	74,8	6,4	6,9	7,2	4,7	
RT	78,6	11,2				10,2

Tab. P5: Závislost fázového složení na čase při konstantní teplotě 500 °C pro vzorek 10% S-nZVI, START = měření při teplotě 25 °C, END = měření po ochlazení (RT)

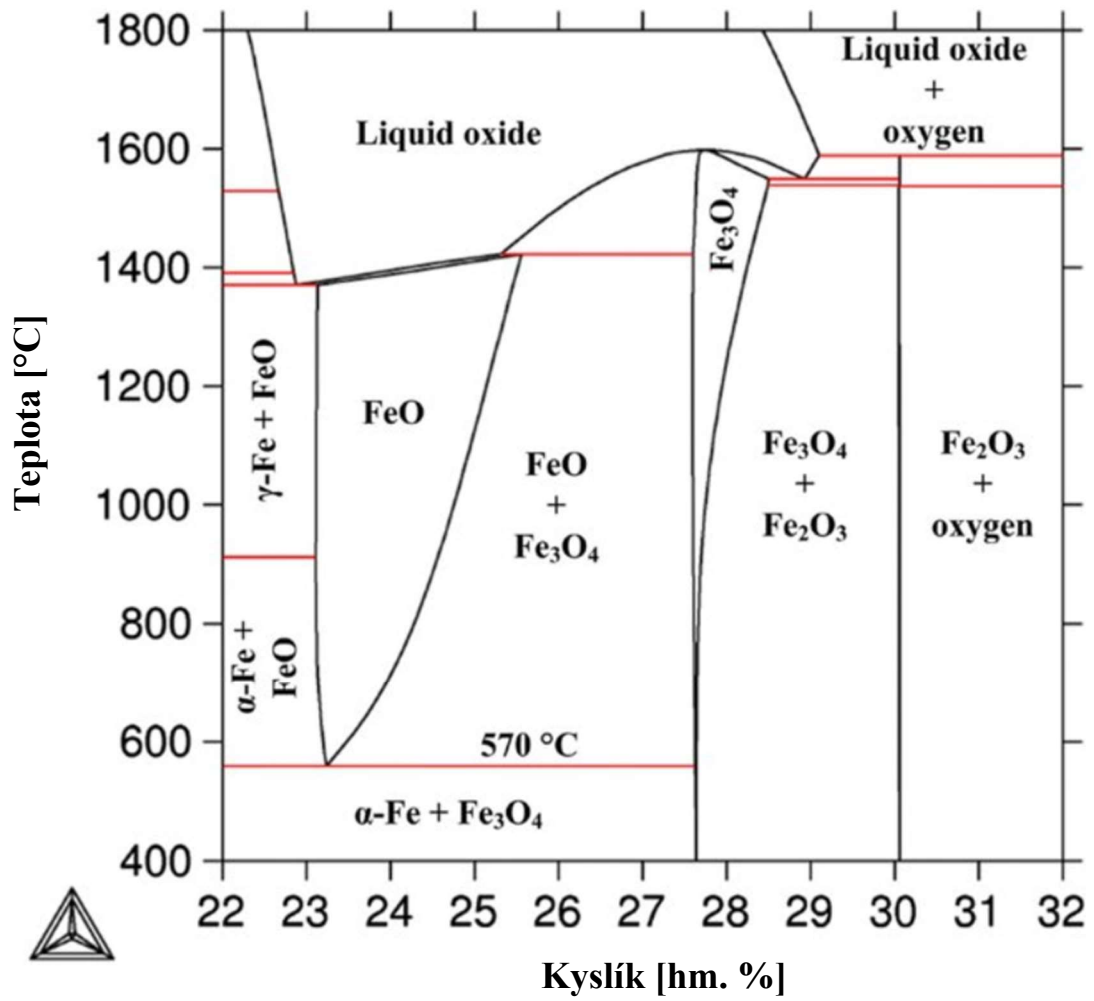
Označení skenu	Minut od zahřátí na 500 °C	Železo ($\alpha - \text{Fe}^0$) [hm. %]	Magnetit (Fe_3O_4) [hm. %]	Pyrhotin 1C (FeS) [hm. %]	Troilit (FeS) [hm. %]
START		94,8	5,2		
1	10	87,7	8,1	4,2	
2	20	88,8	6,7	4,5	
3	30	88,5	6,5	5,0	
4	40	89,0	6,4	4,6	
5	50	88,4	6,9	4,7	
6	60	88,2	6,9	4,9	
7	70	88,7	6,4	4,9	
8	80	89,3	6,1	4,6	
9	90	88,6	6,5	4,9	
10	100	88,4	6,7	4,9	
11	110	87,8	7,1	5,1	
12	120	87,8	7,2	5,0	
13	130	86,9	7,6	5,5	
14	140	87,6	7,6	4,8	
15	150	86,6	8,5	4,9	
16	160	86,9	8,3	4,8	
17	170	87,5	8,0	4,5	
18	180	88,1	7,0	4,9	
19	190	87,2	8,1	4,7	
20	200	86,8	8,6	4,6	
21	210	87,6	7,7	4,7	
22	220	88,3	7,1	4,6	
23	230	87,7	7,5	4,8	
24	240	87,5	7,7	4,8	
25	250	86,8	8,2	5,0	
26	260	87,4	7,8	4,8	
27	270	87,4	7,8	4,8	
28	280	87,4	8,3	4,3	
29	290	87,1	7,8	5,1	
30	300	87,4	7,9	4,7	
31	330	87,1	7,8	5,1	
32	360	87,1	8,2	4,7	
33	390	87,1	8,3	4,6	
34	420	87,4	7,8	4,8	
35	450	86,6	8,1	5,3	
36	480	87,2	7,6	5,2	
37	510	87,1	8,3	4,6	
38	540	86,5	8,7	4,8	
39	570	86,1	8,5	5,4	
40	600	86,5	8,5	5,0	
41	630	86,3	8,7	5,0	
42	660	86,7	8,7	4,6	
43	690	86,4	8,3	5,3	
44	720	86,2	8,5	5,3	
END		87,6	7,9		4,5

Tab. P6: Závislost fázového složení na čase při konstantní teplotě 500 °C pro vzorek 25% S-nZVI, START = měření při teplotě 25 °C, END = měření po ochlazení (RT)

Označení skenu	Minut od zahřátí na 500 °C	Železo ($\alpha - \text{Fe}^0$) [hm. %]	Magnetit (Fe_3O_4) [hm. %]	Pyrrhotin 1C (FeS) [hm. %]	Troilit (FeS) [hm. %]
START		95,1	4,9		
1	10	87,0	7,6	5,4	
2	20	87,1	6,0	6,9	
3	30	87,1	6,0	6,9	
4	40	87,7	5,9	6,4	
5	50	87,4	6,0	6,6	
6	60	88,0	5,9	6,1	
7	70	87,7	5,9	6,4	
8	80	86,7	6,5	6,8	
9	90	84,2	8,2	7,6	
10	100	85,3	8,2	6,5	
11	110	84,6	8,5	6,9	
12	120	85,4	7,8	6,8	
13	130	84,0	8,2	7,8	
14	140	84,3	8,4	7,3	
15	150	83,6	8,3	8,1	
16	160	85,2	7,4	7,4	
17	170	85,3	7,3	7,4	
18	180	84,0	8,9	7,1	
19	190	83,8	9,2	7,0	
20	200	85,2	7,6	7,2	
21	210	84,7	7,8	7,5	
22	220	83,9	8,3	7,8	
23	230	84,4	8,4	7,2	
24	240	84,5	7,8	7,7	
25	250	84,5	8,6	6,9	
26	260	84,4	8,5	7,1	
27	270	84,4	8,0	7,6	
28	280	83,9	8,5	7,6	
29	290	84,0	8,8	7,2	
30	300	84,3	8,4	7,3	
31	330	83,6	9,1	7,3	
32	360	84,6	8,3	7,1	
33	390	84,1	8,6	7,3	
34	420	83,7	8,8	7,5	
35	450	84,6	8,3	7,1	
36	480	83,0	9,0	8,0	
37	510	83,5	8,7	7,8	
38	540	84,4	8,3	7,3	
39	570	82,8	9,6	7,6	
40	600	84,3	8,2	7,5	
41	630	83,8	9,0	7,2	
42	660	83,0	9,7	7,3	
43	690	82,6	9,3	8,1	
44	720	83,9	8,9	7,2	
END		82,2	9,3		8,5

Tab. P7: Karty PDF použité u identifikace fázi při vyhodnocování difraktoqramů

Měření	Železo	Magnetit	Wüstit	Pyrrhotin 1C	Jiné FeS	Troilit
1% S-nZVI dynamické	04-002-8917	01-086-1358	04-003-7164			
5% S-nZVI dynamické	04-002-8917	01-086-1358	04-003-7164	04-011-9070		04-005-5125
10% S-nZVI dynamické	04-002-8917	01-086-1358				
od 550 °C	04-017-5839	01-080-6410	04-003-7164	04-011-9070		04-005-5125
10% S-nZVI statické	01-080-3817	01-080-6407		04-011-9070		04-005-5125
25% S-nZVI dynamické	04-002-8917	01-086-1358				
od 475 °C	01-080-3818	01-080-6410	04-014-4357	04-011-9070	04-017-5088	04-005-5125
25% S-nZVI statické	01-080-3817	01-080-6407		04-011-9070		04-005-5125
Prekursorzy	04-002-8917	01-086-1358	01-073-2144			
Měření za pokojové teploty	04-002-8917	01-086-1358			04-014-9958	04-005-5125



Obr. P1: Fázový diagram soustavy Fe–O, převzato a upraveno z: [45]

Příloha k testu reaktivity

Z naměřených dat byly také vypočteny dílčí řády reakce. K získání jejich hodnoty pro jodidové ionty byly využity časy reakcí, kdy se měnila molární koncentrace jodidových iontů za stálé molární koncentrace peroxodisíranových iontů. Pro získání hodnoty pro peroxodisíranové ionty byly využity časy reakcí, kdy se měnila molární koncentrace peroxodisíranových iontů za stálé molární koncentrace jodidových iontů.

Pro výpočet dílčích reakčních řádů se píše rovnice:

$$\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = \frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{t} = k \cdot [\text{I}^-]^\alpha [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\beta \quad (17)$$

kde α a β jsou dílčími reakčními řády pro jodidové, resp. peroxodisíranové ionty.

Rovnice se upraví na tvar:

$$\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\beta} \cdot \frac{1}{t} = [\text{I}^-]^\alpha$$

První člen $\left(\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{k \cdot [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\beta}\right)$ je konstantní (označen K). Vztah se zlogaritmuje a upraví na závislost času na koncentraci jodidových iontů:

$$\ln t = -\alpha \cdot \ln[\text{I}^-] + \ln K \quad (18)$$

Proložením přímky přes naměřené body získané zlogaritmováním daných koncentrací a časů se získá rovnice (19), jejíž směrnice b odpovídá hodnotě α . Identicky se postupuje pro výpočet dílčího řádu reakce β pro peroxodisíranové ionty, s tím rozdílem, že se z rovnice (17) vyjádří člen $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\beta$.

Z naměřených dat a proložením přímky získanými body byly získány rovnice ve tvaru:

$$y = b \cdot x + a \Rightarrow \ln t = -b \cdot \ln[c] + \ln K_n \quad (19)$$

pro jodidové ionty (*Obr. P2*)

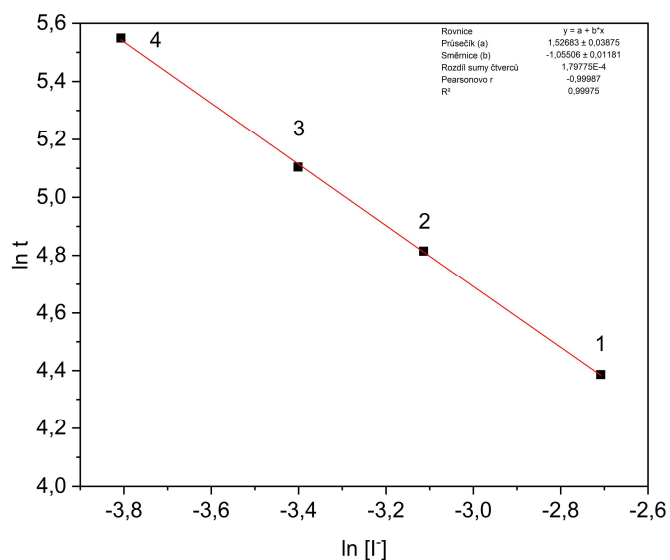
$$\ln t = -\alpha \cdot \ln[\text{I}^-] + \ln K_1 = -1,055 \cdot \ln[c] + 1,527$$

a pro peroxodisíranové ionty (*Obr. P3*)

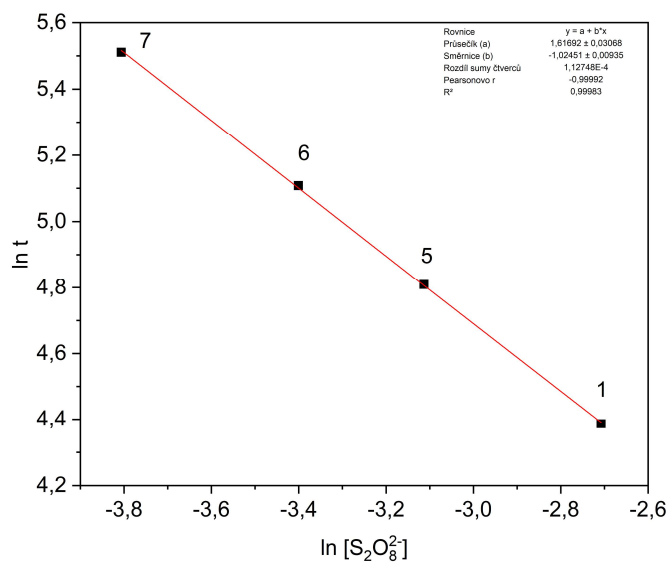
$$\ln t = -\beta \cdot \ln[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] + \ln K_2 = -1,025 \cdot \ln[c] + 1,617$$

Ze získaných rovnic vyplývá, že dílčí reakční řád pro jodidové ionty (α) je $1,055 \pm 0,012$ a dílčí reakční řád pro peroxodisíranové ionty (β) je $1,025 \pm 0,009$.

Tyto hodnoty dílčích reakčních řádů jsou velmi podobné a blízké číslu jedna. Vyšší hodnota dílčího reakčního řádu pro jodidové ionty značí větší vliv jejich koncentrace na rychlostní konstantu, potažmo čas reakce. Hodnoty R^2 , které se téměř rovnají jedné, značí vysokou přesnost získaných rovnic a dokazují také konzistenci výsledků měření.



Obr. P2: Výsledný fit rovnice pro výpočet dílčích reakčních řádů pro jodidové ionty, čísla jsou označeny složení směsí, kterým body přísluší



Obr. P3: Výsledný fit rovnice pro výpočet dílčích reakčních řádů pro peroxodisíranové ionty, čísla jsou označeny složení směsí, kterým body přísluší